化工百科全书

第 9 卷

聚合机理和方法—空间化学

ju — kong

化学工业出版社
·北　京·

目　　录

主 词 条

J

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

K

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

参 见 条

J

聚环氧丙烷　见聚醚
聚降冰片烯　见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚醚橡胶　见橡胶　2. 合成橡胶
聚乙烯　见聚烯烃
军用毒气　见化学战剂
军用化学品　见化学战剂

K

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

juhe jili he fangfa

聚合机理和方法　Polymerization Mechanisms and Processes

戚银城　北京化工大学高分子系
凌　珑　北京化工大学高分子系

1.　**概述**…… 1
2.　**聚合反应机理**…… 2
2.1.　逐步聚合反应…… 2
2.1.1.　线型缩聚…… 3
2.1.2.　线型缩聚动力学…… 4
2.1.3.　界面缩聚…… 6
2.1.4.　体型缩聚…… 7
2.1.5.　其它逐步聚合反应…… 7
2.2.　链式聚合反应…… 7
2.2.1.　自由基聚合机理…… 9
2.2.2.　阳离子聚合机理…… 9
2.2.3.　阴离子聚合机理 …… 10
2.2.4.　阴离子配位聚合机理 …… 12
2.2.5.　共聚反应 …… 13
2.2.6.　立体化学 …… 14
3.　**聚合方法** …… 18
3.1.　本体聚合 …… 18
3.2.　溶液聚合 …… 18
3.3.　悬浮聚合 …… 18
3.4.　乳液聚合 …… 19
3.5.　沉淀聚合 …… 19
3.6.　淤浆聚合 …… 20
3.7.　固相聚合 …… 20
3.8.　气相聚合 …… 20
参考文献 …… 20

1.　概　述

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。聚合物是由许多相同的，简单的结构单元通过共价键重复连接而成，最简单的聚合物是由一种结构单元重复多次形成的线型均聚物，可用下式表示：

$$X—M—M\cdots\cdots M—M—Y$$

式中M是结构单元，又叫重复单元或链节；X、Y是端基。聚合物的端基只占聚合物总重的很小一部分，因此它的存在常被忽略，但是无论如何它们会对聚合物性质有很大影响，特别是对热稳定性。聚合物链的结构单元通常与制备时所用的单体结构密切相关。线型聚合物结构并不仅限于由同一结构单元形成的那些聚合物，由两种或多种不同的混合物能得到线型共聚物，大多数的合成共聚物是具有二种结构单元的共聚物，它们沿分子链或呈无规序列排布，或呈比较有序的嵌段或交替排列，显然，能成为聚合链结构单元的单体必须至少具有能和其它单元成键的两个位置，即双官能性，也即官能度为2（官能度指单体实际参加反应的官能团数）。如果是双官能团之间的反应，则仅能得到线型聚合物，如是双官能团与多官能团之间的反应，则会得到支化和/或交联的聚合物，这种能生成聚合物的单体不可缺少的双官能团性可用多种方法获得，但形成聚合物的最普通方式即聚合反应主要是加聚反应和缩聚反应，它是高分子发展早期，根据单体和聚合物的组成和结构上发生的变化定义的。

单体加成而聚合起来的反应称为加聚反应，如氯乙烯加聚成聚氯乙烯：

$$*CH_2—\underset{Cl}{CH} \longrightarrow \{CH_2—\underset{Cl}{CH}\}_n$$

加聚物的元素组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所改变，加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。而缩聚反应往往是官能团间的反应，除了形成缩聚物外，根据官能团种类的不同，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生，由于低分子副产物的析出，缩聚物结构单

元要比单体少若干原子，其分子量不再是单体分子量的整数倍，己二胺和己二酸合成尼龙66是缩聚反应的典型例子：

$$nH_2N(CH_2)_6NH_2+nHOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow H[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_nOH+(2n-1)H_2O$$

一般来说，这种分类方法对大多数聚合反应是成功的，但是在某些情况下，特别是随着高分子化学的发展，陆续出现了许多新的聚合反应，如开环聚合，氢转移聚合等[1]，这种分类方法就显得不足，甚至会出现错误。因为这种分类方法注重的是从表面上来看单体和聚合物的组成和结构上发生的变化，并不涉及形成聚合物的机理和聚合物的性能。许多聚合物可以通过不止一种聚合反应制得，如加聚和缩聚。而不同的聚合反应合成的聚合物分子量，性能是显著不同的。通常，对于既可用加聚反应又可用缩聚反应合成的聚合物，加聚反应所生成的聚合物比通过缩聚反应制得的聚合物，其分子量要高得多，所以，其聚合物具有较好的物理或机械性能。例如，聚乙烯可由下列3种方法制得[2]：

$$nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow \text{-}[CH_2-CH_2]_n\text{-} \quad (1)$$

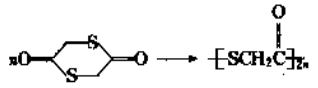
$$nBr(CH_2)_{10}Br+2nNa \longrightarrow \text{-}[CH_2-CH_2]_{5n}\text{-}+2nNaBr \quad (2)$$

$$nCH_2N_2 \longrightarrow \text{-}[CH_2-CH_2]_{n/2}\text{-}+nN_2 \quad (3)$$

按照上面的聚合反应的分类，聚乙烯（1）通常由加聚反应制得，具有相同分子式的聚乙烯（2）是由二溴癸烷与金属钠由Wurtz反应缩聚而成。而元聚组成基本上相同的聚乙烯（3）是由重氮甲烷缩聚得到的。从化学角度看，这3种方法制备的聚合物是相同的，但从外观和物理性能看（1）、（3）与（2）有着明显的差异。聚合物（1）是具有一定硬度、韧性的固体物质，在温度115～135℃熔化而形成相当粘的液体，而聚合物（2）是易脆的蜡状物，在温度87～105℃即熔化成为可以自由流动的液体。聚合物（3）的性质几乎与加聚物（1）相同而与缩聚物（2）不同。聚合物（1）、（3）与（2）性质上的差异是由于其分子量不同造成的。聚合物（2）的分子量不到5000，比聚合物（1）、（3）（大于100000）要低得多，造成这种差异的根本原因是聚合过程的链增长机理不同，乙烯加聚生成聚合物（1）和重氮甲烷聚合生成聚合物（3）的反应机理可以使其聚合物分子量显著增加，而二溴癸烷和金属钠的Wurtz反应，其聚合机理限制了聚合物（2）分子量的提高。正是这种聚合机理的差异，决定了所得聚合物分子量的不同。因而，从50年代开始，人们根据聚合机理和动力学将聚合反应分成逐步聚合和连锁聚合两大类。

聚硫代乙交酯的合成可以通过巯基乙酸的自酯化聚合和二硫代乙交酯的开环转移酯化聚合而实现[2]：

$$n\,HSCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \longrightarrow \text{-}[SCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}]_n\text{-}+nH_2O \quad (4)$$



$$(5)$$

忽略端基的影响，聚合物（4）、（5）的化学组成是完全一致的，然而由于自酯化是逐步增长机理，而开环转移酯化是连锁增长机理使得聚合物（4）和（5）的物理性能如熔点，溶解性和熔体粘度等显著不同，连锁聚合物（5）与（4）相比具有较高的分子量，因而表现出较高的熔点，溶解性能较差和较高的熔体粘度。

绝大多数缩聚反应属于逐步聚合反应，其特征是在低分子转变成高分子的过程中，反应是逐步进行的，即每一步的反应速率和活化能大致相同，反应早期，大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，短期内转化率很高，随后，低聚物间继续反应，分子量缓慢增加，直到转化率很高（>98%）时，分子量才达到较高的数值，在逐步聚合全过程，体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成，中间产物的任何两分子间都能反应。而烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应，连锁聚合需要活性中心，活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子，因而有自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。连锁聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成，各步的反应速率和活化能相差很大，链引发是活性中心的形成，单体与活性中心反应而使链增长，活性中心的破坏就是链终止，体系中始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成，没有分子量递增的中间产物，所变化的是聚合物量（转化率）随时间而增加，而单体则随时间而减少。对有些阴离子聚合，则是快引发、慢增长、无终止的所谓活性聚合，有分子量随转化率增加的情况。可见，按聚合机理分类十分重要，因为涉及聚合反应的本质，根据这两类反应的机理特征，就有可能按照不同的规律来控制聚合速率、分子量等重要指标，进而合成出性能各异的聚合物。

2. 聚合反应机理

2.1. 逐步聚合反应

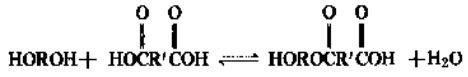
属于逐步聚合机理的反应以缩聚为主。缩聚在高分子合成工业中占有很重要的地位，通过这一反应已经合成了大量的有工业价值的聚合物，如涤纶、尼龙、不饱和聚酯、聚碳酸酯等。

按照生成聚合物的结构可分为线型缩聚和体型缩

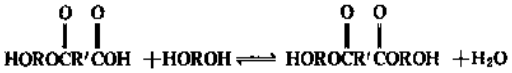
聚。聚酰胺树脂、聚碳酸酯、聚砜、聚氨酯等重要合成纤维和工程塑料都是由线型缩聚或逐步聚合反应合成的。缩聚速率和缩聚物的分子量是两大重要指标，各类线型缩聚物要求有不同的分子量，同类缩聚物用作纤维和工程塑料时对分子量的要求也有差异，因此，影响分子量的因素和分子量的控制是线型缩聚中的核心问题，而阐明缩聚机理将有助于这一问题的解决。

2.1.1. 线型缩聚

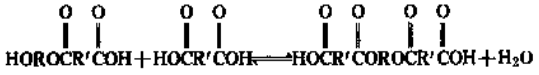
以二元醇和二元酸合成聚酯为例来说明线型缩聚的机理。二元醇和二元酸第一步反应生成二聚体（羟基酸）：



二聚体可以同二元醇或二元酸进一步反应，形成三聚体：



或



二聚体也可相互反应，形成四聚体：



三聚体和四聚体还可以相互反应、自身反应或与单体、二聚体反应，即含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以进行缩聚反应，通式如下：

$$n\text{聚体}+m\text{聚体}\rightleftharpoons(n+m)\text{聚体}+\text{水}$$

缩合反应就这样逐步进行下去，聚合度随时间或反应程度而增加。值得指出的是，在一定条件下，缩聚反应会同时伴随着环化反应，环化反应既可发生在单体分子内和分子间，又可发生在低聚物和高聚物内，取决于环的稳定性、官能团距离、分子链的挠曲性、温度和反应物浓度等[3,4]。在缩聚反应中，带不同官能团的任何两分子都能相互反应，无特定的活性体，各步反应的速率常数和活化能基本相同，并不存在链引发、链增长、链终止等基元反应，这和连锁聚合是明显不同的。由于许多分子可以同时反应，缩聚早期，单体很快消失，转变成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，转化率很高，以后的缩聚反应则在低聚物之间进行，分子量分布也较宽。在缩聚过程中，聚合度稳步上升，这样，延长聚合时间主要目的在于提高产物分子量，而不是提高转化率。

由于在缩聚早期，单体转化率就很高，而分子量却很低，因而在缩聚或逐步聚合反应中，应用反应程度来描述反应进行的深度，而用转化率则无甚意义。我们把在缩聚反应中参加反应的官能团数与起始官能团数的比值称做反应程度 P，同时把每个大分子链中平均所含的结构单元数定义为聚合度 $\overline{X}_n$。考虑 2-2 或 2 官能度单体等当量进行逐步聚合时，设起始官能团数为 N_0，当反应进行到一定程度之后，剩余的官能团数为 N，这些值均可由实验测定，根据反应程度和聚合度的定义，可得到反应程度 P 和聚合度 $\overline{X}_n$ 的关系如下：

$$\overline{X}_n=\frac{1}{1-P}\quad\text{或}\quad P=1-\frac{1}{\overline{X}_n}\tag{1}$$

按照上式可作出 $\overline{X}_n$ 和 P 的关系，见图 1、表 1。

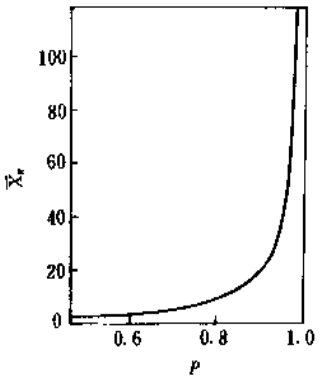


图 1　缩聚中反应程度 P 与聚合度 $\overline{X}_n$ 关系

表 1　缩聚中反应程度与聚合度的关系

P	0.5	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99
$\overline{X}_n$	2	5	10	20	50	100
P	0.995	0.996	0.998	0.999	1	
$\overline{X}_n$	200	256	512	1024	∞	

由图 1 和表 1 中可以看出，当反应程度不高时，尽管聚合度随着反应程度的增高而提高，但变化不大，可是，到反应后期，反应程度虽然提高不大，但聚合度却急剧增加，如当 P 由 99.8%增加到 99.9%时，$\overline{X}_n$ 却由 512 增至 1024，这进一步说明了缩聚反应是逐步的迭加式的增长机理，而且，从表 1 中可清楚地看出，反应程度达 0.9 时，聚合度还只有 10，远未满足材料的要求，这时残留单体已少于 1%，转化率已达 99%。一般说来，合成纤维和工程塑料的聚合度一般要在 100～200 以上，这样就应将反应程度提高到 0.99～0.995 以上。实际上有许多因素阻碍着反应程度的提高，如两单体非等当量比，可逆反应等，从而使分子量增大受到限制。

造成两单体非等当量比的原因是多种多样的，首先由于称量和投料不准造成两单体之一过量，其次由于原

料纯度（特别是含单官能团杂质的存在）和反应过程中出现挥发、分解等副反应（如尼龙66生产中，己二胺挥发和己二酸脱羧），非等当量比的结果是造成聚合物链过早地被过量官能团占据（即封端），从而影响聚合物分子量的提高，然而，正是利用这一点，人们可以做到有效地控制聚合物的分子量。具体做法是，在两官能团等当量的基础上，使某官能团（或单体）稍过量或另加入少量单官能团物质，使端基封锁，不再反应，反应程度被稳定在某一数值上，就可以制得预定聚合度的产物。定量计算表达式如下：

$$\bar{X}_n=\frac{1+r}{1+r-2rP}=\frac{q+2}{q+2\ (1-P)} \tag{2}$$

式中 r——两官能团数之比，称为摩尔分数；

q——过量分率。

对于常见的aAa+bBb反应类型，假设bBb过量，则 $r=N_a/N_b$，$q=[(N_b-N_a)/2]/[N_a/2]=(1-r)/r$，对于其它反应类型，$r$、$q$表达式作相应调整，这样在 $\bar{X}_n$ 和 P 的关系中，考虑到了两官能团（或单体）的相对量的影响。通过调整 r 或 q 的值，则可达到控制聚合物分子量的目的。如果两单体等当量，即 $r=1$，$q=0$，则(2)式转变为前面的(1)式。

逐步特性是大多数缩聚反应所共有的，然而各类缩聚反应的可逆平衡程度有着明显的差别。根据平衡常数大小，通常可分为3类：

(1) 平衡常数小。如聚酯化，$K\approx4$，低分子副产物如水的存在对分子量影响很大。

(2) 平衡常数中等。如聚酰胺化，$K\approx300\sim500$，水对分子量有所影响。

(3) 平衡常数很大或看作不可逆。如合成聚碳酸酯和聚砜一类的缩聚，平衡常数总在几千以上，可视为不可逆反应，在封闭体系中也不必排除掉低分子产物。

在封闭体系和开放体系，两单体等当量的情况下，聚合度和反应程度的关系式如下：

封闭体系

$$\bar{X}_n=\frac{1}{1-P}=\sqrt{K}+1 \tag{3}$$

开放体系

$$\bar{X}_n=\frac{1}{1-P}=\sqrt{\frac{K}{n_w\cdot P}}\sqrt{\frac{K}{n_w}} \tag{4}$$

式中 n_w——为低分子副产物的残留浓度；

K——为平衡常数。

由上可见，在封闭体系中，$\bar{X}_n$（或 P）只与平衡常数 K 有关；而在开放体系中，可采用减压、加热或通惰性气体等措施来排除水分子等副产物来减少逆反应，提高反应程度和聚合度。

2.1.2. 线型缩聚动力学

缩聚动力学的研究，可揭示缩聚反应的微观机理，还可在生产实际上，为合成反应条件的控制奠定科学的理论基础。

研究缩聚反应动力学，一个主要问题是，达到一定的聚合度如大于100～200，逐步缩合须进行100～200次，那么每步的速率常数是否相等？否则缩聚反应动力学的研究处理将是十分困难的。幸而已经从理论和实验上证明：在缩聚反应中，官能团的反应活性基本上是等同的，与链的长短无关，这就是等活性概念。以Flory[5~8]为代表的科学家们建立了官能团等活性理论，是缩聚反应动力学分析的基础，它的统一的前提条件是：

(1) 反应在均相的流体介质中进行，全部反应物、中间产物和最终产物都溶于这个介质中；

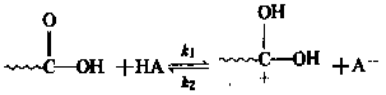
(2) 官能团的"周围环境"（主要包括邻近官能团的静电效应、空间立体效应和其它特殊效应）应完全相同；

(3) 聚合物的分子量不能太高，反应速率常数也不能太大，反应体系的粘度不能太高，以不致影响小分子产物的逸出，不妨碍建立平衡为限，不能使扩散成为控制速度的主要因素。

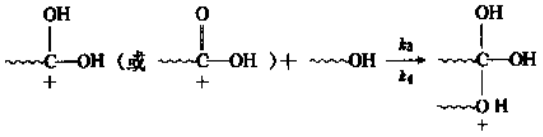
这样在整个缩聚过程中就可以用两个官能团之间的反应来表征，而不必考虑各个具体的反应步骤，因为每一步的反应速率常数都相等。

动力学研究是建立聚合机理的主要手段之一，由假设的机理所推导的动力学方程必须与实验所测出来的动力学方程一致，这是该机理正确的必要条件（注意，不是充分条件）。缩聚反应的微观机理可分为"羰基加成消除"（如聚酯、聚酰胺）、"羰基加成取代"（如聚缩醛）、"亲核取代"（如环氧树脂）、"重键亲核加成"（如聚氨基甲酸酯类）等[4]。其中聚酯、聚酰胺的羰基加成消除机理和动力学是研究得最为成熟的。下面以二元酸和二元醇的聚酯化反应来说明缩聚或逐步聚合动力学。

2.1.2.1. 不可逆条件下的缩聚动力学 聚酯化反应的第一步是羧酸质子化：



接着质子化的分子链与另一分子链上的羟基 ～～OH 进行羰基加成反应，最后进行消去反应生成聚酯和水，并放出氢离子：



$$\overset{k_5}{\rightleftharpoons} \sim\sim C(=O)-O\sim\sim + H_2O + H^+$$

聚酯化反应每一步都是可逆平衡反应，要获得高分子量产物，须使反应平衡不断向生成聚合物的方向移动，这可以用不断除去反应生成的小分子物——水去达到。在这种情况下，聚酯反应可认为是不可逆反应，即忽略逆反应的影响，聚酯化反应的总速率可以用羧基消失速率来表示，因为第二步最慢(k_3最小)，所以：

$$R_P=-\frac{d[COOH]}{dt}=k_3[\overset{+}{C}(OH)_2][OH^-] \qquad (5)$$

根据质子化的平衡常数 $K(=k_1/k_2)$和 HA 的电离平衡常数 K_{HA}，则(5)式变为：

$$R_P=-\frac{d[COOH]}{dt}=\frac{k_1\cdot k_3}{k_2\cdot K_{HA}}\cdot[COOH]\cdot[OH]\cdot[H^+] \qquad (6)$$

根据 HA 是外加强酸还是反应物之一的羧酸，又可分以下两种情况。

(1) 自催化聚酯反应动力学　无外加酸时，二元酸单体本身做催化剂，[HA]=[COOH]，则聚酯动力学方程可写为：

$$\frac{d[COOH]}{dt}=\frac{k_1\cdot k_3}{k_2\cdot K_{HA}}\cdot[COOH]^2\cdot[OH]$$
$$=K\cdot[COOH]^2\cdot[OH] \qquad (7)$$

对大多数聚酯反应，反应物的官能团都是接近等当量的，则：

$$-\frac{d[COOH]}{dt}=K\cdot[COOH]^3 \quad 或 \quad -\frac{dC}{dt}=C^3 \qquad (8)$$

式中　C——时间 t 时羧基或羟基的浓度；

K——为 $k_1\cdot k_3/(k_2\cdot K_{HA})$。

即自催化的聚酯反应特征是反应级数为三级反应，将上式不定积分，并引入反应程度 P 或数均聚合度 $\overline{X}_n$，则得：

$$\frac{1}{(1-P)^2}=2C_0^2\cdot K\cdot t+1 \qquad (9)$$

或

$$(\overline{X}_n)^2=2C_0^2\cdot K\cdot t+1 \qquad (10)$$

式中　C_0——起始时($t=0$)的羧基或羟基浓度。

由上可见，若按三级反应来处理，$1/(1-P)^2$ 或 $\overline{X}_n$ 应与时间 t 成直线关系。图 2 是己二酸与一缩二乙二醇在 166℃下，无外加酸时进行聚酯反应时，$1/(1-P)^2$ 与 t 的关系图。由图可见，$1/(1-P)^2$ 与 t 并不完全成线性关系。当 $80\%<P<92.7\%$时，$1/(1-P)^2$ 与 t 成线性关系，符合三级反应动力学方程；当 $P<80\%$或 $P>92.7\%$时，就与直线产生偏差。其它的反应体系也有类似情况。在低转化率出现偏差的原因是只用羧基的浓度不能正确反映体系供应质子的能力，而应用酸度函数 h_0 来表示(h_0 定义为 $h_0=a_{H^+}\gamma_A/\gamma_{AH^+}$，$a_{H^+}$、$\gamma_{H^+}$和 γ_{AH^+}分别为 H^+在反应体系中活度、活度系数和共轭酸的活度系数)，而高转化率区域偏离直线的原因一是二元醇的分解、二元羧酸的脱羧等造成反应物损失在反应后期对反应官能团的浓度影响很大，使动力学方程中表达官能团浓度与实际浓度有很大的差别，二是因为在反应后期，体系粘度增大，低分子副产物如水移去困难，导致逆反应增加。

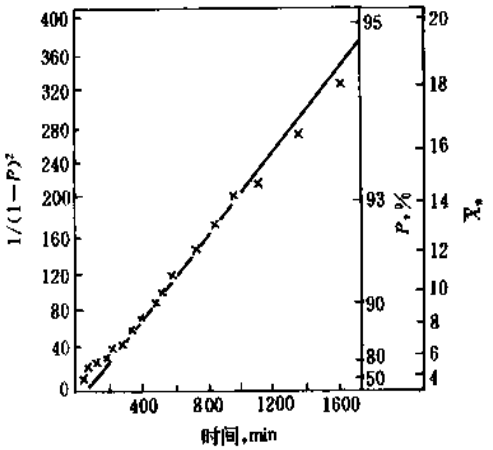


图 2　在无外加酸催化，己二酸与一缩二乙二醇在 166℃下进行聚酯反应，$1/(1-P)^2$ 与时间 t 的关系

尽管按三级动力学方程处理，只有 12.7%的反应过程 ($80\%<P<92.7\%$) 是正确的，但从时间来看，这 12.7%的转化却占了总反应时间的 45%，而在其它反应程度区域，实验点偏离直线也较少。从生产实际出发，只有在高转化率的区域内，才会获得有应用价值的高分子量聚酯。80%以下的转化率生成的是低聚物，因此，在无外加酸催化剂的情况下，聚酯反应用三级反应动力学方程来表达是比较恰当的。

(2) 外加酸催化聚酯反应动力学　若想在较短时间内获得高分子量聚酯，就要靠外加强酸催化剂（如硫酸、对甲苯磺酸等)。这一方面可加速聚酯反应速率缩短到达平衡的时间，另一方面还可减少副反应，如聚酯化反应中加入对甲苯磺酸可减少醇的醚化反应。聚合速率由自催化和酸催化二部分组成，即：

$$-\frac{dC}{dt}=K\cdot C^3+K_a\cdot[H^+]\cdot C^2 \xrightarrow{K_a\cdot[H^+]\gg K\cdot C} K'\cdot C^2 \qquad (11)$$

式中　$K'=K_a\cdot[H^+]$。

上式表明外加酸催化聚酯是二级反应。同样可得：

$$\frac{1}{1-P}=K'\cdot C_0\cdot t+1 \qquad (12)$$

$$\overline{X}_n=K'\cdot C_0\cdot t+1 \qquad (13)$$

即 $1/(1-P)$ 或 $\overline{X}_n$ 与 t 成线性关系。Flory[6]将乙二醇和己二酸在加入 0.4%（摩尔）的对甲苯磺酸于 109℃下进行反应，实验结果如图 3 所示。可以看出 $1/(1-P)$ 与时间 t 的关系，直到反应程度为 90%以上（此时聚酯分

子量约为10000左右)，都成直线关系。反应初期不符合二级反应动力学方程，其原因是由于没有用酸度函数 h_0 去代替羧酸的浓度的缘故。由图3还可看出斜率较大，分子量随时间增长较快，说明外加强酸催化的聚酯反应速度较大。

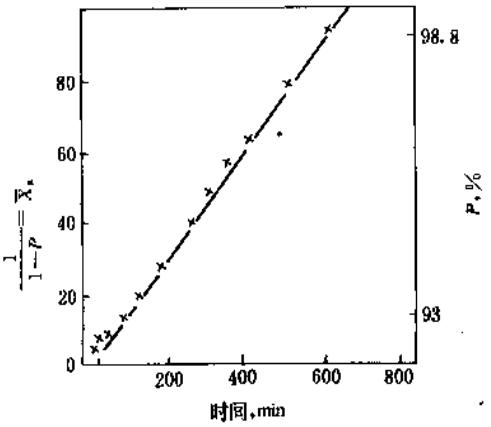
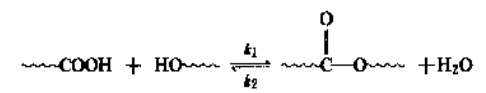


图3 乙二醇与己二酸在对甲苯磺酸0.4%（摩尔）存在下的聚酯反应动力学曲线

聚酯反应动力学所研究过的原则，对其它缩聚反应一般也适用，但应注意，多官能团单体中官能团的反应性能有时不同，如2,4-二异氰酸甲苯酯，对位异氰酸基的反应能力是邻位的10倍，对这类反应的动力学分析有较大的困难，这就涉及到非等活性官能团缩聚反应的研究。

2.1.2.2. 可逆缩聚动力学 上面讨论的聚酯、聚酰胺反应中的每一步都是平衡可逆反应，假定在不断除去反应生成的小分子副产物的情况下，逆反应速率很小，可忽略不计，于是得出三级、二级动力学反应特征。但事实上在反应后期，体系粘度增大，小分子副产物除去困难，总有一小部分小分子副产物无法除去，这时就应考虑逆反应如酯的水解反应，特别是对于那些平衡常数很小的缩聚反应更是如此。

以酸催化聚酯为例，如羧基和羟基等当量，令起始浓度 $C_0=1$，时间 t 时浓度为 C，则酯的浓度为 $(1-C)$，在水未排出情况下，水浓度也为 $(1-C)$，如果有一部分水排出，则令其残留浓度为 n_w。



$t=0$	1	1	0	0
$t=t$ 水未排除：				
	C	C	$1-C$	$1-C$
水部分排出：				
	C	C	$1-C$	n_w

这样，在水未排出和部分排除时，聚酯反应的总速率分别为：

$$R=-\frac{dC}{dt}=k_1\cdot C^2-k_2\cdot(1-C)^2 \tag{14}$$

$$R=-\frac{dC}{dt}=k_1\cdot C^2-k_2\cdot(1-C)n_w \tag{15}$$

引入反应程度 P 和平衡常数 $K(=k_1/k_2)$，则

$$\frac{dP}{dt}=k_1\cdot\left[(1-P)^2-\frac{P^2}{K}\right] \tag{16}$$

或

$$\frac{dP}{dt}=k_1\cdot\left[(1-P)^2-\frac{Pn_w}{K}\right] \tag{17}$$

上式为可逆的聚酯缩聚反应动力学方程，它表达了总聚酯速率与平衡常数、反应程度和小分子产物浓度间定量关系，也体现了缩聚动力学与热力学之间的内在联系。当 n_w 值很小和或 K 值很大时，上式右边第二项可以忽略，就与外加酸催化的聚酯动力学相同。

通过线型缩聚来合成材料，只有在反应程度很高时，才能获得较高的分子量。然而有两种情况却可在相对低的反应程度下获得较高分子量的聚合物，一种是界面缩聚，另一种是平均官能度大于2的体型缩聚。

2.1.3. 界面缩聚

界面缩聚是在多相(一般为两相)体系中，在相的界面处进行形成聚合物的一种复相反应，属于扩散控制的过程，这包含两方面的涵义：一是指过程的总速率决定于扩散速率；二是指区域中单体的浓度比决定于单体向反应区域中扩散的速率。界面缩聚要求单体的活性高，如二元胺和二酰氯的反应，己二酰氯溶于三氯甲烷中，己二胺溶于水中(水呈碱性，以吸收副产物HCl)，当这两种溶液接触时，在界面处就会形成聚酰胺膜，不断将膜拉出，可以抽成丝。新的聚合物便在界面处不断形成，工业上制聚碳酸酯常见的光气法，就是采用界面缩聚完成的。

由于在界面逐步聚合中采用高反应活性的单体，反应速率很快，在界面上迅速完成，由于反应只限于界面，对总转化率贡献不大，如不及时更换界面，形成的聚合物会阻碍原料向界面的扩散和反应，总反应速率反而受到影响。区别于逐步聚合反应，界面聚合物的分子量与反应程度的关系不大，总反应程度低时，同样能得到高分子量聚合物。

虽然互不相溶的两种液体有一定的接触面积，但相对于界面处的快速反应，扩散速率成了控制因素，因此影响扩散的因素，必然影响界面缩聚反应，正因为反应受扩散控制，而聚合反应主要决定于界面处反应物的浓度，所以即使在液相中当量比相差较大，界面处仍能形成分子量较高的聚合物，这样在界面逐步聚合中，对单体纯度和当量比要求不严，有反应性的单官能团物质存在会引起的链封端除外。

2.1.4. 体型缩聚

2-2 或 2 官能度单体进行逐步聚合时，只形成线型聚合物，当其中一种或多种单体具有 2 以上的官能团时，则先形成支链，进一步反应则交联成体型聚合物。所以多官能团单体($f>2$)的存在是产生体型聚合物的必要条件，但应注意不是充分条件，如 A-B 型单体加入少量多官能团度($f>2$)单体 A_f(如 $f=3$)，则只能形成支链结构，因为各支链末端均为官能团 A，而 A 本身不能相互反应，故无法进一步交联。即使参加反应的单体具备生成体型产物的能力，但是否形成体型物还要看外界条件(配料比、反应程度等)如何。

对于多官能团单体参加的逐步聚合，其聚合度和反应程度的关系为：

$$\bar{X}_n=\frac{2}{2-P\cdot\bar{f}} \tag{18}$$

式中 $\bar{f}$——每一分子平均带有的官能团数，称为平均官能度。

该式表示了在逐步聚合增长链中作为引入支化或交联点的多官能团物质用量对聚合物增长的影响。如考虑“A—B+B—B+ A—$\begin{matrix}A\\A\end{matrix}$”体系，如果每 10 个 A—B 中含有一个 A—$\begin{matrix}A\\A\end{matrix}$，让 A 官能团和 B 官能团等当量反应，则 $\bar{f}=2.08$，根据(18)式可得表 2。

表 2　多官能团物质参与缩聚中反应程度和聚合度的关系(“A—B+B—B+ A—$\begin{matrix}A\\A\end{matrix}$”体系)

P	……	0.9000	0.9500	0.9519	0.9566	0.9615
$\bar{X}_n$	……	15.6	83.3	100	200	∞

与表 1 比较，从表 2 中可看出，相对于严格的线型增长，本体系可以在相对低的反应程度获得较高的分子量，如获得聚合度为 100～200 的聚合物，反应程度达到 0.9519～0.9566 即可，而不是前面提到的 0.9900～0.9950，聚合度达到无穷大的反应程度为 96.15%而不是线型增长中的 1。如果多官能团物质的官能度增大或其用量增加而导致平均官能度 $\bar{f}$ 的增大，则可在相对更低的反应程度时获得较高的分子量。

多官能团物质的存在，使得增长链中产生了支化点，随着逐步聚合的进行，支化点的数目增大，最后形成凝胶。从表面上看，体系粘度突增，气泡难以上升，这时的反应程度称做凝胶点。因此凝胶点的定义是开始出现凝胶的临界反应程度，出现凝胶点时，除了不溶不熔的交联网络部分即凝胶外，在交联网络之间还有许多可溶性的多支链分子，称溶胶，可用溶剂浸取出来，它还可以进一步交联成凝胶。因此在凝胶点以后，交联或凝胶化作用仍在进行，溶胶不断减少，而凝胶相应增加。在凝胶点，开始出现交联的分子其分子量是非常大的，可称为无穷大，相当于许多线型大分子交联成一整体，然而其含量却甚少，而大量分子量不大的溶胶即高度支化而分子量不高的聚合物的存在使得此时体系的数均分子量并不大。

2.1.5. 其它逐步聚合反应

绝大多数缩聚是最典型的逐步聚合反应，如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、醇酸树脂等。逐步聚合反应除了这些大多数缩聚反应外，还有许多非缩聚型。一个常见的例子是聚氨酯的合成，通常由二异氰酸酯和二元醇反应，异氰酸基和羟基之间进行反复加成，生成聚氨基甲酸酯(即聚氨酯)。

$$O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O + HO{-}R'{-}OH \longrightarrow$$

$$O{=}C{=}N{-}R{-}NHCO{-}OR'{-}OH \xrightarrow{HO-R'-OH}$$

$$HO{-}R'{-}O{-}CONH{-}R{-}NHCO{-}O{-}R'{-}OH \xrightarrow{OCN-R-NCO}$$

$$\cdots\cdots\longrightarrow \left[O{-}R'{-}OCONH{-}R{-}NHCO\right]_n$$

该反应无小分子副产物产生，属于逐步聚合机理，可称做逐步加聚反应，属逐步聚合中的一种，从聚合机理和最后产品的结构来看，往往也可列入缩聚反应范围之内，不过此时的缩聚是指大多数属于逐步聚合反应内的缩聚反应。

其它逐步聚合反应，除了上面提到的聚氨酯的合成反应外，还有己内酰胺酸催化开环制尼龙 6、芳核取代制取砜、氧化偶合制聚苯醚、“Dields-Alder”加成反应制梯形聚合物、芳核亲电取代制聚苯以及某些烯类单体的逐步聚合等[1,4]。

2.2. 链式聚合反应

链式聚合反应，又称连锁聚合反应，其机理不同于逐步聚合反应，最主要的差异是：在链式聚合反应中，高分子量聚合物的形成是瞬间的，一个自由基、负离子或正离子一旦产生，就会与许多单体单元发生加成反应，迅速增长为大分子，在整个反应过程中，单体浓度随聚合物分子数目的增加而降低。在任何时刻，反应混合物只含有单体、聚合物和增长链。在聚合反应期间，虽然单体到聚合体的总的百分转化率随反应时间的延长而升高，但是聚合物的分子量却是相对不变的。这类聚合反应通常由一系列基元反应完成，其中包括引发、增长和终止反应，各步反应的速率和机理是不相同的，如果得到的是高分子量的聚合物，那么链增长反应应当是占优势的。链引发反应，可以由外界提供给单体一定能量，使其产生反应的活性中心，也可以加入高活性的物质与单体反应进行引发反应。一旦引发，增长的聚合物分子就有很高活性，直到

活性中心失活为止。在很多情况下，终止反应比增长反应快，但是要得到高分子量的聚合物，终止反应的机率应当比增长反应小。

连锁聚合反应可用下式各基元反应表示。

链引发：$I \longrightarrow R^{\bullet}$

$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$

链增长：$RM^{\bullet} + M \longrightarrow RM_2^{\bullet}$

$RM_2^{\bullet} + M \longrightarrow RM_3^{\bullet}$

……

$RM_{n-1}^{\bullet} + M \longrightarrow RM_n^{\bullet}$

链终止：$RM_n^{\bullet} \longrightarrow$ 死聚合物

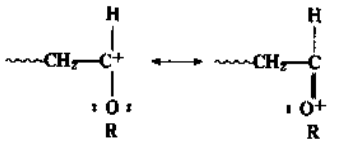
式中I为引发剂，先形成活性种$R^{\bullet}$，活性种打开单体M的π键，与之加成，形成单体活性种，而后不断与单体加成，进行链增长。最后，增长的活性链失去活性使链终止。

星号$^{\bullet}$表示活性种的位置，它可以是自由基、阳离子或阴离子，即可以使用自由基、阳离子或阴离子型引发剂。但是由于这3种类型引发剂并不对所有单体都起作用，即各种单体对引起它们聚合活性中心类型有不同程度的选择。乙烯基单体的碳-碳双键加成反应及不同类型的杂环单体的开环反应如：环醚、内酰胺、内脂等。特别引起关注的是醛、酮的碳氧双键的加成聚合。

一个特定的单体能否转变成聚合物，取决于热力学和动力学条件。如果某一聚合反应在热力学上是不许可的，那么在任何反应条件下，都不能发生反应。只有在单体和聚合物之间的自由能之差(ΔG)小于零时，聚合反应才可能进行。然而，ΔG为负值，并不表明在某一特定反应条件下，就能观察到聚合反应。因此，虽然大多数不饱和单体的聚合反应在热力学上是可行的，但是为了完成这一特定反应，常常需要很特殊的反应条件，以获得动力学上的可行性。

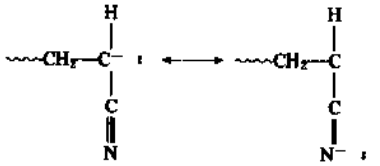
一个乙烯基单体是否可进行自由基、阳离子或阴离子聚合，取决于取代基的诱导效应和共轭效应。取代基的影响主要表现在它们对双键电子云密度的改变，以及对形成的自由基、阳离子或阴离子的稳定能力。

给电子取代基如烷氧基、烷基、乙烯基和苯基增加了碳碳双键的电子云密度，因此有利于正离子进攻 $CH_2^{\delta-}=CH$（$Y^{\delta+}$），而且这些取代基通过共振效应也稳定了正离子增长链。例如，乙烯基醚的聚合反应：



其中烷氧基取代使正电荷离域在碳和氧两个原子之间，从而稳定了碳正离子。苯基、乙烯基和烷基取代基也发生相似的离域效应。所以如异丁烯、苯乙烯、甲基乙烯基醚以及异戊二烯等单体都可以进行阳离子聚合。

吸电子基如氰基、羰基（醛、酮、酸、酯）等，则降低了双键上的电子云密度，有利于负离子进攻 $CH_2^{\delta+}=CH$（$Y^{\delta-}$），由这些取代基产生的共振效应稳定了负离子增长链，如丙烯腈的聚合反应：



负电荷在α碳原子和氰基的氮原子之间发生离域，从而稳定了增长链的碳负离子。烯基和苯基取代基不仅有吸电子诱导效应，而且和氰基一样，也能发生共振效应，从而稳定了负离子的增长链。卤素取代基的吸电子诱导效应和给电子共振效应都相当弱，所以像氯乙烯这样的卤素取代的烯类单体即不能进行阴离子聚合，也不能进行阳离子聚合反应。

阳离子聚合和阴离子聚合都具有高度的选择性，与此相反，由于自由基是中性的，而且对进攻π键或稳定自由基增长链都没有严格要求，所以任何碳碳双键几乎都可以进行自由基引发聚合。许多带有吸电子基团烯类单体如丙烯腈、丙烯酸酯以及带共轭体系的烯类单体如苯乙烯、丁二烯等均可进行自由基聚合。取代基的体

表3　常用烯类单体对聚合类型的选择性

单体	聚合类型			
	自由基	阴离子	阳离子	配位
$CH_2=CH_2$	⊕			⊕
$CH_2=CHCH_3$				⊕
$CH_2=CHCH_2CH_3$				⊕
$CH_2=C(CH_3)_2$			⊕	+
$CH_2=CHCH=CH_2$	⊕	⊕	+	⊕
$CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$	+	⊕	+	⊕
$CH_2=CClCH=CH_2$	⊕			
$CH_2=CHC_6H_5$	⊕	+	+	+
$CH_2=CHCl$	⊕			+
$CH_2=CCl_2$	⊕	+		
$CH_2=CHF$	⊕			
$CF_2=CF_2$	⊕			
$CF_2=CFCF_3$	⊕			
$CH_2=CH-OR$			⊕	+
$CH_2=CHOCOCH_3$	⊕			
$CH_2=CHCOOCH_3$	⊕	+		+
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	⊕	+		+
$CH_2=CHCN$	⊕	+		+

注：+——可以聚合；⊕——已工业化。

积、数量、位置等所引起的空间位阻效应，在动力学上对聚合能力有显著影响，但不涉及对不同活性种的选择性。表3、表4分别表明常用烯类单体对聚合类型的选择及乙烯衍生物取代基半径及其聚合特性。

表4　乙烯衍生物取代基的半径及其聚合特性

取代基X	取代基半径，nm	一取代	二取代		三取代	四取代
			1,1位	1,2位		
H	0.032	+	+			+
F	0.064	+	+	+	+	+
Cl	0.099	+	+	—①	—①	—
CH_3	0.109	+	+	—	—①	—
Br	0.114	+	+	—	—①	—
I	0.133	+	—	—	—	—
C_6H_5	0.232	+	—①	—①	—	—

注：1. +——能聚合；———不聚合。

2. 碳原子半径为0.075nm。

① 或形成二聚物。

2.2.1. 自由基聚合机理[9]

自由基聚合一般由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。此外，还可能伴有链转移反应。

(1) 链引发　链引发反应是形成单体自由基活性种的反应。烯类单体可借热、光或辐射线的作用来引发，进行自由基的聚合。工业上要求聚合在有效的速度下进行。常加入少量引发剂来产生活性种，引发聚合。以引发剂引发时，将由下列两步组成：

a. 引发剂I分解，形成初级自由基R·

$$I \longrightarrow 2R\cdot$$

b. 初级自由基与单体加成，形成单体自由基

$$R\cdot + CH_2{=}CH(X) \longrightarrow RCH_2CH\cdot(X)$$

引发剂分解是吸热反应，活化能高，约105～150kJ/mol。初级自由基与单体结合成单体自由基这一步是放热反应，活化能低，约20～34kJ/mol。

(2) 链增长　在链引发阶段形成的单体自由基，可打开第二个烯类分子的π键，形成新的自由基，它继续和其它单体分子结合从而形成更长的链自由基：

$$RCH_2{-}CH\cdot(X) + CH_2{=}CH(X) \longrightarrow RCH_2CHCH_2CH\cdot(X,X,X)$$

$$\cdot CH_2{=}CH(X) \longrightarrow RCH_2CH{-}(CH_2CH)_x{-}CH_2CH\cdot(X,X,X)$$

链增长反应有两个特征：一是放热反应，烯类单体聚合热约55～95kJ/mol；二是增长活化能低，大约20～34kJ/mol，增长速率极高，在0.01到几秒钟内，就可以使聚合度达到数千，甚至几万至几十万。在链增长反应中，结构单元的结合可能存在“头-尾”和“头-头”或“尾-尾”两种形式（见反应式19）：

$$\sim\sim CH_2CH\cdot(X) + CH_2{=}CH(X) \longrightarrow \begin{cases} \sim\sim CH_2CHCH_2CH\cdot(X,X) & \text{头-尾} \\ \sim\sim CH_2CHCHCH_2\cdot(X,X) & \text{头-头} \end{cases} \quad (19)$$

经实验证明，主要以头-尾形式连接。从立体结构来看，自由基型反应得到的聚合物分子链上取代基在空间的排布是无规的，即聚合物往往是无定型的。

(3) 链终止　自由基活性高，有相互作用而终止的倾向。终止反应有偶合终止和歧化终止两种形式：

$$\sim\sim CH_2CH\cdot(X) + \cdot HCCH_2\sim\sim(X) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH{-}CHCH_2\sim\sim(X,X)$$

偶合终止

$$\sim\sim CH_2CH\cdot(X) + \cdot HCCH_2\sim\sim(X) \longrightarrow \sim\sim CH_2CH_2 + CH{=}CH_2\sim\sim(X,X)$$

歧化终止

链终止反应活化能很低，只有8～21kJ/mol，甚至为零，因此终止速率极高。链终止方式与单体种类和聚合条件有关。

(4) 链转移　链自由基有可能从单体、溶剂、引发剂等低分子或大分子上夺取一个原子而终止，并使这些失去原子的分子成为自由基，继续新链的增长。向低分子YS链转移的反应式如下：

$$\sim\sim CH_2CH\cdot(X) + YS \longrightarrow \sim\sim CH_2CHY(X) + S\cdot$$

向低分子转移结果，使聚合物分子量降低。

由上述反应历程可知，自由基聚合机理特征为慢引发、快增长、有终止的聚合；通过链转移反应可以控制聚合物分子量。

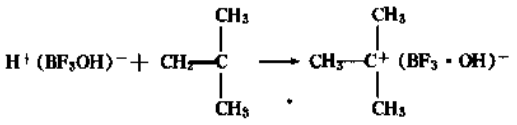
2.2.2. 阳离子聚合机理[10]

到目前为止，人们对阳离子聚合反应的了解，远不及对自由基聚合反应和阴离子聚合反应那样深入，这是由于阳离子具有很高的活性，极易发生各种副反应，很难获得高分子量的聚合物。阳离子聚合也由链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应组成，但各步反应速

率与自由基聚合中有所不同。

(1) 链引发 阳离子聚合用得最多的引发剂是Lewis酸和助引发剂质子给体。以BF_3-H_2O引发体系，异丁烯聚合为例，各基元反应为：

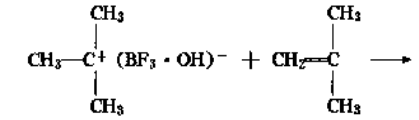
链引发 $BF_3+H_2O \rightleftharpoons H^+(BF_3 \cdot OH)^-$

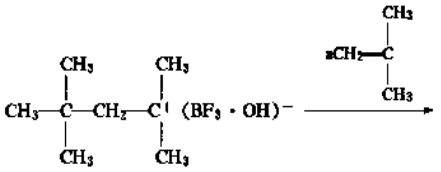


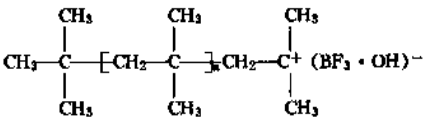
阳离子聚合引发速率很快，引发活化能E_i=8.4～21kJ/mol，比自由基聚合引发快得多。

(2) 链增长 引发反应中生成的碳阳离子活性种，和反离子形成离子对，单体分子不断插到碳阳离子和反离子中间，使活性链增长。

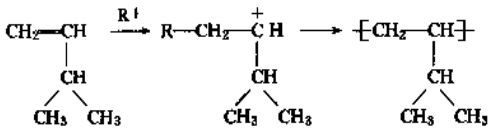
链增长





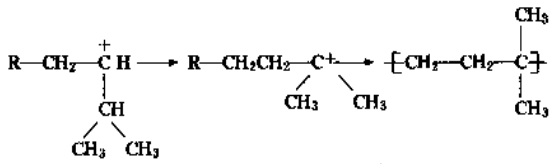


阳离子链增长反应速度快，活化能低，大多数E_p=8.4～21kJ/mol，与自由基聚合增长活化能属同一数量级。增长过程中来自引发剂的反离子，始终处于中心阳离子近傍，形成离子对。离子对的紧密程度与溶剂、反离子性质、温度等有关，并影响聚合速率和分子量。单体按头-尾结构插入离子对中，对链节构型有一定控制能力。某些单体聚合会伴有分子内重排反应，即发生异构化聚合。例如3-甲基-1-丁烯单体用阳离子引发聚合时就出现下述反应：



正常产物

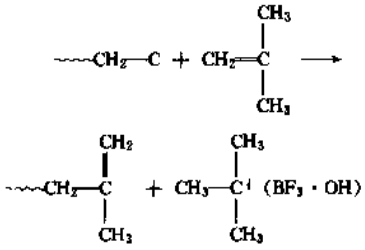
由于氢负离子的移动，重排成更为稳定的叔碳阳离子，形成了1，3结构的重复单元：



重排产物

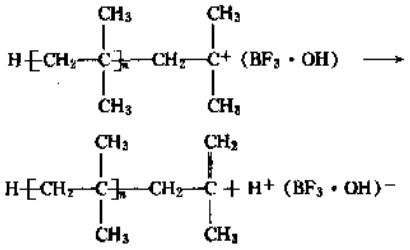
(3) 链终止和链转移 离子聚合的增长中心带有相同电荷，不能双分子终止，往往通过链转移终止或单基终止。即离子聚合反应链终止过程很复杂，下面仅举两种主要终止方式。

a. 向单体链转移终止



向单体转移常数C_M约10^{-2}～10^{-4}，比自由基聚合(C_M约10^{-4}～10^{-5})大得多，因此阳离子聚合中的链转移反应更容易发生，是控制分子量的主要因素，阳离子聚合需在很低温度下进行就是这个道理。

b. 自发终止或向反离子转移终止 增长离子对重排，导致活性链终止，再生出来的引发剂-共引发剂络合物，可再引发聚合：



上述a、b两种终止均属动力学链不终止。当添加某些终止剂如水、醇、酸、酐、酯、醚等物质时，会使动力学链终止；当反离子有足够的亲核性时，增长碳阳离子和反离子结合，形成共价键而终止。

上述阳离子聚合机理的特点，是快引发、快增长、易转移、难终止，即不能发生双基终止，通过单分子自发终止或向单体、溶剂等链转移终止。

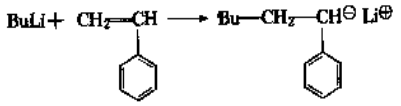
2.2.3. 阴离子聚合机理[1,10,11]

阴离子聚合和自由基聚合一样，属于链锁反应，可分为链引发、链增长和链终止3个步骤。与阳离子聚合

比较，都存在离子对，即多活性种共存。但是其所用引发体系大多是 Lewis 碱，同时在一定条件下可实现活性聚合，即无终止反应。利用这个原理可制备嵌段共聚物、接枝共聚物及制备带有继续反应官能团的高分子。

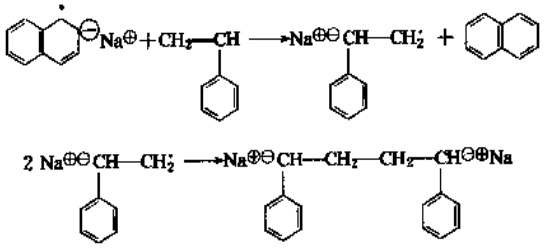
(1) 链引发　阴离子聚合引发剂是电子给体，亲核试剂，属于 Lewis 碱，又可分为电子转移引发和阴离子引发。下面仅就以工业上最常用的丁基锂和萘钠为引发剂，引发苯乙烯单体聚合为例，说明聚合反应的机理。

a. BuLi 为引发剂



单阴离子

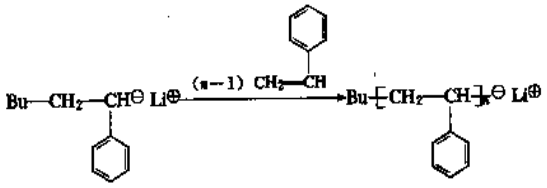
b. 萘钠在四氢呋喃中引发



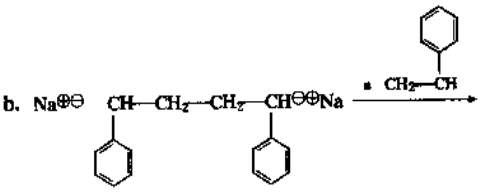
双阴离子

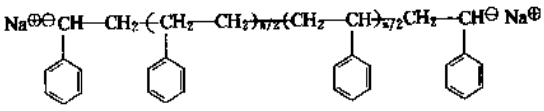
(2) 链增长　根据上述两种引发体系进行链的增长反应如下式：

a.



b.





(3) 无终止的阴离子聚合　离子聚合无双基终止，阳离子聚合主要通过向单体转移终止，阴离子聚合，尤其是非极性的共轭烯烃，链转移都不容易，成为无终止聚合，结果形成“活”的聚合物。阴离子无终止的主要原因是从活性链上脱除负氢离子 $H^{\ominus}$ 困难。微量杂质，如水、氧、CO_2，都易使阴离子终止，因此阴离子聚合须在高真空或惰性气氛下，试剂和玻璃器皿非常洁净的条件下进行。无终止的聚合情况下，在单体全部反应以后，常加入水、醇、酸、胺等链转移剂，使活性聚合物终止。

阴离子聚合反应属于快引发、慢增长、无终止的聚合体系，由于无终止反应和增长种浓度较大（一般高达 $10^{-3}\sim10^{-2}$mol/L），而自由基浓度约 $10^{-9}\sim10^{-7}$mol/L，所以阴离子聚合速率比自由基聚合速率大。并非所有的阴离子聚合都是活性聚合，必须具备以下条件：① 引发剂全部、很快地转变成活性中心；② 如搅拌良好，单体分布均匀，则所有增长链同时开始，各链的增长机率相同；③ 无链转移和终止反应；④ 解聚反应可以忽略。

根据这些特征，转化率为 100%时，活性聚合物的平均聚合度等于每个活性端基所加上的单体量，即单体浓度与活性端基浓度之比，如式 20 所示：

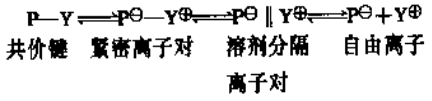
$$\overline{X}_n=\frac{n[M]}{[C]} \tag{20}$$

式中　[C] ——引发剂浓度；

[M] ——单体浓度；

n ——每一大分子的引发剂分子数，即双阴离子 $n=2$，单阴离子 $n=1$。

对于离子聚合反应来说，末端基团离子和反离子之间的缔合度是一个重要的变量。反离子和末端基团离子都位结合的紧密程度，取决于离子电荷的离域作用、反离子类型、反应介质的极性、温度、外加盐的存在及其它等因素。聚合物链末端和反离子之间形成的离子对的类型对聚合反应有较大影响，尤其对聚合反应速率、终止速率，从而对聚合物分子量、单体进入聚合物链的立体定向性以及共聚反应的竞聚率，都有显著影响。离子对末端基团的类型如下式所示（对阴离子聚合）：



共价键　紧密离子对　溶剂分隔　自由离子

离子对

大多数离子聚合的活性种，是处于两种或多种不同类型的离子对的动力学平衡中，这取决于碳阴（阳）离子的性质、溶剂、反应温度、反离子类型等。同样的概念也可用于开环和重键聚合反应。但是一个重要的因素是每种不同类型的离子对都有其自己特征的增长、转移、终止速率常数、立构规整度以及反应竞聚率等。

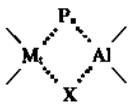
离子聚合中溶剂的极性和溶剂化能力对引发和增长活性种的形态有极大影响。相反，在自由基聚合中，溶剂只参与链转移反应，并可影响引发剂分解速率，对均聚反应速率或共聚反应竞聚率几乎没什么影响。

由于自由基聚合的终止反应为双分子终止即发生在两个增长的聚合物链之间，且终止速率较高，因此不易得到高分子量产物。只有使增长的聚合物链浓度保持在一个很低的水平（$10^{-5}\sim10^{-9}$mol/L），才能得到高分子量

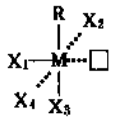
产物。相反，在阳离子或阴离子聚合反应中，两个聚合物链末端带有相同的离子电荷，不会相互发生反应，所以增长的聚合物链浓度可以保持较高的浓度而不致对聚合物分子量的提高造成不利的影响。正因为如此，碳阴离子和碳鎓离子末端基团在均聚反应中浓度可高达10^{-2}mol/L，使离子聚合的总速率大大高于同种单体的自由基聚合反应。自由离子参与的增长反应速率常数比自由基聚合反应的高10^4倍。

2.2.4. 阴离子配位聚合机理[12,13]

以单烯烃为原料，采用齐格勒-纳塔催化剂，制备立体规整性高的聚合物，迄今已有20多年的历史。但是关于定向聚合机理至今仍在争议之中。早期理论中，曾提出过自由基机理、离子自由基机理等。纳塔根据大量的实验研究结果提出了阴离子配位机理，对定向聚合的理论有一定指导意义。但是对催化剂活性中心结构本质及其作用机理的看法，争论也很多，归纳起来有两种看法，一是双金属活性中心结构，另一是单金属活性中心结构：



(1) 双金属活性中心



(2) 单金属活性中心

式中M_t是过渡金属如(Ti)，P_n为增长的聚合物链，X为烷基或卤素，M为过渡金属，R为烷基或增长的聚合物链，X_1～X_4为阴离子（一般为Cl^-），□表示空位。

双金属机理的基本要点是：① 烯烃进攻过渡金属并与其形成络合物而活化；② 烯烃在M_t—C键中插入而增长。由于单体是在Ti原子上配位而活化，而链增长则在铝上，是阴离子型反应，所以称为阴离子配位聚合机理，反应过程如图4所示。

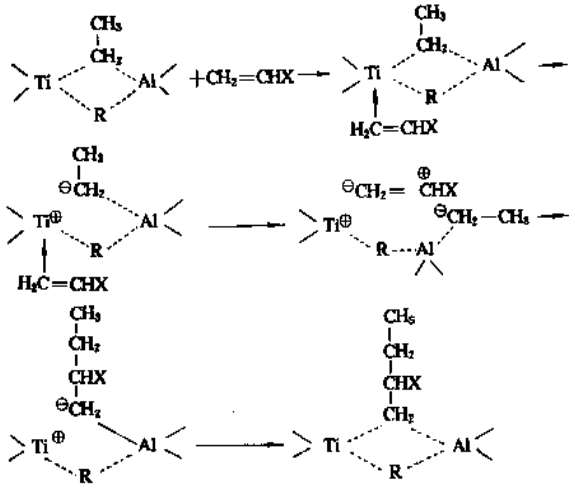


图4 双金属配位聚合机理

单金属活性中心机理的要点是：催化剂活性中心一般具有八面体结构，定向吸附在$TiCl_3$表面上的单体（如丙烯），在空位处与Ti^{+3}配位，形成四元环过渡态，然后R—Ti和单体发生顺式加成（或称重排），结果是单体在Ti—C键间插入增长，同时空位改变位置，见图5。

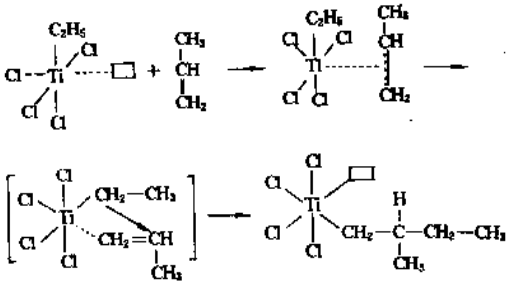
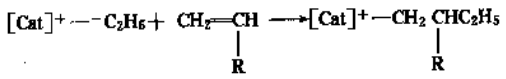


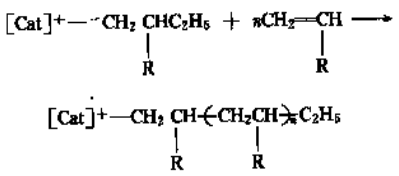
图5 单金属配位聚合机理

聚合反应的一般过程包括链的开始、链的增长、链终止和链转移。当不考虑活性中心的具体结构，而以$[Cat]^+$—C_2H_5简单表示之，则上述过程可以下列反应式表示。

链引发：

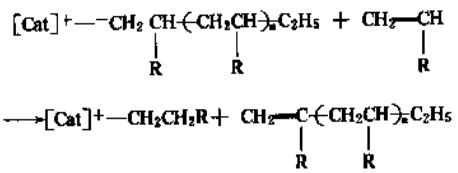


链增长：

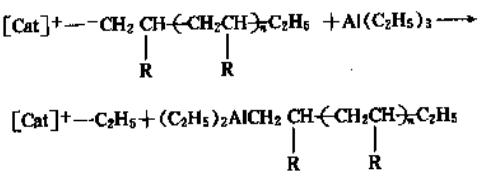


链转移和链终止：

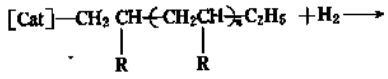
① 向单体转移

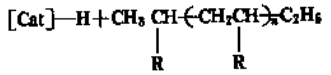


② 向金属烷基催化剂转移

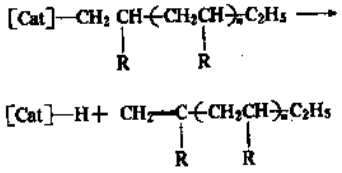


③ 向H_2转移





④ 自发链终止



除上述转移外，聚合链还可能向 $TiCl_4$ 转移，或向杂质转移，所以常规齐格勒乙烯聚合过程中，当 $TiCl_4$ 浓度过高，或[Al]/[Ti]比低时，聚乙烯分子量就明显下降。而向杂质转移则引起催化剂失活。在上述反应中，链的开始和增长通常是聚合反应的控制步骤。

2.2.5. 共聚反应[14~16]

由两种或两种以上不同单体进行加成聚合的反应，称为共聚反应；通过共聚合反应而生成的含有两种或两种以上不同单体链节的聚合物，称为共聚物。通过共聚，可以改变大分子的结构和性能，增加品种，扩大应用范围。

在逐步聚合中，大多采用两种带不同官能团的原料，形成的聚合物含有两种结构单元，两种单体的反应活性常常只有较小的差异，所以每种单体进入共聚物的比例基本上与起始的单体比例相同。但是，在连锁聚合反应中，常常有较强的选择性，共聚物的组成可能和单体的组成大不相同。所以共聚合这一名称多用于连锁聚合，如自由基共聚、离子共聚等。不宜于在逐步聚合中使用。

2.2.5.1. 共聚物组成方程　为了描述共聚物组成与单体组成间的定量关系，可以根据共聚反应动力学和基元反应推导出共聚物组成方程。以自由基二元共聚反应为例，可得到以下4种链增长反应：

$$\sim M_1^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1^{\cdot} \quad R_{11} = k_{11} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_1]$$

$$\sim M_1^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_2^{\cdot} \quad R_{12} = k_{12} \cdot [M_1^{\cdot}] \cdot [M_2]$$

$$\sim M_2^{\cdot} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_1^{\cdot} \quad R_{21} = k_{21} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_1]$$

$$\sim M_2^{\cdot} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2^{\cdot} \quad R_{22} = k_{22} \cdot [M_2^{\cdot}] \cdot [M_2]$$

式中 R_{11} 和 k_{11} 分别代表自由基 $M_1^{\cdot}$ 和单体 M_1 反应的增长速率和增长速率常数，余类推；$[M_1^{\cdot}]$ 和 $[M_1]$ 分别代表自由基 $M_1^{\cdot}$ 和单体 M_1 的浓度，余类推。经过假定与简化后可得到下列共聚物组成微分方程式：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \qquad (21)$$

式中 r_1、r_2 是均聚和共聚速率常数之比，表征两单体相对活性，称做竞聚率：

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad , \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

经常采用摩尔分率 $f_1(f_2)$ 表示某瞬间单体 M_1 占单体混合物的摩尔分率，即 $f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]}$；而用 $F_1(F_2)$ 代表同一瞬间单元 M_1 占共聚物的摩尔分率，即 $F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]}$，式(29)转换成摩尔分率表示的共聚物组成微分方程式(20)为：

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \qquad (22)$$

2.2.5.2. 共聚反应类型　式(20)表示共聚物瞬时组成 F_1 是单体 f_1 的函数，可用相应的组成曲线 F_1-f_1 表示。影响两者关系的是竞聚率 r_1、r_2 值，下面就不同 r_2、r_1 情况下讨论 F_1-f_1 关系，见图6。

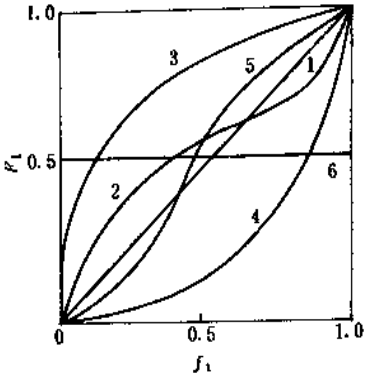


图6　共聚物组成曲线

1—$r_1=r_2=1$；2—$r_1<1$，$r_2<1$；3—$r_1>1$，$r_2<1$；4—$r_1<1$，$r_2>1$；5—$r_1>1$，$r_2>1$；6—$r_1=0$，$r_2=0$

(1) 理想共聚 ($r_1 \cdot r_2 = 1$)。极端情况是 $r_1=r_2=1$，两自由基均聚和共聚增长机率完全相同，共聚物组成和单体组成完全相同，$F_1=f_1$，共聚物组成曲线为一对角线。甲基丙烯酸甲酯-偏二氯乙烯、1,3-丁二烯-异戊二烯的共聚就属于这种情况。

(2) 交替共聚 ($r_1=r_2=0$)。或 $r_1 \to 0$、$r_2 \to 0$，即表明两种自由基都不大可能与其本身单体反应只能与异种单体反应，所以形成了一种高度规整的交替结构的共聚物。例如苯乙烯-马来酸酐就是这种情况 ($r_1=0.01$，$r_2=0$)。

(3) 有恒比点的非理想共聚 ($r_1<1$，$r_2<1$)。这种情况共聚物组成曲线与对角线有一交点，这点称恒比点，即这点的共聚物组成和单体组成相同。由式 (21) 和式 (22) 可得出恒比点的条件分别是 $\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}$，$F_1=f_1=\frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$。属于这种类型的例子有苯乙烯-丙烯腈共聚 ($r_1=0.41$，$r_2=0.04$)，丁二烯-丙烯腈共聚 ($r_1=0.3$，$r_2=0.2$)。

(4) $r_1>1$，$r_2<1$ 而 $r_1 \cdot r_2<1$ 的非理想共聚。这种情况共聚物中大部分是单体 M_1，并且当配料时 M_1 的比例很高时，基本上是这种单体的均聚物。如丙烯腈-醋酸乙烯的共聚（$r_1=4.1$，$r_2=0.06$），极端情况是苯乙烯-醋酸乙烯的共聚（$r_1=55$，$r_2=0.01$），聚合前期产物是含有少量醋酸乙烯单元的聚苯乙烯，后期产物是纯聚醋酸乙烯，几乎是两均聚物的混合物。另一种 $r_1<1$，$r_2>1$ 也属于这种情况，组成曲线处于对角线的下方。

(5)“嵌段”共聚（$r_1>1$，$r_2>1$）。在自由基共聚中只有少数例子，如苯乙烯-异戊二烯共聚（$r_1=1.38$，$r_2=2.05$），这种情况两种自由基都有利于加上同种单体形成“嵌段”共聚物或者两种均聚物的混合物。很难用这种方法制得真正的嵌段共聚物。在离子聚合中有过报道。

相对于烯烃的自由基共聚，离子共聚的单体要少得多，这是由于离子共聚对单体有较高的选择性。同一对单体用不同的引发体系共聚，竞聚率和共聚物组成会有很大差别。苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯进行自由基、阴离子、阳离子共聚的竞聚率见表5。

表5 苯乙烯（M_1）和甲基丙烯酸甲酯（M_2）共聚的竞聚率

共聚类型	引发剂	聚合温度，℃	r_1	r_2
阳离子	$SnCl_4$	20	10.5±0.2	0.1±0.05
自由基	BPO	60	0.52±0.26	0.46±0.026
阴离子	Na(液 NH_3 中)	−30	0.12±0.05	6.4±0.05

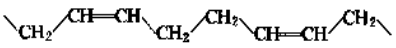
由于反应条件影响活性末端的离子对结构、竞聚率对反应条件非常敏感，因此，在不同的反应条件下，对同一对单体来说，可得到差别很大的竞聚率。而且，在给定条件和反应物时，在离子共聚反应中，一般会存在两种或更多种不同类型的离子对处于平衡之中。每种离子对都有其各自的竞聚率，所以在这种共聚合反应中，一种单体不能只用一个 r 值表示，即每种离子对都以其一个竞聚率 r 值为特征的。

离子共聚的单体极性往往相近，其 $r_1 \cdot r_2 \simeq 1$，少数也有 $r_1 \cdot r_2>1$，因此较难合成两种单元含量都很高的共聚物。离子共聚中交替倾向较少，因为交替共聚的单体极性往往差别很大，其中一单体应有利于阳离子聚合，而另一单体应有利于阴离子聚合，因此很难进行离子共聚。此外，离子共聚溶剂、反离子的性质、温度等对单体的活性和竞聚率有很大影响，因而影响共聚物组成。

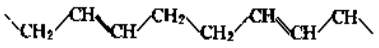
2.2.6. 立体化学[12,13,17]

2.2.6.1. 聚合物中立体异构的类型 立体异构是由于分子中的原子或取代基的空间排列或构型不同而引起的异构现象。这类异构体的组成相同，原子或取代基团互相连接的顺序也相同，只是空间排列的方式不同，也就是空间结构不同。立体异构包括几何异构和旋光异构两种，根据单体或聚合体的结构来决定。

① 几何异构 二烯烃如1,3-丁二烯、1,3-异戊二烯，配位聚合后如1，4加成，则形成一个双键，由于双键不能内旋转，而得到两种几何异构体，即由于双键上基团在双键两侧排列方式不同而有顺式和反式两种构型：



顺式1,4聚-丁二烯



反式1,4聚-丁二烯

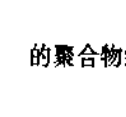
② 旋光异构 在有机化合物中的碳原子以4个共价键与4个原子或基团相连，形成一个四面体，当4个基团都不相同时，该碳原子称为不对称碳原子，以 C* 表示。这些不对称碳原子存在于分子中，表现出不同的旋光性，引起的异构现象称为旋光异构体。例如对于 α 烯烃的聚合物结构中 ，在每个结构单元中，有1个不对称碳原子。由于不对称碳原子上取代基有不同的排列方式，因此，在空间有两种构型：D构型和L构型（或者 R 构型和 S 构型）。当聚合物主链上，每个不对称碳原子都有相同的构型，如DDDD型或LLLL型，如将聚合物链拉直放在一个平面上，全部取代基R分布在聚合物主链平面的同侧，这种聚合物称为全同立构聚合物，见图7。在聚合物主链上，相邻的不对称碳原子交替出现D和L型（DLDLDL），即取代基交替排布于聚合物主链平面的两侧，这种聚合物称为间同立构聚合物或叫间规立构聚合物，见图7。若取代基R在聚合物主链平面上的排布是不规则的，这种聚合物为无规立构聚合物，其构型是--DDLDLLDLDDL—。全同立构和间同立构聚合物都是有规立构聚合物。在常温下自由基聚合所得聚合物多为无规立构，而由定向聚合所得到的多为全同和间同立构。不同的异构聚合物其性能也不同，如表6所示。

表6 聚甲基丙烯酸甲酯的性能

异构聚合物	玻璃化温度，℃	熔点 ℃	密度 g/cm³
全同立构聚甲基丙烯酸甲酯	45	160	1.22
间同立构聚甲基丙烯酸甲酯	115	200	1.19
无规立构聚甲基丙烯酸甲酯	104		7.188

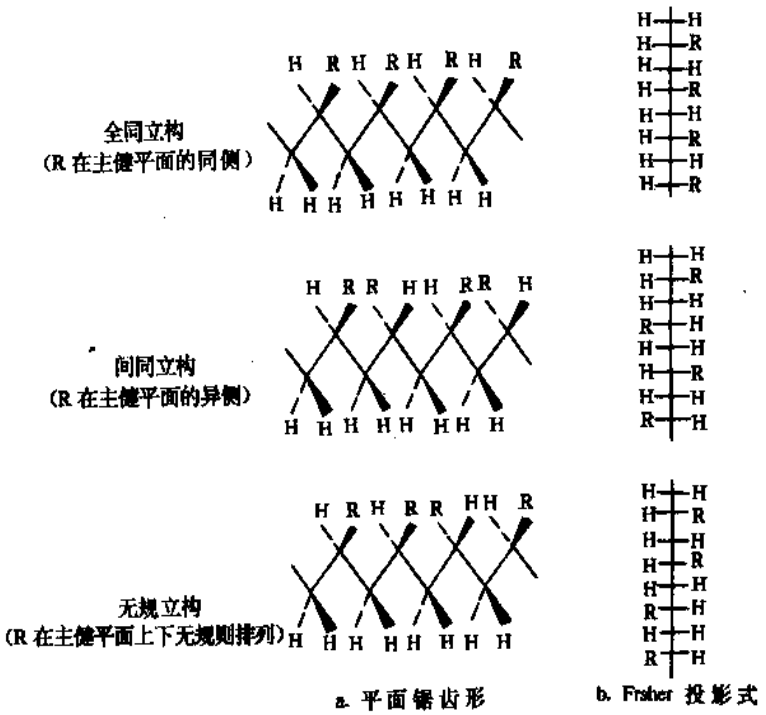
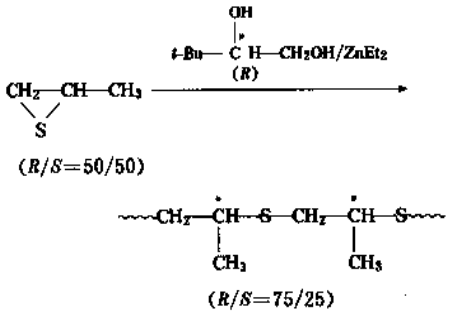


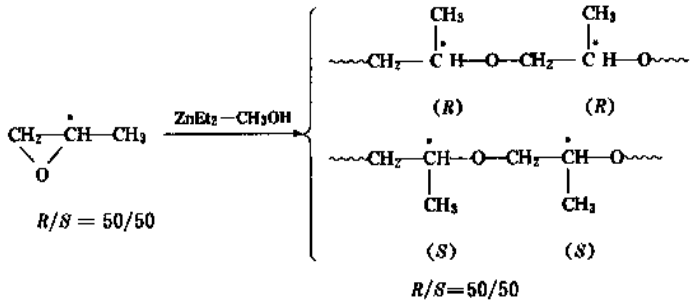
图 7　聚 α 烯烃的立构图像

如上所述，对于聚 α 烯烃分子中的 C* 虽然连着两个长短不等的链段，但由于紧邻 C* 的原子差别极小，因而没有旋光活性，这种手性中心 C* 的碳原子常称为假手性中心。但是如果改变 C* 的近邻环境，则理应得到具有旋光活性的聚合物。例如环氧丙烯或环硫丙烯是分子中含有手性碳的环状单体，如果选择适当的引发剂使一种对映体进入分子链，也可形成手性中心规整排列的聚合物。和 α 烯烃的聚合物相比，这种分子中手性中心碳原子的近邻环境有显著区别，因而是真正的手性中心。这种全同聚合物理应显示旋光活性，例如反应式(23)。

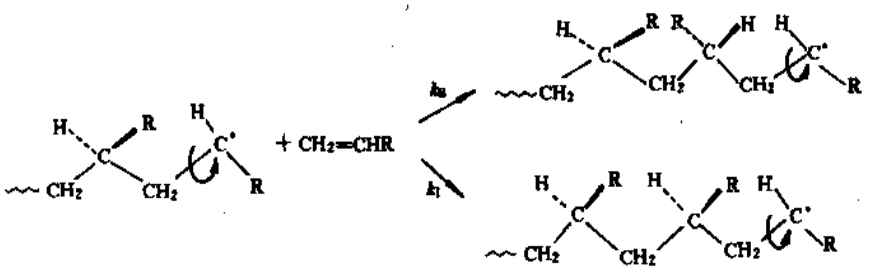
如果起始单体是等量 *R* 和 *S* 的外消旋混合物，则聚合后，*R* 和 *S* 对映体分别进入聚合物链，且是等量 *R* 和 *S* 的全同立构混合物，则它是外消旋，无旋光活性。但是如果选择一种光活性催化剂进行聚合，则引发剂优先选择和它的构型相同的 *R* 对映体聚合，结果使含一种 *R* 对映体的聚合物超过另一种，得到了有旋光活性的聚合物，这种聚合反应常称做立构选择聚合(stereo- selective polymerization)。例如环硫丙烯用光活性(*R*)叔丁基乙二醇/$ZnEt_2$ 聚合：



2.2.6.2.　聚合反应的立体化学　前面已经介绍了聚合物中可能出现的立体异构类型，这里首先要讨论烯烃聚合中的立体化学。对于含碳碳双键的单体的连锁聚



(23)



(24)

合反应来说，随着链增长过程中每个重复单元的引入就会形成两种不同的构型。最终聚合产物的立构规整性首先取决于聚合温度，因为它决定着两种方式加成的相对速率。但是在溶剂化作用很强的溶剂中进行的离子型链式聚合反应，它涉及到被溶剂分离的离子对或自由的离子增长物种，控制这类立体化学反应的因素同自由基反应相类似。可是如果聚合反应在溶剂化能力很差的溶剂中或者在非均相条件下进行时，引发剂、增长链末端和单体之间就有大范围的络合作用，得到的立体化学的结果就很不一样。络合物的构型有可能使单体分子只按立体定向的方式进入聚合物链中。一般情况下，络合作用在聚合反应中成为占压倒优势的立体定向推动力时，链增长反应就会抑制两种定位过程(*R* 或 *S*)中的一种或另一种情况的发生。下面主要介绍单烯烃在不同反应类型中如自由基、阴离子、阳离子和负离子络合反应中，立体定向过程的机理。

① 自由基定向聚合　在自由基聚合反应的情况下，活性链末端自由基是以自由的方式存在，且会有未成对电子的碳原子可以围绕 C—C 键旋转，当单体加成以后，C—C 键由于受到取代基的空间位阻效应和静电排斥作用，最后才稳定下来，其过程为式(24)所示。式中 k_i 为全同立构聚合速率常数；k_s 为间同立构聚合速率常数。全同立构和间同立构分别受速率常数 k_i 和 k_s 的影响。最后产品的数量和类型是由 k_s/k_i 比值决定，$k_s/k_i=\infty$ 时，可得间同立构聚合物；如果 $k_s/k_i=0$，则可得全同立构聚合物，同时还可得到各种不同的间同立构和无规立构聚合物的分子量分布。k_s/k_i 的比值由间同和全同立构的自由活化能的差值来决定，其公式(25)是：

$$k_s/k_i=\exp\left(\frac{-\Delta G}{R\cdot T}\right)=\exp\left[\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H}{R\cdot T}\right] \qquad (25)$$

式中　$\Delta S=S_T-S_M$，$\Delta H=H_T-H_M$，$\Delta G=G_T-G_M$。

G_T、H_T、S_T 分别表示间同立构的自由活化能、热焓和熵。G_M、H_M 和 S_M 分别表示全同立构的自由活化能、热焓和熵。

自由基聚合得到的立体规整性聚合物，温度和溶剂对于不同的单体有不同影响，见表 7。

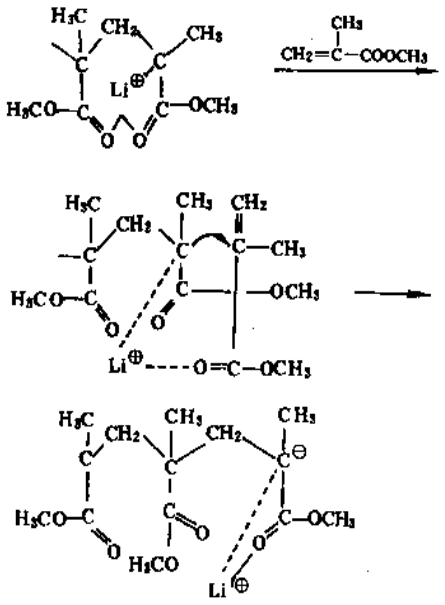
在60℃，在甲苯溶液中合成聚甲基丙烯酸甲酯，

表 7　MMA 自由基聚合，温度对产物立体规整性的影响

聚合温度 ℃	k_s/k_i	间同立构 %	聚合温度 ℃	k_s/k_i	间同立构 %
−78	7.34	88	100	2.70	73
−40	6.15	86	150	2.03	67
0	3.54	78	200	1.78	64
50	3.34	77			

70%是间同立构聚合物；而在四氢呋喃极性溶剂中，91～92%是间同立构聚合物，在四甲基季铵盐的条件下，产物几乎 100%是间同立构。目前用一般的自由基聚合方法合成立体规整性聚合物是困难的，而用特殊的聚合方法如模板聚合、管道聚合、固相聚合等方法可以合成立体规整的聚苯乙烯、聚氯乙烯等聚合物。

② 阴离子型定向聚合机理　阴离子型定向聚合的单体有丙烯酸酯、甲基丙烯腈等。现以甲基丙烯酸甲酯为例，由于聚合条件不同会生成具有不同立构规整度的聚合物。在极性小的溶剂中，以 $Li^{\oplus}$ 和 $MgBr^{\ominus}$ 作为平衡离子，能够得到全同立构聚合物，机理如下：

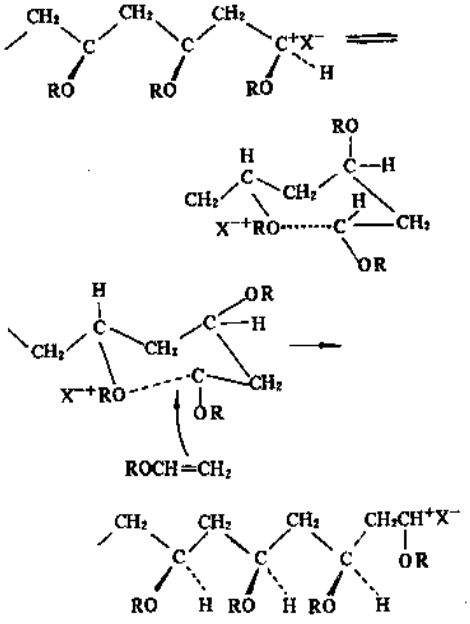


增长链末端存在酯基和平衡离子配位的离子对，单体进攻时，首先单体的酯基和平衡离子配对，并和增长链末端的酯基处于同一侧，而在酯基固定的状态下进行加成，平衡离子向新的链末端转移，通过这个反应反复进行，生成全同立构聚合物。如平衡离子为$Na^{\oplus}$和$K^{\oplus}$，则配位能力降低，全同立构比例减少。在极性大的溶剂中，平衡离子离开增长的阴离子，形成自由离子或溶剂分开的离子对，且受取代基间排斥的限制，所以生成间同立构含量较多的聚合物。所以，对于极性单体的聚合反应，溶剂的影响是重要的，不同的溶剂得到的聚合物结构是不同的。对于非极性的二烯烃的阴离子聚合，聚合过程受增长中心自由离子的离子抑制或与一离子对密切地配位结合，因而会产生不同结构的聚合物。

③ 阳离子型定向聚合机理　α-甲基苯乙烯、乙烯基醚等单体在一定聚合条件下用阳离子催化剂可以得到立体规整性聚合物。与阴离子配位反应不同的是增长中心是一个锂离子代替阴碳离子。

乙烯基醚阳离子聚合在非极性溶剂中生成全同立构聚合物，在极性溶剂中生成间同立构聚合物。阳离子聚合机理不如阴离子聚合那样清楚。

乙烯基醚的全同立构聚合反应是：



从活性末端开始倒数第三个单体的取代基OR向阳碳离子配位，形成六元环，如单体从一定的方向对增长链末端进行加成，则生成全同立构。对于各种因素对乙烯基醚阳离子定向聚合的影响可见表8。可见在低温下可得到较大的立构规整性，随着单体、溶剂不同规整度有所不同。如异丁基乙烯基醚，如用BF_3OEt_2催化剂，在−78℃聚合，所用溶剂为甲苯生成全同立构聚合物。改为硝基乙烷，则生成间同立构聚合物。在均相状态下，用$AlEt_3$-$SnCl_4$进行乙烯基醚的聚合，得到全同立构聚合物，而用H_2SO_4-$Al_2(SO_4)_3$非均相催化剂也能得到全同立构聚合物。

表8　乙烯基醚的阳离子聚合

单　体	温度 ℃	溶剂	二单元组 i	三单元组		
				I	H	S
甲基乙烯基醚	−78	甲苯	0.79	0.65	0.27	0.08
	0	CH_2Cl_2	0.64	0.45	0.40	0.15
乙基乙烯基醚	−78	甲苯	0.75	0.56	0.36	0.08
	0	CH_2Cl_2	0.65	0.38	0.50	0.12
叔丁基乙烯基醚	−78	甲苯	0.82	0.70	0.24	0.06
	−78	CH_2Cl_2	0.45	0.16	0.58	0.26

④ 负离子络合聚合　所用络合引发剂有两种功能：第一提供引发聚合反应的中心；第二除了引发作用外，引发剂片段有特定的络合能力。这个片段既同生长的链末端又同新进入的单体发生络合作用以便把单体定位到生长链的末端进行定向加成反应。图8描述了负离子络合聚合反应的一般情况。在这个反应中聚合物链末端带有部分负电荷，引发剂片段G带有部分正电荷。单体加成到聚合物链中时通过络合作用被定位。链增长反应是通过单体插到引发剂和生长链末端之间的四元环过渡态进行的。引发剂基本上作为一个模板进行连续的定向作用，使新进入的单体单元按等规立构方式排列。生成等规立构的推动力是引发剂片段G同新进入的单体单元的R取代基的相互排斥作用。单体被迫只以两个可能的方向接近反应部位，结果得到等规立构的结构。当引发剂与两种可能的单体构型（即*R*和*S*）都能发生络合时，就出现间规立构的定向聚合反应。

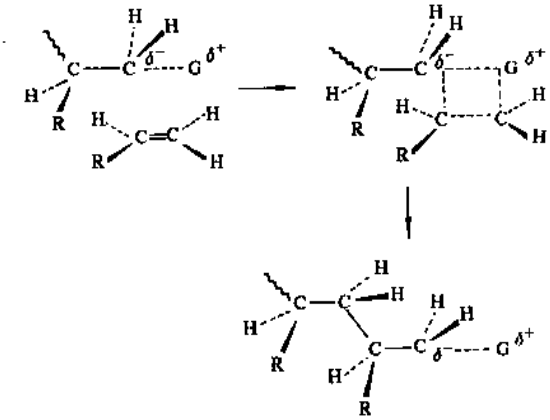


图8　络合引发剂存在下生成等规立构结构的定向聚合反应机理

单体的络合能力首先取决于它的极性，极性单体例如丙烯酸酯、乙烯基醚等有最大的络合能力。另一方面，非极性单体如乙烯、丙烯等α烯烃，则络合能力很差。因此，对这种单体需要使用有很强立体定向能力的引发剂才能使它们"固定就位"，从而发生等规立构的聚合反应。这就是使用非均相的 Ziegler-Natta 引发剂的理由。用非极性引发剂同非极性单体作用时，除了在少数情况下可生成间规立构结构外，所得到的是无规立构聚合物。对于极性单体，生成等规立构的聚合反应不要求非均相引发剂，用可溶性引发剂就可制得等规聚合物。

3. 聚合方法[18,19]

在实验室或工业生产中要使单体转变成聚合物，通常可以采用本体聚合、溶液聚合、乳液聚合和悬浮聚合4种方法。其中，前两种方法反应混合物是均相体系，而后两种方法则呈非均相体系。在聚合反应过程中，由于聚合物在反应介质中的溶解性可能会发生变化，某些本来是均相体系，会由于聚合物的不断生成而变为非均相体系，因此出现了沉淀聚合。在常压或较低压力下，大部分单体在聚合温度下是液体，但气态和固态单体也能进行聚合，可分别称为气相聚合和固相聚合，但均属本体聚合范畴。

选用何种方法聚合，往往要根据单体形成聚合物的反应类型（机理、催化剂）、对产品性能的要求、经济效益等多方面因素考虑选用一种或两种方法。例如，离子型聚合和配位聚合，由于所用催化剂或生成的活性链易被水破坏，因此不能选用以水为介质的悬浮聚合和乳液聚合，只能选用适当有机溶剂进行溶液聚合或本体聚合。属于自由基聚合的多种聚合物由于引发剂不溶于水可以选用以水为介质的悬浮或乳液聚合，既经济又安全，例如聚氯乙烯、聚苯乙烯的生产大多采用悬浮聚合方法。由于乳液聚合法具有反应速度快、分子量高的特点，所以很多合成橡胶的生产，如乳聚丁苯胶、乳聚丁腈胶、氯丁胶等均采用此法。

缩聚反应大多为平衡反应，为制得分子量较高的聚合物，一般选用熔融缩聚（属于本体聚合）和溶液缩聚方法。不同的聚合方法其主要配方、聚合场所、聚合机理、生产特征与产物特征都有所不同，下面将重点对自由基聚合、离子聚合的几种聚合实施方法加以讨论。

3.1. 本体聚合

不加其它介质，只有单体本身在引发剂、热、光、辐射的作用下进行的聚合称为本体聚合。该法最主要的问题是由于烯类单体聚合要放出大量的热量，使热量排除困难，反应混合物处于高粘度下则更为突出，导致温度不易控制、局部过热、聚合物降解、制品带色，甚至引起爆聚。

解决的办法有两个。一是在低转化率下（一般在40～60%）即停止反应，再将残余单体循环使用，这样可避免由于粘度过高而造成的散热困难的问题。例如，低密度聚乙烯的生产，就是采用管式反应器，控制单体单程转化率在15～30%。二是分步聚合，即第一步在较大釜中以较低速度进行预聚合，控制反应在低转化率（10～40%）下终止，体系粘度较低，散热无问题；第二步再将低粘度的聚合物转移到薄层容器中继续进行聚合至终止。有机玻璃的板材、管材都是采取这种方法生产的。不同单体的本体聚合工艺可以差别很大，但总的看，生产出的制品纯净、宜于生产透明浅色制品，生产工艺、设备简单，适宜做板材或型材。在逐步聚合反应中所用的熔融缩聚也属本体聚合，只不过聚合温度是在单体和聚合物的熔点以上，反应体系处于熔融状态下进行。

3.2. 溶液聚合

单体和引发剂溶于适当溶剂中的聚合称为溶液聚合。

与本体聚合相比，溶液聚合体系粘度较低，混合和传热较易，温度也容易控制，可以避免局部过热。但是溶液聚合也有缺点，主要是聚合速度较慢，溶剂有时可能和反应活性种进行链转移反应，使分子量下降，而且在聚合后必须把固体聚合物与溶剂分开，这样就使溶剂回收和聚合物提纯费用大大增加。因此，工业上溶液聚合多用于直接使用聚合物溶液的场合，如涂料、胶粘剂、浸渍剂等。

工业上属于自由基溶液聚合的例子有醋酸乙烯在甲醇中聚合，丙烯酸酯类在甲苯、丁酮中的溶液聚合等。由于离子和配位聚合的引发剂容易被水、醇、氧、二氧化碳等含氧化合物所破坏，因此只能选用有机溶剂进行溶液聚合或本体聚合。离子聚合选用溶剂应考虑对活性种离子对的紧密程度和活性影响，这对聚合速率、分子量及其分布、聚合物结构都有重要影响。属于离子和配位溶液聚合的产品有异戊橡胶、溶聚丁苯、丁基橡胶、顺丁橡胶等。

大规模溶液聚合一般选用连续法，聚合后往往有凝聚、分离、洗涤、干燥等工序。

3.3. 悬浮聚合

悬浮聚合是单体以小液滴状悬浮在水中进行的聚合，引发剂先溶在单体中，体系中加入分散剂如聚乙烯醇、明胶、硫酸钡等，它们的作用是在单体液滴和聚合物-单体粘性粒子表面形成保护膜，阻止粘结，提高了在水中的稳定性，单体液滴直径一般在0.1～1.0mm，一个小液滴就相当于本体聚合一个单元，所以悬浮聚合机理和本体聚合相似。

该法主要优点是：① 体系粘度低，有利于搅拌、散热和温度控制，因此产物分子量及其分布比较稳定；② 产物分子量比溶液聚合高，杂质含量比乳液聚合少；③ 后处理比溶液、乳液聚合法简单，产品呈小颗粒状态，经过滤、洗涤、干燥即得粉状树脂可以直接用来加工。主要缺点是产品中含有少量分散剂残留物。

悬浮聚合在工业上得到了广泛应用，如80～85%的聚氯乙烯、全部的苯乙烯型离子交换树脂母体的生产等。

悬浮聚合一般采用间歇分批进行。影响树脂颗粒大小和形态的因素很多，如搅拌强度、分散剂性质和浓度、聚合物浓度等。

3.4. 乳液聚合

单体在水介质中，由乳化剂分散成乳液状态进行的聚合称作乳液聚合。最基本的乳液聚合配方是：单体、水、水溶性引发剂、乳化剂4组分组成，乳液聚合不同于悬浮聚合，聚合物的粒径约0.05～1μm，比悬浮聚合要小得多。

乳液聚合单体一般不溶于水或微溶于水，常用水包油型阴离子表面活性剂作乳化剂，如烷基硫酸盐、脂肪酸盐、松香皂等，当其用量在CMC（临界胶束浓度）以上时，在水中会形成胶束。引发体系一般为水溶性的，如过氧化氢、过硫酸盐等，或加入无机水溶性还原剂如亚硫酸钠、硫酸亚铁等，形成氧化-还原引发体系，可以在较低温度下保持较高聚合速率。

乳液聚合的场所不同于本体、悬浮和溶液聚合，在聚合发生前体系中主要存在3种引发的可能：① 单体液滴，直径约1000nm，其数量约为$10^{10\sim12}$个/cm³；② 乳化剂形成的胶束，胶束内增溶一定量单体，其胶束数目为$10^{17\sim18}$个/cm³；③ 在水中溶解的少量单体。由于胶束总的表面积比单体液滴大得多，因此引发剂分解而形成的初级自由基容易进入胶束，在胶束中又存在少量的增溶单体，所以胶束就是引发单体的主要场所，之后在被单体溶胀的胶粒之中进行链增长反应，直至最后形成聚合物胶粒。

乳液聚合配方中，还常常加入分子量调节剂，如十二碳硫醇等可以调节分子量和减少支化凝胶。

乳液聚合有许多优点：① 以水作分散介质，价廉安全，粘度与聚合物分子量及聚合物含量无关，这有利于搅拌、传热，适于连续操作；② 聚合速度快，分子量高，可以通过改变乳化剂量，调节聚合速度和分子量；③ 胶乳可直接使用。

乳液聚合的主要缺点是产品中残留的乳化剂等，难以除尽，有损电性能。此外，要得到固体聚合物时，后处理较复杂，需经过凝聚（破乳）、洗涤、脱水、干燥等工序，生产成本较悬浮法高。

应用：工业上有间歇式、半歇式和连续式生产，或采用种子聚合，补加单体或调节剂控制聚合速度、分子量和乳胶粒粒径。

乳液聚合在合成橡胶中应用很广，如产量最大的通用型丁苯橡胶、丁腈橡胶的生产均采用连续乳液聚合方法。此外，直接应用的聚醋酸乙烯酯胶乳、丙烯酸酯类均聚物或共聚物胶乳，则用间歇法生产，主要应用作水乳漆、粘结剂、纸张、皮革及织物的处理剂等。

近年来出现了许多新的乳液聚合法，例如乳液定向聚合、辐射乳液聚合、反乳液聚合及非水介质的乳液聚合、核壳结构的乳液聚合等。

(1) 乳液定向聚合[20,21] 利用Ziegler-Natta催化剂可以制得规整性较高的聚合物，但是所用催化剂主要成分为有机金属化合物，在水及空气中很易分解。由于乳液聚合多以水为介质，所以在进行乳液聚合时一定要采用对水稳定的催化剂。元素周期表中第Ⅷ族金属化合物和适当的乳化剂相配合可以作乳液聚合的催化剂，如$RhCl_3 \cdot 3H_2O$、$Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$、$RuCl_3$、$CoSiF_6$、$PbSO_4$等。实验结果表明若采用$RhCl_3$、$IrCl_3$及$(C_8H_{12}RhCl)_2$作催化剂，可使丁二烯聚合得到反式1,4结构接近100%的聚合物；而当用$CoSiF_6$时，则顺式1,4占优势。

(2)“反”乳液聚合[22,23] 反乳液聚合是用水溶性单体溶于水相，然后借乳化剂分散于非极性液体中形成“油包水”型（W/O）乳液而进行聚合。这种聚合可采用油溶性或水溶性的引发剂。反乳液聚合适用于水溶性单体如丙烯酸、丙烯酰胺、乙烯基对苯磺酸钠等。作为反乳液的分散介质可选择任何与水不互溶的有机液体，通常为烃类、卤烃等。使水分散于油的乳化剂应选择其亲水/亲油平衡值（HLB）值在5左右。通常采用非离子型乳化剂，如司班（Span）系的，其成分为山梨糖醇酯；此外还有烷基酚、脂肪醇分别与环氧乙烷的加成物（商品系列代号为OП和MOA）。反乳液聚合与常规乳液聚合一样，具有较高的聚合速率和分子量。能使水溶性单体有效地聚合成粉状或乳状产物，有利于产品的后处理和应用。

在非水介质中的乳液聚合，即用非水介质代替水作为分散介质。考虑用极性液体作为分散介质，以使与非极性单体不互溶。

3.5. 沉淀聚合

如果聚合物不溶于它本身的单体或者单体和引发剂能溶于反应介质，而聚合物不溶于反应介质，生成后即从反应体系中沉淀出来的聚合方法称作沉淀聚合。前述的本体、溶液和悬浮3种聚合方法中若出现上述情况则属沉淀聚合，也属非均相聚合。沉淀聚合机理与均相聚合有些不同，在自由基聚合反应中，增长的聚合物链以紧密的小球形粒子沉淀出来，在其中含有活的自由基末

端，这样就使两个活性聚合物链的终止反应难以进行，致使反应速度和分子量迅速增加，即产生凝胶效应。

丙烯腈水相沉淀聚合是沉淀聚合的一种，是生产聚丙烯腈的重要方法，它是以水为介质，单体在水中有一定的溶解度，用水溶性引发剂引发聚合，聚合产物不溶于水，且不能为丙烯腈单体所溶胀，所以水中的丙烯腈一旦被引发聚合，生成的聚合体即以球状粒子析出。其它如苯乙烯-马来酸酐单体，在苯中以BPO为引发剂，在80℃下聚合所得产物是具有交替结构的不溶于苯的白色疏松状产品。

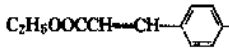
3.6. 淤浆聚合

属于沉淀聚合的一种方法，由于所用催化剂和生成的聚合物都不溶于溶剂中，而是溶剂和聚合物混在一起呈淤浆状。例如乙烯和丙烯用齐格勒-纳塔催化体系的非均相聚合即属于这种情况，所用催化剂组分之一是有机金属化合物如三乙基铝或一氯二乙基铝，其二是过渡金属化合物如四氯化钛，这两种催化剂经过络合后形成活性中心，可以使乙烯或丙烯配位聚合得到立构规整聚合物，体系所用溶剂为正己烷或正庚烷，可以溶解单体乙烯或丙烯，却不能溶解催化剂，聚合反应在一定温度和压力下，生成的聚合物小颗粒被溶剂淤浆化，呈白色淤浆状出料，经过滤、洗涤、干燥、造粒后得到树脂。这种方法聚合热容易排除，后处理比较简单，主要应用于固体催化剂制备立构规整的聚合物。

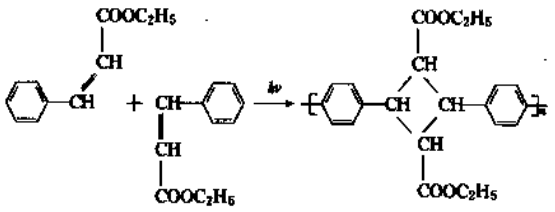
3.7. 固相聚合

为单体分子处于固态下进行的聚合反应。固相聚合具有反应活化能低、无诱导期和具有明显的聚合反应后效应等特点，其机理为自由基和离子链式反应聚合机理，也可通过逐步反应进行聚合。一般采用高能辐射或紫外线引发聚合、热引发聚合（包括引发剂），只限于少数高熔点的单体。固相聚合可以有以下几种类型：固相结晶相聚合、玻璃态聚合、晶道聚合、固相缩聚等。

利用固相聚合可使甲基丙烯酸甲酯在玻璃态进行辐射聚合，得到光学性能良好、无内应力的有机玻璃。固态缩聚反应主要是应用于提高聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯等的分子量，从而可提高其力学性能，特别是耐磨性能。例如固相结晶相聚合对苯二丙酸乙酯其结构式为



，此单体可结晶，在紫外线照射下，容易进行聚合，但在溶液状态下不能聚合，这是因为在结晶状态下它们的双键相对排列，光照后形成四元环，双键的部位在聚合前后的位置不变，如下式所示：



这是一种新型聚合物，是真正固相聚合，此反应称为中心型光固相聚合。

固相缩聚[24]是在原料熔点（或软化温度）以下进行的缩聚反应。这种方法可制得高分子量、高纯度的聚合物。对于熔点很高或熔点以上易于分解的单体的缩聚是非常合适的。固相缩聚可分为以下3种基本类型：① 反应温度在起始单体熔点以下，这是真正的固相缩聚；② 反应温度在单体熔点之上，但在缩聚产物熔点之下；③ 这时反应的进行常分为两步，第1步是采用常规的熔融缩聚法（或溶液缩聚法）制得预聚物，第2步是在预聚物熔点（或软化点）以下进一步反应进行固相缩聚反应。预聚物的分子构象和起始分子结构对第2步反应有明显影响。第3步体型缩聚反应和环化缩聚反应，把这两类反应作为固相缩聚的一种类型是基于：在反应程度较深时，进一步的反应实际上是在固态进行的，链段的活动性小，反应的基本规律与一般的固相缩聚相近。

固相缩聚所采用的单体一般无特别的限制，以A-B型单体居多，在采用A-A，B-B型单体时，常先作成两种单体的盐，而后再进行固相缩聚。

固相缩聚反应慢，表观活化能大，一般都在110～331kJ/mol。比熔融反应速率小得多，反应完成需要几十个小时。此外，固相缩聚是扩散控制的过程。

总之，固相聚合还是一个新领域，还有待继续深入研究。

3.8. 气相聚合

在某种意义上讲，所谓气相聚合反应的说法是不大确切的，因为它是一种只涉及在气相单体上引发的聚合反应。高分子量的聚合物分子是不挥发的，所以，就迅速形成了含有增长聚合物链的聚合物颗粒的烟雾，因而聚合反应主要在凝聚态下进行。在这个意义上说，气相聚合反应机理与乳液聚合和沉淀聚合类似，因为呈烟雾状的聚合物颗粒含有孤立的增长的聚合物链，这些增长聚合物链寿命较长，从而表现出很高的聚合反应速率和分子量。

参考文献

[1] 潘祖仁主编，《高分子化学》，7页，140页，152页，205～206页，228～240页，化学工业出版社，北京，1986年。

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 721～722, pp. 735～740, 1982.

[3] Zahn, H. et al., *J. Polymer Sci.*, **36**, 539(1959).

[4] 张留城、李佐邦等合编，《缩合聚合》，39～43页，83页，457～482页，化学工业出版社，北京，1986年。

[5] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", pp. 69～78, Cornell University Press, 1953.

[6] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3334～3340(1939); **62**, 2261～2264(1940).

[7] Alfrey, T., in Fettes, E. M. (ed.), "In Chemical Reactions of Polymer", pp. 17～43, Wiley Interscience, New York, 1964.

[8] Solomon, D. H., "Step-Growth Polymerization", p. 73, Cornell University Press, 1953.

[9] B. 沃尔默特，孙以实译，《聚合物化学》，上册，50～80页，化学工业出版社，北京，1980年。

[10] 应圣康、郭少华，《离子型聚合》，96～103页，288页，化学工业出版社，北京，1991年。

[11] Morton Maurice, "Anionic Polymerization Principles and Practice", pp. 86～101, Academic Press, Inc., New York, 1983.

[12] 王葆昌、王庆元、刘廷栋，《定向聚合》，55～66页，化学工业出版社，北京，1991年。

[13] Stevens Malcolmp, "Polymer Chemistry An introduction", pp. 167 ～ 170, Addison- Wesley, Reading, Massahusetts, 1975.

[14] 应圣康、佘丰年等，《共聚合原理》，化学工业出版社，北京，1984年。

[15] Ham, G. E., "Copolymerization", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.

[16] Alfrey, J. J., Boheer, J. J., Mark, H., "Copolymerization", Interscience, New York, 1952.

[17] George Odian, "Principles of Polymerization", New York, 1981.

[18] Georg Elias-Hans, "Macromolecules 2", pp. 731～739, Plenum Press, New York and London, 1977.

[19] D. 布劳恩、H. 切尔德龙、W. 克恩，黄葆同等译，《聚合物合成和表征技术》，46～51页，科学出版社，北京，1981年。

[20] Blackley, D. C., Mattham, R. K., *Br. Polym. J.*, **2**, 25 (1970).

[21] Canale, A. J., Wewett, W. A., *Polymer Letters*, **2**, 1041 (1964).

[22] Vanderhoff, J. W. et al., *J. Dispersion Science and Technology*, **5**(3～4), 323(1983).

[23] Sir Geoftrey Allen, Frs Johnc. Bevington, "Comprehensive Polymer Science · vol. 4 · Chain Polymerization", part I, pp. 225～229.

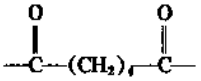
[24] Лебедев, Э. И. идр. *Высокомол. Соед.*, **5**(6), 875(1960).

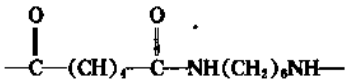
juhewu

聚合物 Polymers

李惠林 成都科技大学高分子研究所

1. **聚合物的分类** …… 25
1.1. 按分子主链的元素结构分类 …… 25
1.1.1. 碳链聚合物 …… 25
1.1.2. 杂链聚合物 …… 25
1.1.3. 元素有机聚合物 …… 25
1.1.4. 无机聚合物 …… 25
1.2. 按性质和用途分类 …… 25
1.2.1. 橡胶 …… 25
1.2.2. 塑料 …… 26
1.2.3. 纤维 …… 26
1.3. 其它分类方法 …… 26
2. **聚合物的结构** …… 26
2.1. 分子链结构 …… 26
2.1.1. 近程结构 …… 26
2.1.2. 远程结构 …… 27
2.2. 聚集态结构 …… 28
2.2.1. 晶态结构 …… 29
2.2.2. 非晶态结构 …… 30
2.2.3. 液晶态结构 …… 31
2.2.4. 取向态结构 …… 32
3. **聚合物的性能** …… 33
3.1. 力学性能 …… 33
3.1.1. 高弹性 …… 33
3.1.2. 粘弹性 …… 33
3.1.3. 屈服行为 …… 35
3.1.4. 强度 …… 35
3.2. 电性能 …… 36
3.2.1. 介电性能 …… 36
3.2.2. 介电强度 …… 38
3.2.3. 导电性 …… 38
3.2.4. 静电现象 …… 38
3.3. 热性能 …… 38
3.3.1. 耐热性 …… 39
3.3.2. 热降解 …… 39
3.3.3. 热稳定性 …… 40
4. **聚合反应和方法** …… 40
4.1. 逐步聚合反应 …… 40
4.2. 连锁聚合反应 …… 41
5. **共聚物** …… 41
5.1. 共聚合方程和竞聚率 …… 42
5.1.1. 共聚合方程 …… 42
5.1.2. 竞聚率 …… 42
5.2. 结构与性能 …… 43
5.2.1. 结构与物理性能 …… 43
5.2.2. 结构与化学性能 …… 44
5.3. 无规共聚物 …… 44
5.3.1. 丁苯橡胶 …… 44
5.3.2. 乙丙橡胶 …… 45
5.4. 交替共聚物 …… 45
5.5. 接枝共聚物 …… 46
5.5.1. 合成方法 …… 46
5.5.2. 抗冲击聚苯乙烯 (HIPS) …… 48
5.5.3. ABS 树脂 …… 48
5.6. 嵌段共聚物 …… 49
5.6.1. 合成方法 …… 49
5.6.2. 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SBS) …… 50
6. **经济概况** …… 50
7. **应用** …… 51
7.1. 包装材料 …… 51
7.1.1. 薄膜包装材料 …… 51
7.1.2. 硬质包装材料 …… 51
7.2. 建筑材料 …… 51
7.3. 交通运输用材料 …… 52
参考文献 …… 53
基本参考文献 …… 54

聚合物又称高分子化合物，是由简单的结构单元通过共价键重复连结而成的高分子量化合物。例如聚氯乙烯，它是由一种结构单元—CH_2CHCl—多次重复构成，因而—CH_2CHCl—亦称重复单元，合成聚氯乙烯的起始原料氯乙烯（$CH_2{=}CHCl$）被称为单体。又如聚己二酰己二胺，是由  和—NH $(CH_2)_6$—NH—两种结构单元构成，它的重复单元是：



聚氯乙烯的分子式可简单表示为$\{CH_2-CHCl\}_n$，n是重复单元数，称为该聚合物的聚合度。由重复单元的分子量乘以聚合度可算得聚合物的分子量。一般所说的聚合物是指具有不同链长的同系物，除了有限的几种蛋白质和按照特定方法合成的聚合物外，所有的聚合物的分子量都是不均一的，具有多分散性，通常所说的分子量是按照不同统计方法所得的平均值。大多数用作塑料、橡胶和纤维的聚合物，其分子量在10^4～10^6之间。聚合度很低（几至几十）的聚合物称为低聚物或齐聚物，其特点是在分子链中增加了几个重复单元会对其性能有显著影响，低聚物没有足够的强度。由一种结构单元构成的聚合物称为均聚物，由两种或两种以上的重复单元组成的聚合物称为共聚物。常见的均聚物和共聚物如表1所示。

自古以来，人类衣着材料的丝、棉、麻，日常生活的动植物食物，建房用的竹、木材等无不与天然聚合物有关。今天迅速发展的合成高分子材料不仅在日常生活，而且在交通运输、现代通讯、环境保护、建筑、生物医药、空间开发等领域得到了广泛的应用。

表1 一些常见的均聚物和共聚物

均聚物	单体	共聚物	共聚单体
聚乙烯	$CH_2{=}CH_2$	聚丁二烯-苯乙烯	$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$ $CH_2{=}CH$-⬡
聚丙烯	$CH_2{=}CH-CH_3$	聚乙烯-丙烯	$CH_2{=}CH_2$ $CH_2{=}CH-CH_3$
聚苯乙烯	$CH_2{=}CH$-⬡	聚苯乙烯-马来酸酐（交替）	$CH_2{=}CH$-⬡ ⬡(O)(=O)=O
聚异丁烯	$CH_2{=}C(CH_3)-CH_3$	聚丁二烯-丙烯腈	$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$ $CH_2{=}CH-CN$
聚丁二烯	$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$	聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（嵌段）	$CH_2{=}CH$-⬡ $CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$
聚异戊二烯	$CH_2{=}C(CH_3)-CH{=}CH_2$	聚异丁烯-异戊二烯	$CH_2{=}C(CH_3)-CH_3$ $CH_2{=}C(CH_3)-CH{=}CH_2$
聚氯乙烯	$CH_2{=}CHCl$	聚氯乙烯-醋酸乙烯（酯）	$CH_2{=}CHCl$ $CH_3CO-CH{=}CH_2$
聚四氟乙烯	$CF_2{=}CF_2$		
聚甲基丙烯酸甲酯	$CH_2{=}C(CH_3)-COCH_3$		
聚丙烯腈	$CH_2{=}CH-CN$		
聚甲醛	HCH=O	聚氯乙烯-丙烯腈	$CH_2{=}CHCl$ $CH_2{=}CH-CN$
聚己二酰己二胺	$HOOC(CH_2)_4COOH$ $H_2N(CH_2)_6NH_2$	聚苯乙烯-丙烯腈	$CH_2{=}CH$-⬡ $CH_2{=}CH-CN$

人类利用天然聚合物的历史久远，直到19世纪中叶才跨入了对天然聚合物的化学改性工作。1839年Carles Goodyear[1]发现了橡胶的硫化反应，从而使天然橡胶变为实用的工程材料取得了关键性的进展。1870年J. W. Hyatt[2]用樟脑增塑硝化纤维素，使名叫赛璐珞的硝化纤维塑料实现了工业化。1907年L. Baekeland[3]报道了合成第一个热固性酚醛树脂，并在20世纪20年代工业化，这是第一个合成塑料产品。1920年H. Standinger[4]提出了聚合物是由结构单元通过普通的共价键彼此连结而成的长链分子，这一结论为现代聚合物科学的建立奠定了基础。随后Carothers[5]把合成聚合物分为两大类，即通过缩聚反应得到的缩聚物和通过加聚反应得到的加聚物。50年代K. Ziegler和G. Natta[6,7]发现了配位聚合催化剂，开创了合成具有立体规整结构聚合物的时代。在大分子概念建立以后的几十年中，合成聚合物取得了飞速的发展，许多重要的聚合物相继实现了工业化(表2)[8]。

表2 合成聚合物生产发展简史

年 份	聚 合 物
1907	酚醛树脂及塑料
1927	聚氯乙烯
1929	丁苯橡胶
1930	聚苯乙烯
1936	聚甲基丙烯酸甲酯
1936	尼龙66
1939	低密度聚乙烯
1943	聚二甲基硅氧烷
1946	聚四氟乙烯
1948	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)
1954	聚氨酯
1954	高密度聚乙烯
1954	聚对苯二甲酸乙二酯
1956	尼龙6
1957	聚丙烯
1958	聚碳酸酯(双酚A型)
1958	苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物
1958	聚甲醛
1959	线形低密度聚乙烯
1960	芳香族聚酰胺
1963	聚酰亚胺
1964	高聚物
1965	聚苯醚
1965	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)
1965	聚砜
1965	聚酰胺-酰亚胺
1969	聚对苯二甲酸丁二酯
1972	聚苯硫醚
1972	高分子液晶
1978	聚醚砜
1978	聚醚醚酮
1982	聚醚酰亚胺
1986	聚砜酰亚胺
1987	尼龙46

1. 聚合物的分类

聚合物的种类繁多，可从不同的角度加以分类。通常可按聚合物主链的元素结构分为碳链、杂链、元素有机和无机聚合物；亦可按聚合物的性质和用途分类；按来源、制备方法、功能分类亦是常用的方法。

1.1. 按分子主链的元素结构分类

1.1.1. 碳链聚合物

是指主链完全由碳原子构成的聚合物，大多数为烯烃类聚合物，其生产量占了聚合物总量的大部分。通用型聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丁苯橡胶等均是碳链聚合物。

1.1.2. 杂链聚合物

其主链的构成除了碳原子外，还有氧、氮、硫等原子，多为通过缩聚反应得到的缩聚物，如聚酯类、聚酰胺类、聚苯硫醚等聚合物。工程塑料、合成纤维、耐热聚合物大多属杂链聚合物。

1.1.3. 元素有机聚合物

其主链主要由硅、磷、硼、铝、氧、氮、硫等原子构成，亦多为缩聚物，如有机硅聚合物、有机磷聚合物和有机硼聚合物等。除了具有耐高温的通性外，还各具特性，如有机硅聚合物优良的电绝缘性，有机磷聚合物的难燃性，因而可用作特种高分子材料。

1.1.4. 无机聚合物

主链和侧链均无碳元素的聚合物，如聚氯化磷腈。

1.2. 按性质和用途分类

可分为橡胶、塑料、纤维、涂料和胶粘剂。

1.2.1. 橡 胶

通常是一类线型柔性高分子量聚合物，分子间次价力小，具有典型的高弹性，在应力作用下弹性形变可高达1000%，弹性模量小（0.1～1MPa），但随形变增大，模量亦增大。性能优良的橡胶应在外力作用时间短、速度快的情况下仍显示出良好弹性，玻璃化转变温度远低于室温(T_g=－40～－120℃)，在使用温度下或无应力作用时为非晶态，在拉伸时晶区熔融温度应低于使用温度。橡胶经适度交联（硫化）形成的网络结构可防止大分子链相互滑移，增大弹性形变。交联度增大，弹性下降，弹性模量上升，高度交联可得到硬橡胶。天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶和乙丙橡胶是常用橡胶品种。橡胶亦有不同分类方法，如按性能和应用可分为通用橡胶和特种

橡胶。按受热行为可分为热塑性橡胶和硫化橡胶。热塑性橡胶（亦称热塑性弹性体）系由物理交联形成网络结构，因而具有热塑性，能用塑料所用的方法成型加工，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物。硫化橡胶由化学交联形成网络结构，不具热塑性，如硫化丁苯橡胶。

1.2.2. 塑 料

是以合成或天然聚合物为主要成分，辅以填充剂、增塑剂和其它助剂在一定温度和压力下加工成型的材料或制品。其中的聚合物常称作树脂，可为晶态或非晶态。非晶态聚合物的玻璃化转变温度必须高于使用温度，它们的熔融温度（T_m）和 T_g 可在很宽范围内变化，塑料的弹性模量一般在 10^1～10^3MPa。塑料按其受热行为可分为热塑性塑料和热固性塑料。前者是线型或支链型聚合物，受热时能软化和塑化，可反复加工，例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等；后者是交联聚合物，受热亦不能软化，过度加热则分解破坏，如酚醛塑料、氨基塑料。在塑料中常以多种聚合物并用，以获得更好的综合性能。通过与橡胶和塑料共混可得到增韧塑料。在塑料中加入增强剂，如玻璃纤维、碳纤维、芳香族聚酰胺纤维等制得的增强塑料可显著提高强度、模量和其它性能（见复合材料）。依塑料的状态又可细分为模塑塑料、层压塑料、泡沫塑料、人造革、塑料薄膜等。塑料可通过挤塑、注塑、压延、模塑、吹塑、层压、浇铸等方法成型加工。

1.2.3. 纤 维

通常是线型结晶聚合物，平均分子量较橡胶和塑料低，分子间次价力高。弹性模量为 10^3～10^4MPa。合成纤维可采用熔体、干法和湿法纺丝制得。聚合物纤维经过一定程度的拉伸，大分子链和链段单轴取向能显著提高合成纤维的力学强度和韧性。工业中常用的成纤聚合物有聚酰胺（如尼龙6、尼龙66）、聚对苯二甲酸乙二酯和聚丙烯腈等。

聚合物分为橡胶、塑料和纤维并非一成不变，许多聚合物可作多种用途。如聚丙烯是通用塑料，亦可作纤维，聚酰胺是典型的成纤聚合物，亦可作工程塑料。

1.3. 其它分类方法

除以上分类方法外，还可以按聚合物的来源分为天然聚合物、半合成聚合物和合成聚合物。纤维素、淀粉、天然橡胶是重要的天然聚合物。半合成聚合物是天然聚合物的衍生物，如醋酸纤维素。合成聚合物中的橡胶、塑料和纤维被称为三大合成材料。按合成方法可分为加聚物和缩聚物，加聚物由烯烃类单体加成聚合制得，其重复单元的分子组成与单体组成相同；缩聚物由含有两个或多个反应官能团的单体缩合聚合并放出小分子（水、醇等）制得，其重复单元的分子组成与单体不相同。还可按应用功能分为通用高分子、特种高分子、功能高分子、仿生高分子、医用高分子、生物高分子等。

2. 聚合物的结构

与低分子物相比，聚合物结构较复杂。H. Standinger 提出了大分子概念以后，聚合物链结构才逐步被人们所认识。此种大分子链是如何通过分子间相互作用聚集成高分子材料也是非常重要的问题，聚合物结构包括链结构和聚集态结构，高分子材料的性能与其结构有非常密切的关系。

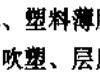
2.1. 分子链结构

2.1.1. 近程结构

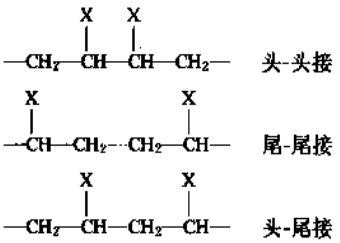
通常是指链的重复单元（亦称链节）的化学组成、键接方式、立体化学结构和分子链形状。

对合成聚合物链重复单元的化学组成一般是清楚的，它取决于制备聚合物时使用的单体，是影响聚合物稳定性、分子间作用力、链柔性的重要因素。

链结构单元的键接方式对由官能团反应缩合而得到的缩聚物是比较确定的。而对由烯烃类单体聚合而成的聚合物，当烯烃类单体有不对称取代基时，如



，结构单元的键接就可能复杂得多，可有头-头、头-尾、尾-尾接3种方式：

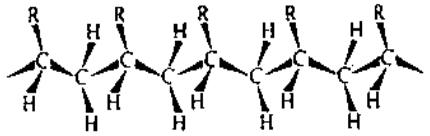


对于大多数的烯烃类聚合物以头-尾键接为主。结构单元不同的键接方式，对高分子材料的性能会产生较大的影响，如聚氯乙烯链结构单元主要是头-尾键接，如含有少量的头-头键接，热稳定性将下降。

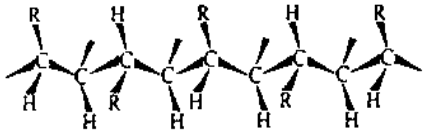
由两种或两种以上单体构成的共聚物，按结构单元键接的序列不同可分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接技共聚物。通过不同单体的共聚可以改善聚合物性能，制备新型聚合物。同一共聚物，由于链结构单元序列排布不一样，性能可能差异很大。如丁二烯与苯乙烯共聚反应可得丁苯橡胶（无规共聚物）、热塑性弹性体 SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物）和增韧聚苯乙烯塑料（20%丁二烯与80%苯乙烯的接枝共聚物）。

结构单元的原子在空间的不同排列则出现立体异构现象，并可分为光学异构和几何异构两类。当链节中含

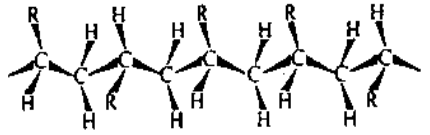
有手征性碳原子（旧称不对称碳原子），可有 *d* 和 *l* 构型之分，*d* 构型链节与 *l* 构型链节的连结方式不同可产生不同的聚合物光学异构体。在高分子链中若全部由相同构型的链节（*d* 构型链节或 *l* 构型链节）连结而成称为全同（或等规）立构聚合物；若由 *d* 构型链节和 *l* 构型链节交替相间排列，称为间同（或间规）立构聚合物；若 *d* 和 *l* 链节无规连结时称无规立构聚合物。例如聚丙烯有 3 种光学异构体（图 1）。有些高分子光学异构体能使偏振光发生旋转而具有光学活性。



等规聚丙烯



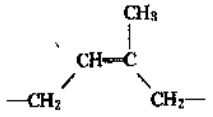
间规聚丙烯



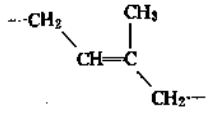
无规聚丙烯

图 1　聚丙烯的光学异构体

几何异构主要是指聚合物链中双键碳原子上的取代基在空间的不同排布所形成的顺反异构。次序在前的两个取代基在双键的同侧称为顺式；在异侧则称反式。以聚 1,4-异戊二烯异构体为例：



顺式 1,4 聚 异戊二烯



反式 1,4 聚-异戊二烯

聚合物的立体化学结构不同，性能差异很大。例如等规立构聚丙烯易于结晶，熔融温度 175℃，可作塑料，亦可纺丝成纤。而无规聚丙烯是一种橡胶状固体或为液体状物质。顺式聚 1,4-异戊二烯（天然橡胶）有良好的综合性能，而反式聚 1,4-异戊二烯（古塔波胶）是弹性差的结晶性聚合物。

高分子链的形状可分为线型、支链型、交联型（或体型）3 类（图 2）。线型大分子链形如一根长线，卷曲成团，许多的烯烃类聚合物，如高密度聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯和由双官能团单体反应所得的缩聚物，如聚己二酰己二胺、聚对苯二甲酸乙二酯是典型的线型聚合物。线型大分子以次价键相互作用聚集，分子间没有化学键连接，一般可溶于适当溶剂，加热能熔化。支链型高分子是指在分子主链上连接有长短不一支链的高分子。自由基型聚合过程的链转移反应，含两个以上官能团单体的缩聚反应可形成支链高分子。支链型高分子亦可溶于适当溶剂，加热亦熔化。支链型与线型聚合物在性能方面有较大差异，支链的存在可能破坏链的规整结构，影响聚合物的结晶性、密度和拉伸强度等特性。交联型聚合物是分子链间通过支链或化学键连接形成三维网状结构的大分子。硫化橡胶、热固性塑料是两类重要的交联型聚合物。橡胶的适度交联结构可阻止橡胶大分子在外力作用下产生的滑移，赋予橡胶高弹形变特性。通常交联结构可提高聚合物的耐热性、尺寸稳定性、耐溶剂性等。高度交联的聚合物不再溶于溶剂，加热亦不熔融。交联点密度和交联点之间的平均分子量是影响交联聚合物性能的两个重要参数。



线型　　支链型　　交联型

图 2　大分子链的几何形状

2.1.2.　远程结构

是相对近程结构而言，其一是指大分子链的长度，它可以聚合物的分子量及其分布表征；其二是大分子链的构象，它与大分子链的 C—C 单键围绕相邻的单键作内旋转有关。链的构象和构型不同，构象的转变是物理现象，分子的热运动就可以使其实现。而构型是指大分子链中由化学键固定的几何排列，如聚合物的立体化学结构。要改变构型必须经过化学键的断裂和重新组合。

2.1.2.1.　聚合物的分子量及其分布　对聚合物物性、力学性能、溶液和熔体流变学等有显著影响，因而它也是决定聚合物成型加工和使用性能的重要因素。除了少数几种蛋白质和用阴离子计量聚合的聚合物外，聚合物的分子量都是不均一的，具有多分散性，因此聚合物的分子量通常是一种统计平均值，按不同的统计方法

可定义不同的平均分子量。

(1) 数均分子量

$$\overline{M}_n=\frac{\sum_i N_iM_i}{\sum_i N_i} \tag{1}$$

式中 N_i 为 i 组分的分子数，M_i 为 i 组分的分子量。数均分子量可用膜渗透压、冰点降低、沸点升高、气相渗透压、端基分析等方法测定。

(2) 重均分子量

$$\overline{M}_W=\frac{\sum_i W_iM_i}{\sum_i W_i} \tag{2}$$

式中 W_i 为 i 组分的重量。可用光散射、扩散和超离心沉降平衡等方法测定聚合物的重均分子量。

(3) Z均分子量

$$\overline{M}_Z=\frac{\sum_i N_iM_i^2}{\sum_i N_iM_i^2} \tag{3}$$

或

$$\overline{M}_Z=\frac{\sum_i W_iM_i^2}{\sum_i W_iM_i} \tag{4}$$

(4) 粘均分子量

$$\overline{M}_\eta=\frac{\sum_i W_iM_i^a}{\sum_i W_i}=\sum_i \mathscr{W}M_i^a \tag{5}$$

式中 $\mathscr{W}_i$ 为重量分数，a 为 Mark-Houwink 公式 $[\eta]=KM^a$ 中的指数，$0.5\leqslant a\leqslant 1$。可用粘度法测定聚合物的粘均分子量。

表征聚合物分子量分布可以用分子量按分子数的分布函数 $N(M)$ 或分子量按分子分数的分布函数 $N(M)$ 对分子量作图得到的聚合物分子量的微分数量分布曲线，亦可用分子量按重量的分布函数 $W(M)$ 或分子量按重量分数的分布函数 $\mathscr{W}(M)$ 对分子量作图得到的聚合物分子量的微分重量分布曲线（图3）。

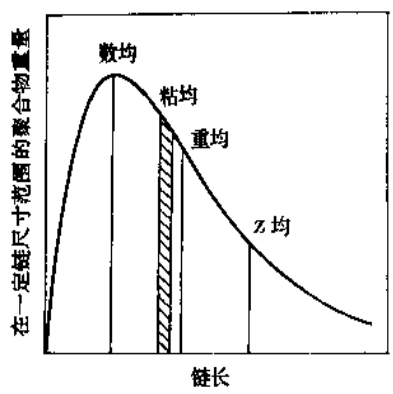


图3 聚合物的分子量分布

除了用分子量分布曲线描述聚合物分子量的多分散性外，还可以采用更简明的其它参数表达分子量的不均一性，如分布宽度指数或多分散系数。

分布宽度指数：

$$\sigma_n=(\overline{M}_W\cdot\overline{M}_n-\overline{M}_n^2)^{0.5} \tag{6}$$

$$\sigma_W=(\overline{M}_Z\cdot\overline{M}_W-\overline{M}_W^2)^{0.5} \tag{7}$$

若分子量均一，则 $\sigma_n^2=\sigma_W^2=0$，$\overline{M}_W=\overline{M}_n$，$\overline{M}_Z=\overline{M}_W$。

多分散系数：

$$a=\frac{\overline{M}_W}{\overline{M}_n} \tag{8}$$

若分子量均一，$\overline{M}_W=\overline{M}_n$（另见聚合物测试）。

2.1.2.2. 链的构象 是指大分子链由于单键内旋转而形成的空间形态，亦称内旋转异构体。内旋转愈易，链的构象数愈多。内旋转的难易与内旋转位垒有关，位垒值高内旋转就难，通常邻接双键的单键以及C—O、C—S、C—Si、C—N等键内旋转较易。一个大分子链可以取不同的空间形态，如伸展链、无规线团、折叠链、螺旋链（图4）。多数大分子链呈无规线团形态。

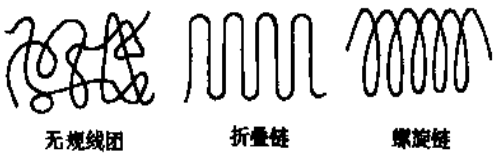


图4 大分子链的构象

2.1.2.3. 链的柔顺性 是指大分子链可卷曲的程度。每一个大分子链有成千上万个C—C单键，单键的内旋转使长链大分子可取不同的构象，大分子链的构象愈多，分子链越卷曲，表示链越柔顺。但是单键的内旋转总是受到链的近程结构和大分子链的聚集态结构的影响，因而是受阻的，受阻的程度决定分子链可取的构象。影响聚合物链柔顺性的因素主要有主链结构、主链上的取代基和聚合物的结晶度等。

2.2. 聚集态结构

聚合物是由链长不同的大分子链构成的，大分子链与链之间堆砌排列而成的形态结构称为聚集态结构。可分为晶态结构、非晶态结构、液晶态结构和取向态结构。

聚合物具有何种聚集态结构与分子链结构和外界条件有密切关系。分子链结构在立体结构上的规整性、链与链之间次价力较强则有利于大分子链的规则排列，聚合物易于结晶而有晶态结构，随环境温度不同结晶聚合物可有结晶态和熔融态。而非晶聚合物可能出现玻璃态、橡胶态（又称高弹态）和流动态（又称粘流态）。由于分子链结构的复杂性和外界条件的影响，聚合物在通常情况下不可能完全结晶而总存在非晶部分，纵使在聚合物单晶的情况下亦会存在结构缺陷。对于有些聚合物虽然结构规整性较差，如聚乙烯醇由于取代基的大小与H原子相差不大，仍有结晶性[9]。液晶态是介于液态和晶态之间的中间状态，既具有液态的流动性，又具有晶态的各向异性。取向态是由于聚合物分子链具有明显的几何不对称性，在外场作用下易于取向所致。

2.2.1. 晶态结构

在本世纪20年代X射线衍射研究表明，许多聚合物中含有良好有序的微小晶粒，进一步研究证明聚合物中存在真正的晶体结构。聚合物链有规则地排列成周期性的三维有序结构称为聚合物的晶体结构。聚合物结晶是通过分子之间次价力相互作用，以大分子链的链段排入晶格，对于一个长度达几百纳米的大分子链不仅可以在一个晶区结晶后伸出非晶区又折回该晶区，而且还可以进入几个晶区和非晶区。在聚合物晶体中，分子链必须呈现十分规则的构象，有代表性的是平面锯齿形构象和螺旋形构象。结晶聚合物不可能百分之百结晶，总存在晶区和非晶区。聚合物中晶区结构所含的重量百分数定义为结晶度，它是聚合物结晶程度的量度，分子链的规整程度高、结构单元简单的聚合物，其结晶度较高，可通过X射线衍射法、红外光谱法、核磁共振法、比热法和密度法等测定。

2.2.1.1. 结晶形态 与聚合物种类、结晶条件和结晶过程有关，大致可分为单晶、球晶、伸直链晶体等几种类型。

(1) 单晶 结晶聚合物在适宜条件下一般都可以得到单晶，通常从极稀的聚合物溶液缓慢结晶得到。例如1957年第一次从聚乙烯的二甲苯稀溶液中培育成功聚乙烯的菱形单晶片。

从稀溶液培育的聚合物单晶常呈薄片状，厚度在10nm左右，晶片中的分子链是在垂直于晶片平面的方向上规则排列的，所以几百纳米长的大分子链是通过反复折叠规整地排列在厚度只有10nm左右的晶片中。分子链不仅可以在一个晶片中进行折叠，而且还可以在一个晶片中折叠一部分后又伸出晶区到另一个晶片中进行折叠。折叠链结构是结晶聚合物普遍具有的一种结构。从聚合物熔体结晶亦可能得到单晶，其厚度与结晶条件（温度、压力、结晶时间）和聚合物分子量有关。如聚乙烯在4.8×10^5kPa压力下从熔体冷却结晶生成厚度约达3μm的片晶[10]。

(2) 球晶 是由无数扭转形晶片构成的球状多晶聚集体，它一般是从浓溶液或溶体冷却结晶生成。图5是球晶的显微照片，球晶直径可达几十至几百微米，可用偏光显微镜直接观察。由于偏光效应，球晶呈现出特有的黑十字消光或带有同心环的黑十字消光图形。球晶中晶片的厚度亦为10nm左右，大分子链垂直于球晶的半径方向。晶片之间有联接链，这些联接链是由分子链聚集而成的伸直链晶体。

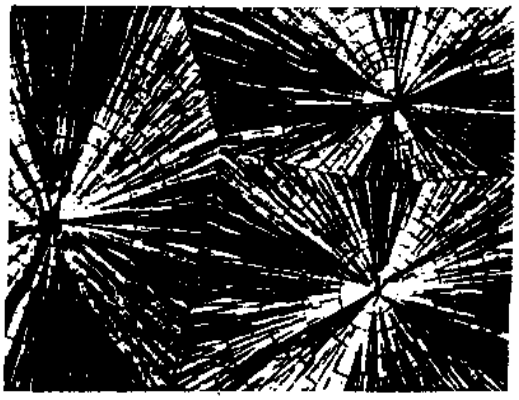


图5 球晶的显微镜照片

(3) 伸直链晶体 聚合物结晶除通过分子链反复折叠排入晶格外，在一定条件下亦可生成具有伸直链的纤维状多晶体。例如聚乙烯在熔点附近温度以高压挤出，然后高倍拉伸可得到含有伸直链晶体的高模量聚乙烯。又如聚乙烯在高压下（4.8×10^5kPa）从熔体冷却结晶，亦可生成伸直链晶体结构。在剪切梯度作用下聚乙烯在二甲苯中用流动结晶可形成伸直链和晶片组成的串晶（图6）。在伸直链晶体中分子链平行于晶面方向，晶片的厚度基本上等于伸直了的分子链的长度。



图6 聚合物串晶结构示意图

2.2.1.2. 结晶过程 结晶聚合物从熔体冷却或从玻璃态加热至结晶温度可以结晶，结晶聚合物溶液在适当的条件下亦可产生结晶。聚合物结构和结晶过程的外界条件直接影响结晶的类型、片晶的厚度、结晶度、结晶速率和结晶的完善程度等。

(1) 结晶速率 不同的聚合物其结晶速率差异极大，聚乙烯的结晶速率非常快，以至于冷却速度再快都无法得到完全非晶态的聚乙烯，而天然橡胶结晶速率则很慢。通常把结晶速率定义为：在某一结晶温度下达到最终结晶度一半所需时间的倒数。显然这样定义的结晶速率是温度的特征函数（图7）。

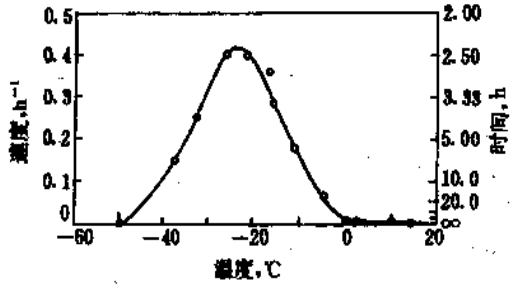


图7 橡胶结晶速度随温度的变化

熔体冷却结晶的总速率取决于晶核形成速率和晶粒的生成速率。成核和晶粒生长速率均存在一个极大值（图8）。温度过高，形成的核不稳定、数量少；而温度过低，链段运动受到限制，皆会使结晶速率降低，而在一定适宜温度下，结晶速率可达最大值，聚合物最大结晶速率的温度 T_h 可以采用下列经验公式（9）进行估算：

$$T_h=0.5\ (T_g+T_m) \qquad (9)$$

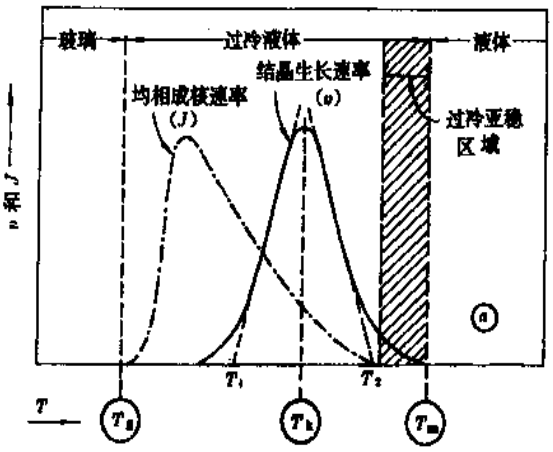


图8 成核和晶体生长速率与过冷程度的关系

可用 Avnami 方程式（10）描述聚合物的等温结晶过程：

$$X(t)=1-\exp(-Kt^n) \qquad (10)$$

式中 $X(t)$ ——时间为 t 时转变为球晶的分数；

K ——结晶速率常数；

n ——指数，与成核机制和晶体生长方式有关。

聚合物从熔体冷却到结晶温度过程中，开始时结晶速率非常慢，要经历一个诱导期。

(2) 影响结晶过程的因素 主要有聚合物的链结构、温度、应力和成核剂等。

a. 聚合物的分子链结构 聚合物能否结晶取决于本身的结构因素，凡聚合物的化学结构简单、主链构型规整、对称性大、主链上侧基团的空间位阻较小、分子链之间有很强的相互作用都有利于聚合物结晶，其速率亦与链结构有关。

b. 温度 聚合物在熔融温度以上因难以成核或在玻璃化转变温度以下分子链段运动被冻结而无法排入晶格，结晶速率几乎为零。在通常情况下，结晶温度稍有变化，亦可能使结晶速率相差几十倍。

c. 应力 聚合物在不同应力下结晶可得到不同的结晶形态，如在高压下聚乙烯从熔体冷却结晶可以得到伸直链晶体。聚乙烯溶液在适宜条件和流动场下结晶可以得到串晶。聚合物分子链在拉伸应力作用下取向，能加快聚合物结晶过程，如室温下不易结晶的天然橡胶，经过拉伸则出现结晶。

d. 成核剂 起到晶种的作用，能大大加快聚合物的结晶速率，使生成的球晶较小。因而恰当应用成核剂可使结晶速度加快，改进产品性能。

2.2.2. 非晶态结构

除了完全不能结晶的聚合物以外，还存在于部分结晶聚合物的非晶区，以及结晶性聚合物在不具备结晶的外界条件，如聚合物熔体经骤冷所得到的非晶态固体。对于聚合物非晶态结构，目前还没有完全一致的认识，本世纪50年代 P. J. Flory[11]提出了非晶态聚合物的“无规线团”模型，认为非晶态聚合物分子链的空间排列无论是在非晶聚合物本体、熔体或稀溶液都呈无规线团形态。70年代以来一系列的研究进展，特别是中子小角散射实验支持了非晶聚合物的无规线团结构观点，而且无规线团的尺寸与从 θ 溶剂稀溶液中测得的尺寸相同，因而聚合物的非晶态结构是由无规线团在空间互相穿插堆砌而成。几乎在同一时期有人根据一定的实验事实提出了聚合物非晶态结构的“两相球粒”模型，认为在非晶态聚合物中存在局部有序的粒子相与无序的粒间相，粒子相中存在有分子链平行排列的折叠部分，其大小应为5～10nm[12]。

2.2.2.1. 非晶态聚合物的力学状态　与温度有密切关系，可用热-形变曲线表示（图9），图中的形变是指试样受到恒定应力在不同温度下的形变程度。在不同温度范围内非晶态聚合物呈现玻璃态、高弹态和粘流态3种力学状态。从玻璃态到高弹态的转变温度称玻璃化转变温度 T_g，从高弹态到粘流态的转变温度称粘流温度 T_f，T_b 为脆化温度。非晶态聚合物的软化温度 T_s 与 T_g 相近，当聚合物作为塑料使用时，通常使用温度的上限比 T_s 低15～30℃，下限比脆化温度高15～30℃；用作橡胶时，其使用温度范围一般在高于玻璃化转变温度10～30℃和低于粘流温度10～30℃之间。

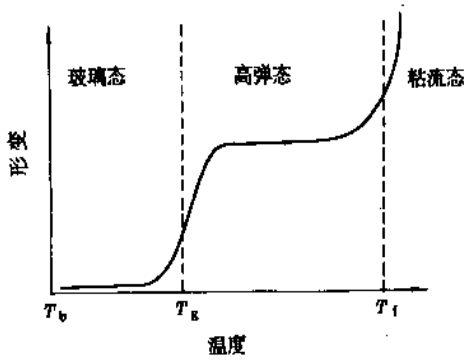


图9　线型非晶态聚合物的热-形变曲线

在玻璃态时，聚合物整个分子链和链段的运动均被"冻结"，主要的运动方式是原子基团和小链段的短程振动或键长键角的微小变化。运动可瞬间完成，形变小、模量高，聚合物质硬类似玻璃，显普弹性。在玻璃化转变温度以上，聚合物呈现特有的力学状态-高弹态。此时，分子链整体运动虽不可能，但链段已可运动，表现出弹性模量小、弹性形变大的特征。高于粘流温度，聚合物呈现粘流态。在力场作用下，不仅链段能运动，整个大分子链也可以移动和滑动，因而聚合物象粘性液体一样，可发生粘性流动，聚合物许多的成型加工方法都是在粘流态实施的，因此聚合物的粘流行为对聚合物的成型加工有重要意义，粘流温度是要考虑的一个重要因素。

2.2.2.2. 非晶态聚合物的玻璃化转变　是指非晶态聚合物从玻璃态到高弹态的转变，在结晶聚合物的非晶态部分亦存在这种转变。在转变的同时，聚合物的许多物理性能，如形变、模量、比容、比热、热膨胀系数、导热系数、折光指数、介质损耗因数等都表现出急剧的变化。聚合物的玻璃化转变是一松弛过程，故并非热力学上的二级转变。它同大分子链的较长链段运动有关，每个链段约含10～20个链节。一些常见的聚合物玻璃化转变温度见表3[13]。

对于某给定的聚合物，当分子量高于某一临界值，聚合物的玻璃化转变温度不再随分子量变化。影响玻璃化转变温度的主要因素是聚合物链的柔顺性和分子链间的相互作用力。凡能增大链的刚性和分子链间相互作用力的因素都使玻璃化转变温度增高。如在主链中有环状结构或者带有庞大侧基、分子链中存在强极性基团或分子链间有强烈的氢键作用以及链的交联结构都使 T_g 升高，而增塑剂可使 T_g 降低。玻璃化转变是松弛过程，它的高低还与测试条件有关，不同测试方法其结果亦有差异。

表3　一些常见聚合物的玻璃化温度 T_g，K

聚　合　物	T_g
聚乙烯	143/250
聚丙烯	238/299
聚异丁烯	198/243
聚苯乙烯	353/380
聚四氟乙烯	253/314
聚偏氟乙烯	238/286
聚1.2-二氟乙烯	323/371
聚氟乙烯	247/354
聚偏氯乙烯	255/288
聚乙烯醇	343/372
聚1-丁烯	228/249
聚丙烯酸甲酯	279/282
聚丙烯酸乙酯	249/252
聚甲基丙烯酸甲酯	266/399
聚二甲基硅氧烷	146/150
聚己二酰己二胺	318/330
聚甲醛	188/243
聚环氧乙烷	206/246
聚对苯二甲酸乙二酯	342/350

2.2.3. 液晶态结构

是介于三维有序的晶态结构与各向同性液态之间的一种中间态结构，其特点是聚合物分子链取向有序。聚合物液晶既有液体的易流动性，又有晶体的各向异性特征，例如光学各向异性，是一种取向有序的流体。通常是刚性或半刚性链高分子，其长宽比较大，呈棒状或近似棒状构象，具有易于取向的几何不对称结构。聚合物的液晶态结构是在一定条件下，如在熔融状态下或在溶液中形成的。

2.2.3.1. 聚合物液晶的分类　可以从不同角度进行分类。按照形成液晶态的物理条件可分为溶致液晶聚合物和热致液晶聚合物。溶致液晶聚合物是指在溶液中能形成液晶态结构的聚合物。通常液晶相的形成首先要求有适当的溶剂，此外还要求溶液浓度和聚合物分子量超过临界值，温度要低于某一临界温度。芳香族聚酰胺是重要的溶致液晶聚合物，如聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯甲酰胺。前者常用的溶剂是硫酸，后者的溶剂是

加有少量氯化锂的二甲基乙酰胺。当这些芳香族聚酰胺溶液浓度高于临界值时，呈现出溶致液晶行为，采用液晶态溶液纺丝可以制备高强度、高模量纤维，其分子链高度取向。热致液晶聚合物是指由于温度变化在熔融状态下形成液晶态的聚合物，因此形成液晶态的转变温度必须低于聚合物的分解温度。重要的热致液晶聚合物是主链含芳香环的聚酯，通过熔体纺丝亦可以制备高强度、高模量纤维。由于这类液晶聚合物不需溶剂，其加工工艺可更为简单。按照高分子链在空间排列的形式和有序性可分为向列型液晶聚合物、胆甾型液晶聚合物和近晶型液晶聚合物(图10)。向列型液晶聚合物的棒状分子排列方向一致，按轴向取向。但分子的轴向周期性已被破坏，如聚对苯二甲酰二甲胺的硫酸溶液，在常温下形成向列型液晶。胆甾型液晶聚合物的分子链排列成层状，在每一层中分子又排列成向列型，相邻两层中的分子链的排列方向发生旋转，表现出螺旋结构特征。纤维素衍生物、多肽等天然液晶聚合物通常形成胆甾型结构。近晶型液晶聚合物的分子排列方向一致，且呈层状，具有二维有序性，但与分子轴垂直的平面内的周期性已被破坏，它是最接近结晶结构的一类液晶。近晶型液晶存在同质多晶现象，因而有不同的近晶相。此外根据聚合物液晶的来源可分为天然聚合物液晶和合成聚合物液晶。按分子链结构特征又可分为主链液晶聚合物和侧链液晶聚合物。

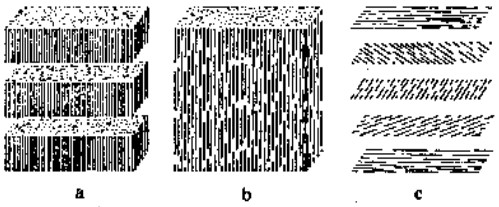


图10 液晶结构示意图

a. 近晶型结构；b. 向列型结构；

c. 胆甾型结构

2.2.3.2. 聚合物液晶的流变行为 聚合物液晶由于结构的特殊性，因而具有独特的流变行为。液晶态中分子链的再取向比较容易，导致体系的粘度较低。在低剪切速率下聚合物液晶的粘度并不随溶液浓度单调增大，而是随溶液浓度的增大，开始时体系的粘度迅速上升，直到出现一极大值，然后急剧下降(图11)[14]。但在较高剪切速率下体系的粘度仍随浓度增大而单调上升。聚合物液晶的粘度随温度的变化规律也与一般聚合物不同。随温度升高，体系的粘度有一最小值，继续升高温度，粘度反而增大。液晶聚合物的流变特性是与在一定条件下形成液晶态结构有关。

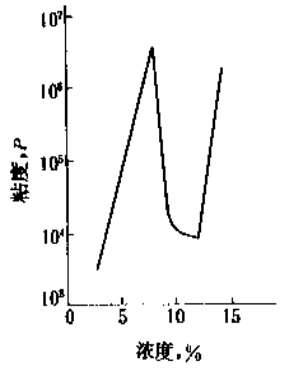


图11 聚对苯二甲酰对苯二胺浓硫酸溶液的粘度-浓度曲线

20℃，$M=29700$

液晶聚合物已在制备高强度、高模量纤维、薄膜、模塑制件、高性能复合材料，以及在光学记录、贮存和显示材料、光导材料的应用领域展现了广泛的前景。

2.2.4. 取向态结构

一般是指在外场的作用下，聚合物的结构组成单元(大分子链、晶粒等)沿外场作用方向择优排列所形成的结构。这种有序排列的过程称为取向，聚合物取向后可以通过冷却被固定下来。而热运动却使取向单元从有序排列趋向杂乱无序，这一过程称为解取向。聚合物的取向单元包括大分子链、链段、晶片、晶带。取向使聚合物的性能出现各向异性，取向程度愈大，各向异性愈显著。取向对聚合物的物理力学性能有显著影响，例如在取向方向上聚合物的模量和强度提高，而在垂直方向上模量和强度降低。

2.2.4.1. 不同结构聚合物的取向 非晶态聚合物的拉伸取向比较简单，仅涉及链段和大分子链的重排。一般地说，在外力较大、温度较高的情况下，主要是整个大分子链沿外力方向取向。而在外力较小、温度较低的情况下，整个大分子链的运动仍然被冻结，只有链段沿外力方向进行有序排列，大分子链仍是杂乱无序。晶态聚合物的拉伸取向要复杂得多，在拉伸过程中，聚合物球晶产生变形，在初始阶段常被拉伸成椭球形，一部分折叠链被拉直。晶态聚合物拉伸取向的结果形成了微丝结构，折叠链数目减少，伸直链数目增多，因而可提高高分子材料的力学强度和韧性。

2.2.4.2. 聚合物的取向方式 大致分为单轴取向和双轴取向。单轴取向是使聚合物只沿一个方向拉伸，分子链在平行于拉伸的方向择优排列，这种情况常见于纤维、带、棒的拉伸。对单轴取向，随取向度增加，聚合物的各向异性更加明显，在平行拉伸方向上，材料的模量和强度提高，而在垂直方向上较弱，单轴取向对合成

纤维的生产有特别重要的意义。聚合物薄膜或薄片在互相垂直的两个方向上进行拉伸，就发生双轴取向，大分子链在平行于薄膜平面择优排列，但在平面内大分子链的方向是无规的，取向使薄膜的强度和韧性提高，双轴取向可以克服单轴取向在与拉伸垂直的方向上强度较差的缺点。

3. 聚合物的性能

聚合物作为材料使用时，它具有所要求的性能是至关重要的，不同的使用要求，材料应具有不同的性能。例如聚合物作为结构材料使用时，它的力学性能是最重要的。如用作电绝缘材料，它的电性能就是首要的。在实际使用时，对高分子材料性能的要求往往是多方面的和综合性的。如高分子电绝缘材料，除满足电性能要求外，还要有好的力学性能、耐热性能和加工性能等。

3.1. 力学性能

力学性能是指聚合物受到外力作用时，它的形变行为和抗破坏性能。聚合物由分子量很大的长链分子构成，大分子链具有柔顺性，因而具有与低分子明显不同的力学特征。聚合物力学性能的两大特点是高弹性和粘弹性，高弹性是聚合物链柔性的反映，主要由于构象熵的改变所致，而不同于一般金属的普弹性起因于内能的改变。聚合物的粘弹性是指它的形变性质介于理想弹性体与理想粘性体之间，同时具有粘性体和弹性体的特征，表现出有显著的力学松弛现象，即它的力学行为与时间有关，而时温是等效的。因此，研究聚合物的力学行为必须同时考虑应力、应变、时间和温度4个参数。

3.1.1. 高弹性

高弹性又称橡胶弹性，是聚合物特有的力学性能，是相对于普弹性而言的。一般的金属材料，其弹性形变不足1%，而聚合物的高弹形变可达1000%。金属的弹性模量高达$10\sim10^2$GPa，而高弹材料的弹性模量很低，只有0.1～1MPa，且弹性模量随温度的升高正比增加，而金属则相反，弹性模量随温度升高而降低。在快速拉伸时，聚合物温度升高，金属材料则相反。

高弹聚合物试样在外力作用下，根据热力学定律有(11)式关系：

$$f=\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V}-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \tag{11}$$

式中f、U、S、l、T、V分别为外力、内能、熵、伸长、绝对温度和体积。对于理想高弹体，假设内旋转是完全自由的，在拉伸过程中外力不需克服分子内和分子间的相互作用而作功，内能变化等于零，则：

$$f=-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \tag{12}$$

可以看出在等温拉伸时，外力的作用只引起了熵变，高弹性的本质是熵弹性。

3.1.2. 粘弹性

聚合物的力学行为既具有弹性又有粘性，故称粘弹性。理想的弹性固体服从虎克定律，即在形变很小时，应力正比于应变。而理想的粘性流体服从牛顿定律，即应力正比于应变速率。若聚合物的力学行为可用这两个定律组合来描述，称为线性粘弹性。若弹性和粘性的组合不服从虎克定律和牛顿定律则称为非线性粘弹性。

3.1.2.1. 线性粘弹性　聚合物的力学性能依时间而变化，表现有突出的力学松弛现象，如应力松弛、蠕变和动态力学行为等。

应力松弛是指聚合物试样在维持恒定的应变时其应力随时间的变化。

$$\sigma(t)=G(t)\varepsilon \tag{13}$$

式中　$\sigma(t)$ ——应力；

$G(t)$ ——应力松弛模量；

ε ——应变。

应力随时间的衰减一般可以图12表示，刚施加应变时，所需的应力最大，随后逐渐降低，对于线形聚合物，在足够长的时间内，应力能降低至零。

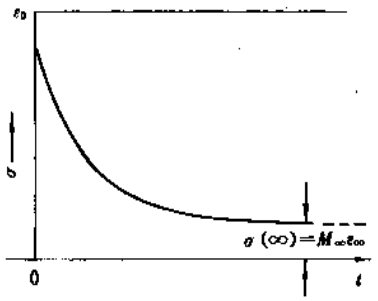


图12　应力松弛曲线

蠕变是指聚合物试样在恒定应力作用下，其形变随时间的变化。

$$\varepsilon(t)=J(t)\sigma \tag{14}$$

式中　$\varepsilon(t)$ ——应变；

$J(t)$ ——蠕变柔量；

σ ——应力。

若在一定时间后，将应力除去，形变随时间的变化

称蠕变回复。试样的形变变化一般可以图13表示，即在 t_1 时施加应力到 t_2 时除去应力应变的变化。应变 ε 由 ε_1、ε_2、ε_3 组成，ε_1 为瞬时普弹形变，ε_2 为推迟弹性形变，ε_3 是牛顿流动形变，服从牛顿流动定律。聚合物的蠕变性能在实际应用中有重要意义，它反映了材料的尺寸稳定性。应力松弛和蠕变统称为静态力学性能。

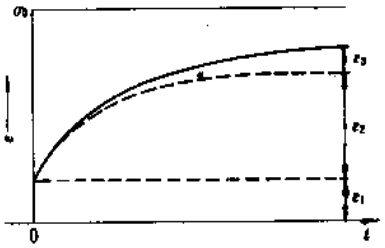


图13　蠕变曲线

聚合物的动态力学行为是指聚合物在交变应力作用下，其形变随时间的变化。一般在动态力学试验中施加的应力为正弦函数，即：

$$\sigma(t)=\sigma_0\sin\omega t \tag{15}$$

式中　σ_0——应力的峰值；

ω——角频率；

t——时间。

在正弦应力作用下，应变也是相同频率的正弦函数，但滞后于应力，存在一个相位差 δ，即：

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0\sin(\omega t-\delta) \tag{16}$$

式中 ε_0 是应变的峰值。把上式展开，得：

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0(\cos\delta\sin\omega t-\sin\delta\cos\omega t) \tag{17}$$

式中的第一项 $\varepsilon_0\cos\delta\sin\omega t$ 与应力同相位，是粘弹性材料的弹性反映；第二项 $\varepsilon_0\sin\delta\cos\omega t=\varepsilon_0\sin\delta\sin(\omega t-\frac{\pi}{2})$，比应力滞后 90°，是粘性的反映。由于应力与应变存在相位差，模量是一个复数，称为复数模量（E^*）。

$$E^*=E'(\omega)+iE''(\omega) \tag{18}$$

式中 $E'(\omega)$ 是应力和应变同相位部分，$E''(\omega)$ 是异相位部分。若应力和应变以复数表示，则：

$$\sigma(t)=\sigma_0e^{i\omega t} \tag{19}$$

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_0e^{i(\omega t-\delta)} \tag{20}$$

则复数模量为：

$$E^*=\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}=\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}e^{i\omega t-i(\omega t-\delta)} \tag{21}$$

$$=|E^*|e^{i\delta}=|E^*|(\cos\delta+i\sin\delta)$$

式中 $|E^*|$ 为复数模量 E^* 的绝对值，故：

$$E'(\omega)=|E^*|\cos\delta \tag{22}$$

$$E''(\omega)=|E^*|\sin\delta \tag{23}$$

复数模量的实数部分 $E'(\omega)$ 表示能量的储存部分，称储能模量，其虚数部分表示热损耗的能量，称损耗模量，两者的比值表示损耗的大小。

$$\frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}=\mathrm{tg}\delta=Q^{-1} \tag{24}$$

$\mathrm{tg}\delta$ 称为介质损耗因数，习惯上用 Q^{-1} 表示。当外力频率与运动单元的固有频率相差甚大时，$E'(\omega)$ 基本上与频率无关，$E''(\omega)$ 和 $\mathrm{tg}\delta$ 几乎为零；而当两者频率相近时，$E'(\omega)$ 表现出很大变化，$E''(\omega)$ 和 $\mathrm{tg}\delta$ 均出现内耗峰（图14）。

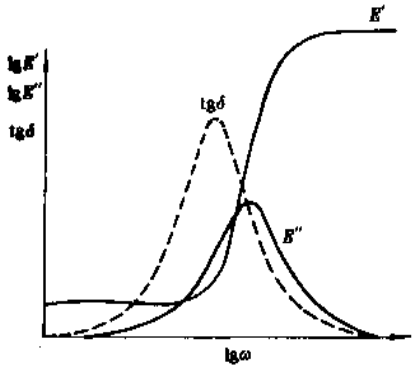


图14　$\lg E'(\omega)$，$\lg E''(\omega)$ 和 $\mathrm{tg}\delta$ 对 $\lg\omega$ 作图

3.1.2.2. 时-温等效原理　对于聚合物同一个力学松弛过程的影响，时间和温度具有某种等效的作用。若在较高温度和较短力作用时间观察到的力学松弛现象，亦可以在较低的温度下和延长力的作用时间观察到。可见，延长时间（或降低频率）与升高温度对聚合物粘弹性的影响是等效的。例如对于应力松弛模量有：

$$E(T,t)=E(T_0,t/a_T) \tag{25}$$

式中　a_T——移动因子；

T——试验温度；

T_0——参考温度。

对（25）式加入修正项 $\rho T/\rho_0T_0$，得：

$$E(T,t)=\frac{\rho T}{\rho_0T_0}\cdot E(T_0,t/a_1) \tag{26}$$

ρ，ρ_0 分别为 T 和 T_0 时的密度。利用时温转换关系可以大大简化聚合物粘弹性的测试，同时得到一些无法直接测量的结果。例如在不同温度下作一定时间的试验，利用时-温等效原理可把不同温度下的数据平移成某一参

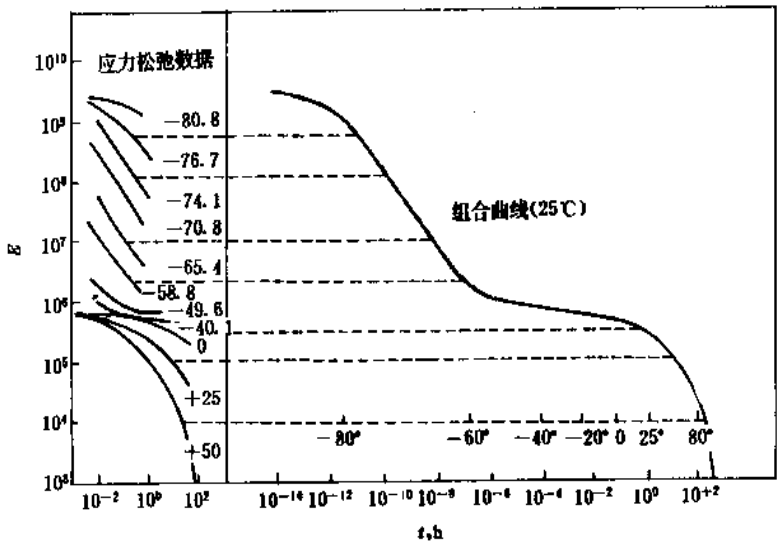


图 15　利用时-温等效原理将不同温度下测得的应力松弛数据变换成 $T=25℃$ 的数据（聚异丁烯）

考温度下有很宽时间范围的组合曲线。图 15 是将在不同温度下测得的聚异丁烯应力松弛曲线平移成参考温度为 25℃有很宽时间范围的组合曲线[15]。

在作组合曲线时，若选任一温度作参考温度，则各个温度的曲线向参考温度移动的量不同。根据经验，若取聚合物的玻璃化转变温度 T_g 作参考温度，则几乎全部非晶态聚合物的 a_T 与 $(T-T_g)$ 的关系都可用同一个方程式（27）表示：

$$\lg a_T=\frac{-17.44\ (T-T_g)}{51.6+T-T_g} \qquad (27)$$

这就是 WLF 方程，它适用于 $T_g\sim(T_g+100)℃$ 的温度范围。

3.1.3.　屈服行为

在适当条件下聚合物受外力作用时具有如图 16 所示的典型应力-应变曲线。曲线上的 B 点把聚合物的形变分为两个区域，B 点前是弹性区域，除去外力，形变迅速消失，聚合物材料恢复初始状态。B 点后呈现塑性流动，在外力除去后不能恢复原状，留有永久变形。B 点上的应力是材料产生塑性变形的临界应力，称为屈服应力或屈服强度，与屈服应力对应的应变称屈服应变。聚合物的屈服应变比金属大得多，可高达 20%，而金属一般约为 1%左右，B 点称屈服点。在屈服点以后，应力稍有下降，常称应变软化。不同类型聚合物材料的拉伸应力-应变曲线见图 17[16]。由于聚合物具有粘弹性特征，其屈服应力对应变速率和温度有明显依赖性。应变速率增加，屈服应力增大，而温度增加，屈服应力降低。此外，流体静压力和增塑剂对聚合物的屈服亦有影响，随压力增加，屈服应力增大，增塑使屈服应力下降。

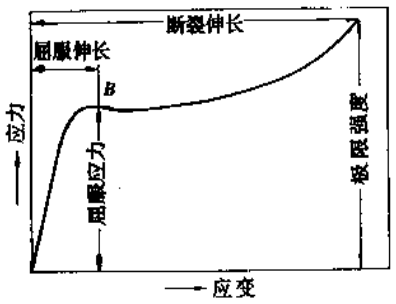


图 16　塑料的普适应力-应变曲线

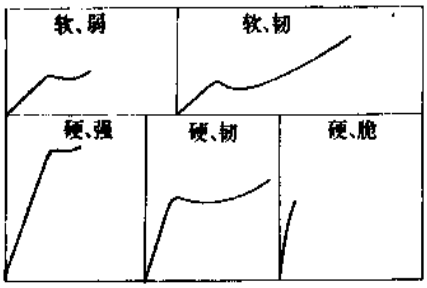


图 17　各种类型聚合物材料的拉伸应力-应变曲线

3.1.4.　强　度

聚合物的强度是指聚合物在外力作用时抗破坏能力的量度。通常按外力作用方式的不同，可分为拉伸强度、

压缩强度、弯曲强度、疲劳强度、冲击强度等。聚合物材料的破坏是由于聚合物分子主链上化学键的断裂或者大分子链间相互作用的破坏。因而聚合物的理论强度可以通过构成大分子主链上的化学键键能和大分子链间相互作用力的大小估算。对于脆性聚合物材料的理论强度，其经验关系式为：

$$\sigma=0.1E \tag{28}$$

式中 σ——断裂强度；

E——拉伸模量。

然而，聚合物的实际强度远远低于估算的理论强度（约为0.1～1%），这种情况一般被认为是由于材料内部存在杂质或缺陷（如裂痕、缺口、空隙）引起的应力集中所造成的。应力集中使材料某一微小区域（如裂纹）的应力大大高于材料所受的平均应力，成了材料开始破坏的薄弱部分。

3.1.4.1. 脆性断裂和韧性断裂 按聚合物破坏过程的特征可分为脆性断裂和韧性断裂。在脆性断裂中，材料在产生屈服之前就断裂，断裂应变一般较小（<5%），断裂所需的能量不大，断裂面平滑。而聚合物的韧性断裂一般有大得多的形变，断裂所需的破坏能很大，断裂面常常显示有外延的形变，表明材料在断裂时已产生塑性变形。聚合物的破坏方式不仅与聚合物有关，而且与受力方式、应变速率和温度等有关，所谓脆性和韧性在一定条件下可以相互转变。例如一个受拉伸应力显脆性的材料，如果受到流体静压力，将会转变为韧性断裂。在低温时表现为脆性断裂的材料，在高温时可转变为韧性断裂。通过改变速率，同样能使断裂形式发生脆-韧转变。橡胶在高应变速率作用下显脆性破坏就是一例。

3.1.4.2. 影响强度的结构因素 聚合物的链结构和聚集态结构对其强度有比较复杂的影响。带有强极性基团和链刚性将使聚合物的屈服强度和断裂强度增加。聚合物的分子量必须足够高才具有一定的强度，聚合物分子链结构规整，易于结晶，可赋予聚合物较高的断裂强度。不同的结晶结构（结晶形态、晶粒大小等）对强度有明显的影响，如大的球晶将降低聚合物材料的韧性。高度交联结构会导致韧性的降低。经过拉伸取向的聚合物，在取向方向上的强度和韧性增加。用橡胶增韧脆性塑料能大大提高塑料的韧性，用增强剂（如玻璃纤维、聚芳香族酰胺纤维、碳纤维等）增强聚合物能大大提高强度。

3.2. 电性能

聚合物的电性能主要是指聚合物在外电场作用下的介电性能、本体导电性能、介电强度和静电现象。介电常数、介质损耗、电导率和介电强度是表征聚合物性能的4个主要物理量。绝大多数的聚合物具有低电导率、低介质损耗和高介电强度，因而被广泛用作电绝缘材料。另一方面人们又努力提高聚合物的电导率，因而有了聚合物半导体、导体，超导体亦在研究之中。

3.2.1. 介电性能

介电性能是指聚合物作为电介质，在电场作用下由于极化表现出对静电能的储存和在交变电场中能量损耗的性质，常用介电常数和介质损耗表征聚合物的介电性能。

3.2.1.1. 分子极化现象 在外电场作用下，电介质分子内部电荷分布发生变化称为极化。通常包括电子极化、原子极化和取向极化等。电子极化是在外电场作用下分子中的每个原子的价电子云相对带正电的原子核的位移，这种位移是十分小的，电子极化过程所需时间约 10^{-15}s。原子极化是外电场使原子核之间发生相对位移，其过程约需 10^{-13}s。上述两类极化统称位移极化或变形极化，由此产生的偶极矩称为诱导偶极矩。具有永久偶极矩的极性分子在外电场作用下，沿电场的方向进行排列取向，称为取向极化，取向极化过程约需 10^{-9}s。

由变形极化产生的诱导偶极矩 μ_1 的大小与作用在分子上的局部电场 E 成正比：

$$\mu_1=\alpha_0 E=(\alpha_e+\alpha_a)E \tag{29}$$

$$\alpha_d=\alpha_e+\alpha_a \tag{30}$$

式中 α_d——变形极化率；

α_e——电子极化率；

α_a——原子极化率。

α_e 和 α_a 都不随温度而变化。

由取向极化产生的偶极矩 μ_2 除与局部电场外还与分子的永久偶极矩和温度有关：

$$\mu_2=\alpha_0 E=\frac{\mu_0^2}{3kT}E \tag{31}$$

$$\alpha_0=\frac{\mu_0^2}{3kT} \tag{32}$$

式中 k——波尔兹曼常数；

μ_0——极性分子的永久偶极矩。

3.2.1.2. 介电常数 含有某电介质的电容器的电容与在真空下同一电容器的电容之比称为该电介质的介电常数 ε。

$$\varepsilon=C/C_0 \tag{33}$$

介电常数表征电介质电容器储电能力的大小，亦是电介质材料在外电场作用下分子极化程度的量度。分子极化率愈大，材料的介电常数就愈高，它与电介质的性质有关，表4所列是常见聚合物的介电常数。介电常数与分子极化率 α 之间的关系已由 Clausius-Mosotti 公式给出。

对于非极性介质：

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{\tilde{N}}{3\varepsilon_0}(a_e+a_a) \tag{34}$$

对于极性介质：

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{\tilde{N}}{3\varepsilon_0}\left(a_e+a_a+\frac{\mu_\beta^2}{3kT}\right) \tag{35}$$

式中 $\tilde{N}$——Avogadro 常数；

M——介质分子量；

ρ——密度；

ε_0——真空电容率。

表 4　聚合物的介电常数

聚　合　物	介电常数
聚乙烯（外推到无定形）	2.3
聚丙烯（无定形）	2.2
聚苯乙烯	2.55
聚四氟乙烯	2.1
聚氯乙烯	2.8/3.05
聚乙酸乙烯酯	3.25
聚甲基丙烯酸甲酯	2.6/3.7
聚甲基丙烯酸乙酯	2.7/3.4
聚丙烯腈	3.1
聚甲醛	3.1
聚 2,6-二甲基苯醚	2.6
聚对苯二甲酸乙二酯（无定形）	2.9/3.2
聚己二酰己二胺	4.0

Clausius-Mosotti 公式只适用于分子完全处于无规排列，或者是立方晶系而高度对称排列的非极性介质，以及气态的极性分子或极性分子在非极性溶剂的稀溶液中的情况。

3.2.1.3. 介质损耗　在一个真空电容器的极板上施加一个交流电压 $V=V_0e^{i\omega t}$ 时，产生的电流为：

$$I_0=C_0\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=i\omega C_0V \tag{36}$$

式中 V_0 是电压的峰值，$i=\sqrt{-1}$，C_0 是真空电容器的电容量。可见电流 I 总是超前电压相位 90°，因而没有能量的损耗。若电容器充满电介质，在施加一个交变电场时，电容器的电容 $C=\varepsilon^*C_0$（ε^* 为复数介电常数，$\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$），则流过电介质电容器的电流为：

$$\begin{aligned}I_{\text{介}}&=(i\omega\varepsilon'C_0+\omega\varepsilon''C_0)V\\&=iI_C+I_V\end{aligned} \tag{37}$$

$I_{\text{介}}$与电压有一相位差角 θ，见图 18。图中 I_C 称为电容电流，与电压相位角相差 90°；I_V 称为欧姆电流，与电压同相位；δ 是电压和电流相位差角的余角，通常用 $\tan\delta$ 来量度电介质在交变电场中能量的损耗，称介质损耗角正切。复数介电常数的虚数部分 ε'' 称为损耗因子。

$$\tan\delta=\frac{I_V}{I_C}=\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{38}$$

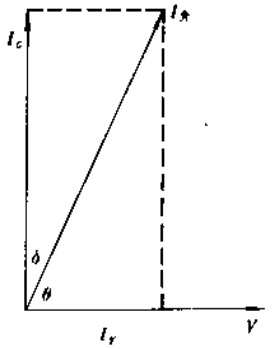


图 18　交变电场中电容器电压与电流关系

产生介质损耗的原因主要是，电介质在交变电场作用下分子产生极化时，取向极化是一个松弛过程，电介质偶极取向时需克服介质的粘滞阻力而消耗一部分能量，并以热能耗散掉。当外电场频率很低或很高时，电介质偶极取向能够完全跟上电场的变化或者完全跟不上电场的变化，两种情况下介质损耗都很小。聚合物的介质损耗除与外电场的频率有关外，还与外电场的电压、温度、聚合物分子结构、增塑剂以及杂质有密切关系。表 5 所列为某些聚合物的介质损耗角正切。

表 5　常见聚合物介质损耗角正切 $\tan\delta$（20℃，50Hz）

聚　合　物	$\tan\delta\times10^4$
聚四氟乙烯	<2
聚乙烯	2
聚丙烯	2～3
聚苯乙烯	1～3
聚砜	6～8
聚碳酸酯	9
聚对苯二甲酸乙二酯	10～20
聚苯醚	20
天然橡胶	20～30
聚甲醛	40
环氧树脂	20～100
硅橡胶	40～100
聚酰亚胺	40～150
聚氯乙烯	70～200
聚氨酯	150～200
ABS 树脂	40～300
尼龙 6	100～400
氟橡胶	300～400
尼龙 66	140～600
聚甲基丙烯酸甲酯	400～600

3.2.2. 介电强度

聚合物在强电场中，当电压升高至某一定值时，完全失去了电绝缘性能，这种现象称为电击穿，击穿时的击穿电压与绝缘体厚度之比定义为介电强度。聚合物电击穿按破坏机理主要可分为电击穿、热击穿和放电击穿等。

3.2.2.1. 电击穿 聚合物的杂质在高压电场作用下可电离出离子，这些离子和存在于聚合物中的少量自由电子从强电场中获得足够的能量，当它撞击聚合物时可激发出新的电子或离子，这些新产生的载流子从电场获得能量后又撞击聚合物，产生更多的电子或离子，这种过程反复进行，载流子有如“雪崩”一样产生，电流急剧增大，聚合物发生击穿，这种形式的击穿称为电击穿。

3.2.2.2. 热击穿 在强电场作用下，聚合物因其介质损耗将产生大量热量，若热量不能及时散发出去，导致聚合物内部温度升高，这又会使电导率提高和介质损耗进一步增大，由此放出的热量更多，温度继续上升，如此循环的结果导致聚合物热击穿。

3.2.2.3. 放电击穿 聚合物表面和内部的气体，在高压电场作用下电离放电可直接破坏聚合物，放电时产生的高温能引起聚合物的热降解，放电过程生成的臭氧和氮的氧化物能使聚合物氧化老化，反复放电使聚合物破坏程度加深，最终导致材料被击穿。

聚合物的电击穿与材料内部的结构缺陷和杂质有关，击穿的过程也比较复杂。

3.2.3. 导电性

在聚合物中原子之间以共价键合，价电子被束缚，即使存在少量电子性载流子，一般亦不易移动，不象金属那样具有导电的自由电子。虽然强极性聚合物可能产生微量解离，但载流子的数目仍很小。因此，一般结构的聚合物是优良的绝缘体，其电导率很低。有人从理论计算了聚合物绝缘体的电导率仅为 $10^{-25}/(\Omega \cdot cm)$，而实测数据比计算值大几个数量级。其原因是聚合物中含有杂质，如残留的引发剂、助剂以及吸附的微量水分等，在外电场作用下解离，产生离子性载流子，使聚合物的电导性提高。一般地说聚合物中离子电导和电子电导同时存在，两者的程度取决于温度、外电场等外界条件。一些具有特殊结构的聚合物则可能成为半导体或导体，如共轭聚合物、电荷转移复合物等。

在共轭聚合物中，如碳-碳、碳-氮、碳-硫等共轭体系中，π 键的 π 电子并不束缚在某个特定的键上，而是在分子中延伸显示非定域化，成为大量电子载流子，赋予聚合物导电性。例如聚乙炔、聚吡咯、聚硫化氮等。

电荷转移复合物是由电子给予体与电子接受体之间通过电子的部分或完全转移而形成的，通过这种电荷转移作用而传递了电子，使复合物具有导电性。目前研究较多的有由聚合物给体和低分子受体组成的电荷转移复合物，其中比较有名的是聚乙烯咔唑-三硝基芴酮体系和聚乙烯吡啶-碘体系等。1960 年发现了电子受体 7,7',8,8'-四氰代对二次甲基苯醌 (TCNQ)，对有机导电材料的发展起了重要作用[17]。由 TCNQ 和四硫代富瓦烯组成的电荷转移复合物具有金属导电性[18]。

3.2.4. 静电现象

当两种固体彼此接触或摩擦后再分开，每一种固体都带有比接触前过量的正（或负）电荷，这种现象称为静电现象。聚合物在生产和使用过程中普遍存在静电现象。聚合物按照它们带电行为排列的顺序称为摩电序，Coehn[19]得出一个普遍规律：如果两个物体互相摩擦而带电，则介电常数较高的物体带正电，摩电序和介电常数的顺序是相同的。一般情况下聚合物起电后，所带静电的消失过程是相当缓慢的，易产生静电积聚。聚丙烯腈纤维摩擦后产生的静电，其电压可达 1500V。静电现象在许多场合下对聚合物的生产和使用往往带来有害的影响。在纤维加工中，摩擦起电后常使纺丝、拉伸、加捻、织布等工序难以进行，带静电的聚合物易吸灰尘影响产品质量，由静电引起的火花放电对有易燃易爆物品的场合对人和设备带来的危害性就更大。

消除静电可采取控制静电的产生和使静电及时泄漏两种方法，前者较为困难，而后一种方法更为常用，工业上广泛采用抗静电剂以消除聚合物的静电，其主要作用是提高聚合物的表面导电性，加速静电的泄漏速度。聚合物的静电现象的有益应用开发了静电复制、静电喷涂等方法。

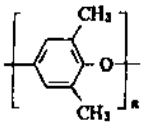
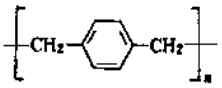
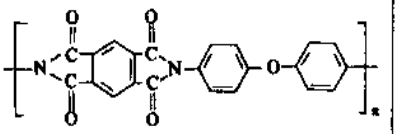
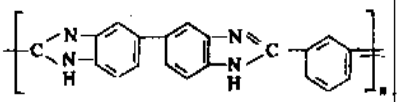
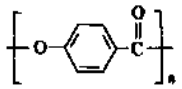
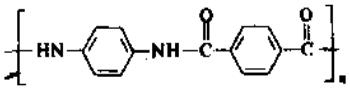
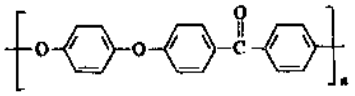
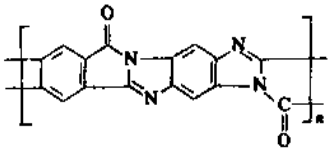
3.3. 热性能

聚合物经受一定高热时将会产生物理和化学变化，其结果导致高分子材料性能劣化甚至破坏。聚合物的热性能主要包括耐热性和热稳定性。耐热性通常是指从物理变化（如软化、熔融）的角度衡量聚合物的耐热程度，玻璃化转变温度和熔融温度是衡量聚合物耐热性的重要参数。热稳定性是指从化学变化的角度（如环化、交联、降解、氧化、水解等）衡量聚合物对热的稳定性，热分解温度是与聚合物热稳定性密切相关的参数。聚合物的耐热性和热稳定性都与聚合物的结构有非常密切关系，二者在概念上有时并不严格区分。高分子材料在实际使用时的热性能指标不仅与温度有关，还与受热时间、环境、性能变化允许范围有关，聚合物的耐热性和热稳定性常根据不同要求采用不同的测试方法和特定参数表征。

3.3.1. 耐热性

能提高聚合物玻璃化转变温度和熔融温度的结构因素都有利于提高聚合物的耐热性。增加链的刚性，将提高聚合物的玻璃化转变温度和晶态聚合物的熔融温度。交联使分子链之间以化学键相联结而限制了大分子链的运动。使链结构规整，在分子链中引入强极性基团，或使分子间形成氢键则有利于聚合物结晶。对于塑料，链刚性、结晶和交联是提高聚合物耐热性的3个主要结构因素。在高分子链中引入共轭双键、环状结构，特别是芳杂环结构能有效提高聚合物的耐热性。许多耐高温聚合物都有这类结构特点，突出的有聚芳族酯、聚芳族酰胺、聚酰亚胺等（表6）。

表6　一些耐高温聚合物

聚合物	结构式	熔融温度 ℃
聚苯醚		>300
聚对二甲苯		400
聚酰亚胺		>500
聚苯并咪唑		>500
芳族聚酯		550以下不溶 550以上分解
芳族尼龙		570
聚苯醚醚酮		>300
吡隆		>500

3.3.2. 热降解

聚合物的热降解指聚合物在高温下受热所产生的化学变化和性能变坏的过程。它涉及聚合物分子链断裂、侧基或侧链分解、分子内环化、交联等反应，热降解将导致聚合物的分子量降低。许多聚合物热降解的发生是分子链中弱键的断裂，即由键的离解能所决定。聚合物在真空下加热30min重量损失一半所需的温度称作半分解温度$T_{1/2}$，它可以用作表征聚合物的热稳定性，$T_{1/2}$与键的离解能有很密切关系（图19）。聚合物的热降解可分为链式解聚和无规断链两种方式。链式解聚指从链端或链中的弱键相继断裂，不断分解出单体，它是链式聚合反应的逆过程，乙烯基类聚合物通常按这一方式降解，如聚甲基丙烯酸甲酯、聚α-甲基苯乙烯等。无规断链是链断裂发生在大分子链上任意位置的降解，生成分子量比单体大的各种分解产物，通常缩聚物的降解主要是无规断裂。

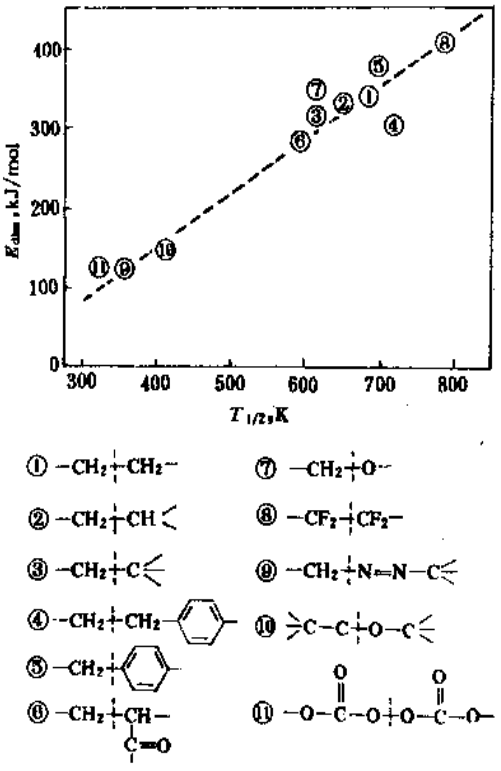


图19　半分解温度与最弱键离解能的相关性

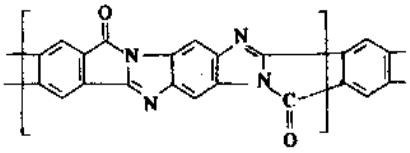
3.3.3. 热稳定性

能够阻止或抑制聚合物热分解过程也就能提高聚合物的热稳定性，聚合物链结构是影响热分解的重要因素，若要提高聚合物的热稳定性可采取以下一些方法。

(1) 避免高分子链中存在弱键，引入高键能的化学键就可以消除热分解的薄弱点。例如聚合物主链中靠近叔碳原子和季碳原子的键、乙烯基聚合物中不饱和端基、聚氯乙烯叔碳原子的 C—Cl 键等都较易断裂产生降解。主链完全为无机结构的聚合物，如聚有机硅氧烷、C—H 键中的 H 完全被 F 原子取代的聚四氟乙烯都有很高的热稳定性。

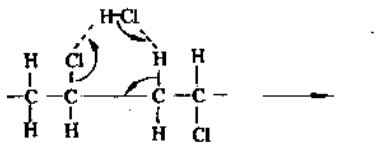
(2) 在聚合物链中引入环状结构，通常是芳环和杂环结构将能显著提高热稳定性，例如聚酰亚胺、聚苯撑等。环状结构按对位连接，或环上的 H 原子未被其它原子或基团取代的结构都有较高的热稳定性[20]。

(3) 合成具有“梯形”、“螺形”结构的聚合物，如全梯形吡隆，在这些结构中主链某一个键断裂还不至于使聚合物分子量降低，因而具有很高的热稳定性，但是这些聚合物一般都难以加工成型。



全梯形吡隆

(4) 通过加入能阻止或延缓聚合物受热降解过程的热稳定剂可以提高聚合物在加工成型、贮存和使用时的热稳定性。聚氯乙烯和氯乙烯共聚物是大量使用热稳定剂的一类聚合物，其次是聚烯烃和聚氨酯。聚氯乙烯分子链中存在弱键，如叔碳原子的氯、烯丙基氯等，因而受热易分解出 HCl，生成的 HCl 又成为催化剂加速聚氯乙烯脱除 HCl 的反应[21]，因此聚氯乙烯分解一经引发就以“拉练式”进行下去：



$$2HCl+-CH_2-CH=CH-\underset{Cl}{CH}-$$

聚氯乙烯热稳定剂一般是不可能阻止热分解的引发，而是通过吸收 HCl 来阻止和减缓进一步的热分解反应。其种类主要有盐基性铅盐、混合金属盐、有机锡等。铅盐通常被认为是 HCl 的受体，能生成不溶、不离子化、不导电的铅氯化物而起作用，热稳定性好，价格低，有毒性。常用的有三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、二盐基硬脂酸铅等。有机锡是目前聚氯乙烯最有效的热稳定剂，制品的透明性和耐候性好，价格较高，主要有二正丁基锡、二正辛基锡和二甲基锡的脂肪酸盐、马来酸盐、硫醇盐和硫醇基羧酸酯盐等系列。

4. 聚合反应和方法

聚合反应是由低分子化合物单体合成聚合物的反应。根据聚合物和单体元素组成和结构变化，Carothers 最早把聚合反应分为两大类：缩合聚合反应和加成聚合反应，所得到的聚合物相应称之为缩聚物和加聚物。缩合聚合反应在反应过程中有副产物如水、醇、氨等生成，其结构单元的组成比单体少了若干原子。例如由己二胺和己二酸缩聚得聚己二酰己二胺（尼龙 66）：

$$nH_2N-(CH_2)_6NH_2+nHOOC(CH_2)_4COOH \rightleftharpoons H\text{-}[\text{-}NH(CH_2)_6NHC(CH_2)_4C\text{-}]_n OH+(2n-1)H_2O$$

加成聚合反应是通过单体的加成反应，所得聚合物的结构单元元素组成与单体相同，聚合物的分子量是单体分子量的整数倍。例如由丙烯合成聚丙烯：

$$n CH_2=CH \longrightarrow [-CH_2-CH-]_n \quad (CH_3)$$

但是按照这种分类方法，在某些情况下则遇到了问题。例如由二元醇与二异氰酸酯合成聚氨酯的反应：

$$nHO(CH_2)_6OH+nOCN(CH_2)_4NCO \longrightarrow H\text{-}[\text{-}O(CH_2)_6OCNH(CH_2)_4NHC\text{-}]_n OH$$

从聚合物结构单元的组成与单体相同看，它属于加成聚合反应，但从反应规律看又酷似缩聚反应。因此后来又出现了根据链增长反应机理将聚合反应分为连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类。

4.1. 逐步聚合反应

包括缩聚反应和逐步加成反应。缩聚反应的主要特点是聚合过程的链增长反应是逐步进行的。在反应初期，大部分的单体迅速聚合成低聚体，如二聚体、三聚体等，单体转化率短期内可达很高，随后低聚物相互继续反应生成高分子量聚合物，因此随反应时间增长，聚合物的分子量增加。在整个聚合过程中包括了单体与单体、单体与聚合物链端基、聚合物链端基之间相互反应。Flery[22]提出了缩聚反应的速率常数与分子链长无关这一官能团等活性假设，并得到了一些实验结果的支持。

缩聚反应的产物结构取决于反应物的官能度，即每

个反应物分子的反应基团平均数。若官能度小于2，只能生成低分子量聚合物；官能度为2，通常生成线形聚合物；官能度大于2时可得到支化和交联的聚合物。其中一个反应物为单官能团化合物时，必然生成低分子化合物。若反应程度 P 定义为反应了的官能团数与起始官能团数之比，对于制备一个线形聚合物，其聚合度与反应程度 P 有（39）式关系：

$$\overline{DP}=\frac{1}{(1-P)},\ P=\frac{N_0-N}{N} \qquad (39)$$

式中　P ——反应程度，$P=\frac{N_0-N}{N}$；

N_0——起始官能团数目；

N ——反应 t 时间后未反应的官能团数目。

缩聚反应的实施方法可分为熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。熔融缩聚是在聚合物熔点以上的温度下呈熔融状态反应，为防止聚合物在高温下氧化反应，常在惰性气氛（如氮气、二氧化碳）下进行。例如聚酯和聚酰胺的工业生产，通常采用熔融缩聚。某些缩聚物难以采用熔融缩聚而用溶液缩聚方法制备，如聚酰亚胺、聚苯醚等。溶液缩聚需用大量溶剂，聚合物处理和溶剂回收都使工艺过程变复杂。界面缩聚是非均相反应，反应在相界面进行，适合于高反应活性的单体，反应温度低、速率快，可制得高分子量聚合物。固相缩聚可在低于单体熔点的温度或在单体与聚合物熔点之间的温度下进行反应，例如氨基十一酸的固相缩聚反应。

4.2. 连锁聚合反应

通常可分为链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应。一旦链引发，随后的链增长反应可以极快的速率进行，在很短的时间内即可生成高分子量聚合物。随反应时间增加，单体转化率提高，但分子量变化不大。

根据链增长活性中心的种类不同，连锁聚合反应可分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。自由基聚合的活性中心是带独电子的自由基，链引发可采用外加能量，如热、光、高能辐射、等离子体等方式引发，而使用最广泛的是加入引发剂引发。离子聚合反应的活性中心是正、负碳离子或正、负氧离子。适合阳离子聚合的烯类单体分子上的取代基多属给电子基团，如异丁烯、苯乙烯、乙烯基醚，链引发的催化剂常用亲电性的金属卤化物，如 BF_3、$AlCl_3$ 和少量助催化剂水、醇等。进行阴离子聚合的烯类单体带的取代基多属吸电子基团，催化剂多用亲核性的有机金属化合物，如丁基锂等。配位聚合的活性中心是催化剂中经烷基化的过渡金属元素的空 d 轨道，使用 Ziegler-Natta 催化剂。对于链终止反应，自由基聚合和阳离子聚合较为接近，自由基聚合以双基结合和歧化终止，阳离子聚合只有歧化终止反应，阴离子聚合几乎没有链终止，需外加终止剂使反应终止。

烯烃类单体可适合自由基聚合、离子聚合、配位聚合多种机理。环状化合物单体，如环醚、内酰胺、内酯以及醛类单体只限于离子聚合，配位聚合目前只用于 α 烯烃和二烯烃单体。自由基聚合可采用本体、溶液、悬浮、乳液聚合方法，而离子聚合多采用本体聚合或溶液聚合（另见聚合机理和方法）。

5. 共聚物

由两种或两种以上的单体单元构成的聚合物叫做共聚物。例如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等。共聚物的单体种类、组成比例和单体单元在分子链中的排布方式对共聚物的性能起决定性的影响。通过共聚反应，可以改善某一聚合物的性能，如机械性能、电性能等；或者能把多个均聚物的性能结合在一个共聚物上，从而制得具有综合性能好的高分子材料；或者制得完全新型的聚合物。例如聚乙烯和聚丙烯都是塑料，而乙烯和丙烯的无规共聚物是一种弹性体。因此，在已有单体的基础上，通过共聚反应能够大大扩大产物的品种和应用范围。有一些单体，即1，2-二取代基乙烯的化合物，例如顺丁烯二酸酐等，它们自身难以聚合或只能得到价值不大的均聚物，但却能与其它单体进行共聚反应，得到许多用途广泛的共聚物。如顺丁烯二酸酐与苯乙烯共聚，得到可用于涂料以改善染料分散的共聚物。所以通过共聚反应扩展了单体的范围，并能制得更多新的聚合物。

根据单体单元的数量和在分子链中的排布方式，共聚物可以分为无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物和嵌段共聚物。若用 A 表示二元共聚物中第一种单体单元，B 表示第二种单体单元，在无规共聚物中，A 和 B 两种单体单元在分子链中呈无序的排列。若 A 和 B 两单体单元在分子链中有规律地交替排列是交替共聚物。以一种单体单元（A）构成聚合物的主链上连接另一种单体单元（B）构成的支链称为接枝共聚物。由一种单体单元构成的长链段连接另一种单体单元构成的长链段称为嵌段共聚物（图 20）。

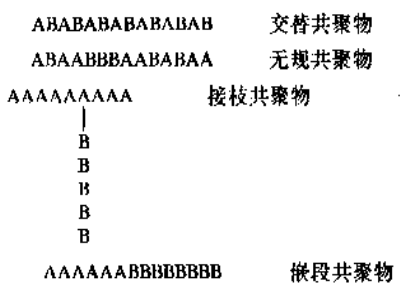


图 20　共聚物的类型

共聚物的命名与均聚物命名相仿，国际纯粹与应用化学联合会高分子委员会虽已公布了系统命名法，但目前仍普遍采用以原料为基础的命名法，即把单体的名称写在前面，后面加“共聚物”而成。例如由丁二烯和苯乙烯单体制得的共聚物，称作丁二烯-苯乙烯共聚物。亦可在单体之前冠以“聚”字而成，称作聚（丁二烯-苯乙烯）。这种命名方法对于不同共聚物类型（如：接枝或嵌段共聚物等）还需另加说明。有人提出用符号-co-、-alt-、-b-、-g-分别表示无规、交替、嵌段和接枝共聚物，例如聚（丁二烯-co-苯乙烯）表示丁二烯和苯乙烯两种单体的无规共聚物。

5.1. 共聚合方程和竞聚率

5.1.1. 共聚合方程

共聚合方程是参加共聚反应的单体浓度、单体相对活性与共聚物组成相关联的定量关系式，因而通过共聚合方程可预测共聚物的组成。共聚合方程是在1944年分别由R. Mayo和F. M. Lewis, Jr.[23]以及T. Alfrey, Jr.和G. Goldtinger[24]推导得出的。

在共聚反应中链增长是主要的反应步骤，单体M_1和M_2可能进行的链增长反应有4种：

$$M_1^{\cdot}+M_1\xrightarrow{k_{11}}M_1M_1^{\cdot} \qquad v_{P11}=k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] \tag{40}$$

$$M_1^{\cdot}+M_2\xrightarrow{k_{12}}M_1M_2^{\cdot} \qquad v_{P12}=k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \tag{41}$$

$$M_2^{\cdot}+M_2\xrightarrow{k_{22}}M_2M_2^{\cdot} \qquad v_{P22}=k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] \tag{42}$$

$$M_2^{\cdot}+M_1\xrightarrow{k_{21}}M_2M_1^{\cdot} \qquad v_{P21}=k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \tag{43}$$

$M_1^{\cdot}$和$M_2^{\cdot}$分别是末端为M_1和M_2链节的链自由基，k_{11}、k_{12}、k_{22}、k_{21}是链增长速率常数，v_{P11}、v_{P12}、v_{P22}、v_{P21}是链增长速率。两种单体消耗速率为：

$$-d[M_1]/dt=k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1]+k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \tag{44}$$

$$-d[M_2]/dt=k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2]+k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \tag{45}$$

定义竞聚率$r_1=k_{11}/k_{12}$，$r_2=k_{22}/k_{21}$。当共聚反应符合稳态条件时，可以推导出共聚合方程：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\times\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} \tag{46}$$

式中$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$为某一瞬间形成的共聚物中两种单体单元数之比。若用f_1、f_2分别表示单体1和单体2的瞬时mol数，F_1和F_2表示每一瞬时得到的共聚物中两单体单元的mol数，共聚合方程又可以表示为：

$$F_1=\frac{r_1f_1^2+f_1f_2}{r_1f_1^2+2f_1f_2+r_2f_2^2} \tag{47}$$

$$F_2=\frac{r_2f_2^2+f_1f_2}{r_2f_2^2+2f_1f_2+r_1f_1^2} \tag{48}$$

因此若知道某一时刻两单体的浓度和竞聚率就可以由共聚合方程计算得到瞬时共聚物的组成比。

5.1.2. 竞聚率

在共聚合方程中，竞聚率是计算共聚物组成的参数之一。对于参与共聚反应的一对单体（M_1和M_2），其竞聚率$r_1=k_{11}/k_{12}$，$r_2=k_{22}/k_{21}$，亦即表示以某一单体单元为末端的链自由基与自身单体加成反应速率常数对同一链自由基与另一单体加成反应速率常数之比。因此竞聚率可以用于衡量该单体参与共聚反应或者均聚反应的难易程度，通常竞聚率可以通过实验测定。若r_1（或r_2）>1，则单体M_1（或M_2）易均聚而难以共聚；若r_1（或r_2）<1，则共聚倾向大于均聚；若r_1（或r_2）=0即不能均聚。从单体竞聚率的不同组合还可以粗略推断共聚物的结构（如组成、单体单元的排列等）。

5.1.2.1. 竞聚率与共聚物的组成曲线

（1）当$r_1=1$、$r_2=1$时，称为理想共聚，产物是无规共聚物，其组成总是等于单体的组成（图21的曲线1），故又称恒比共聚物。

（2）当$r_1<1$、$r_2<1$，两种单体的共聚倾向较大，产物一般为无规共聚物。若r_1和$r_2\ll1$，则交替共聚的倾向变大（曲线2）。若$r_1\simeq0$、$r_2\simeq0$（$r_1\cdot r_2\simeq0$），两单体有很强交替共聚的倾向，可得到交替共聚物（曲线3）。

（3）当$r_1>1$、$r_2>1$，两种单体均易均聚、难共聚，产物主要是两种单体均聚物的混合物，若r_1（或r_2）接近等于1，则可得到嵌段共聚物。

（4）当$r_1\gg1$、$r_2\ll1$时，共聚不易进行（曲线4）。

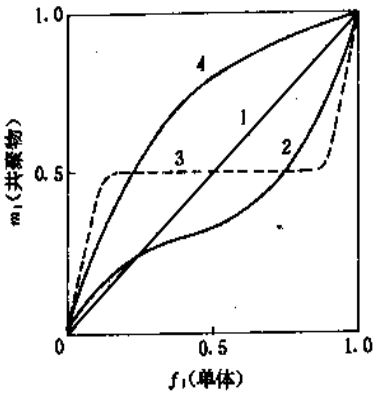


图21 共聚物组成（m_1）与单体摩尔分数（f_1）的关系

5.1.2.2. 影响竞聚率的因素 由于竞聚率表征某一单体均聚反应能力和共聚反应能力的大小，因而影响竞聚率的主要因素有单体的分子结构和反应条件（如温度、压力、溶剂等）。

(1) 单体的分子结构对竞聚率的影响 无论是均聚合的链增长或是共聚合的链增长，反应的速率常数都取决于单体的活性和自由基的活性。例如苯乙烯与乙酸乙烯酯的共聚反应，在两种单体转变成它们的自由基时，苯乙烯所需活化能较小，易于进行反应，因而苯乙烯的活性比乙酸乙烯酯的活性大，苯乙烯自由基能形成共轭体系而比较稳定，因而苯乙烯自由基的活性又较乙酸乙烯酯自由基活性低，这就是它们的竞聚率 $r_1=55$(苯乙烯)、$r_2=0.03$ 的内在原因。烯类单体取代基的位阻效应以及单体的极性对单体和自由基的活性都有一定的影响。

(2) 反应条件对竞聚率的影响 实质是对链增长速率常数的影响。反应温度、压力和溶剂对竞聚率有一定的影响。从目前研究的结果表明，它们对竞聚率的影响都不大（表7、表8）。

表7 温度对竞聚率的影响

单体1	单体2	r_1	r_2	温度 ℃
苯乙烯	丙烯腈	0.40	0.04	60
		0.41	0.03	75
		0.47	0.04	130
苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	0.52	0.44	35
		0.50	0.50	60
		0.59	0.54	131

表8 压力对竞聚率的影响

单体1	单体2	压力 kPa	r_1	r_2	温度 ℃
苯乙烯	丙烯腈	101	0.37	0.07	
		10100	0.43	0.13	70
		101000	0.55	0.14	

5.1.2.3. θ-e 方程 是由 Alfrey 和 Price[25]在1947年提出的经验公式(49)，它将单体的竞聚率与单体的两个特征参数（θ 和 e）建立起定量关系：

$$r_1=\frac{\theta_1}{\theta_2}\exp[-e_1(e_1-e_2)] \tag{49}$$

$$r_2=\frac{\theta_2}{\theta_1}\exp[-e_2(e_2-e_1)] \tag{50}$$

θ_1 和 θ_2 分别为单体 M_1 和 M_2 的共轭因子，反映两单体相对反应活性；e_1 和 e_2 分别为 M_1 和 M_2 的极性因子。在规定苯乙烯单体的 $\theta=1.00$、$e=-0.8$ 为标准值后，通过有关实验可以用 θ-e 方程计算其它单体的 θ、e 值，或者用于预测竞聚率 r_1 和 r_2。

5.2. 结构与性能

共聚物(例如由两种单体单元构成)的物理性质和化学性质通常并不等于相应两种均聚物的简单加和。对共聚物性能有重要影响的因素是多方面的，如构成共聚物的单体单元、种类和组成，而组成则决定于共聚反应过程的单体组成比、竞聚率和反应条件。对于有同一总组成比的共聚物可能会有不同的链节比分布，各级分链节比分布均一与否对共聚物的性能亦有明显影响，对于相同链节比级分的共聚物还会有不同的链节序列分布，如无规、交替、接枝、嵌段。除此以外，接枝和嵌段共聚物产生的相分离等因素对共聚物的性能亦有显著影响。

5.2.1. 结构与物理性能

5.2.1.1. 无规共聚物的物理性能 若一种无规共聚物是由可形成结晶均聚物的单体制得时，除非它们可以形成单质同晶型结晶，不然随着第二组分浓度的增加，其结晶度和结晶熔点都较均聚物降低[26]。因此，欲通过与能形成高结晶度（或高熔点）均聚物的单体共聚来提高聚合物的结晶度（或熔点）的努力往往是无效的。

无规共聚物的玻璃化转变温度 T_g，通常落在相应的两均聚物的 T_g 之间。有时候它们之间的关系可以简单地用下式表示[27]：

$$\frac{1}{T_g}=\frac{W_1}{T_{g1}}+\frac{W_2}{T_{g2}} \tag{51}$$

式中 T_g、T_{g1}、T_{g2} 分别为共聚物和均聚物的玻璃化转变温度 (K)，W_1 和 W_2 是共聚单体的重量分数。许多与玻璃化转变温度有关的性能，如冲击强度、热膨胀系数、物理状态、热性能等也随之变化。

5.2.1.2. 接枝和嵌段共聚物的相分离 接枝与嵌段共聚物通常是由不相容的聚合物链段所构成，由于它们之间的排斥作用，在许多情况下可导致分子内的相分离[28]。对于由 A 组分和 B 组分构成的接枝和嵌段共聚物，随 A 组分与 B 组分组成比的变化可能形成 5 种不同的聚集状态：①A 组分呈球形分散在 B 组分连续相中；②A 组分呈圆柱形分散在 B 组分连续相中；③A 和 B 两组分呈交替层状结构；④B 组分呈圆柱状分散在 A 组分连续相中；⑤B 组分呈球形分散在 A 组分连续相中。例如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS)，当丁二烯含量为 20%、40%时，丁二烯组分分别呈球形和圆柱形分散在苯乙烯组分连续相中；当丁二烯含量达 60%时，两组分呈交替层状结构；当丁二烯组分含量继续增加，则出现相反变

化，苯乙烯组分呈球形或圆柱形分散在丁二烯组分连续相中[29]。对于某一组分是呈分散相还是连续相与这一组分的体积分数有关，若低于0.26时它只能以分散相出现，当高于0.74时它总是呈连续相[30]。当体积分数介于中间，它的相态与制备条件有关。

接枝和嵌段共聚物在溶液中的分子形态有十分相似之处，例如溶液中的接枝共聚物，若溶剂对主链和支链均为良溶剂，则整个大分子链呈伸展状态。若对其中某一链为不良溶剂，而对另一链为良溶剂，存在于不良溶剂的链就会形成紧密线团，整个大分子一部分链呈伸展而另一部分链呈卷曲。溶液中的嵌段共聚物分子链有类似行为。以不同方式从溶液中分离得到的接枝和嵌段共聚物的物理力学性能有显著的差异。例如在天然橡胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物（含30%聚甲基丙烯酸甲酯）的苯溶液中加入对橡胶链为非溶剂的甲醇或者加入对聚甲基丙烯酸甲酯为非溶剂的石油醚分别得到硬型A和软型B两种材料。在硬型A中，聚甲基丙烯酸甲酯组分呈连续相，橡胶链呈分散相；在软型B中正好相反，即聚甲基丙烯酸甲酯链分散在橡胶连续相中。它们的力学性能明显不同（表9）[31]，从中可以看出，共聚物的力学性能主要取决于连续相。

表9 橡胶-聚甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的力学性能

共聚物形式	拉伸强度 MPa	断裂伸长率 %	模量，MPa	
			100%	300%
从胶乳凝聚	27.8	485	4.8	14.8
硬型A	18.7	345	6.6	16.8
软型B	28.0	485	2.0	14.8

注：硫化时用2.5份硫和0.5份Santocure，140℃，25min。

5.2.1.3. 接枝和嵌段共聚物的表面活性 某些能富集（吸附）于界面，使界面性质发生显著变化而出现界面活性的物质称为表面活性物质。若使接枝或嵌段共聚物具有双亲结构，即它的一部分链段是亲水性的，而另一部分链段是亲油性的，它就具有表面活性，这些物质能富集于表面或油水界面使表面张力和界面张力降低。许多的高分子表面活性剂都是嵌段共聚物或接枝共聚物，如苯乙烯-氧化乙烯共聚物、乙二醇-丙二醇共聚物、聚丙烯酸聚乙二醇酯等，它们被广泛用作乳化剂、悬浮剂、破乳剂等。

当前聚合物科学研究和发展的一个重要领域是对已有聚合物结构和性能的改进。聚合物共混物和复合材料的研究是其中主要的方面。要使聚合物共混物获得优良的力学性能，组分之间必须要有一定的相容性。对于许多不相容的A和B双组分聚合物共混物，通常可采用AB接枝或嵌段共聚物作增容剂[32]。这些接枝或嵌段共聚物能在聚合物相界面上富集，改善界面的结合和润湿性，达到改善聚合物共混物的相容性。

5.2.2. 结构与化学性能

通过共聚反应在聚合物材料中引入化学活性基团常可达到既保持材料原有的物理性能又改善了材料所需要的某些化学性能的目的。例如聚丙烯腈纤维不易被染色，可通过丙烯腈与少量具有染色活性中心的单体，如甲基乙烯基吡啶、甲基丙烯磺酸钠等共聚而得到解决。赋予某些合成弹性体交联（或硫化）反应性亦可采用同样方法解决。一些不含双键的弹性体，如丁基橡胶（聚异丁烯）、乙丙橡胶和聚丙烯酸类橡胶因不易硫化而不能获得优良的物理力学性能。对丁基橡胶，若异丁烯与少量异戊二烯；对乙丙橡胶若乙烯、丙烯，与1，4-己二烯、亚乙基降冰片烯或双环戊二烯等单体共聚都因双键的引入而成为可硫化橡胶。

通过与其它少量单体共聚能显著改变聚合物某些化学性能也不乏例子。用阳离子型引发剂在聚氯乙烯上接枝苯乙烯，大大地提高了聚氯乙烯的热稳定性。将环氧乙烷与甲醛共聚亦可有效提高聚甲醛的热稳定性[33]。在许多的应用场合聚合物都要求具有阻燃性，在阻燃技术中采用的所谓反应型阻燃剂实际上是含阻燃元素（如氯、溴、磷等）的单体，通过与这些单体共聚改善聚合物的阻燃性，如用于酚醛树脂中的溴化苯酚、聚酯中的卤代酸酐、环氧树脂中的四溴双酚A等。

5.3. 无规共聚物

无规共聚物，其组成的单体单元的排列是无规则的。共聚物这种无规性排列与共聚单体的竞聚率有密切关系。在理想共聚情况下，竞聚率$r_1=r_2=1$，这表明两种单体的自聚和共聚反应速率常数相等，产物是无规共聚物，其组成与单体组成比相同。若$r_1<1$、$r_2<1$仍然可得到无规共聚物，若r_1、r_2趋近于0，单体单元的排列逐渐趋于交替排列。工业上许多无规结构的共聚物产品是通过自由基聚合得到的，如丁苯橡胶、丁腈橡胶等，亦有以离子型聚合、配位聚合制得。

5.3.1. 丁苯橡胶

丁苯橡胶是丁二烯与苯乙烯的共聚体，它是目前产量最大的通用型合成橡胶（见橡胶 2. 合成橡胶），其耐磨性、耐老化性较天然橡胶为好，但强度较差，经炭黑补强或充填矿物油后，性能可得到改善。采用不同的制法或控制不同的反应条件可制得品种繁多的丁苯橡胶。例如可用自由基乳液聚合（乳液丁苯橡胶）得到无规结构的橡胶，用正丁基锂作催化剂进行阴离子型溶液聚合可得到嵌段丁苯橡胶或无规丁苯橡胶（溶液丁苯橡胶），或通过活性聚合得到热塑性弹性体（SBS）。此外，还可

用自由基型共聚，通过控制引发剂浓度、温度、调节剂浓度制得低分子量的液体丁苯橡胶。与固体橡胶相比，液体丁苯橡胶能浇注成型，可在现场硫化制成各种制品，所用设备简单，适用于粘合剂、密封剂、涂料等方面。

乳液法是丁苯橡胶的主要生产方法，通过用不同单体投料比可生产许多不同牌号的丁苯橡胶，如丁苯-10、丁苯-30（苯乙烯配比分别为10%和30%）等。丁苯橡胶的性能，如强度、弹性、耐寒性等可通过调节共聚物的组成控制。若增加共聚物中丁二烯含量，橡胶弹性、耐寒性能提高；增加苯乙烯含量，则强度、硬度增大。按聚合温度不同，有“热法”和“冷法”之分：“热法”采用以分解温度较高的$K_2S_2O_8$作引发剂，反应温度为50℃，所得橡胶的分子量较低、分子量分布较宽，而“冷法”用烷基过氧化氢-亚铁盐氧化还原引发剂，反应温度5℃，可得到链节比较均匀的产物。大部分的乳液丁苯橡胶用“冷法”生产。

5.3.2. 乙丙橡胶

由乙烯和丙烯利用配位聚合制得的一类弹性体。乙烯和丙烯价廉、易得，因而乙丙橡胶生产成本较低。在乙烯-丙烯共聚物中两种单体单元的相对含量和在分子链中的排布以及立体规整性对共聚物的结构和性能有很大影响。乙丙橡胶通常有适中的乙烯含量，链节排布不规则，是非晶态的无规乙烯-丙烯共聚物。控制不同的共聚条件亦可得到乙-丙嵌段共聚物，能结晶，是一类不同于聚乙烯和聚丙烯的新型塑料。

乙丙橡胶分子链不含双键，柔性好，因而有良好的化学稳定性、耐热性、耐寒性和耐候性，但综合机械性能不如天然橡胶，不易硫化，不适于制造汽车轮胎。用少量的第三单体，如双环戊二烯、1,4-己二烯或亚乙基降冰片烯与乙烯、丙烯共聚所得到的三元共聚物可以用一般方法硫化。三元共聚物不饱和度控制在0.3～0.6mol双键/kg橡胶。

5.4. 交替共聚物

交替共聚物指单体单元沿分子链交替排列的共聚物。当竞聚率$r_1=r_2=0$时，表明两种单体自身不能均聚，只能共聚，因而共聚得到单体单元严格交替排列的共聚物。若其中一个竞聚率，如r_2偏离零值愈大，交替性就愈差。例如表10中乙酸丁烯酯与反丁烯二酰氯比其它3对单体共聚的交替性差。

除了竞聚率可作为单体交替共聚趋向的判据外，单体的极性和位阻效应是影响单体交替共聚的重要因素[34]。当乙烯基单体带有吸电子取代基，如—CN、—COOH等，因而降低了双键的电子密度成为电子受体单体；若单体带有推电子取代基，如—OR、



—C—OCH₃ 等，因而增加了双键的电子密度，成为电子给体单体。表11所列为一些电子给体单体和受体单体[35]。对于强给体单体和强受体单体对，它们易于形成电荷转移络合物，在进行共聚时得到交替共聚物，例如苯乙烯与顺丁烯二酸酐的交替共聚物。

表10　交替共聚单体的竞聚率

M_1	M_2	r_1	r_2	温度℃
乙酸α-氯丙烯酯	顺丁烯二酸酐	0	0	120
异丁烯	反丁烯二酸二乙酯	0	0	70
苯乙烯	顺丁烯二酸酐	0.01	0	60
乙酸丁烯酯	反丁烯二酰氯	0.14	0	68

表11　电子给体单体和受体单体

给体单体	受体单体
乙烯	丙烯酸甲酯
丙烯	丙烯酸正丁酯
异丁烯	甲基丙烯酸甲酯
1-己烯	甲基丙烯酸丁酯
1-十八碳烯	丙烯腈
苯乙烯	α-氯代丙烯腈
α-甲基苯乙烯	丙烯酸
2-丁烯	丙烯酸辛酯
2-甲基-2-丁烯	*N*-辛基丙烯酰胺
丁二烯	*N*,*N*-二辛基丙烯酰胺
异戊二烯	甲基乙烯基酮
环戊烯	
2-降冰片烯	
β-甲基苯乙烯	
氯乙烯	
乙酸乙烯酯	

有许多共聚单体对，当有路易斯酸如$SnCl_4$、$SnCl_2$、$EtAlCl_2$、$Et_3Al_2Cl_3$和i-$BuAlCl_2$等存在时，它们交替共聚的趋向被强化，其原因是某些弱受体单体与路易斯酸形成络合物，增大了这些单体与电子给体单体的极性差异。例如甲基丙烯酸甲酯（MMA）与$SnCl_4$能形成1∶1和1∶2络合物：

$$SnCl_4+MMA \overset{K_1}{\rightleftharpoons} SnCl_4MMA \quad (52)$$

$$SnCl_4MMA+MMA \overset{K_2}{\rightleftharpoons} SnCl_4(MMA)_2 \quad (53)$$

这些络合物将与给体单体作用形成三元络合物进行交替

共聚合。

由钒化合物如 $VOCl_3$、$VO(OR)_3$ 或钛化合物 $TiCl_4$ 与烷基铝化合物形成的齐格勒型催化剂可以使某些烯烃和二烯烃进行交替共聚反应[30]。催化剂的活性与其制备方法有关，如丙烯与丁二烯共聚，若在室温下制得的催化剂，只能得到二烯烃的均聚物，若在−70℃制得的催化剂，可得到交替共聚物。烯烃或二烯烃的取代基可能导致位阻效应。交替共聚趋向按大小排列。

烯烃为：$CH_2{=}CH_2>CH_2{=}CHCH_3>CH_2{=}CHCH_2CH_3>CH_2{=}CHCH_2CH(CH_3)_2>CH_2{=}CHC(CH_3)_3$；

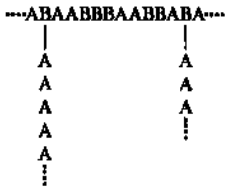
二烯烃为：$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2>CH_2{=}CH{-}CCH_3{=}CH_2$>反式 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CHCH_3$>顺式 $CH_2{=}CH{-}CH{=}CHCH_3>CH_2{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2>CH_2{=}CCH_3{-}CCH_3{=}CH_2>CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$。

5.5. 接枝共聚物

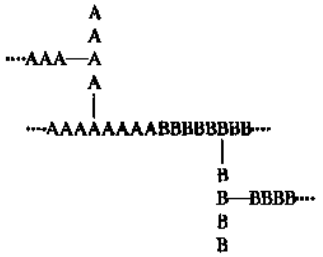
接枝共聚物典型的结构是由 A 单体单元组成共聚物的主链，另一单体单元 B 组成支链。此外，接枝共聚物的主链或支链不是均聚物而是共聚物就会衍生出结构复杂得多的接枝共聚物，如：



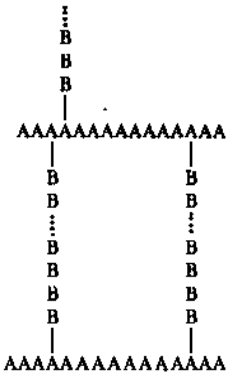
①



②



③



④

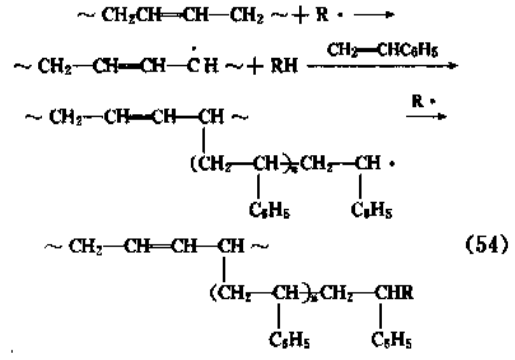
5.5.1. 合成方法

主要有 3 种方法：一是用先行制得的聚合物作为主链，通过不同方法，在主链中形成反应活性中心，活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子，然后另一单体在活性中心引发聚合，形成接枝共聚物，这称为从主链上接出分枝的方法；二是用链端带有反应官能团 X 的聚合物与主链上无规分布能与 X 反应的官能团 Y 的聚合物反应得到接枝共聚物，这称为分枝接到主链上的方法；此外，还有通过大单体的合成方法。

5.5.1.1. 从主链上接出分枝 可采用不同的方法在已预先聚合的主链上产生可引发单体聚合的自由基或离子活性中心，然后单体在活性中心上接枝共聚反应。

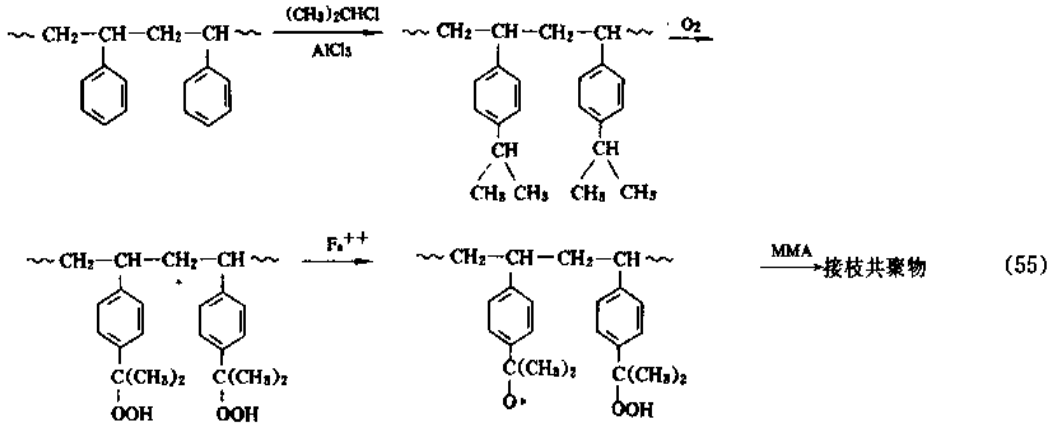
(1) 自由基接枝共聚合 有多种方法可在主链聚合物上产生自由基活性中心。

a. 通过链转移反应可在主链上形成自由基，利用这一自由基引发单体接枝共聚，在工业上已用于生产抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 和 ABS 树脂。例如抗冲聚苯乙烯的合成，将用量为 5～10%的聚丁二烯溶于苯乙烯单体中，以过氧化苯甲酰作引发剂进行接枝共聚反应。首先是聚丁二烯的链转移反应，由引发剂分解的初级自由基从聚丁二烯链提氢形成大分子链自由基，该大分子链自由基引发苯乙烯聚合得到接枝共聚物，其过程表示如下：



(54)

b. 在聚合物链上引入可分解成自由基的基团，如过氧化氢基团，由它分解可在聚合物链上产生自由基，然

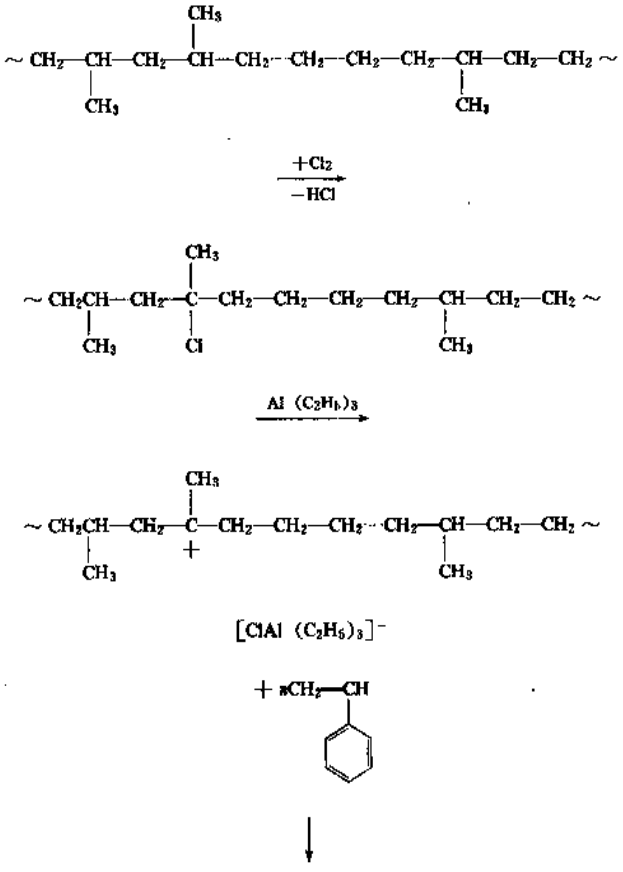


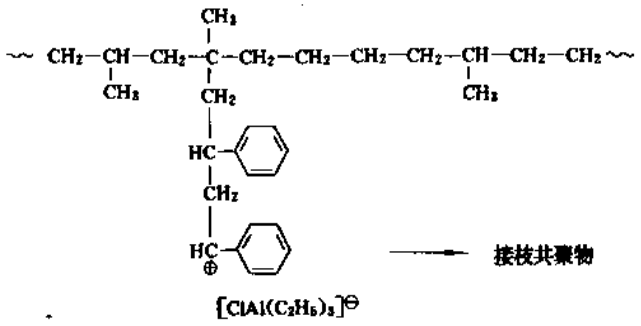
(55)

后引发单体共聚得到接枝共聚物。例如聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚[37]。通过聚苯乙烯与异丙基氯反应，再与氧作用使聚苯乙烯链带有氢过氧化物侧基，在亚铁盐作用下生成高分子链自由基，然后引发甲基丙烯酸甲酯聚合得到接枝共聚物，见式（55）。

c. 在紫外光、高能辐射、等离子体、超声波和机械力的作用下，聚合物可产生自由基，这些自由基引发单体聚合亦可得到接枝共聚物。

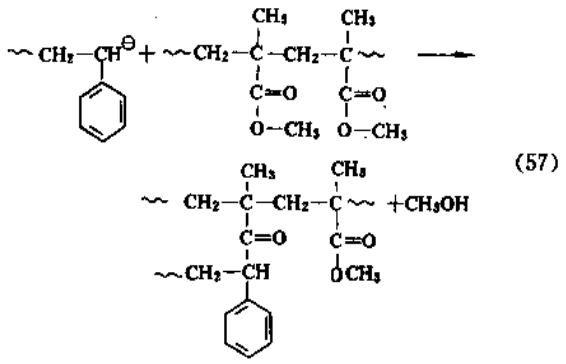
（2）离子接枝共聚合　通过在聚合物链上形成离子活性中心引发单体接枝共聚，可分为阴离子接枝共聚和阳离子接枝共聚。例如苯乙烯在乙丙橡胶中通过阳离子引发接枝反应：





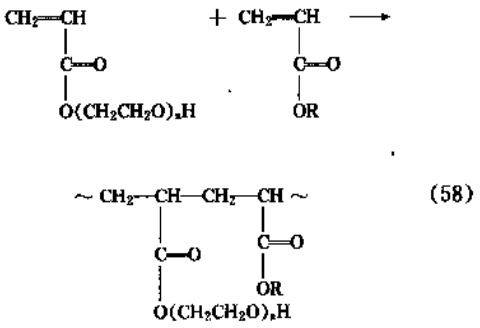
(56)

5.5.1.2. 分枝接到主链上　由链端带有反应官能团的聚合物作支链，通过与主链聚合物上官能团反应可制得接枝共聚物。例如聚苯乙烯活性链与聚甲基丙烯酸甲酯的酯基反应，使聚苯乙烯接在聚甲基丙烯酸甲酯主链上：



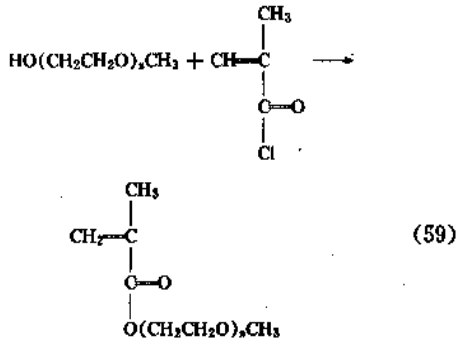
(57)

5.5.1.3. 通过大分子单体合成接枝共聚物　大分子单体与烯类单体共聚反应可直接制得接枝共聚物。例如丙烯酸聚乙二醇酯与丙烯酸酯共聚反应：



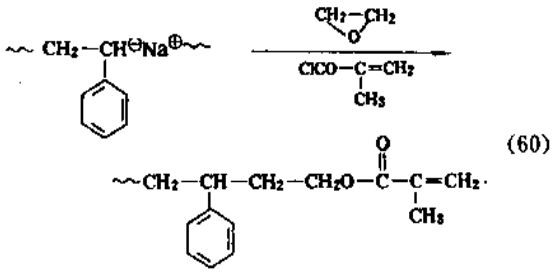
(58)

大分子单体是指链端带有可聚合双键的低分子量聚合物，可通过多种途径制得。例如由带有端羟基的聚乙二醇与甲基丙烯酰氯反应制得大分子单体：



(59)

又如，用阴离子引发剂引发聚合的聚苯乙烯活性链与适当的不饱和减活性剂反应得到大分子单体：



(60)

5.5.2. 抗冲击聚苯乙烯（HIPS）

抗冲击聚苯乙烯是一类由苯乙烯与5～10%橡胶（聚丁二烯或苯乙烯-丁二烯类橡胶）用自由基引发接枝共聚改性的聚苯乙烯，是工业上有重要意义的接枝共聚物，其韧性显著高于未改性的聚苯乙烯。它实际是聚苯乙烯均聚物、橡胶-聚苯乙烯接枝共聚物和未反应橡胶的混合物。在电子显微镜下可观察到HIPS有比较复杂的两相结构，通常聚苯乙烯呈连续相，橡胶粒子分散在聚苯乙烯的基体中[38]。接枝共聚物分子向两相界面迁移，增强了界面的结合力。抗冲击聚苯乙烯组成不同，其性能有很大差异。

5.5.3. ABS树脂

ABS树脂是丙烯腈-丁二烯和苯乙烯的接枝共聚物，是一类用途广泛的塑料。ABS树脂主要是由乳液法接枝共聚合制造的，合成的方法有两种：其一是先以丁二烯

与苯乙烯乳液共聚得到丁苯胶乳，再加入苯乙烯和丙烯腈接枝共聚合；其二是在预先聚合的聚丁二烯胶乳中加入苯乙烯和丙烯腈接枝共聚合得到ABS树脂。此外尚有用悬浮法接枝共聚或用丙烯腈-苯乙烯共聚物与丁腈橡胶机械共混制得ABS树脂。在接枝共聚反应中，丁二烯链节中的双键将成为接枝点，丁二烯链节和苯乙烯链节中的α-H在链转移反应提氢后产生大分子链自由基，单体从这一活性点共聚反应接出分枝。

ABS的性能取决于共聚物各组分的比例、接枝度、分子量和聚集态结构等因素，例如橡胶含量增加，冲击强度提高，而拉伸强度、模量下降。通过改变上述因素获得所需性能的ABS树脂（另见苯乙烯系塑料）。

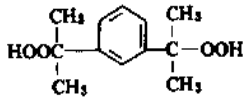
5.6. 嵌段共聚物

5.6.1. 合成方法

嵌段共聚物的合成方法主要有两种：一是先合成一种链端仍存在反应活性点的聚合物，然后第二种单体在反应活性点引发共聚合；二是由不同聚合物链端上官能团反应制得嵌段共聚物。其反应机理可以是自由基共聚、离子共聚、力化学共聚等。

5.6.1.1. 自由基嵌段共聚　对于双组分的自由基嵌段共聚，要求竞聚率$r_1 \gg 1$、$r_2 \gg 1$，这样的体系是难以找到的。因而欲实施自由基嵌段共聚，需采用一些特殊方法，如用双官能引发剂或适当的链转移反应。

可采用的双官能引发剂有多种[39]，以邻二异丙苯双过氧化氢

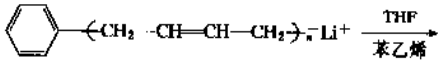


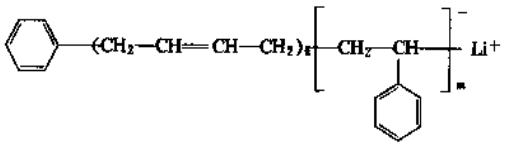
为例，单体A首先引发聚合得到链端带过氧化氢基团的聚合物，在除去未反应引发剂后，加入单体B和铁盐进行共聚反应，过程可示意为：

$$\begin{aligned}&(\text{聚合物 A})\text{-ROOH}+\text{Fe}^{2+}\longrightarrow\\&\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^-+(\text{聚合物 A})\text{-R-O}\cdot\xrightarrow{\text{单体 B}}\\&(\text{聚合物 A})\text{-R-O-}(\text{聚合物 B})\end{aligned}\qquad(61)$$

5.6.1.2. 阴离子活性聚合　这是制备嵌段共聚物的有效方法。当单体A用阴离子催化剂聚合得到活性聚合物A，然后加入单体B被引发聚合得到AB嵌段共聚物。若引发反应速率足够快和定量进行，链转移反应微不足道，则每一嵌段的分子量呈"泊松分布"。例如以苯基锂为引发剂，丁二烯与苯乙烯的嵌段共聚合：

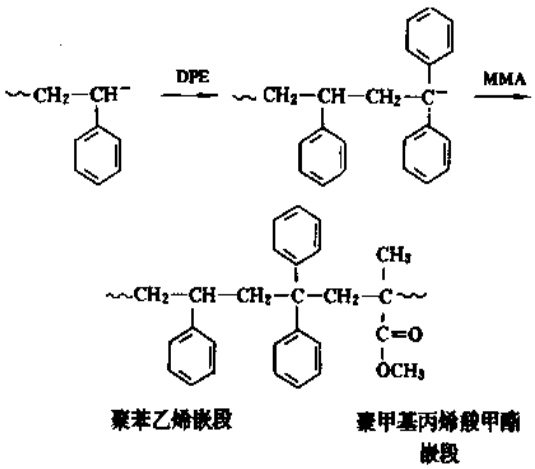
$$\text{苯基锂}+\text{CH}_2{=}\text{CH}{-}\text{CH}{=}\text{CH}_2\xrightarrow{\text{环己烷}}$$





(62)

若活性聚合物A碳离子的亲核性很强，而单体B显出明显的亲电性，则易发生副反应。为避免副反应，可通过1,1-二苯基乙烯（DPE）降低聚合物A碳离子的亲核性。如苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯共聚：



(63)

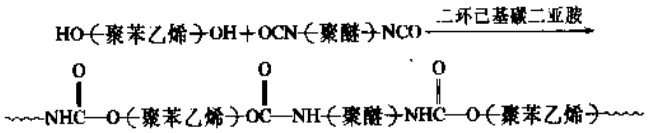
由于1,1-二苯基乙烯不均聚，在共聚物分子链中它只结合了一个单元。

制备ABA型三嵌段共聚物的一个简单方法是使用双官能阴离子催化剂，例如1,4-二锂-1,1,4,4-四苯基丁烷[40]。首先由B单体引发聚合得到双碳离子的活性聚合物，它将构成中间嵌段，然后A单体通过活性聚合物B上的两个活性点引发共聚形成两嵌段A。这一方法适用于B单体的亲电性比单体A强的情况。

工业上合成苯乙烯与二烯烃（如丁二烯）的三嵌段热塑性弹性体，首先使苯乙烯在非极性溶剂中以丁基锂引发合成活性聚苯乙烯，其后加入二烯烃和苯乙烯混合单体，由于活性聚苯乙烯与二烯烃的反应速率大得多而先行聚合，然后才与苯乙烯共聚，因而可得三嵌段共聚物。

用配位催化剂（Ziegler-Natte催化剂）亦可合成嵌段共聚物。例如乙烯与丙烯嵌段共聚，用$TiCl_3+Al(C_2H_5)_3$作催化剂，在溶剂汽油中，丙烯先行均聚合，然后加入乙烯进行共聚，可得到乙烯丙烯嵌段共聚物。

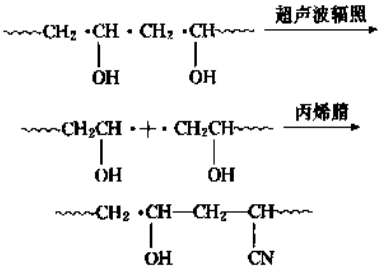
5.6.1.3. 其它方法　通过预先制备带有反应官能团的聚合物相互反应，可制得嵌段共聚物。例如带有端羟基的聚苯乙烯与带有异氰酸端基的聚醚反应：



(64)

加入二环己基碳二亚胺是为了加速反应。

采用力化学方法合成接枝和嵌段共聚物已有许多报道[41]。聚合物在机械力作用下，分子链中的C—C键将发生断裂，产生大分子自由基。利用所产生的大分子自由基可以引发其它单体使其聚合，或者不同大分子链自由基的重新结合都可能生成接枝或嵌段共聚物。例如，在超声波辐照下聚乙烯醇与丙烯腈的嵌段共聚反应[42]：



(65)

5.6.2. 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SBS）

这是一种热塑性弹性体，中间是聚丁二烯弹性嵌段形成连续相，两边是短的刚性聚苯乙烯嵌段，是分散相。对于每一个SBS分子链，它的两端分别在两个聚苯乙烯的相区，因而聚苯乙烯相区起到了物理交联点的作用。当温度在聚苯乙烯玻璃化转变温度以下时，SBS表现硫化弹性体行为，在较高温度（如120℃）下，它是熔融体，能象热塑性塑料一样加工成型，如挤出、模塑等。加工后冷却到玻璃化转变温度以下时又恢复弹性。当聚苯乙烯含量增高，形成连续相，或者嵌段共聚物的序列排布为BSB均不具有优良的热塑性弹性体的性能。

6. 经济概况

1991年世界塑料、合成橡胶、合成纤维三大合成材料的总产量超过100Mt，预计至2000年将达到170Mt以上（表12）。表13所列为1991年主要塑料生产国的产量[43]，合成橡胶和合成纤维的产量居世界前10名的国家和地区见表14[44]和表15[45]。美国仍然是三大合成材料的最大生产国，近年来亚洲，尤其是东亚地区，合成纤维工业迅速兴起。

表12 世界三大合成材料产量，kt

年 份	合成树脂及塑 料	合成纤维	合成橡胶	合 计
1991年	99256	15158	9200	123614
2000年	145000	20300	11580	176880

表13 主要塑料生产国的塑料产量，kt

国 别	1991年		
	产 量	增长率，%	构成比，%
美 国	28517	1.4	28.7
日 本	12802	1.4	12.9
德 国	9996	−4.5	10.1
前苏联	(5060)①	−8.0	5.1
法 国	4399	2.3	4.4
意大利	3020	−1.3	3.0
英 国	(2200)①	−2.0	2.2
其 它	33262	0.6	33.5
合 计	99256	−0.1	100.0

①（ ）内为估计数据。

表14 1991年世界合成橡胶产量，kt

国 别	产 量
美 国	2160
前苏联	2050
日 本	1368
联邦德国	537
法 国	469
中 国	330
意大利	300
英 国	274
巴 西	232
荷 兰	224
世界总计	9200

表15 1991年世界合成纤维产量，kt

国 别	产 量
美 国	2903
中国台湾	1841
中 国	1450
日 本	1430
韩 国	1364
前苏联	807
联邦德国	738
意大利	538
印 度	440
墨西哥	394
总 计	15158

7. 应　用

今天，合成聚合物已进入高度发展的阶段，由于其原料来源丰富，加工成型简便，种类繁多和具有各种各样的优良性能，如密度小、强度大、弹性好、电绝缘、耐腐蚀、耐辐射、耐烧蚀、透明性等。某种聚合物可具有其中几种优良性能，因而广泛地应用在工业、农业、国防军工、科学技术等国民经济的各个部门。用聚合物生产的塑料、橡胶、纤维、胶粘剂和涂料等产品，可作为非结构性材料或结构材料使用，并逐渐代替天然材料和金属材料。此外具有耐高温或高强度的特种聚合物和具有光、电、磁等物理功能的高分子，如感光性高分子、半导体高分子、高分子导体、光致导电高分子、高分子药物、高分子试剂及催化剂、仿生高分子亦迅速发展，并应用在各个不同领域。若从高分子材料消耗量这一角度看，高分子材料主要应用在包装材料、建筑材料、交通运输领域用材料、绝缘材料等方面。

7.1. 包装材料

在聚合物包装材料出现之前，已大量使用纸张、木材、玻璃、陶瓷和金属作为包装材料。由于聚合物包装材料具有质轻、不易破损、对气体选择透过性、对水汽和微生物的阻隔性、易大规模生产、成本较低等特点，因而目前它已在许多方面逐步取代纸张、玻璃等传统包装材料。聚合物包装材料可粗分为硬质和软质两大类，但它们之间常有交叉，通常厚度<0.25mm 被认为是软质包装材料。软质包装材料有单层和多层结构之分，单层一般是塑料薄膜，多层结构又可细分为压延、涂覆和共挤出或它们的组合包装材料。硬质包装材料常制成各种容器，包括瓶、罐、管、盆、桶、杯等以适应各种用途。

聚合物包装材料已广泛应用于各个领域，例如，聚合物泡沫软垫常用于包装精密仪器、机电产品等以防止在运输过程中的损坏。在食品工业方面，聚合物包装材料也是不可缺少的，如冷冻食品和食品保鲜包装、包装饮料的饮料瓶和复合薄膜软包装。此外还有药物包装、家庭化学品包装、垃圾袋、垃圾桶以及日常生活用的塑料瓶、罐、盆等品种繁多的包装材料不胜枚举。当用于包装食品和药物时，为了不污染包装物，聚合物中的添加剂和残留单体量应受到限制。当包装化学试剂时须考虑所用聚合物材料对所装物的耐受性。

7.1.1. 薄膜包装材料

赛珞玢是一种由纤维素制得的较早使用的软包装材料，后来陆续发展了由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯制得的薄膜包装材料，其性能见表 16[146]。

7.1.2. 硬质包装材料

通常用来制作塑料瓶和硬质塑料容器的聚合物有聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯和 ABS 等。由 LDPE 制造的塑料瓶在本世纪 40 年代开始投放市场，HDPE 具有更高的刚性，亦是制造塑料瓶的常用材料。聚乙烯能耐大多数化学试剂，对水的渗透率很低，但能被强氧化性酸侵蚀，对氧的渗透率较高。聚丙烯耐化学试剂和渗透性类似聚乙烯，且透明性好、耐热性较高，可满足医疗卫生对容器需耐蒸煮和透明性的要求。聚酯瓶主要用于包装软饮料，它有足够的强度保持瓶内二氧化碳的压力和阻隔二氧化碳的性能，常用的塑料包装材料性能见表 17。

7.2. 建筑材料

在建筑业中高分子材料已获得广泛应用。用作建材的塑料在塑料总产量中占有较大的比例，1989 年美国的建筑塑料占塑料总产量的 22%，联邦德国占 19%。建筑塑料主要包括管材、异型材、板材、线材等，可用作装饰、装修、防水、给排水、隔热隔音材料和制作塑料门窗、墙纸、地板、卫生洁具等。高分子材料还用来制造建筑饰面涂料、防水涂料、弹性密封材料、胶粘剂。

表 16　薄膜包装材料及性能

材　料	拉伸强度 MPa	伸长率 %	热封温度 ℃	使用温度,℃ 最　高	使用温度,℃ 最　低
聚乙烯					
LDPE	6.9～24	22.5～600	121～176	65	−51
HDPE	21～52	10～500	135～154	121	−51
LLDPE	24～55	400～800	121～176	76～82	−51
聚丙烯					
非取向	21～62	400～800	162～204	121	不推荐使用
取　向	172～207	60～100	要求涂层或添加剂	121	−51
聚氯乙烯	14～110	5～500	121～176	与增塑剂有关	与增塑剂有关
聚对苯二甲酸乙二酯	172～228	120～140		204	−62
聚碳酸酯	69	92～115	204～221	132	−73

表17　常用塑料包装材料性能和用途

材　料	挠曲模量 GPa	氧渗透率 $10^{-12}cm^2/s$	水蒸气渗透率 $10^{-12}g/(cm \cdot s)$	用　途
聚乙烯				
低密度	0.17	205.2	0.5	瓶，罐，桶，盆，罩等
高密度	0.93	50.2	0.2	
聚丙烯	≥1.38	68.4	0.2	瓶，箱
聚对苯二甲酸乙二酯	2.34	2.3～3.7	0.9～1.4	碳酸饮料瓶，药物包装
聚碳酸酯	2.21	103～114	4.6～6.4	牛奶瓶，矿泉水瓶
聚苯乙烯				
通用型	3.38	159.6	4.6	瓶，盘，罩，罐
抗冲型	2.62	54.7	5.9	杯，盘，罩，盆
聚氯乙烯	2.21～2.41	3.6～6.8	0.9～1.4	瓶，罐
ABS 树脂	2.41～2.62	54.7	4.6～6.8	盆，罩，盘

塑料具有的一些特点使其用作建筑塑料占有优势，例如：塑料质轻，密度一般为 0.9～2.3g/cm³，与木材相近，约为钢的⅛～¼，混凝土的⅓。它的导热系数低，适于应用在需隔热保温的场合。塑料的比强度高，有些塑料比金属还高。有良好的耐腐蚀性能，对酸、碱一般均具有良好的稳定性。塑料还具有优良的电绝缘性、耐水性、抗震消声等性能。

目前建筑塑料中，聚氯乙烯制品占了大多数，这是因为聚氯乙烯除具有一般塑料的质轻、价廉、美观、耐腐蚀等优点外，还具有良好的耐候性和难燃性。大量的聚氯乙烯硬管主要应用于市政给水和排水，建筑物给排水、雨水管道、电线导管等。聚氯乙烯硬板和异型材广泛用作建筑物的瓦楞板、门窗结构和墙壁装饰物的建筑用材。软质聚氯乙烯板、片材可作地面材料等。低密度聚乙烯薄膜用于防潮防水工程，以低密度聚乙烯为基料、轻质碳酸钙为填料配以其它助剂经塑炼、热压、发泡、成型的钙塑板具有质轻、吸音、防水、美观等特点，可用作屋顶的装饰性材料。绝热性好的聚苯乙烯泡沫塑料常用作复合板材的芯板。聚甲基丙烯酸甲酯透明性好，可制成平板或瓦楞板供建筑采光之用。由合成树脂，如环氧树脂、不饱和聚酯和玻璃纤维或玻璃布制成的玻璃纤维增强塑料亦是常用的建筑材料，例如不饱和聚酯玻璃增强塑料可用作屋面、阳台拦板、隔墙等材料或作夹层墙的面板。

在建筑工程中，在进行地板、墙板、吸声板的粘接，釉面砖、水磨石、壁纸的铺贴，以及混凝土裂缝和破损的修复需应用各种不同的胶粘剂。例如环氧树脂胶粘剂、不饱和聚酯胶粘剂、聚乙酸乙烯酯胶粘剂以及氯丁橡胶胶粘剂等。此外，在建筑中还需使用许多不同种类的防水、密封材料，如屋面防水层。这些材料可制成卷材和片材、膏状密封材料、涂料使用，除了可用于防水，还可用于气密、水密和防腐。例如乙丙三元橡胶防水卷材是以乙丙三元橡胶为主体，加入硫化剂、填料等助剂通过密炼、拉片、压延或挤出成型、硫化等工序制成，可冷粘贴施工用于屋面防水。此外，还有氯丁橡胶卷材、聚氯乙烯卷材等。密封材料主要有丙烯酸类、聚氨酯类、聚硫橡胶、氯丁橡胶等密封材料。防水涂料有氯丁橡胶沥青防水涂料、聚氨酯防水涂料，可用于屋面涂层。

7.3. 交通运输用材料

交通运输中的汽车、船舶、铁道车辆和飞机都广泛应用高分子材料。熟知的一个例子是制造汽车轮胎需耗用大量的橡胶，例如 80 年代中期美国生产的橡胶约有 50%用于轮胎。塑料在汽车上的应用始于 50 年代，随后得到不断的发展，应用的塑料种类、用塑料替代其它材料制造汽车零、部件和单辆汽车的塑料用量逐年增加(表 18)，表 19 所列是高分子材料在汽车上的应用实例。世界主要汽车生产国和地区以及中国桑塔纳轿车塑料使用情况见表 20 和表 21[47~48]。在汽车上应用塑料对于减轻汽车自重，节省能耗，完善汽车结构，提高设计的灵活性，减少零件制造工序和降低成本起重要作用。

表18　单辆汽车的塑料用量，kg

国家和地区	1980 年	1982 年	1985 年	1989 年
美　国			109 (9.8%)①	
欧　洲	60	72		120 (11%)①
日　本	58.8		74.3 (6%)①	

① 括号内数据为塑料用量占车身自重的百分率。

表19 塑料在汽车上的应用实例

塑料种类	应用的零、部件
聚丙烯	保险杠，仪表板，空调器箱，风扇叶片，蓄电池壳，车门内把手，工具箱，空气滤清器壳等
聚乙烯	燃油箱，空气导管，仪表板出风管道，扶手，行李箱衬里，清洗液罐，箱等
ABS树脂	仪表板，行李箱衬里，进风格栅，标牌，挡泥板，装饰件支架，百叶窗等
尼龙	水箱支架，风扇，前灯壳，隔板，中央电器板等
聚氯乙烯	车顶内衬，前窗密封，车内饰条，波纹管，绝缘软管，仪表板套等
聚甲基丙烯酸甲酯	信号灯透镜，灯罩，转向灯总成，牌照灯总成
聚苯醚	出风百叶窗，行李箱格，车轮饰盖
聚碳酸酯	仪表标牌，遮阳板等

表20 日本、西欧汽车塑料使用情况

塑料	构成比	
	日本 (1984年)	西欧 (1990年)
聚丙烯	28.8	28.1
聚氯乙烯	21.5	13.3
聚氨酯	13.0	21.1
ABS树脂	9.7	7.4
聚乙烯	7.3	4.7
尼龙6，尼龙66	4.0	5.4
聚甲醛	1.5	1.9
聚甲基丙烯酸甲酯	1.7	2.3
聚对苯二甲酸乙二酯 聚对苯二甲酸丁二酯	0.8	
聚碳酸酯	0.6	3.1
酚醛树脂		1.0
其它		
合计	100	100

表21 中国桑塔纳轿车塑料用量，kg

塑料	用量	塑料	用量
尼龙	1.122	聚碳酸酯	0.243
聚丙烯	18.782	聚苯乙烯	2.556
聚乙烯	8.124	聚苯醚	0.568
聚氯乙烯	8.345	聚氨酯	10.887
聚甲醛	0.878	其它	5.245
ABS树脂	10.479	合计	59.128
聚甲基丙烯酸甲酯	2.786		

参考文献

[1] US 3633(1844),Goodyear,C..

[2] US 105338(1870),Hyatt,J. W.,Hyatt,I. J..

[3] US 942699(1907),Baekeland,L. H..

[4] Standinger,H.,*Schweiz Chem-Ztg.*,**28**(1),60(1919).

[5] Carothers,W. H.,*J. Am. Chem. Soc.*,**51**,2548(1929).

[6] Zeigler,K.,Gellert,H. G.,*Angew Chem.*,**64**,323(1952).

[7] Natta, G., Pino, P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**77**,1780 (1955).

[8] Utracke, L. A., "Polymer Alloys and Blends",5,Hanser, New York,1989.

[9] F. W. 毕尔梅耶著，中国科学院化学研究所七室译，《聚合物科学教程》，162页，科学出版社，北京，1980年。

[10] Geil,P. H.,Anderson,F. R.,Wunderlich,B.,Arakawa,T., *J. Polymer Science*,**A2**,3707(1964).

[11] Flory,P. J.,*J. Chem. Phys.*,**17**,303(1949).

[12] Yeh, G. S. Y. et al., *J. Macromol. Sci.* (*Phys.*),**B1**,235 (1967).

[13] D. W. 范克雷维伦著，许元泽等译，《聚合物性质》，82页，科学出版社，北京，1981年。

[14] 何曼君、陈维孝、董西侠，《高分子物理》，79页，复旦大学出版社，上海，1982年。

[15] Catsiff,E.,Tobolsky,A. V.,*J. Colloid Sci.*,**10**,375(1955); *J. Polym. Sci.*,**19**,111(1956).

[16] 同[13]，226页。

[17] Acker,D. S.,Harder,R. J.,Mahler,W.,Melby,R. J.,Benson, R. E.,Mochel, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).

[18] Ferran's,J.,Cowan,D. O.,Walatka,V. V.,Jr.,Petlstein, J. H.,*J. Am. Chem. Soc.*,**95**,948(1973).

[19] Coehn,A.,*Ann. Phys.*,**64**,217(1898).

[20] J. P. Critchley 等著，江璐霞等译，《耐热性聚合物》，10页，成都科技大学出版社，成都，1990年。

[21] Kupper,F. W.,*Angew Makromol. Chem.*,**80**,207(1979).

[22] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", p. 69, Cornell University Press,Ithaca,N. Y.,1953.

[23] Mayo,F. R.,Lewis,F. M.,Jr.,*J. Am. Chem. Soc.*,**66**,1594 (1944).

[24] Alfrey, T., Jr., Goldfinger,G. G.,*J. Chem. Phys.*,**12**,322 (1944).

[25] Alfrey,T.,Jr.,Price,C. C.,*J. Polym. Sci.*,**2**,101(1947).

[26] Edgar,O. B.,Hill,R.,*J. Polym. Sci.*,**8**,1(1952).

[27] Sorenson,W. R.,Campbell,T. W.,"Preparative Methods of Polym. Chemistry",p. 209,Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons,Inc.,New York,1968.

[28] Paul, R., Edward, W. M., "Polymer Synthesis", p. 209, Huethig & Wept Verlag Basel,Heidelberg,New York,1986.

[29] Matsuo,M.,*Japan Plastics*,**2**,6(1968).

[30] 孙戴坚、周普、刘启澄等编，《接枝共聚物》，244页，化学

工业出版社,北京,1992年。
[31] Merrett,F. M. ,*J. Polym. Sci.* ,**24**,467(1957).
[32] O. Olabisi 等著,项尚田等译,《聚合物-聚合物混溶性》,206页,化学工业出版社,北京,1987年。
[33] Mark,H. ,Gaylord,N. G. ,Bikales,N. M. (eds),"Encyclopodia of Polym. Sci. & Techn.", vol. 1, p. 609, Wiley-Interscience,New York,1964.
[34] Walling. C. ,Briggs,E. R. ,Walfstirn,K. B. ,Mayo,F. R. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**70**,1537(1948).
[35] Geoffrey,C. E. ,Anthony,L. ,Saverio,R. ,Pierre,S. ,"Comprehensive Polymer Science",vol. 4,p. 382,1989.
[36] Furukawa,J. ,Amano,H. ,Hirai,R. ,*J. Polym. Sci.* ,*Polym. Chem. Ed.* ,**10**,681(1972).
[37] Metz, D. J. , Mesrobtan, R. B. , *J. Polym. Sci.* ,**16**,345 (1955).
[38] Molan,G. E. ,*J. Polym. Sci.* ,**A3**,1267(1975).
[39] Smets, G. , Woodward, A. E. , *J. Polym. Sci.* , **14**,126 (1954).
[40] Fetters,L. J. ,Morton,M. ,*Macromolecules*,**2**,453(1969).
[41] Kruus,P. ,*Ultrasonics*,**25**,20(1987).
[42] Shen Ye,Chen Keqiang,Wang Qi,Li Huilin,Xu Huilin,Xu Xi,*J. Macromol. Sci. Chem.* ,**A23**(12),1415(1986).
[43] 工業調査会,プテスチシケス,**43**(6),18(1992).
[44] 化学工业部,《世界化学工业年鉴》,402页,中国化工信息中心,北京,1992~1993年。
[45] 同[44],406页。
[46] Michael, B. B. , "Encyclopedia of Materials Sci. & Eng.", vol. 10,p. 635,1986.
[47] 王德榕,化工新型材料,(9),5(1992)。
[48] 周文,塑料科技,(3),11(1993)。

基本参考文献

1. Paul, R. , Edward, W. M. , "Polymer Synthesis", Huethig & Wept Verlag Basel,Heidelberg,New York,1986.
2. 中国科学技术大学高分子物理教研室,《高聚物的结构与性能》,科学出版社,北京,1983年。
3. Krevelen,D. W. V. ,"Properties of Polymers",Elsevier Sci. Publishers,New York,1990.
4. Malcolin,P. S. ,"Polymer Chemistry",Addison-Wesley Publishing Company,Inc. ,Mass. ,1975.
5. A. 鲁丁著,徐支祥译,《聚合物科学与工程学基本原理》,科学出版社,北京,1988年。

juhewu ceshi

聚合物测试　Polymer Testing

吴经玲　化学工业部成都有机硅研究中心

1. **概述** …… 55
2. **试样的制备与分离** …… 55
3. **物理化学特性鉴定** …… 56
3.1. 燃烧试验 …… 56
3.2. 溶解性试验 …… 56
3.3. 酸碱性试验 …… 56
3.4. 元素定性分析 …… 56
3.5. 显色试验 …… 57
4. **分子量测定** …… 57
4.1. 聚合物平均分子量概念及测定方法 …… 57
4.2. 数均分子量的测定 …… 57
4.2.1. 沸点升高法和冰点降低法 …… 57
4.2.2. 端基分析法 …… 58
4.2.3. 气相渗透压法 …… 58
4.3. 光散射法测定重均分子量 …… 58
4.4. 粘度法测定粘均分子量 …… 59
5. **仪器分析和鉴定** …… 59
5.1. 色谱法 …… 59
5.1.1. 气相色谱法 …… 59
5.1.2. 裂解气相色谱法 …… 60
5.1.3. 液相色谱法 …… 60
5.1.4. 反相气相色谱法 …… 61
5.2. 红外光谱和拉曼光谱法 …… 61
5.2.1. 基本原理 …… 61
5.2.2. 仪器 …… 62
5.2.3. 制样 …… 62
5.2.4. 应用 …… 62
5.3. 核磁共振波谱法(NMR) …… 63
5.3.1. 基本原理 …… 63
5.3.2. 实验技术 …… 64
5.3.3. 应用 …… 64
5.4. 质谱法(MS) …… 64
5.4.1. 基本原理 …… 64
5.4.2. 仪器 …… 64
5.4.3. 应用 …… 65
5.5. 热分析法 …… 65
5.5.1. 热重分析法 …… 65
5.5.2. 差热分析及示差扫描量热法 …… 66
5.5.3. 应用 …… 66
参考文献 …… 67

1. 概　述

聚合物测试在聚合物研究与开发领域中占有十分重要的地位。聚合物所具有的优异综合性能与其化学和物理结构密切相关。因此，利用各种分析测试技术，掌握聚合物结构与性能的关系，为评价聚合物材料质量、确定加工成型条件和设计新材料提供重要依据，对研究和生产聚合物材料起到关键性的作用。

聚合物测试包括：一次结构分析，即大分子的化学组成、均聚、共聚、支化、交联以及链的构型等；二次结构分析，即分子链的状态、分子量及其分布；三次结构分析，即聚集态结构的测定。

近代分析仪器的发展为聚合物测试提供了有效的手段，聚合物某一性能的测试，往往可以采用多种分析方法或各种分析仪器联用方式[1~3]。

2. 试样的制备与分离

聚合物试样必须具有代表性，如果样品为均一试样，可取一小部分进行定性分析；若样品为一复杂的聚合物材料则需进行粉碎和分离，再将分离组分分别进行鉴定。

聚合物材料中除主体聚合物外，常含有各种其它成分，例如增塑剂、稳定剂、无机填料、色料等。为进行鉴定首先需将主体聚合物与各种添加组分分离。常用的分离方法有3种：一是溶解沉淀法，即先将聚合物样品

用溶剂或溶剂混合物溶解，再用另一种非溶剂使聚合物沉淀；二是索氏（Soxhlet）萃取法，将聚合物试样剪碎用适当的溶剂（如乙醚、丙酮等低沸点溶剂）进行萃取，应尽量选择一种能溶解添加剂而不溶解聚合物的溶剂；三是真空蒸馏法，将一小片试样，悬挂在一个与真空系统相连的加热容器内，加热后聚合物中的添加剂即可冷凝收集于接受器内。

3. 物理化学特性鉴定

3.1. 燃烧试验

取一小块聚合物试样放在刮刀上，置酒精灯的火焰边缘，观察其燃烧性、状态变化、出烟情况及气味，这是鉴定聚合物的一种既简便又快速的方法[4]，图1列出了利用燃烧试验鉴定聚合物的系统分析图。

3.2. 溶解性试验

聚合物在溶剂中的溶解性与聚合物的链长、排列、立体规整度、结晶性有关，又受各种添加剂的影响，因此单从溶解性的结论不能作为鉴定聚合物的依据。然而溶解性试验对于选择适当的溶剂提纯聚合物，并与其它添加组分有效分离很有帮助。通常以对5组溶剂——沸腾甲苯、甲醇、乙酸乙酯、四氯化碳、乙醇氢氧化钠溶液的溶解性进行系统试验以鉴别聚合物[5]。

3.3. 酸碱性试验

利用聚合物裂解后产生蒸气的酸碱性对聚合物进行初步鉴定[6]。将几毫克的聚合物样品置于一根长约10cm的小试管底部，将试管在小火上加热，用润湿的pH试纸试验燃烧后产生蒸气的酸碱性。若为酸性则表明为聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氯化天然橡胶和合成橡胶、氯丁橡胶、氯化聚醚、氯化聚乙烯以及纤维素类聚合物及其衍生物；若为碱性则表明为聚酰胺类、聚酰亚胺类、氨基树脂等含氮聚合物；若为中性则为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、有机硅聚合物和某些聚酯。为定量测定聚合物的酸值，可将聚合物溶解于乙醇、丙酮、苯、二氧六环或其它适当的溶剂中，以酚酞为指示剂，用0.1mol/L KOH或NaOH溶液滴定、计算出1g样品消耗KOH（NaOH）量（mg）。测定酸值除采用目测法外还可用电位滴定法。

3.4. 元素定性分析

检验聚合物中除碳、氢、氧元素之外其它的元素，如卤素、氮、硫、磷等元素，也是鉴定聚合物的主要方法之一[7]。例如，可采用拜尔斯坦（Beilstein）铜丝试验法检测氯，聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等含氯的聚合物均会在

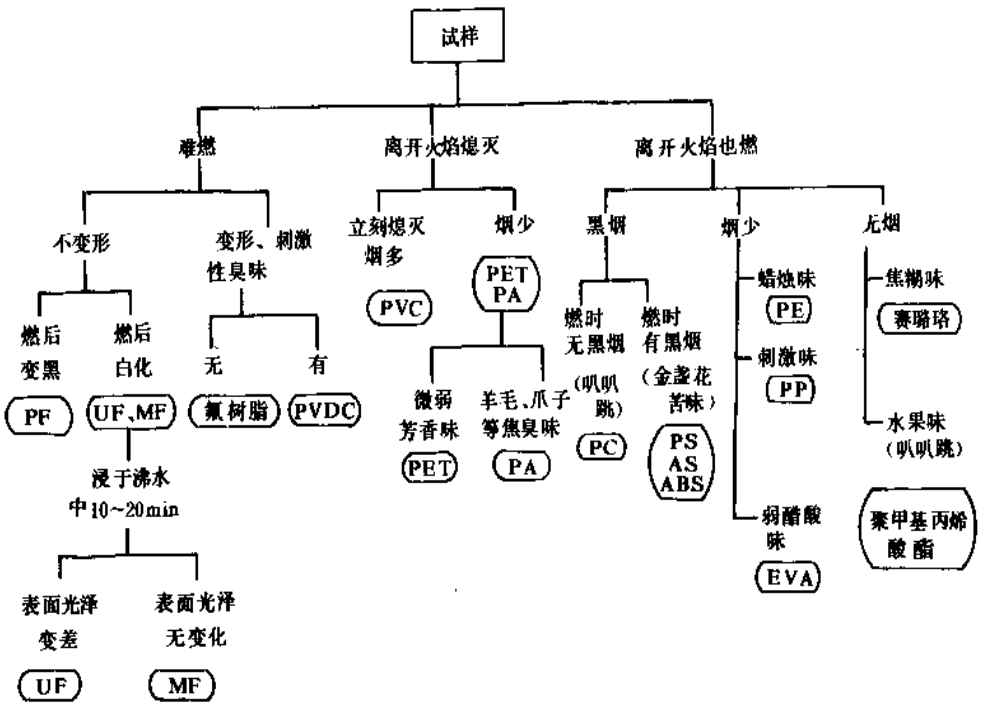


图1 燃烧试验鉴定聚合物系统分析图

ABS—丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS树脂）；AS—聚苯乙烯；EVA—乙烯-醋酸乙烯共聚物；MF—三聚氰胺甲醛树脂；PA—聚酰胺；PC—聚碳酸酯；PE—聚乙烯；PET—聚对苯二甲酸乙二酯；PF—酚醛树脂；PP—聚丙烯；PS—聚苯乙烯；PVC—聚氯乙烯；PVDC—聚偏氯乙烯；UF—脲醛树脂

火焰中呈现绿色。对于聚合物中氮、硫、磷和卤素等的检测，可采用钠熔法[9]，先将聚合物分解，再分别用各种特殊试剂检测硫、氯、氮、氟、磷等元素[9]。

3.5. 显色试验

利用李柏曼-斯脱希-莫洛夫斯基（Liebermann-Stoch-Moravski）经典的显色反应[10]可简便地鉴定聚合物。将聚合物试样小片置于点滴板上，加几滴醋酸酐，尽可能使样品溶解后再加1滴浓硫酸，观察磁板上溶液或聚合物表面的变色情况。通常，聚合物中添加剂不参与显色反应，但它们的存在将会降低显色反应的灵敏度，最好能将各种添加剂与聚合物分离后再进行检测或采用与已知组成材料对比分析的方法同时进行。

4. 分子量测定

4.1. 聚合物平均分子量概念及测定方法[11]

聚合物的分子量及其分布是聚合物重要的参数之一，它与聚合物材料的性能密切相关。通过分子量的测量能够了解聚合物的物理性能与分子参数间的关系，有助于在科研和生产实践中控制产品性能和选择最佳加工工艺参数。

聚合物分子量是不均一的。实验测定的分子量只是一种统计平均值，通常有数均分子量（$\overline{M}_n$）、粘均分子量（$\overline{M}_v$）、重均分子量（$\overline{M}_w$）和Z均分子量（$\overline{M}_z$）。

数均分子量是按分子数目统计平均的，它与聚合物溶液的依数性有关：

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i = \sum n_i N_i \qquad (1)$$

式中　N——分子数；

M——分子量；

$n_i = N_i / \sum N_i$——分子量为 M_i 的分子所占的分数。

重均分子量是按分子重量统计平均的：

$$\overline{M}_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i = \sum W_i M_i \qquad (2)$$

式中　W——聚合物重量；

$W_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$——含有 N_i 个分子量为 M_i 的聚合物分子所占的重量分数。

粘均分子量：

$$\overline{M}_v = [\sum W_i M_i^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i}\right]^{1/a} \qquad (3)$$

Z均分子量：

$$\overline{M}_z = \sum W_i M_i^2 / \sum W_i N_i = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2 \qquad (4)$$

4种平均分子量均可通过分子数 N_i、分子量 M_i 及其加和值求得。对于同一种聚合物用不同的统计平均所得的平均分子量数值不同，见图2。重均分子量与数均分子量之比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 是聚合物多分散性或分子量分布的量度。聚合物多分散性越大，则各平均分子量差值也就越大，其顺序是 $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$，如果聚合物趋于单分散时，则 $\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_n$。

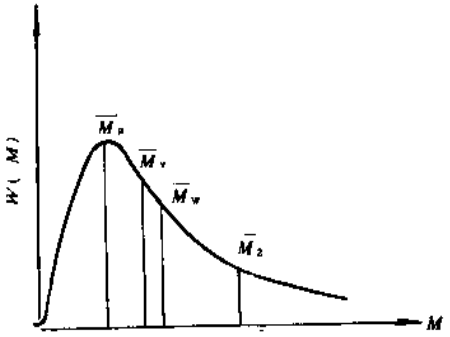


图2　各种平均分子量示意图

测定聚合物分子量是在溶液中进行的。数均分子量的测定方法有：沸点升高法、冰点降低法、端基分析法、气相渗透压法和膜渗透压法；重均分子量测定方法有：光散射法、超速离心法；粘均分子量测定为粘度法。此外，利用电子显微镜、红外光谱和核磁共振等仪器也可测定聚合物的各种平均分子量。表1列出了各种平均分子量测定方法及适用范围。

表1　各种平均分子量测定方法及适用范围

方法名称	适用分子量范围	平均分子量类型	方法类型
沸点升高法	$<5\times10^4$	M_n	相对法
冰点下降法	$<5\times10^4$	M_n	相对法
端基分析法	$<3\times10^4$	M_n	绝对法
气相渗透压法	$<3\times10^4$	M_n	相对法
膜渗透压法	$2\times10^4\sim1\times10^6$	M_n	绝对法
光散射法	$2\times10^4\sim1\times10^7$	M_w	绝对法
超速离心沉降速度法	$1\times10^4\sim1\times10^7$	各种平均	绝对法
超速离心沉降平衡法	$1\times10^4\sim1\times10^6$	M_w、M_n	绝对法
粘度法	$1\times10^4\sim1\times10^7$	M_v	相对法
凝胶渗透色谱法	$1\times10^3\sim5\times10^6$	各种平均	相对法

4.2. 数均分子量的测定

4.2.1. 沸点升高法和冰点降低法

该法的原理是基于溶液与纯溶剂的沸点和冰点的不同。根据拉乌尔（Raoult）定律，当不挥发溶质溶于溶剂中时，形成的溶液蒸气压比纯溶剂低，这种蒸气压的降低导致溶液的沸点升高和冰点降低，其升高或降低值与

溶质的分子数有关，即可表示为：

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{C}{M} \tag{4}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{C}{M} \tag{5}$$

式中 ΔT_b——沸点升高值，℃；

ΔT_f——冰点降低值，℃；

K_b——沸点升高常数；

K_f——冰点降低常数；

C——溶液浓度。

为求取聚合物的分子量，先利用已知分子量的标准样品配制成一定重量浓度 C 的溶液，在沸点升高仪或冰点降低测定仪上求出 ΔT_b 及 ΔT_f，根据公式（4）、（5）分别求出 K_b 及 K_f，再将聚合物样品配制成3～5个不同浓度的溶液，分别进行沸点升高法或冰点降低法实验，求出各浓度下的 ΔT 值，然后用 ΔT 对浓度 C 作图得一直线，外推至 $C \to 0$，即可得到无限稀释浓度时的 ΔT_b 及 ΔT_f，由 $(\Delta T)_{C\to 0}$、K_b 及 C 即可计算出聚合物样品的 $\overline{M}_n$。

4.2.2. 端基分析法

端基分析是最早用于测定聚合物分子量的经典方法[12,13]。通常限于线型高分子链末端带有可用化学方法分析的基团，如聚酰胺的氨基和羧基、聚酯的羟基和羧基、氯基聚合物的氯基等。端基总数是聚合物分子数的二倍，若每个聚合物分子有一个特征的端基，则特征端基数等于聚合物的分子数。数均分子量 $\overline{M}_n$ 由下式计算：

$$\overline{M}_n = n/n_1 \tag{6}$$

式中 n——每个分子链中所含的端基数；

n_1——每摩尔聚合物样品中所含端基的物质的量，mol。

端基分析主要用于聚酯和聚酰胺，聚合物中存在的残留单体和未反应基团的环状低聚物均会影响测试结果，因此进行端基分析时聚合物试样应进行提纯精制；此外溶解聚合物试样的溶剂的选择也很重要，通常可采用混合溶剂或先用高粘度的酚类溶剂溶解，再用低粘度的含氯溶剂稀释的方法。分子链末端带有羧基或氨基的聚合物，可用酸碱滴定法进行分析，也可采用电位滴定或电导滴定方法。分子链末端仅含有羟基时，需将羟端基完全转化为甲氧基或乙酰基分析。端基分析法测定聚合物的 $\overline{M}_n$。特别对于需要高温溶解的聚酯类高聚物具有现实意义，该法简便不需用复杂的仪器，不需校正和稀释外推等，而且是一种测定 $\overline{M}_n$ 的绝对方法。

4.2.3. 气相渗透压法

气相渗透压法（VPO法）是测定高聚物数均分子量的主要方法之一，现已有商品仪器出售[14]。与前述两种方法相比VPO法具有样品用量少、测定速度快和可在任意温度下连续测试等优点，具有广泛的适用性。它利用溶质分子和溶剂分子间相互作用原理，通过测量溶液滴与溶剂滴之间产生的温度差来求出溶质的分子量。

$$\frac{\Delta R}{K \cdot C} = \frac{1}{\overline{M}_n}(1 + A_2 C + gA_2^2 C^2 + \cdots\cdots) \tag{7}$$

式中 ΔR——溶剂与溶液的蒸气压差所引起的电阻差值；

K——仪器常数；

A_2——第二维利系数；

g——聚合物分子与溶剂分子间的相互作用参数。

当溶液浓度较低时，（7）式中 C^2 项忽略不计，公式可简化为：

$$\frac{\Delta R}{C} = \frac{K}{\overline{M}_n} + \frac{K \cdot A_2}{\overline{M}_n} \cdot C \tag{8}$$

用 $\frac{\Delta R}{C}$ 对 C 作图所得直线截矩为 $\frac{K}{\overline{M}_n}$、斜率为 $\frac{K \cdot A_2}{\overline{M}_n}$，用外推法求得 $C \to 0$ 的 $\frac{K}{\overline{M}_n}$ 值，即可计算出 $\overline{M}_n$。

测定聚合物分子量时，首先应选择低毒、价廉、易纯化和对聚合物具有良好溶解性的溶剂，将已知分子量的标准物质用溶剂配制成3～5个不同浓度的溶液，分别进行VPO实验，求出达到恒定温差值所反映的电阻差值 ΔR，以 $\frac{\Delta R}{C}$ 对 C 作图并外推出 $\left(\frac{\Delta R}{C}\right)_{C\to 0}$ 的值，按下式求得仪器常数 K_s。

$$\left(\frac{\Delta R}{C}\right)_{C\to 0} = \frac{K_s}{M} \tag{9}$$

再将聚合物样品也配成3～5个不同浓度的溶液，通过VPO试验求出 $\left(\frac{\Delta R}{C}\right)_{C\to 0}$ 值，即可计算出聚合物的 $\overline{M}_n$。

4.3. 光散射法测定重均分子量[15]

当光束通过介质时，入射光波的电磁振动将部分能量传给介质分子，引起分子中电子振动而向各方向发射电磁波即形成散射光波，散射光强度与介质分子的分子量、分子尺寸及形态密切相关，同时也和散射质点的散射光波的相互干涉有关。当溶液中高分子的分子量较小，其分子尺寸 $< \lambda'/20$ 时（λ' 是光在溶液中的波长），根据德拜（Debye）推导的光散射公式（10）

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 C \tag{10}$$

式中 R_θ——散射介质的比光强或瑞利比（θ 为散射角）；

$K=\frac{4\pi^2n^2}{N\lambda^4}\left(\frac{n-n_0}{C}\right)^2$；

C ——溶液质量浓度，g/ml；

n ——溶液的折射率；

n_0 ——溶剂的折射率；

N ——阿佛加德罗常数；

λ ——入射光波在真空中的波长$\left(\lambda'=\frac{\lambda}{n_0}\right)$。

用光散射仪测定高聚物试样溶液在不同浓度 C 下的 R_θ 值，再以 KC/R_θ 对 C 作图，得一直线并外推至 $C=0$ 时的截矩，即可求出 $\overline{M}_w$ 值。当大分子的尺寸$>\lambda'/20$时，由于产生分子散射的内干涉，需要用散射函数 P_θ 作校正，故（10）式应修正为：

$$\frac{KC}{R_{\theta\cdot内}}=\frac{1}{\overline{M}_w\cdot P_\theta}+\frac{2A_2C}{P_\theta} \tag{11}$$

经齐姆（Zimm）简化后，（11）式可改为：

$$\frac{KC}{R_{\theta\cdot内}}=\frac{1}{\overline{M}_w}+S\cdot\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+2A_2C \tag{12}$$

式中 $S=\left(\frac{1}{\overline{M}_w}\right)\frac{8\pi^2}{9\lambda'^2}\cdot\overline{h^2}$；

$\overline{h^2}$ ——均方末端距。

通过测量高分子试样溶液在各种散射角 θ 及浓度 C 时的 $KC/R_{\theta\cdot内}$值，以 $KC/R_{\theta\cdot内}$对 $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+100C$ 作图可得齐姆图，将图中直线外推至 $\theta=0$、$C=0$ 时得截矩 $1/\overline{M}_w$，即可计算出高聚物的 $\overline{M}_w$。

4.4. 粘度法测定粘均分子量

粘度法是广泛用以测定高聚物分子量的简易方法。由于粘度是分子运动时内摩擦的量度，分子量的大小、分子的形状、浓度、温度等影响分子间相互作用的诸因素，对粘度都有影响，因此，用粘度法测定分子量时，应尽量把一些因素固定，以求取分子量与溶液粘度间的关系。一般采用下面的经验公式来表示平均分子量 $\overline{M}_\eta$ 与特性粘数 $[\eta]$ 的关系

$$[\eta]=K\overline{M}^a \tag{13}$$

式中 K、a 为常数，可从聚合物手册中查到[16]，也可通过分子量分级来确定。

测定高分子溶液粘度时，通常使用玻璃毛细管流出式粘度计，如奥氏粘度计或乌氏粘度计。先测出相对粘度 η_r，$\eta_r=\frac{\eta}{\eta_0}=\frac{t}{t_0}$，$\eta$ 和 η_0 分别为溶液和溶剂的粘度，t 和 t_0 分别为溶液和溶剂的流经时间。再计算出增比粘度 η_{sp}，$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=\eta_r-1$，以 η_{sp}/C 对 C 和 $\ln\eta_r/C$ 对 C 作图外推至 $C=0$，从截矩得到 $[\eta]$，见图3。即可利用公式（13）计算出 $\overline{M}$。

为快速测定特性粘数 $[\eta]$，有时采用“一点法”，即

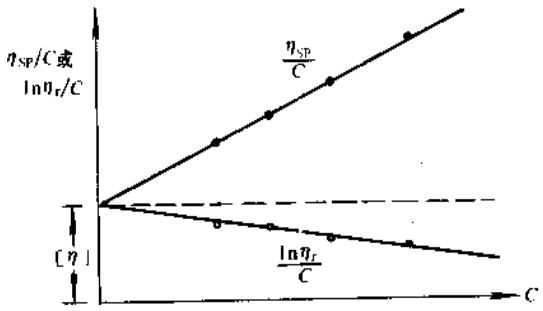


图3　高聚物溶液 $[\eta]$ 的稀释外推图

测定一个极稀高分子溶液的相对粘度 η_r，并取它的 $\ln\eta_r/C$值作为 $[\eta]$ 的近似值，再利用公式求出 $\overline{M}$。

5. 仪器分析和鉴定

仪器的发展为聚合物的分析和鉴定提供了可靠和有效的手段。利用这些仪器能够快速、准确地获得聚合物组成、结构和各种分子参数的信息；能够了解和掌握聚合反应机理和控制反应过程；并能为研究高分子材料结构与性能的关系提供极大的方便，有利于新型聚合物材料的开发和应用。在 *Analytical Chemistry* 年刊评论中，对聚合物分析的各种仪器分析方法，综合了经选择的应用技术领域方面的文献，参阅这些评述是查找文献和掌握聚合物分析动态的最快的途径[17]。

5.1. 色谱法

色谱法是一种分离分析方法，利用物质在两相（固定相和流动相）体系中的相对运动，进行反复多次的分配或吸附而达到分离。色谱法根据流动相的状态分为气相色谱法和液相色谱法；根据固定相的形式分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法；根据分离过程机理又可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法和排斥色谱法。

5.1.1. 气相色谱法

用气体作为流动相的色谱法称为气相色谱法（gas chromatography），根据所用固定相状态的不同可分为气固色谱法和气液色谱法，是广泛应用的分离分析技术之一[18~22]。

气相色谱仪由载气控制系统、进样系统、色谱柱、检测器和记录系统几部分组成。色谱柱是色谱仪的心脏，通常有填充柱和毛细管柱。根据分离分析的需要，色谱柱可填充硅胶、活性炭、分子筛或高分子多孔小球等固体固定相，也可应用蒸气压低、热稳定性好、在操作温度下不易挥发的有机或无机物涂在惰性载体上或涂在毛细管内壁上的气液色谱固定相，并可选定不同的内径和长度。色谱分离效能主要取决于色谱柱的选择。用作气相

色谱的检测器种类很多，较常用的有热导检测器(TCD)、火焰离子化检测器 (FID)、火焰光度检测器 (FPD) 和电子俘获检测器 (ECD)。气相色谱定性采用在相同分析条件下与已知组分保留值对照法，也可利用文献发表的保留值[23]或采用与红外、质谱直接联用仪鉴定。最近由 HP 公司推出的原子发射光谱检测器 (AED)，可以不需已知样品直接检测除氢以外的所有其它元素。气相色谱定量方法有归一化法、内标法和外标法，近代色谱仪带有微处理机，可将各种定量方法编程贮存于微机中，直接给出各组分的保留时间及定量分析数据，使用非常方便。

气相色谱在聚合物分析中的应用，已有专著[24,25]和许多文献报道，主要有以下几方面。一是利用气相色谱的高灵敏度检测器测定聚合物单体、溶剂和添加剂的纯度。二是聚合物中挥发组分的分析，包括聚合物中残留单体、溶剂、水分和各种添加剂，其灵敏度可达 ppm (10^{-6}) 级、ppb 级 (10^{-9}) 甚至 ppt 级 (10^{-12}) 的水平。为分析聚合物中挥发组分，可采用直接进样也可采用顶空分析技术 (head space)[26]。此法是在一定温度下，将聚合物样品置于一密闭容器中，使气相和固相(或液相)达到平衡，取上部气相样品进行分析。三是借助于气相色谱分析速度快、操作控制及数据处理均可自动化的特点，用以测定聚合反应系统中单体浓度随反应时间的变化，了解聚合反应过程、测定聚合反应速度等动力学参数。还可测定聚合物在不同温度下热解产物及其量的变化，研究热稳定性及热降解机理。四是聚合物组成和结构分析(见 5.1.2.)。

尽管气相色谱具有高分离效能、高灵敏度和高选择性等特点，是分离和测定复杂混合物的有力工具，然而，它的最大缺点是不能将被分离组分直接鉴定。近代分析仪器的发展已将气相色谱与红外、质谱等鉴定手段组成 GC-MS 和 GC-IR 联用系统，此外还有 GC-LC-MS 及 GC-FTIR-MS 联用仪对未知物定性提供了极大方便。

5.1.2. 裂解气相色谱法

试样经过高温、激光、电弧等途径裂解为较小分子后进入色谱柱的气相色谱法称为裂解气相色谱法 (pyrolysis gas chromatography，PGC)。这是聚合物鉴定与结构研究中与红外、核磁具有同等重要作用的分析手段。PGC 是热裂解与气相色谱联用的技术，它具有分析快速、灵敏度高、设备简单、不受样品形式的限制，不受无机填料影响等特点，尤适于不溶、不熔高分子材料的分析。鉴定高分子裂解碎片还可获得高分子微观结构的信息[27]，广泛用于高分子材料的分析研究中[28]。中国已制定了橡胶和塑料产品采用 PGC 技术作为标准化方法的国家标准[29,30]。

常用的裂解器有热丝型裂解器、管式炉型裂解器、居里点裂解器，各种裂解器的比较参见文献 [31]。由于聚合物的热解是通过加热方式而获得能量的，因此，裂解温度是决定裂解产物分布、控制裂解反应速度和影响裂解机理的重要因素，对于高分子材料常用的裂解温度范围是 400~700℃，此外，裂解时间、样品用量、所用载气种类以及与气相色谱仪接口的温度和死体积等均对裂解谱图 (pyrogrom) 有影响，正确地选择这些条件对获得满意的分析结果十分重要。

利用裂解谱图鉴定未知聚合物材料是 PGC 法主要用途之一。由于聚合物在一定条件下裂解所得的产物分布各具特征，裂解谱图具有极强的特性，犹如人的指纹各异一般，因此可利用比较已知聚合物与未知聚合物裂解谱图中碎片峰的数目、位置和强度的方法，无须对每个峰进行鉴定即可获得材料的定性结果，称为指纹分析法。此外，取决于聚合物本身的结构，不同聚合物裂解后链的断裂遵循一定规律，裂解后将生成各种能反映聚合物母体结构的特征峰，识别这些特征峰用以鉴定聚合物。例如，聚 α-甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯裂解后主要生成单体；聚氯乙烯、聚醋酸乙烯裂解后以生成苯峰为特征；尼龙 6 生成 ε-己内酰胺；尼龙 66 生成环戊酮特征峰等。利用 PGC 还可区别共聚物和共混物[32]、测定共聚物或共混物组成[33,34]、直接分析聚合物中添加剂[35a,35b]等。

PGC 另一十分重要的应用领域是对聚合物结构的研究。通过对裂解产物的定性、定量分析可获得聚合物结构单元化学组成、链接方式、共聚类型、支化、交联、立体规整性以及分子量和分子量分布等信息[36~40]。

由于聚合物结构十分复杂，进行 PGC 分析时应选择最佳操作条件，以期获得更多、更可靠能反映聚合物结构特征的信息。为正确、快速推断高分子结构，将 PGC 与 MS 直接联用组成 PY-GC-MS 联用系统和采用高分辨毛细管色谱柱都是十分有效的。

5.1.3. 液相色谱法

用液体作为流动相的色谱法称为液相色谱法 (liquid chromatograph，LC)，它是利用样品组分在两个非互溶相之间分子相互作用力 (分配、吸附、离子交换、分子排阻) 大小的差别达到分离的目的。根据固定相的分离机理可分为液固色谱、液液色谱、离子交换色谱和凝胶渗透色谱等。近代液相色谱由于改进了色谱柱及填料粒度，使用了高压输液泵，并配以连续化自动检测和记录系统，与经典液相色谱相比大大提高了分离效率、缩短了分析时间，故称为高效液相色谱 (HPLC)，自 1969 年 Kirkland[41]首先实现高效色谱仪以来，HPLC 得到了飞速发展，成为可与气相色谱相媲美的行之有效的分离分析方法。HPLC 适于分析沸点较高、难于挥发、受热易分解或离子型物质，尤其适于分子量范围从 300~2000 的组分。离子型物质可采用离子交换柱进行分离，聚合物则用凝

胶渗透色谱法。自然界已知的大约300万种化合物中80%的化合物都需采用液相色谱法。

液相色谱仪主要由移动相输送系统（高压泵）、进样器、色谱柱、检测器和记录器组成。高压输送泵是HPLC仪最重要的部件之一，常用的有气动放大泵（恒压）、注射式螺旋泵和往复式柱塞泵（恒流），后者是目前使用最广泛的输液泵。色谱柱是实现分离的重要部件，除对色谱柱的材质、柱管内径及长度有一定要求外，柱填料是决定柱效的重要因素之一。填料粒度一般为5～50μm。全孔硅胶微粒是近年来发展的高效柱填料，在液液色谱中则主要使用化学键合相填料。

在聚合物分析中应用LC主要是测定聚合物中单体和添加剂[42,43]，也可利用制备型LC分离和提纯组分；另一主要应用是凝胶渗透色谱法（GPC）测定分子量及分子量分布，它是利用装有多孔性凝胶的色谱柱，对于聚合物中尺寸较小的分子能够扩散渗入到多孔填料的内部，在色谱柱中停留的时间较长，而尺寸较大的高聚物分子，或扩散进入填料的一部分孔穴，或不能进入任何孔穴而只能通过填料颗粒间的空隙流出，在色谱柱中停留的时间较短，这样聚合物即可按照分子大小依次流出而被分离。溶质的淋洗体积V_e与色谱柱的空隙体积V_0和凝胶的孔洞体积V_i有关

$$V_e=V_0+KV_i \tag{14}$$

式中K为分配系数，当溶质大小处于$0<K<1$的范围时才能得到分离。GPC常用的填料有无机凝胶（多孔玻璃、多孔凝胶）和有机凝胶（交联聚苯乙烯、交联聚醋酸乙烯酯）[44]。选择填料时需考虑填料和溶剂的匹配以及填料孔径和分布与被测试样分子体积范围的匹配。小孔径的填料（4～6nm即40～60Å），一般用于分离分子量<5000的混合物，中等孔径的填料（20～50nm即200～500Å）适于分离分子量范围为5000～500000的组分。由于GPC法不是一种绝对的测定方法，在确定色谱柱后需要用标准样品进行标定，求出淋洗体积和分子尺寸大小的关系，常用的标定方法有窄分布标样标定法及普适标定法。GPC法是高聚物中应用十分广泛的方法，除可快速测定聚合物的各种平均分子量和分子量分布外，还可用于研究聚合物支化度、共聚物组成分析以及聚合物中添加剂的分析等。

5.1.4. 反相气相色谱法

反相色谱是以高聚物为固定相、惰性气体为流动相，通过测定已知结构的挥发物（探针分子）在两相中的分配来表征聚合物的一种气相色谱法。由于它与一般的气相色谱相反，其所分析的对象是色谱中的固定相（聚合物）而不是流动相中的挥发组分（探针分子），故称为反相气相色谱。

任何类型的商品气相色谱仪都可用于反相色谱，被分析的聚合物可用溶剂溶解后均匀地涂敷在色谱载体表面上，对于不溶的样品也可直接用它们的粉末、薄膜、纤维或微粒装柱。若采用毛细管柱则可直接将聚合物涂于柱管内壁上。在反相气相色谱中，组分的比保留体积V_g值（每克固定液校正到273K时的净保留体积）与$1/T$的图呈"Z"形，称为聚合物的色谱保留图，见图4。图中的曲线转折处与聚合物的热转变有关。根据V_g值随温度的变化可以推算出聚合物与探针分子相互作用的各种形式及其有关参数。例如溶解过程的许多热力学参数——分配系数、活度系数、热焓、熵等。可以测定探针分子与聚合物相互作用关系的"相互作用参数"（χ）和"溶解度参数"（δ）[45]（利用聚合物溶解度参数，在涂料工业中预测聚合物在溶剂中的溶解度）。通过温度变化时相态的变化所引起的V_g值变化，可以测定聚合物的玻璃化转变温度[46]、结晶度[47]。还可用于研究胶粘剂的老化过程[48]、不饱和聚合物的氧化过程[49]以及测定低聚物的分子量等[50]。

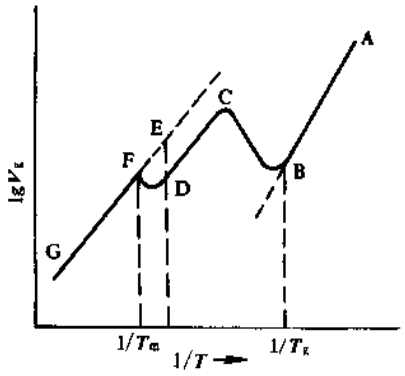


图4　结晶性聚合物的色谱保留图

反相气相色谱设备简单、操作方便，是表征聚合物物化性能的一种方法，然而由于影响因素较多，数据处理比较麻烦，应用中有一定局限性。

5.2. 红外光谱和拉曼光谱法

5.2.1. 基本原理

当一束具有一定振动频率的光（或称电磁辐射）辐射通过物质时，其能量被物质的分子吸收，即有：

$$\Delta E=h\nu_0 \tag{15}$$

式中　ν_0——被吸收光的频率；

h——普朗克常数。

该能量在一定频率范围内被物质吸收而产生的光强度按其频率分布称为吸收光谱。

当红外光通过物质时，记录物质对红外光的透光度

(或吸光度)同红外波长(或波数)的关系、即红外光谱。红外光谱的波长范围是 0.8～1000μm，相应的频率是 12500～10cm^{-1}。研究聚合物最常用的红外光谱范围是中红外区，波长 0.8～2.5μm 或波数 4000～200cm^{-1}。聚合物吸收红外光的某些频率所产生的能级跃迁与分子内部的振动变化有关，聚合物中不同的键(C—C、C═C、C—O、C═O、O—H、N—H 等)将吸收不同频率的红外辐射而产生特征的红外吸收谱线，可作为这些键存在的特征。

光波不仅能被物质吸收，还可产生散射。拉曼光谱就是光波分子散射时频率发生变化的反映。一定频率的入射光与物质的分子相遇时发生碰撞而散射，分子产生能级跃迁，随之发生能量的补偿变化，并满足下列基本方程：

$$h\nu_0+E_1=h\nu_r+E_2 \tag{16}$$

式中 ν_0 ——入射光频率；

ν_r ——散射光频率；

E_1 ——分子的初始能量；

E_2 ——分子的最终能量；

h ——普朗克常数。

频率位移 $\nu_r-\nu_0=\Delta\nu$ 可正可负，其大小称为拉曼频率或拉曼位移，它与入射光的频率无关，仅与分子的能级结构有关，利用与聚合物结构有关的特征振动的拉曼光谱可进行定性和定量鉴定。

红外光谱和拉曼光谱都是研究聚合物振动光谱的技术，但两者间有本质的差别。红外光谱是吸收现象，是由于分子振动而引起偶极矩变化而产生的光谱，因此，对于 O—H、N—H、C═O 等极性键的红外吸收谱带很强；拉曼光谱是散射现象，是由于极化率的变化而产生的光谱，它对于 C—C、C═C、S—S 等非极性键的拉曼位移最强。同一化合物的红外光谱和拉曼光谱并不完全相同，两者的特征谱带相互补充为确定聚合物结构提供了可靠的信息。

5.2.2. 仪 器

色散型红外光谱仪由光源、单色器和记录系统组成。早期的红外仪大多以碱金属卤化物的单晶制成的三棱镜作为分光元件，为测定 4000～200cm^{-1}范围的光谱，需要用 LiF、NaCl、KBr、CsI 4 种单晶制成棱镜，不但使用不便，价格也贵，现已改为以光栅作为单色器分光元件的红外光谱仪，并配备微机控制和数据处理系统，扩大了应用范围。色散型红外光谱仪存在着响应时间长、灵敏度低等缺点，近年来傅立叶又发展了一种基于干涉调频原理的傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer)，他采用迈克尔逊干涉仪进行干涉调频得到干涉图，并利用电子计算机对干涉图进行傅立叶函数的余弦变换，得到红外光谱图。FT-IR 大大提高了红外分析的灵敏度，分辨率高，为快速进行聚合物分析提供了有利条件。激光拉曼光谱仪由光源-激光器、样品光学系统、单色仪和接收器以及记录系统组成。所用光源多为稀有气体激光源。

5.2.3. 制 样

样品的制备[51]对于获得高质量的红外谱图十分重要，为鉴定聚合物可采用毛细液膜法，适于液体样品；溶液法，适于定量分析及聚合物中添加剂和单体的测定；薄膜法，适用于聚合物试样溶液。此外还有压片法，将聚合物与 KBr 粉末研细混匀制成透明的压片。为避免样品中水分的干扰可采用糊剂制样法，将聚合物粉末放在悬浮剂如液体石蜡、六氯丁二烯、全氟化碳等内研成糊状，再进行光谱测定。

拉曼光谱制样技术较红外光谱简单，对于液体聚合物样品可装在毛细玻璃管中，在相对激发辐射的 90°方向进行观察，适用于水溶性大分子的研究；固体样品根据样品的形态可直接置于不同的样品支架上进行测定。

5.2.4. 应 用

红外光谱和拉曼光谱是研究聚合物组成与结构的重要手段之一。利用光谱图可对聚合物材料进行定性、定量分析；研究共聚物组成和序列分布；进行聚合过程和反应机理的研究以及老化、降解机理的研究等。

(1) 定性量定 同种物质必具有相同的红外谱图，比较未知聚合物谱图与已知物谱图中各谱线位置及强度，若完全吻合时即可确定未知聚合物。各种聚合物及添加剂的标准谱图集见参考文献[52]。也可采用解析未知物谱图中特征基团频率的方法来确定官能团，一般先从最强的谱带开始，再依次确定中强及较弱的谱带，并需注意频率的重叠以及有无倍频、组频振动等情况，从而推测出未知物结构。图 5 列出红外光谱法系统鉴定聚合物的分析方案图[53]。

(2) 共聚物组成分析 以均聚物作标准物，选定特征吸收谱带，制作校正曲线，以已知组成比来校正吸光度，即可测定未知共聚物组成。例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)三元共聚物，光谱中 2240cm^{-1}、1601cm^{-1}和 935cm^{-1}吸收带的吸光度分别代表丙烯腈、苯乙烯和反式 1,4-丁二烯的含量，用已知组成比的均聚物作出校正曲线即可求得共聚物组成。用此法只有当均聚物和共聚物分析谱带吸光度相同并且在共聚过程中不生成均聚物时才是可靠的。拉曼光谱定量分析可采用内标法，以溶剂谱带为内标，也可选择适当的标准物为外标，测量相对的拉曼位移强度，用已知组成标样的校正曲线来测定未知物组成。

(3) 老化过程的研究 老化过程在红外光谱图中表

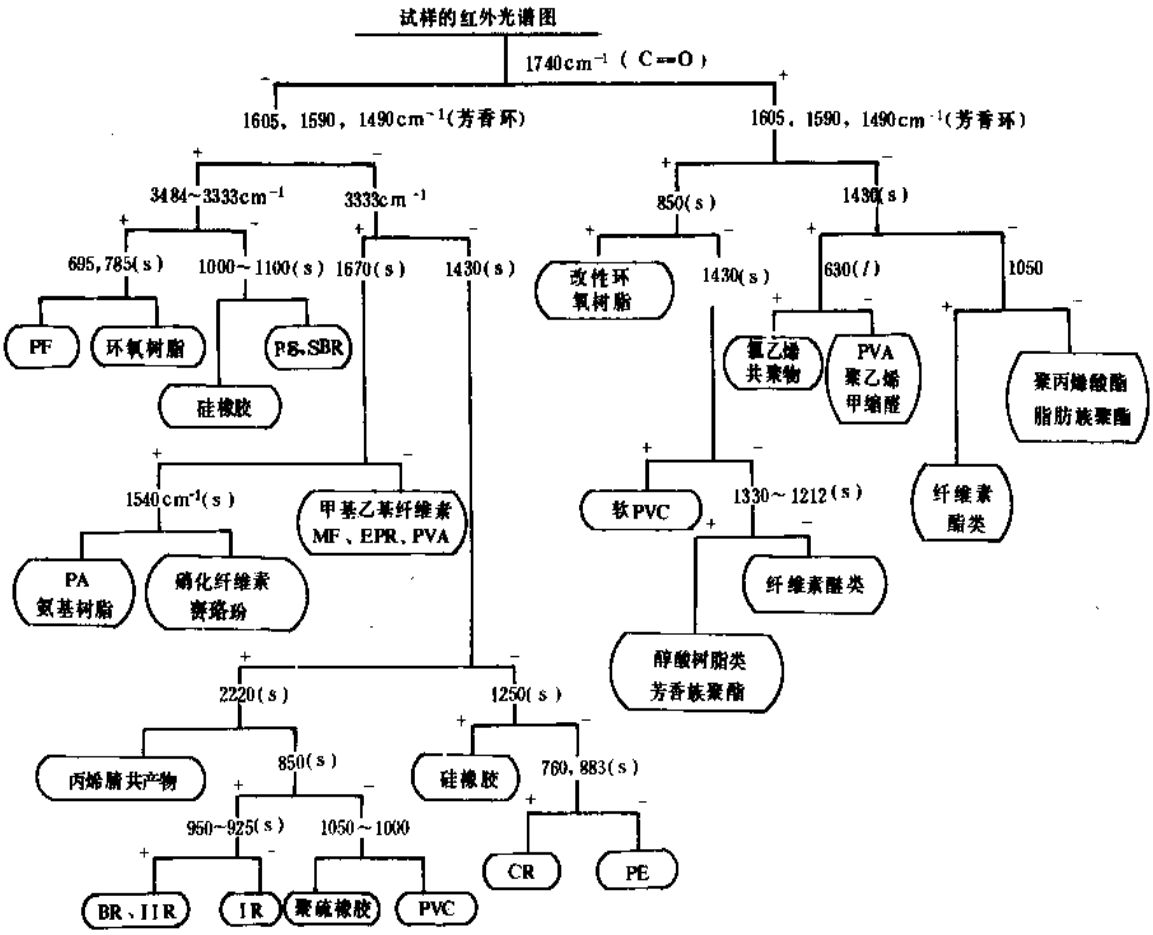


图5　利用红外光谱鉴定聚合物的系统分析图

BR—聚丁二烯橡胶；CR—氯丁橡胶；EPR—乙丙橡胶；IIR—丁基橡胶；
IR—异戊橡胶；MF—三聚氰胺甲醛树脂；PA—聚酰胺；PE—聚乙烯；PF—酚醛树脂；
PS—聚苯乙烯；PVA—聚醋酸乙烯(酯)；PVC—聚氯乙烯；SBR—丁苯橡胶

现出来是某些谱带强度的减弱和某些谱带强度的增强，有些则表现在老化初期某些谱带增强而后又减弱。利用C═O、C—O、O—H的伸缩振动以及连接于不饱和键上C—H变形振动来研究老化过程。例如老化后的聚乙烯在1700～1800cm⁻¹区间出现羰基吸收峰（生成酮基、醛基或酯基引起）；在1175cm⁻¹出现强的谱带，约在1000、1050、1100和1240cm⁻¹处有若干强度较弱的谱带表明C—O谱带的变化，其中1175和1240cm⁻¹属酯基，1000和1100cm⁻¹与羟基和醚基有关。聚乙烯在紫外光下910～990cm⁻¹的乙烯基谱带强度明显增加等。

（4）聚合物等规度和结晶度的测定　根据聚合物三单元组结构的概念，三单元组中心单元连接的两相邻单元的构型有相同构型、相反构型或一正一反构型之分，将三单元组结构分别定义为全同立构、间同立构或无规立构。红外光谱和拉曼光谱能够研究聚合物的链节构型，等规度的不同可在光谱图上得到反映，通过测定光谱能确定聚合物的等规度及其类型，如利用红外光谱研究聚丙烯[54]、1,4-聚丁二烯[55]、聚氯乙烯[56]、聚苯乙烯[57]等的等规度。

利用红外和拉曼光谱还可测定聚合物的结晶度，以已知结晶度的样品作标准，并以熔体状态的聚合物作为全无定型的标准，分别测定室温下和聚合物熔点以上某一温度下无定型谱带的吸光度，即可计算出聚合物中的结晶百分数[58]。

5.3.　核磁共振波谱法（NMR）

5.3.1.　基本原理

具有核自旋和核磁矩μ的原子核，当被置于场强为H、频率为ν的外加射频场中时，原子核吸收了$E=h\nu$的能量，产生能级间的跃迁，这种情况称之为射频场与核之间的共振现象，将吸收的能量在NMR谱仪上以特征波谱的形式被记录下来，即以吸收的射频能对外磁场作图就得到一张特征的NMR谱图。在NMR分析中通常以

化学位移 δ 表示谱线的位置

$$\delta=\frac{(H_s-H_x)}{照射频率}\times 10^6 \qquad (17)$$

式中 H_x——未知物中给定核的共振磁场强度；

H_s——参比物中给定核的共振磁场强度。

在实际工作中，化学位移是相对某一标准测定的，对质子NMR常用四甲基硅烷(TMS)的质子共振峰为参考标准，取其 δ 为0 ppm，而其它化合物质子的 δ 值都是相对它来测定的。质子核磁共振谱在聚合物中应用最为广泛，大多数质子共振谱线在高分辨NMR谱中分裂为多重峰，解析NMR谱图时以谱线的位置、谱线的强度、谱线的分裂和谱线的宽度为特征。NMR技术发展很快，在聚合物分析中它与红外光谱具有同等重要的地位，对确定聚合物组成及微观结构、研究聚合物链的立体规整性、链节连接方式以及测定分子量、结晶度等都有独到之处。

5.3.2. 实验技术

NMR仪由磁铁、射频源、射频接收器、扫描发生器、探头和数据记录系统几部分组成。样品中的核从射频场吸收能量，而射频场的能量变化，经接收、放大后，可用示波器或记录仪记录下来。对天然丰度较高的^1H、^{19}F核可直接分析，但对天然丰度较低的核如^{13}C等，则须用计算机多次累加，才能获得可观察的信号。用于NMR分析的样品尤其是高分辨的NMR谱限于液体和溶液样品，理想的溶剂应不产生NMR信号，且呈现磁各向同性和化学惰性，溶液的浓度最好为5～10%，常用的溶剂有四氯化碳、二硫化碳、氘代氯仿或其它氘代试剂。被分析样品溶液通常置于长约15cm、直径约5mm的管子中，样品管直径不宜太大，否则会产生磁场的不均匀性。固体杂质或顺磁性物质往往使谱线加宽或产生畸变，最好预先除去。

5.3.3. 应 用

高分辨NMR主要用于聚合物化学结构的研究，如单体的连接方式、共聚物组成与序列分布、立构规整性以及链构型与构象的研究等。在聚合物化学领域中，高分辨NMR可解决许多分析问题，例如，聚合物链中各基团的测定：有机硅聚合物中连于硅原子上羟基的测定[59]，不饱和聚酯中酸组分和醇组分及单体的鉴定[60]，醋酸纤维素中酰化度的测定[61]，尼龙6、尼龙66混合物组成的测定以及其它共聚物组成的测定[62]，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物[63]、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物[64]、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物[65]以及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物[66]组成定量分析等。另外，高分辨NMR还可用于研究聚合物的化学结构，如研究氯化聚乙烯中氯原子的分布[67]、测定聚乙烯的支化度[68]、研究均聚物链上不对称单元的排列方式[69]、测定共聚物中各种连接方式链数结构的含量[70]、以及测定聚合物立体规整性[71]等。宽线NMR波谱法主要用于聚合物形态、聚合物结构与性能以及分子运动的研究，考察聚合物宽线谱的谱线宽度或形状，可获得聚合物链结构、立体规整性和聚合物分子形态等方面的信息。例如，可从NMR信号谱线推算出聚合物的结晶度，其测定结果与X射线衍射法和红外光谱法所测结果相吻合[72]；利用聚合物共振谱线的二级矩值测定聚合物的玻璃化温度[73]与其它常规法测得的 T_g 值相符；宽线NMR还可用于研究聚合物的取向；研究聚合物的化学反应，从反应混合物NMR谱线宽度的变化，反映了聚合反应过程中聚合物链生长活动度的变化，用以研究反应动力学；还可用于研究交联反应过程、高温、氧化或紫外辐照作用引起的化学转变机理以及各种降解过程。从宽线NMR谱线二级矩之间的差值可确定不对称单体单元在聚合物中的连接方式并可用于研究顺、反异构聚合物[74]和立体规整度[76]。此外宽线NMR谱同样适于进行化学分析，测定聚合物组成、聚合物中水分以及测定聚合物中增塑剂[76]及聚合物数均分子量[77]等。

5.4. 质谱法(MS)

5.4.1. 基本原理

质谱法是一种有效的分离、分析方法。气体分子或固体、液体的蒸汽受一定能量的电子冲击以后形成带电离子（一般为正离子，也有负离子），然后在电场和磁场综合作用下，按照物质的质量与电荷之比值（质荷比 m/e）顺序排列成图谱，记录下来即为质谱。质谱图中对应于每一 m/e 比值的垂直峰高与每种物质的离子数成正比，称为离子强度或相对丰度。它取决于化合物的结构，每张质谱图上的峰都是结构信息特征的反映，从质谱图上各峰出现的位置和强度，能够判断未知物的分子结构。解析质谱图的一般步骤是：先校准质谱的质量（m/e）标尺，常用全氟三丁胺(PFTBA)作为质量标尺的标准化合物；再鉴别分子离子；检查分子离子和碎片离子的同位素峰；如已知化合物的类别，可根据参考化合物或文献寻找特征峰。如化合物类别未知，则寻找简单开裂碎片、重排碎片和其它一系列离子，通常从质谱的高质量端开始。近代质谱仪大多配有标准质谱库，通过自动检索程序能帮助分析者在标准谱峰中寻找与被分析样品的质谱最相似的质谱，从而大大简化了解析质谱的工作。由于质谱分析需要的分析试样少、灵敏度高，近年来随着裂解-气相色谱-质谱联用技术和直接裂解质谱技术的发展已在聚合物分析中占有重要地位[78]。

5.4.2. 仪 器

质谱仪通常由以下4部分组成：进样系统、离子源、

质量分析器和离子检测器。常用的离子源有电子轰击源(EI)及化学电离源(CI)。质量分析器是质谱仪的主体，它使离子按 m/e 的大小分离而后被检测。现代常用的质谱仪按分离带电离子的方法分类有磁偏转质谱仪、飞行时间质谱仪、四极质谱仪、回旋加速质谱仪等；按质谱仪分辨本领 R 的大小又分为低分辨质谱仪（$R=200/1$）、中分辨质谱仪（$R=500/1\sim5000/1$）和高分辨质谱仪（$R=10000/1\sim100000/1$）。

$$R=M/\Delta M \tag{18}$$

式中　M——所选择两个分离峰中的较高质量数；

ΔM——质量数之差。

离子检测器应具有高灵敏度和快速扫描的功能，需不失真的测定离子流，一般利用二次电子倍增器，可将微弱离子流放大百万倍以上，故质谱的分析灵敏度可达 $10^{-12}\sim10^{-14}$g。将气相色谱仪与质谱计通过接口组成色谱-质谱联用仪，充分发挥了气相色谱高分离效能的优势和质谱可靠的定性鉴定能力的特点，为快速、准确、灵敏地分析未知物提供了十分有效的手段，成为分析实验室必不可少的工具。

5.4.3. 应　用

由于聚合物的不挥发性，用质谱直接分析聚合物有一定的困难，为进行分析最常用的方法是先将聚合物进行裂解，使其成为可以汽化的小分子，或直接进入质谱仪或通过气相色谱分离后进入质谱检测。目前在聚合物分析中最常用的是裂解-气相色谱-质谱法（PY-GC-MS）和直接裂解质谱法（PY-MS）。裂解-气相色谱-质谱技术是将聚合物样品裂解后的裂解产物经气相色谱柱分离后进入质量分析器，借助质量分析器来识别每一裂解产物碎片峰的组成，用以研究聚合物的热降解机理及结构组成。由于裂解产物十分复杂，为得到可靠的信息，需要选择最佳裂解条件、高分辨的气相色谱柱，以保证 PY-GC-MS 谱图具有特征性。PY-GC-MS 可用于聚合物的研究，如液晶聚合物热解产物[79]、有机硅聚合物[80]、乙烯基聚合物的研究[81,82]、橡胶的分析[83]等，用于研究聚乙烯的短支链[84]和硫化聚异戊二烯的交联密度[85]。另一主要用途是研究聚合物的热降解机理，如氟聚合物热解机理[86]、聚丙烯酸烷基酯的热降解机理[87]。

直接裂解质谱是将聚合物样品送入离子源中直接裂解，已发展有各种特殊的裂解技术，如激光裂解质谱技术、二次离子质谱技术、场电离-场解析技术等。由于直接裂解质谱技术无需色谱分离传输过程，它比 PY-GC-MS 具有更高的灵敏度和选择性，此外，由于减少了二次反应使谱图更具特征性。进行直接裂解质谱分析时是将聚合物样品直接放到探针上，其温度可线性程序控制，生成的裂解产物在其生成的同时即可被质谱重复扫描。此外，由于在离子源中裂解是在高真空的条件下完成的，热解碎片能很快被带出热区，大大减少分子二次复合的机会。该技术可用于定性和定量鉴定未知聚合物；研究聚合物的微观结构；进行聚合物热分解机理的研究；聚合物中微量组分及添加剂的直接鉴定；此外还可用于齐聚物的分析等。有关聚合物直接质谱的见参考文献[88～94]。

5.5. 热分析法

热分析是测量在受控程序温度条件下物质的物理性能随温度变化的函数关系的技术。它对于高分子材料的研究提供了极为有用的信息，已成为聚合物研究和常规测试的基本手段[96～99]。

根据被测量物质的物理性质，热分析方法可分为许多种。如基于测量物质质量与温度间函数关系的热重法（TG）、微分热重法（DTG）、检测加热后从物质中逸出气体的逸出气体测量法（EGD）和逸出气体分析法（EGA）；基于测量物质和参比物温差或功率差 ΔW 与程控温度间函数关系的差热分析法（DTA）及示差扫描量热法（DSC）；基于测量物质力学性能的热机械分析法（TMA）；以及基于测量物质的电学、磁学、声学、光学性能的热电法、热磁测量法、热声法和热光谱法等。

5.5.1. 热重分析法

热重分析是测量物质重量变化与温度的函数关系，即 $W=f(t)$。在程序升温条件下记录试样重量的连续变化，即可得到热重分析曲线，见图6(a)，其微分曲线见图6(b)。从图中可观察到台阶一（W_0-W_1）大多发生在100℃以下，主要是试样中水分或残留溶剂，台阶二是试样中添加的助剂，台阶三则是聚合物本体的分解。原始的热重分析或采用灵敏扭力天平或弹簧秤。现代热分析仪已改用电磁式微量热天平，灵敏度高，并可在不同气氛下进行测定。

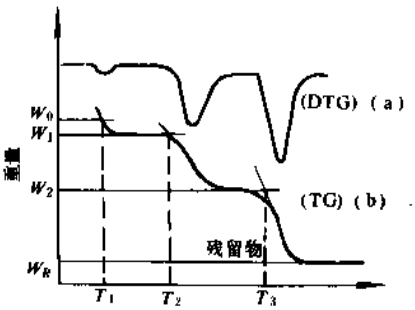


图6　热重分析曲线（a）和微分热重曲线（b）

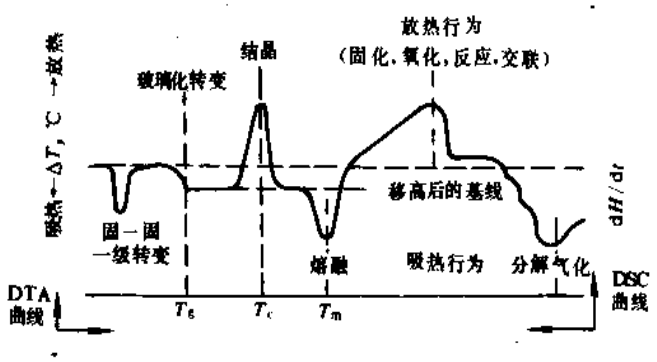


图 7 高聚物的 DTA 和 DSC 曲线示意图

5.5.2. 差热分析及示差扫描量热法

差热分析是在程序控温条件下测量试样与参比的基准物之间温度差与环境温度的函数关系。物质在不同温度下发生的热变化有吸热反应或放热反应，例如当物质发生结晶熔化、蒸发、化学吸附、脱结晶水等时均为吸热反应，而发生气体吸附、氧化降解、气态氧化（燃烧）、再结晶等为放热反应。为得到定量化的 DTA 数据，采用热量补偿的方式，保持试样及参比物两个量热器皿的平衡，测量试样对热能的吸收或放出，即能快速、准确地测定热容和热焓的方法称为示差扫描量热计法。图 7 为聚合物 DTA 和 DSC 曲线的示意图。由图看出固态结构形态一级转变的吸热峰、玻璃化转变的基线平移、结晶放热峰、晶体熔融吸热峰、固化、氧化、化学反应或交联的吸热或放热峰和分解挥发的吸收峰等。

5.5.3. 应 用

热分析测定的各种物理性质随温度变化的信息，反映了聚合物分子运动情况，为研究聚合物的老化、热分解、结晶行为等提供了有效方法[100~109]。

(1) 高聚物玻璃化温度的测定 玻璃化温度(T_g)是表征聚合物的重要参数，利用DTA、DSC法均可测定T_g值。见图 8 (a)、(b)。根据国际热分析协会 (ICTA) 规定，以转折线的延线与基线延线的交点 B 作为 T_g 点。程序升温速度对 T_g 值有影响，故测定时应予标明。此外，TMA 法、热体膨胀法、热解电法及核磁共振法均可测定 T_g，但不同的方法测定差别较大。

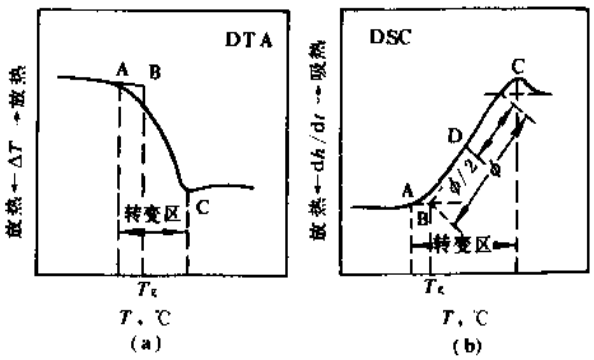


图 8 用 DTA 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b) 测定 T_g 值

(2) 聚合物热稳定性的研究 热稳定性对于聚合物材料的加工和使用十分重要。比较各种聚合物的 TG 曲线，或不同工艺条件下高分子材料的 TG 曲线，可以衡量高聚物的热稳定性，并可评价各种抗氧剂的添加对热稳定性的影响。图 9 列出几种聚合物的热失重曲线，由图看出杂环结构的聚酰亚胺热稳定性最高，而聚氯乙烯热稳定性最差。

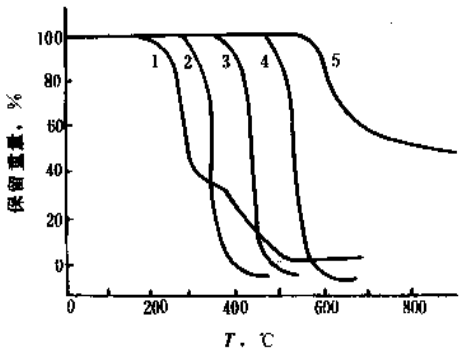


图 9 几种聚合物的 TG 曲线

1—聚氯乙烯；2—聚甲基丙烯酸甲酯；3—聚乙烯；4—聚四氟乙烯；5—聚酰亚胺

(3) 聚合物老化性能的研究 用 TG 法根据公式 $\ln t=a+\frac{E}{RT}$ 可以计算热老化寿命。式中 t 为老化时间、a 为常数、E 为活化能。用 TG 法求出 E，并在一较高温度条件下常规法测 $\ln t$，以点斜法作图外推至室温即可算出 t。

(4) 热固性树脂固化过程的研究 利用 DSC 法研究热固性树脂固化反应的热效应具有试样用量少、测量精度高等优点，适用于各种固化体系，可获得固化反应

的起始温度、峰值温度和终止温度等数据，对确定工艺加工条件、筛选固化剂配方，以及观察存放时间等十分有用。图10为典型的环氧树脂固化的DSC曲线。图中T_a和T_c为起始和终止温度，T_b为固化放热峰的温度。从原样第二次实验曲线已观察不到固化峰，表明经过热处理后已固化完全，出现的转折则为固化后树脂体系的玻璃化转变。

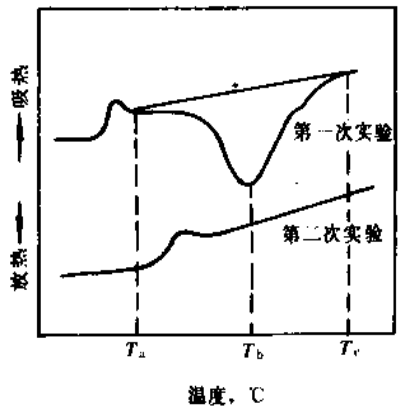


图10　典型的环氧树脂固化的DSC曲线

(5) 聚合物结晶行为的研究和测定　利用DSC法测定聚合物的结晶温度和熔点，对确定聚合物材料的加工条件提供了有用的信息。例如，通过测定DSC曲线可以确定拉伸温度、评价原料和配方等。此外，用DSC法还可测定结晶熔融热及结晶度，并可研究结晶过程，求取结晶起始温度、最大结晶温度和结晶终止温度。

(6) 其它应用　对含无机填料的聚合物，可用TG法测定其中碳含量、挥发物含量以及无机物含量；利用TG曲线还可区别同系聚合物和共聚物(无规、嵌段)；用DSC法可鉴定共混聚合物组成；用DMA法测定增塑剂含量等。

近年来随着分析仪器的发展，已有多种联用的仪器，如DTA-TG联用为聚合物热性能提供更多的信息，TG与DSC和DTA还可与气相色谱、质谱、红外仪联用，并已实现商品化，它们可将热分解中逸出的挥发性产物，通过气相色谱分离，质谱、红外鉴定，不仅获得加热过程中重量变化的信息，更为热分解机理提供了重要数据。

参考文献

[1] 吴人洁主编，《现代分析技术——在高聚物中的应用》，6～10页，616～643页，上海科学技术出版社，上海，1987年。

[2] J. 欧班斯基、W. 瑟温斯基、K. 扬尼斯卡、F. 马尤斯卡、H. 佐沃尔著，陈本明、张德和译，《合成聚合物与塑料分析手册》，3～22页，149～168页，化学工业出版社，北京，1982年。

[3] J.F. 拉贝克著，吴世康、漆宗能等译，《高分子科学实验方法》，156～169页，科学出版社，北京，1987年。

[4] Ryuichiro Yoda, *High Polymers, Japan*, **30**(5), 357～364 (1981).

[5] "Modern Plastics Encyclopedia", pp. 34～38, McGrow-Hill, 1966.

[6] Gautheret, J. M., Kubiak, S., Nicco, A., *Chim. Anal.* (Paris), **52**, 283(1970).

[7] Bogina, L. L., Martyukhina, S. P., *Kauch. Rezina*, **18**, 55 (1959).

[8] Haslam, J., Hamilton, J. B., Squirrell, D. C. M., *Analyst*, **85**, 556(1960).

[9] 同[2]，14～15页。

[10] Pickhardt, W. P., Safranski, L. W., Mitchell, J., Jr., *Anal. Chem.*, **30**, 1298(1958).

[11] 虞志光编，《高聚物分子量及其分布的测定》，上海科学技术出版社，上海，1984年。

[12] Carothers, W. H., Hill, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1559, 1566, 1579(1932).

[13] Carothers, W. H., Nattaran, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4714(1933).

[14] Dohnes, R. E., Wacher, A. H., Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **50**, 2193～2200(1967).

[15] 林尚安、陆耘、梁兆熙编著，《高分子化学》，189～195页，科学出版社，北京，1982年。

[16] Brandrup, J., Immergut, E. E. (eds), "Polymer Handbook", 3rd ed., Ⅵ-5, Ⅵ-3, a Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronco, Singapore, 1975.

[17] Smith, C. G., Nyquist, R. A., Smith, P. B., Pasztor, A. G., Matins, J., *Anal. Chem.*, **63**(12), 11R～32R(1991).

[18] 中国科学院甘肃化学物理研究所，《填充气相色谱》，22～25页，燃料化学工业出版社，北京，1972年。

[19] 中国科学院大连化学物理研究所，《气相色谱法》，9～72页，科学出版社，北京，1972年。

[20] 孙传经著，《气相色谱分析原理与技术》，233～315页，化学工业出版社，北京，1979年。

[21] McNair, H. M., Bonell, E. J., "Basic Gas chromatography", 5th ed., pp. 21～36, 1969.

[22] Littlewood, A. B., "Gas Chromatography Principles, Techniques, and Applications", pp. 372～471, Academic Press, New York-London, 1962.

[23] Kaiser, R., "Gas Phase Chromatography · volume Ⅲ · Table for Gas Chromatography", pp. 58～85, Butterworths, 1963.

[24] Tsuge, S., *Yanako News*, **13**(2), 1～9(1984).

[25] Berezkin, V. G., Alishoyev, V. R., Nemirovskaya, I. B., "Gas Chromatography of Polymers", Elserier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.

[26] H. 哈亨伯格等著，李世壮译，《液上气相色谱分析》，1～87页，上海科技出版社，上海，1981年。

[27] Tsuge, S., *Bunseki Kagaku*, **35**(5), 417～437(1986).

[28] 徐正炎，色谱，7(5), 271(1989)；7(6), 350(1989)；8(1),

21(1990)。
[29] GB 6028—85.
[30] GB 7131—86.
[31] Walker, J. Q., *Chromatographia*, **14**, 547(1972).
[32] Vukovic, J. R., *J. Polymer Sci.*, *Part A-1*, **8**, 139(1970).
[33] 金熹高，塑料，**2**，24(1980)。
[34] Tsuge, S. et al., *Polymer Preprints*, **22**, 284(1981).
[35a] Milina, R., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **3**, 179～183(1981).
[35b] Sinclair, J. W., Schall, L., Crabb, N. T., *J. of Chromatogr. Science*, **18**(1), 30～34(1980).
[36] Shigahiko, Y., Shinichi, Y., *Bunseki Kagaku*, **33**(3), 153～158(1984).
[37] Nakagawa, H., Tsuge, S., *J. of Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 97～113(1987).
[38] 杨吉坡、胡振亚，分析化学，**12**(3)，161(1984)。
[39] Sugimura, Y., Nagaya, T., Tsuge, S., *Macromolecules*, **14**, 520～523(1981).
[40] Radhakrishnan, T. S., Rama, M., *J. of Polymer Science, Poly. Chem.*, **19**, 3197(1981).
[41] J. J. 柯克兰主编，中国科学院上海有机化学研究所《液体色谱的现代实践》翻译组译，《液体色谱的现代实践》，1～44 页，科学出版社，北京，1978 年。
[42] 周瑞山等，分析测试通报，7 (3)，53～58(1988)；**8** (5)，29～32(1987)。
[43] 周瑞山等，高分子材料科学与工程，(2)，73～76(1986)。
[44] 同[1]，131～134 页。
[45] Guillet, J. E., *J. Macromol. Sci.* (*Chemistry*), **A4**, 1669(1970).
[46] Braun, J. M., Guillet, J. E., *Macromolecules*, **8**, 882(1975).
[47] Braun, J. M., Guillet, J. E., *Macromolecules*, **10**, 101(1977).
[48] Perrault, G. et al., *Eur. Polym. J.*, **10**, 747(1974).
[49] Evans, M. S. et al., *Chromatographia*, **9**, 561(1974).
[50] Guillet, J. E., Romansky, M., Price, G. J., *ACS Symp. Ser.*, **391**, 20～32(1989).
[51] 王宗明、何欣翔、孙殿卿编，《实用红外光谱学》，123～153 页，石油工业出版社，北京，1982 年。
[52] Hummel, O. O., Scholl, F., "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", vol. 1～3, Verlag Chemie GmbH, D-6940, Weinheim, 1978～1981.
[53] Tryon, M., Horowitz, E., in Kline, G. M. (ed.), "High Polymers · vol. Ⅲ · Analytical Chemistry of Polymers", part Ⅱ, p. 320, Interscience, New York-London, 1961.
[54] Burfield, D. R., Loi, P. S. T., *J. Appl. Sci.*, **36**, 279～293(1988).
[55] Shimanouchi, T., Abe, Y., Alaki, Y., *Polymer J. Japan*, **2**, 199(1971).
[56] Glazkovskii, Yu. V., Zavyalov, A. N., Bakardzhev, N. M., Novak, I. L., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **12**, 2697(1970).
[57] Helms, J. B., Challa, G., *J. Polymer Sci.*, *Pt. A-2*, **10**, 761(1972).
[58] Nikitin, V. N., Pokrovskii, E. N., *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **95**, 109(1954).
[59] Damm, K., Noll, W., *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **158**, 97(1958).
[60] Curtis, L. G., Edwards, D. L., Simons, R. M., Trent, P. T., Bramer, P. T., *Kunststoff-Rundschau*, **12**, 550(1965).
[61] Gagnaire, D., Vincendon, M., *Bull. Soc. Chim.*, *France*, 3413(1968).
[62] Yamazaki, N., Takeuchi, T., *Kogyo Kagaku Zasshi.*, **70**, 460(1967).
[63] Gruber, U., Elias, H. G., *Makromol. Chem.*, **88**, 168(1965).
[64] Mathias, A., Mellor, N., *Anal. Chem.*, **38**, 472(1966).
[65] Wilson, C. W., Ⅲ, *J. Polymer Sci.*, **56**, S. 16(1962).
[66] Chen, H. Y., Lewis, M. E., *Anal. Chem.*, **36**, 1394(1964).
[67] Doskočilová, D., Schneider, B., Drahovádová, E., Stokr., J., Kolinský, M., *J. Polymer Sci.*, *Pt. A* 1, **9**, 2753(1971).
[68] Lissac, P., Berticat, P., *J. Macromol. Sci.*, **5**, 901(1971).
[69] Vilson, C. W., Ⅲ, *J. Polymer Sci.*, *Pt. A-1*, **1**, 1305(1963).
[70] Chûjô, R., Satoh, S., Ozeki, T., Nagai, E., *J. Polymer Sci.*, **62**, S. 10(1962).
[71] Braun, D., Herner, M., Johnsen, U., Kern, W., *Makromol. Chem.*, **51**, 15(1962).
[72] Peterlin, A., *J. Makromol. Sci.*, *Pt. B*, **3**, 19(1969).
[73] Odajima, A., Sohma, J., Koike, M., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1959(1955).
[74] Gupta, R. P., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1(1962).
[75] Nishioka, A., Kato, Y., Uetake, T., Watanabe, H., *J. Polymer Sci.*, *BIS*, 32(1962).
[76] Mansfield, P. M., *Chem. Ind.* (London), 792(1971).
[77] Liepins, R., Crist, B., Olf, H. G., *J. Polymer Sci.*, *Pt. A-1*, **8**, 2049(1970).
[78] Wall, L. A., in Klind, G. M. (ed.), "Analytical Chemistry of Polymers", vol. 2, p. 249, Wiley-Interscience, New York, 1962.
[79] Blazsó, M., Zelei, B., Gandhe, B. R., Sek, D., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 233～243(1987).
[80] Kleinert, J. C., Weschler, C. J., *Anal. Chem.*, **52**, 1245～1248(1980).
[81] Alajbeg, A., Arpino, P., Deur-Siftar, D., Guiochon, G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1**, 203～212(1980).
[82] 吴经玲、薛树满、张桂香，塑料工业，(2)，44(1988)。
[83] Ohtani, H., Tsuge, S., *Nippon Cama. Kyokaishi*, **60**, 625～635(1987).
[84] Haney, M. A., Johnston, D. W., Clampitt, B. H., *Macromolecules*, **16**, 1775～1783(1983).
[85] Jin, X., Li, H., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **3**, 49～58(1981).
[86] Lonfei, J., Jingling, W., Shuman, X., *J. of Anal. Appl. Pyrolysis*, **10**, 99～106(1986).
[87] Haken, J. K., Tan, L., *J. Polym. Sci.*, **26**, 1315～1322

(1988).

[88] Lattimer, R. P., Schulten, H. R., *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 577～621(1985).

[89] Montaudo, G., *Br. Polym. J.*, **18**, 231～235(1986).

[90] Gale, P. J., Bentz, B. L., Harrington, W. L., *RAC Rev.*, **47**, 380～387(1986).

[91] Israel, S. C., Bechard, M. J., Abbot, M., *Polym. Prepr.*, **24**, 159～160(1983).

[92] Ballistreri, A., Garozzo, D., Giuffrida, M., Montaudo, G., *Macromolecules*, **20**, 2991～2997(1987).

[93] Adams, R. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 119～129 (1982).

[94] Ballistreri, A. G., Garozzo, D., Montaudo, G., *Macromolecules*, **17**, 1312～1315(1984).

[95] Bark, L. S., Allen, N. S., "Analysis of Polymer Systems", pp. 155～208, Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.

[96] Thompson, E., *Encycl. of Polym. Sci. Tech.*, **16**, 711～747 (1989).

[97] Cheng, S., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **43**, 315～371(1989).

[98] 同[1], 564～648页.

[99] Chiu, J., "Polymer Characterization by thermal Methods of Analysis", Marcel Bekker, New York, 1974.

[100] Wendlant, W. W., *J. Chem. Educ.*, **49**, A624, A671(1972).

[101] Mackenzie, R. C., "Differential Thermal Analysis", vol. 1, Academic Press, New York, 1970.

[102] Bosnyak, C. P., *Ph. D. Thesis, University of Birmingham*, (1980).

[103] Richardson, M. J., Savill, N. G., *Brit. Polym. J.*, **11**, 123 (1979).

[104] Adams, G., Hay, J. N., Haward, R. N., Parsons, I. W., *Polymer*, **17**, 51(1976).

[105] Aref-Azer, A. A., *Ph. D. Thesis, University of Birmingham*, (1980).

[106] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, **17**, 223(1949).

[107] Barton, J. M., *Brit. Polym. J.*, **11**, 115(1979).

[108] Cheng, S., Heberer, D., Lien, H. S., Harris, F., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 655～674(1990).

[109] Jo, W., Baik, D., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **27**, 673～687(1989).

juhewu gonghunwu

聚合物共混物　Polyblends；Polymer Blends

黄　锐　成都科技大学
李光宪　成都科技大学

1.　**概述** …… 71
1.1.　聚合物共混物定义和分类 …… 71
1.2.　制备方法 …… 72
1.2.1.　物理方法 …… 72
1.2.2.　化学方法 …… 72
1.3.　发展历史 …… 73
1.4.　聚合物共混改性的目的 …… 73
1.4.1.　改善性能 …… 73
1.4.2.　与合成方法的比较 …… 73
2.　**聚合物共混物的相容性** …… 74
2.1.　相容性热力学理论 …… 74
2.2.　相分离机理 …… 75
2.3.　测定相容性的方法 …… 76
2.4.　改进相容性的方法 …… 77
3.　**聚合物共混物的相态结构** …… 77
3.1.　接枝共聚物共混物相态 …… 77
3.2.　嵌段共聚物共混物相态 …… 78
3.3.　互穿网络型聚合物相态 …… 79
3.4.　影响共混物形态的基本因素 …… 80
4.　**聚合物共混物的流变性能** …… 80
4.1.　聚合物共混物熔体的分布状态 …… 81
4.2.　聚合物共混物熔体的粘度 …… 81
4.3.　聚合物共混物熔体流动中的弹性效应 …… 83
5.　**聚合物共混物的性能** …… 84
5.1.　聚合物共混物性能与组成的一般关系 …… 84
5.2.　聚合物共混物的力学性能 …… 85
5.2.1.　弹性模量 …… 85
5.2.2.　拉伸强度和塑性形变 …… 86
5.2.3.　冲击强度 …… 87
5.3.　燃烧性能 …… 87
5.4.　耐氧化、老化性能 …… 88
5.5.　光学性能 …… 88
5.6.　透气性和可渗性 …… 88
6.　**主要工业产品** …… 88
6.1.　聚烯烃共混改性 …… 88
6.1.1.　聚乙烯共混改性 …… 88
6.1.2.　聚丙烯共混改性 …… 89
6.2.　聚氯乙烯共混改性 …… 90
6.3.　聚苯乙烯共混改性 …… 91
6.4.　聚碳酸酯共混改性 …… 91
6.5.　聚酰胺共混改性 …… 92
附表　商品化的聚合物共混物简表 …… 92
参考文献 …… 94

1.　概　述

1.1.　聚合物共混物定义和分类

将两种或两种以上的聚合物在一定条件下通过一定途径混合在一起，得到的混合物被称为聚合物共混物（polyblends），或多组分聚合物体系（multicomponent polymers），也称作聚合物掺混物。这种借助于外力场、温度场和分散介质（如溶剂）实现聚合物组分均匀分布的过程叫共混（polyblending）。根据参与共混的聚合物分子结构不同，可分为均聚物/均聚物、共聚物（包括无规、嵌段、接枝、交替、星形等共聚物）/共聚物、均聚物/共聚物等混合体系。也可根据聚合物的使用类型分为塑料/塑料、橡胶/橡胶、塑料/橡胶、化纤/化纤等共混物。图1是聚合物共混物的分类和制备方法的示意图。

聚合物共混物根据其热力学平衡态下组分是否发生分相可分为相容（miscible）和不相容（immiscible）两类。大多数聚合物共混物是热力学不相容的，这是因为组分混合熵（ΔS_m）随分子量增加而减小，且大多数聚合物共

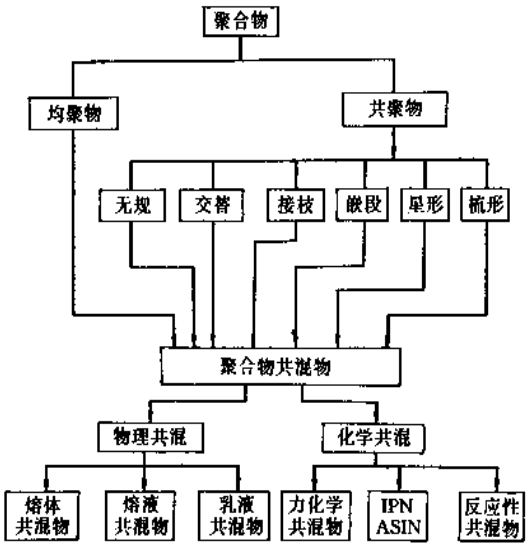


图 1 聚合物共混物分类

混过程是一吸热过程（$\Delta H_m>0$），使体系混合自由能 $\Delta G_m>0$。

在热力学不相容的共混物中存在一类共混物，虽然组分间由于热力学不相容而分相，但不同组分在相界面间有一定的亲和性（compatibility），因此可以获得兼具各组分性能的理想材料，类似于金属材料中的合金，这类混合物被称为聚合物合金（polymer alloy）。大多数工业化的聚合物共混改性材料均属这种类型，如果共混组分间存在某种特殊相互作用（intermolecalar spesific interaction），如氢键、离子间相互作用、电荷转移络合等，则可能获得相容的共混物，例如聚氯乙烯与各类聚酯形成的相容体系[1]。如果组分中存在无规共聚物，利用共聚组成链段的“排斥性”相互作用（intermolecular repulsive in teraction），也可获得相容的共混物[2,3]，如 SAN（苯乙烯-丙烯腈共聚物）可以和 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）在一定的丙烯腈含量（AN%）范围内形成相容的共混物。图 2 列出了聚合物共混物与聚合物合金之间的关系[4]。

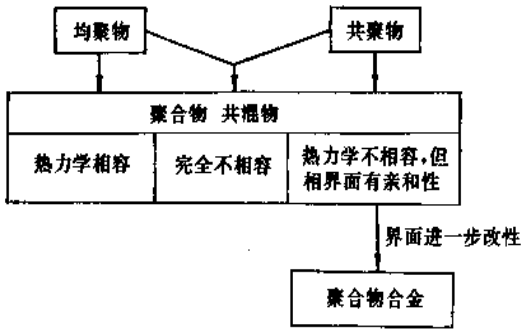


图 2 聚合物共混物与聚合物合金之间关系的示意图

1.2. 制备方法

聚合物共混物的制备途径大致可分为物理方法和化学方法（见图 1）。

1.2.1. 物理方法

物理方法在混合过程中组分不发生化学反应，主要有熔体共混、溶液共混和乳液共混等。

（1）熔体共混 将聚合物加热至其粘流温度以上、分解温度以下，使其呈良好的熔融流动状态，通过加工机械（如挤出机、注射机、混炼机）施加剪切应力实现共混。这是工业上制备聚合物共混改性材料的主要方法。但易受到共混组分各自加工特性限制，如果组分间粘度、加工温度等相差过大，则难以获得满意效果。

（2）溶液共混 将需要共混的聚合物溶解在同一溶剂中，借助溶剂分子的分散作用实现聚合物的均匀分布，然后设法除去溶剂，如逐步挥发溶剂，或采用加入共沉淀剂的方法。前者得到的是薄膜，后者是粉末状样品。溶液共混方法在共混物的实验室研究中应用广泛，因为试样的用量少，而且可以使共混物试样尽可能趋近于热力学的平衡态，适合基础学术研究的需要。溶剂的选择和挥发速度等对共混物相态有重要影响，使用时需注意这些特点。溶液共混也适用于一些直接应用共混物溶液的场合，如作粘合剂、涂料等使用。

（3）乳液共混 将不同聚合物乳液均匀混合后通过共凝聚得到分散均匀的共混物，这是制备橡胶增韧塑料的重要方法之一。高抗冲聚苯乙烯（HIPS）和 ABS 树脂的制备，就采用了这种方法。

1.2.2. 化学方法

在共混中组分发生化学反应，或者有意识地利用组分间化学反应来控制聚合物分散程度，则属于化学共混方法，如力化学共混、反应性共混、互穿聚合物网络（IPN）等。

（1）力化学共混 在熔体共混中，在一定的温度和外力场（剪切、拉伸等）作用下，若共混物组分间发生交联、接枝、嵌段、降解等化学反应，得到的产物属于力化学共混物。

（2）反应性共混 在共混过程中加入催化剂（引发剂）、活性单体，有意识地在共混物组分中引发大分子间的反应（接枝、嵌段等），利用生成的共聚物作为增容剂改善组分界面的亲和性，获得所需的材料。例如在聚烯烃中加入马来酸酐和相应的引发剂，在挤出过程中发生接枝反应，产物用于改善聚烯烃与极性的聚合物如尼龙、聚酯形成的共混物的相容性，即是这方面的范例[5]。

（3）聚合物互穿网络（interpenetrating cross-linked polymer networks，IPN） 将交联聚合物 A 用单体 B 溶

胀，在引发剂和交联剂作用下发生聚合交联反应，得到A和B的互穿网络，记为IPN。若将A和B单体及各自的引发剂，交联剂混合后进行聚合反应，其中A和B的聚合与交联反应是相互独立完成的，两个网络同时形成（simultaneous interpenetrating cross - linkced polymer networks），常记为SIN。由于交联网络相互贯穿，限制了分子链段的运动，因此IPN中两相的尺寸远小于相应的简单共混物的相区尺寸，从而赋予材料较好的力学性能和其它特殊性能[6]。

1.3. 发展历史

用共混方法来获得具有良好性能的高分子材料的思路最早可以追溯到100多年前Thomas Hancock的工作[7]。他用天然橡胶与杜仲胶共混，得到的产物用做防水涂层，这是世界上采用共混方法制备具有某种特性的聚合物共混物的最早记载。第一个工业化的热塑性塑料共混改性材料是在近一个世纪后才问世的，它是1942年问世的PVC/NBR（天然橡胶）。同一年道化学公司（Dow Chemical Co.）开发出了PS/PB（聚丁二烯）的复合材料——Styralloy-22，“合金”（alloy）一词首次被用来描述聚合物共混物。1946年用天然橡胶NBR与SAN机械共混得到了重要的共混改性树脂ABS。ABS在共混复合材料市场上占居重要地位（1986年占欧洲市场的74%，日本的77%，北美的69%）[4]。60年代是现代高分子共混复合材料发展的重要年代，人们发现聚苯醚（poly-2，6-dimethyl-1，4-phenylene ether，PPE）中加入PS可以改善PPE的加工性能，得到性能优良的PPE/PS共混材料，由此产生了一大批以PPE/PS为主要原料的商品化材料。到70年代，杜邦公司（Du Pont）通过加入少量分散得很好的聚烯烃或橡胶组分，显著改善了尼龙的抗冲击破坏能力，推出了商品化的超级增韧尼龙Zytel-ST。该方法很快被引入其它工程树脂的改性中，如聚碳酸酯（polycarbonate，PC）、聚酯（polyesters）等，开发出了一系列新的工程塑料改性品种。在80年代后期又出现了新的共混手段——反应共混（reaction blending），通过在聚合物共混物中加入引发剂和活性单体制备相应的接枝、嵌段共聚物，改善共混组分相容性，提高材料的性能。

1.4. 聚合物共混改性的目的

研究和制备聚合物共混物的目的是因为单一的聚合物组分不能满足迅速发展的应用领域对材料使用性能的要求，采用共混方法获得的多组分聚合物材料兼具各组分的优点，可以表现出良好的综合性能，扩大了高分子材料的应用领域。与用化学合成方法制备新材料相比，它还具有低成本、见效快等明显的长处，因而已成为当今开发新的高分子材料的主要途径之一。

1.4.1. 改善性能

聚合物共混物可克服单一聚合物材料性能上的缺陷，取长补短，得到良好综合性能的材料。

（1）改善力学性能　橡胶增韧塑料是这方面的成功范例。用不同塑料共混也能达到改善和提高力学性能目的。如在聚丙烯（PP）中加入聚乙烯（PE）可改善PP的冲击强度，耐应力开裂等。

（2）改善加工性能　许多耐高温聚合物因熔点高、熔体流动性差而难以加工成型，采用共混技术可以克服这一困难。在PPE中加入有良好加工性能的PS可以明显改善其加工流动性，得到性能优良的材料[8]。

（3）赋予材料其它功能　采用共混方法可制备、开发一系列具有特殊功能或性能的材料。例如用含卤素的聚合物参与共混制备阻燃高分子材料；用光学性能差异较大的聚合物共混获得具有珠光特性的塑料；利用硅树脂润滑性与其它聚合物共混，可生产出具有良好自润滑作用的聚合物材料；通过选择、控制共混组分的相分离过程和相态结构制备高分子的新型分离膜材料等[9]。

（4）降低成本　在不影响使用性能的前提下用价格低廉的聚合物与价格昂贵的聚合物共混，可降低材料成本，增加产品竞争力。另外是用共混途径可提高通用树脂的性能，使其具有工程塑料的一些特性，提高其应用档次，部分替代昂贵的工程塑料。如用聚烯烃与尼龙、ABS、PC等共混，使大品种聚烯烃树脂可作工程塑料使用就是这方面的例子。

1.4.2. 与合成方法的比较

与用化学合成方法制备新的高分子材料相比，共混方法不需要庞大的设备、场地投资，操作简便，见效快，具有明显的经济效益，这是推动聚合物共混物材料工业迅猛发展的动力。它还可以获得一些用合成方法无法制备的具有综合性能的材料。

用共混方法制备的聚合物共混材料，以其高性能/价格比优势，在当今高分子材料的世界市场上正占居愈来愈大的份额。据资料统计[4]，1987年聚烯烃产量的60～70%是以共混材料形式出售的。在80年代末期，世界塑料工业的年增长率为2～4%，而各类聚合物共混物、合金材料的增长达到了9～11%，其中作为工程材料应用的共混物的增长为13～17%。目前单一树脂（未加填充、共混）的应用比例已逐步减小至其总产量的50%以下。可以肯定，随聚合物共混物的基础理论和应用技术的不断深入和完善，实际应用领域的不断拓展，聚合物共混复合材料将在高分子材料科学和工程领域中扮演更加重要的角色。

2. 聚合物共混物的相容性

从热力学观点看，聚合物共混物的相容指在平衡态下大分子达到分子水平或链段水平的均匀分散。由于聚合物大分子的自扩散系数(self-diffusion coefficient)很低，一般不易达到热力学平衡态，在进行基础研究制备相应的试样和应用开发中采用不同共混制备手段时必须考虑这一特点。

相容性是理解聚合物共混物相行为的入门钥匙，也是决定共混材料物性的基本因素。完全不相容的共混物由于相区尺寸的增大和界面能的提高，是不可能获得满意的物理、机械性能的。完全相容的共混物（例子不多）使材料成为均相体系，从而更接近于相应组分的无规共聚物的性质，或者使材料成为原有组分性质的某种“平均”，这并不是共混材料的主要目的。实际应用中许多共混组分虽不能获得热力学上的相容，但是不同组分形成的微区（相区）界面之间仍存在一定的亲和性，使共混物材料兼具各组分的特点，表现出良好的综合性能。这是一种宏观尺度上的“相容性”(compatibility)，也有称其为“力学相容性”或“工艺相容性”的。这是共混材料得以不断发展的主要原因之一。

与小分子共混过程相比，大分子共混有如下特点：

① 大分子之间的相容性是由混合熵 ΔS_m 和混合焓 (ΔH_m) 两者贡献的净结果决定的。小分子液体混合情况中，它主要受 ΔS_m 影响，而大分子的混合则受 ΔH_m 影响较大。

② 在小分子，或高分子与相应溶剂混合过程中，一般升高温度有利于形成均相体系，即存在上临界温度(upper critical solution temperature，UCST)。大多数聚合物/聚合物共混体系表现为下临界温度现象（lower critical solution temperature，LCST)，即升温导致相分离。也有少数一些聚合物共混体系有 UCST 现象，或兼具 UCST 和 LCST 现象(如 PPE/PS，PMMA/PCE)[10,11]。图 3 是LCST、UCST 示意图。

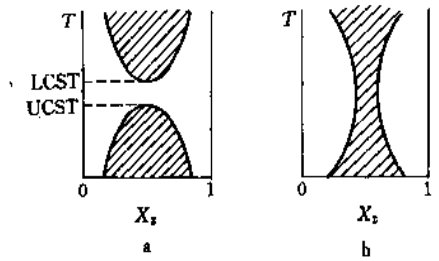


图 3 聚合物/聚合物体系温度 (T) 对组成 (X_2) 的相图
阴影区域为二相区域，改变相互作用参数和组分分子量可得到 a 或 b 不同的相图

2.1. 相容性热力学理论

根据热力学第二定律，两种液体等温混合时，混合能否自动进行，可用混合过程吉布斯 (Gibbs) 自由能来衡量：

$$\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m \tag{1}$$

式中 ΔG_m ——混合自由能；

ΔS_m ——混合熵；

ΔH_m ——混合焓；

T ——热力学温度。

当 $\Delta G_m<0$ 时，混合过程可以自发进行。

在本世纪 40 年代 Huggins 和 Flory 分别独立地提出了聚合物溶液热力学理论。利用格子模型将高分子设想为由 N 个链节组成，每个链节占一个格子，高分子与小分子溶剂的混合熵就成为计算 N_A 个摩尔溶剂分子和 N_B 个摩尔溶剂分子混合时在格子中的排列方法数。所得混合熵 ΔS_m 为：

$$\Delta S_m=-R\left[N_A\ln\phi_A+N_B\ln\phi_B\right] \tag{2}$$

式中 ϕ_A,ϕ_B ——为溶剂分子 A 和高分子 B 的体积分数；

R ——气体常数。

采用 Van Laar 焓表达式，引入 Flory-Huggins 参数 χ：

$$\chi=Z\Delta W/KT \tag{3}$$

式中 Z ——每个格子近邻数；

ΔW ——形成相互作用对时能量的变化；

K ——波尔茨曼常数。

可得相应混合焓表达式：

$$\Delta H_m=RT\chi N_A\phi_B \tag{4}$$

混合自由能表达式经整理后可写为：

$$\Delta G_m=RT\left[N_A\ln\phi_A+N_B\ln\phi_B+\chi N_A\phi_B\right] \tag{5}$$

Scott[12]将 Flory-Huggins 理论应用于聚合物/聚合物体系，得到了相应的混合自由能表达式：

$$\frac{\Delta G_m}{RT}=\left(\frac{\phi_1}{r_1}\ln\phi_1+\frac{\phi_2}{r_2}\ln\phi_2+\phi_1\phi_2\chi_{blend}\right) \tag{6}$$

式中 ϕ_1，ϕ_2 ——组分 1，2 的体积分数；

r_1，r_2 ——组分 1，2 的聚合度；

χ_{blend} ——共混物的相互作用参数。

聚合物二元混合体系相容的必要条件为 $\Delta G_m<0$，充分条件为 $\frac{\partial^2\Delta G}{\partial\phi_2^2}>0$。得到的体系相容的临界条件为：

$$\chi_{crit}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{r_1}}+\frac{1}{\sqrt{r_2}}\right)^2 \tag{7}$$

F-H 理论应用普遍，但是由于格子模型本身的缺陷，该理论忽略了液体（聚合物）自身的状态和结构特征的影响，它不能说明高分子共混物中存在的 LCST 等现象。

为了克服上述缺陷，Flory 和他的合作者从 60 年代以来建立和发展了新的理论——状态方程理论[13]。与原来理论相比，这一理论引入了自由体积项，较好地解释了 LCST、UCST 等现象。在状态方程中，由经典理论定义的相互作用参数 χ_{12} 可表示为：

$$\chi_{12}\phi^2 = X_{12}(r_1V_1^*\tilde{P}\theta_2^2)+r_1E^*\{\tilde{P}_1-P+\tilde{P}_1(\tilde{V}-\tilde{V}_1)+3\tilde{T}_1\ln[(\tilde{V}_1^{1/3}-1)/(\tilde{V}^{1/3}-1)]\} \quad (8)$$

式中　V_1^* ——组分 1 的不可压缩体积（incompressible volume）；

$\tilde{P}_1$ ——V_1^*/V_1；

θ_2 ——ϕ_2S_2/S（S 为混合组分中每个分子链段接触点平均数；S_2 为组分 2 每个链段的接触点数目）；

$\tilde{T}$、$\tilde{P}$、$\tilde{V}$ ——分别为 T/T^*、P/P^*、V/V^*［即混合体系的对比温度（reduced temperature）、对比压力、对比体积］；

X_{12} ——相互作用项，包括熵和焓的贡献。

式 (8) 中等式右边的第 2、3 项即是状态方程的贡献，反映了混合组分自身的性质和混合时体积的变化对体系相容性影响。

2.2. 相分离机理

图 4 是 A/B 二元共混物的自由能 ΔG 与组成浓度 X、温度 T 之间的关系图。在一定温度条件下，当共混物组成浓度处于自由能曲线拐点 S、S' 之间时，即 $S<x<S'$，体系会发生相分离。分相后体系的总自由能低于原来的混合物自由能，因此这一过程是一自发过程。分相的区域在图中的旋节线（spinodal）围成的范围内，这一机理被称为“解离”（spinoldal decomposition）过程。spinodal 曲线产生的条件（二元体系）为：

$$\left(\frac{\partial^2\Delta G}{\partial\phi_2^2}\right)_{P,T}=0 \quad (9)$$

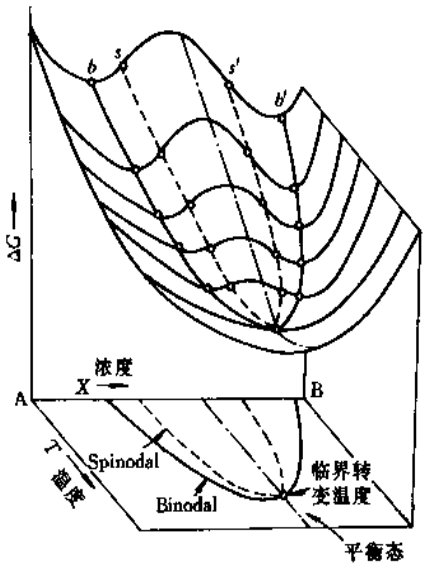


图 4　聚合物共混物 A/B-ΔG-T 三维图

ΔG 为混合自由能；旋节线（spinodal）内为不稳区域；在双节线（binodal）与旋节线之间为亚稳区域；双节线以外为相容区域

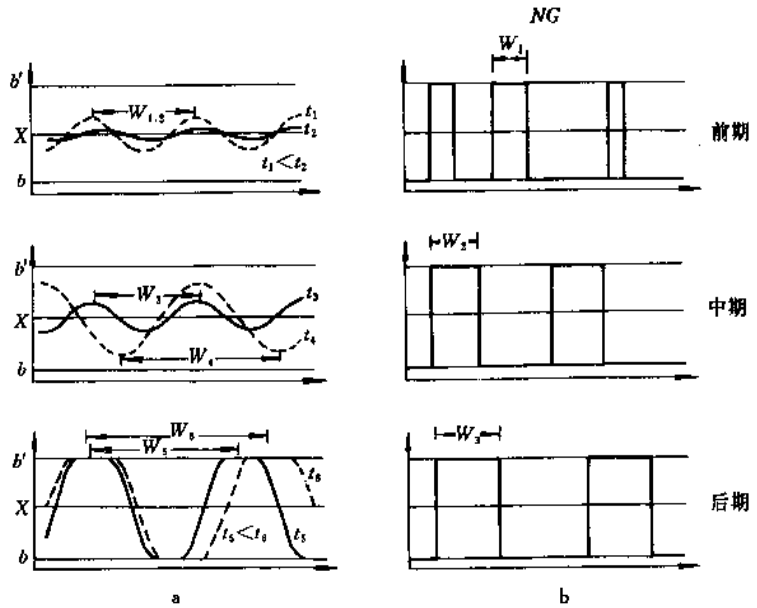


图 5　旋节线相解离（SD）机理与成核增长（NG）机理的组成，相尺寸变化与时间关系图

$t_1<t_2\cdots<t_6$；b，b' 为平衡态时两相组成；W_i 为不同时间相区的尺寸

当组成浓度在极小值 b (b') 和拐点 s (s') 之间 ($b<x<s$，或 $b'<x<s'$)，体系是压稳的 (metastable)，因为若分成与原组成相差不远的两相，则体系的自由能会高于原来的自由能。但是组分若能越过自由能的势垒，分成两个自由能最小值 (b, b') 所对应的两相组成，则体系的总自由能仍是降低的。这一分相过程不会自发进行，需要消耗能量，克服位垒，先形成分散相的“核”，随后通过大分子向核的不断扩散而逐步“生长”。这一分相机理被称为成核-增长 (nucleation and growth) 机理[4,14]。这一亚稳区边界由双节线 (binodal) 表示。binodal 曲线产生的条件是：

$$\Delta\mu_1=\Delta\mu'_1,\ \Delta\mu_2=\Delta\mu'_2 \tag{10}$$

式中 $\Delta\mu_i$, $\Delta\mu'_i$——组分 i 在二相中的化学势。

“解离”机理中分相自动进行，随着时间延长，分散相的尺寸、浓度都会发生变化 (图 5a)；“成核-增长”机理中核的组成是不随时间变化的，只有相区尺寸和尺寸分布随时间而变化 (图 5b)。在没有达到最终完全的平衡态时，两种分相机理可能导致不同的形态和性质。

2.3. 测定相容性的方法

热力学相容性指分子水平的均一混合体系。实际应用中各种检测相容性的方法都有一定的使用范围。在研究聚合物共混物相容性时，必须了解各种方法所能达到的尺度范围，才能避免得出错误的结论，图 6 列出了各种测试方法的适用范围。

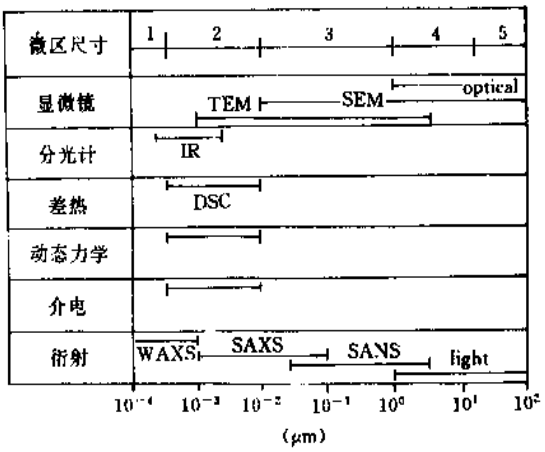


图 6 聚合物共混物形态实验测试方法的范围

1—原子间；2—分子间；

3—填料聚集体，部分相容共混物；

4—增强材料，完全不相容共混物；5—空隙

(1)光学浊度法 均相聚合物共混物有一个折射率，一般介于各组分折射率之间。如果发生分相，且分散相尺寸足够大，与可见光相当，则会发生强烈的光散射，使样品薄膜出现混浊现象。可利用这一现象判定体系的相容性状况。用散射光强 (I) 对温度作图，I 发生突变的温度称为“浊点”，可借此判断共混物相界。这一方法具有直观性，但要求组分折射率有足够差别。对一些分散相尺寸较小、低于可见光波长的样品，这一方法不适用。

另外可利用玻璃化转变温度 (T_g) 来研究共聚物的相容性。玻璃化转变温度是高分子特有的现象，对应于高分子链段开始运动时的温度。每一个聚合物 (非交联) 都有自己的 T_g。聚合物共混物发生分相时原则上会出现与各组分相对应的多个 T_g 转变，而相容的均相体系一般只有一个介于各组分 T_g 之间的 T_g 转变。因此可以用测量体系 T_g 转变的方法来研究共混物的相容性。常用的方法包括示差扫描量热法 (DSC)、动态力学法、介电松弛谱等。

(2) DSC 方法 该方法测量的是热容对温度的变化。聚合物链段开始运动时热容会有一突变，对应的温度为 T_g。共混物中存在两相 (或多相) 结构时，DSC 图谱中出现每相组分的 T_g。相容体系只有一个介于两纯组分 T_g 间的玻璃化转变温度。DSC 方法所需试样量少，测量快，灵敏度高，但试样中各纯组分的 T_g 值若相差不大 (<20℃)，则由于两转变区的重叠而不易分辨。可根据聚合物玻璃化转变是一个非平衡态的松弛过程的特点，用“物理老化” (physical aging) 方法来处理，可获得满意结果[15]。

(3) 动态力学方法 它测定的是不同温度和作用频率下的储能模量 E'、损耗模量 E''及其比值、损耗角正切 $\tan\delta=E''/E'$。可用扭摆仪、粘弹仪、振簧仪等进行测试。在玻璃化转变区附近，试样的模量和介质损耗因数会发生突变。每一纯组分都有自己对应的模量峰值，根据混合试样的模量峰值的位置和数量可获得体系相结构的重要信息。

(4) 透射电子显微镜方法 该法具有直观性，分辨率高，可直接观察相区尺寸在 10nm 以下的共混物的相结构。它也存在由于有机高分子对电子束的散射能力差别小、试样衬度不理想的问题，可以采用染色方法增加不同组分间反差的方法克服这一缺陷，从而获得正确的信息。

(5) 散射方法 包括光散射[16]、小角 X 射线散射 (SAXS) 和小角中子散射 (SANS) 等方法。它是利用组分对不同波长的辐射的散射，获得体系内部结构特征的有关信息。SANS 方法是研究高分子链构象的有力工具，SAXS 可用于研究嵌段共聚物等具有一定规整性的体系 (参见 X 射线技术)。此外，荧光光谱法[17,18]、NMR 方法[19]、红外光谱法[20]等也常用于共混物相结构的研究工作中。

2.4. 改进相容性的方法

改进共混物相容性的目的是为了增加分散相界面间的亲和性，得到稳定的相结构，由此获得所需要的共混形态和材料物性。常用的方法包括：

a. 加入与共混组分相同的嵌段或接枝共聚物，利用这类共聚物的“乳化”效应改善体系相容性，嵌段部分的分子量对相容性有明显影响；

b. 加入无规共聚物，利用其分子内排斥性相互作用，对共混组分起增容作用；

c. 反应性共混，利用共混中的反应进行原位（*in-situ*）复合，得到相应的共聚物，改善组分间相容性；

d. 采用 IPN 技术；

e. 改进聚合物分子结构，引入特殊相互作用，如氢键、酸/碱基团对、电荷转移络合等；

f. 表面处理技术，如等离子体表面处理、辐射交联等方法；

g. 加入共溶剂，加入偶联剂；

h. 提高加工过程中的剪切应力。

3. 聚合物共混物的相态结构

聚合物共混物的相态结构与其物理性能密切相关，不同类型的共混物可使体系呈现不同的相态结构。例如在由嵌段共聚物形成的共混物中，依据嵌段分子量大小、嵌段数目多少及混合比例，其微相分离的形态可以从球状、棒状、向层状等规整形态变化（见图 7）。

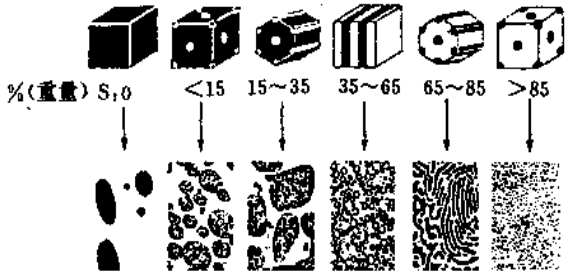
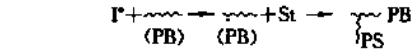


图 7　苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物(PBS)形态
上部为示意图，下部为电镜结果；
图中数字为苯乙烯组分含量的变化

在互穿网络聚合物 IPN 这类体系中，得到的往往是两个相互贯穿的连续网络的相结构。影响相态的另一个因素是混合组分的比例，用量少的组分往往呈分散相分布在基体形成的连续相中，分散相也可能含有进一步的微结构，如在 HIPS 和 ABS 中存在的“蜂窝状”结构等就是一个典型例子。

3.1. 接枝共聚物共混物相态

HIPS 和 ABS 是这类共混物中应用最早、也最广泛的代表性品种。将溶有 PB 的苯乙烯单体进行自由基聚合，在生成大量 PS 均聚物的同时，由于活性自由基（引发剂产生，或 PS 增长链自由基）向 PB 大分子的链转移反应，导致 PB 大分子自由基的产生，进一步引发苯乙烯单体生成 PS 支链：



生成的接枝共聚物含量虽然远低于均聚物，但它对 PB/PS 两相界面起了增容作用（compatibilization），因而比 PB、PS 直接共混得到的产物具有更好的力学性能。图 8 是 HIPS 的形态透射电镜照片。可以看到在 PS（白色）连续相中含有 PB 分散相（黑色），其中还包含有 PS，形成了所谓的蜂窝状结构，它增加了橡胶分散相体积，因而进一步改善了增韧效果。这种蜂窝状结构是由于随反应转化率增加，PS、PB 分别由原来的分散相和连续相发生逆转，PS 成为连续相，PB 变为分散相而产生的[21]。强烈的搅拌有助于这一相转变的进行。在无搅拌的静态条件下聚合时，由于聚合物体系粘度的影响，在反应转化率很高时，相的逆转也可能不发生，得到的形态见图 9。

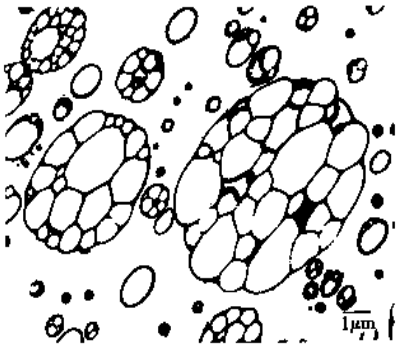


图 8　高抗冲聚苯乙烯 HIPS 接枝共聚物混合物的
形态透射电镜照片（含 6%聚丁二烯）



图 9　没有搅拌情况下，相反转没有发生时的
PBS 体系的形态

PB虽然含量很低，仍为连续相，将PS分割成网状小区域的分散相。由于橡胶相成为连续相使模量降低，因此在实际应用中应防止这类形态出现。

ABS共混接枝物一般是以PB或PBS作为种子胶乳，然后加入苯乙烯（S）和丙烯腈（AN）进行乳液种子接枝聚合反应，得到的产物呈核-壳（core-shell）结构（见图10），其中部分SAN共聚物围绕种子胶乳形成壳，而PB（或PBS）形成核。由于一些单体溶于种子乳胶中，聚合后形成橡胶核中的SAN次包裹物，使形态呈更加复杂的结构。

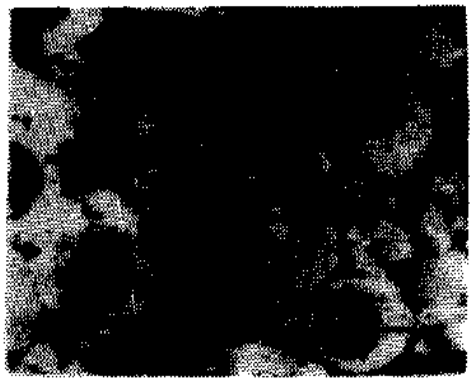


图10 ABS乳液聚合所得试样的超薄切片电镜照片
白色壳层为AS共聚物

3.2. 嵌段共聚物共混物相态

一般制备嵌段共聚物的成熟方法是活性阴离子聚合方法，常用的是烷基锂类引发剂。在除去杂质的条件下，聚合后的大分子阴离子仍保持活性，加入第二单体后反应可以继续进行：

$$\sim A^- + B \longrightarrow AB^- + A \longrightarrow ABA$$

得到多嵌段共聚物。根据活性中心的不同或交替加入不同单体，可得到多种形式的嵌段共聚物（图11）。

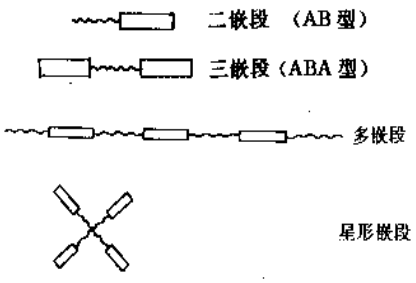


图11 不同类型嵌段共聚物结构示意图

工业化生产的代表性的二、三嵌段共聚物是由苯乙烯和丁二烯、异戊二烯（I）等单体合成的SB、SBS、SIS等。其中通过调节SBS、SIS中橡胶相（B、I）嵌段和塑料相嵌段（S）的长度，可以制成热塑性弹性体。这类弹性体在室温条件下材料表现出高弹性；在较高温度下表现出线性聚合物的粘流态行为。这是由于分子链两端塑料相形成的微区起了交联点的作用，如图12所示。

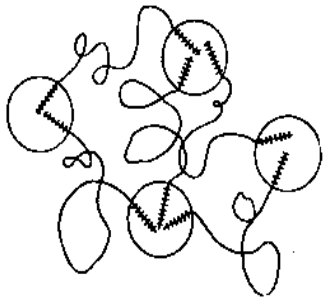


图12 热塑性弹性体相态
～～：弹性链段；HHHH：塑料（性）链段

多嵌段共聚物种类很多，如各种聚酯、聚醚、聚氨酯等，其特征是由玻璃化温度较低的链和玻璃化温度较高（或熔点较高）的链段交替组成，分别称为软段和硬段。工业化的多嵌段共聚物有聚氨酯-聚醚和聚氨酯-聚酯类等，其中聚氨酯为硬段，聚醚(酯)作为软段。选用

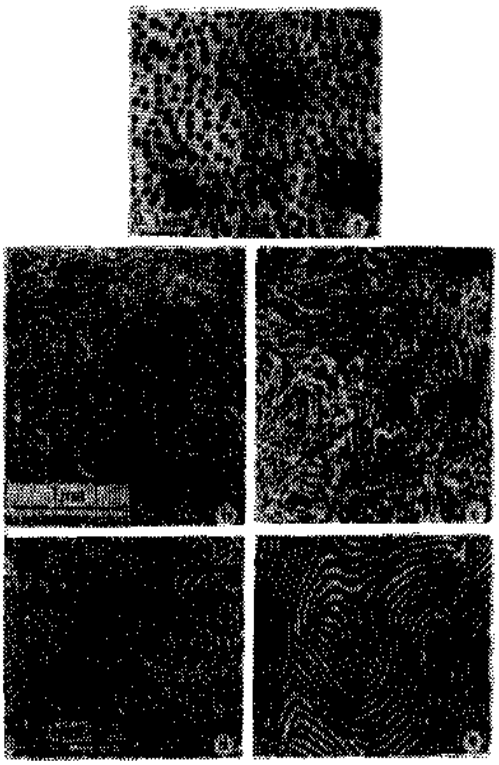


图13 SBS嵌段共聚物的形态
a. SBS(20%丁二烯)；b，c. SBS(40%丁二烯)；
d，e. SBS(60%丁二烯)采用甲苯浇铸成膜，
四氧化二锇染色，白色为PS相，黑色为PB相

不同的扩链剂和控制软、硬段链长及相对用量，可得到性能多样的产品。

嵌段共聚物由于其中嵌段链彼此不相容而发生相分离，但是分相的链段彼此又通过化学键相连，因此相尺寸受分子嵌段链长限制，这种分相被称为微相分离(micro-phase seperation)。嵌段共聚物微相分离的典型形态见图 13，随 SBS 中 PB 段含量由 20%增至 60%，PB 由分散在 PS 中的球状微粒 (a) 转为棒状微区 (b，c)，最终成为交替层状 (d，e)。若 PB 含量进一步增加，则 PS 会转为分散相球状粒子而 PB 成为连续相。除了受嵌段的相对含量影响外，其形态还受溶剂效应的影响[22,23]。用某一嵌段的良溶剂浇铸成膜所得的微区形态，与用相应的不良溶剂所得结果有很大不同（见图 14）。

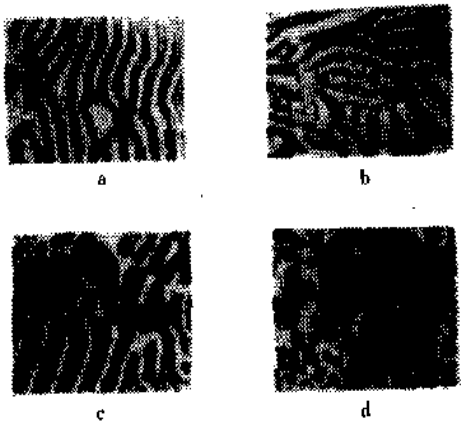


图 14　溶剂对嵌段共聚物 SB (50/50) 形态影响
a. 甲苯；b. 甲苯/甲乙酮 5/7；c. 甲苯/甲乙酮 1/4；
d. 甲苯/甲乙酮 1/8

将嵌段共聚物与其组成相同的均聚物共混时，嵌段共聚物富集在相界面，从而可部分改善界面的亲和性，起了乳化剂的作用（见图 15）。

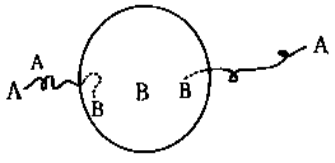


图 15　二嵌段共聚物（AB 型）在均聚物 A 和 B 形成的共混物相界面所起的增容作用示意图

若嵌段共聚物浓度较高，则均聚物倾向于溶入嵌段共聚物相区中，均聚物起了填充相应嵌段共聚物的作用(图 16)[24]。这种相容性受两者分子量影响，均聚物分子量若大于相应的嵌段组分分子量，则不发生这种溶入作用而导致宏观的相分离。此外，它还受嵌段共聚物的结构影响，随嵌段数目增加，分子结构的复杂（星形、多臂形等），链段的扩展运动受到的限制增加，即使均聚物分子量小于相应嵌段分子量，也可能发生宏观相分离[25]。

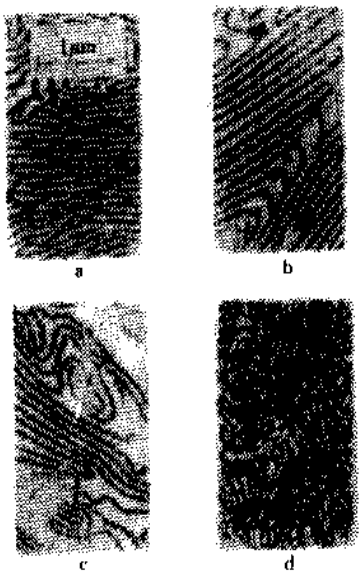


图 16　PSI/PS/PI 共混物形态
白色区域：PS，黑色区域：PI；
PSI：苯乙烯与异戊二烯嵌段共聚物
分子量 (kg/mol)：PS 段 230，PI 段 310；
a. PSI；b. PSI/PS (70/30，PS 分子量 180)；
c. PSI/PS (30/70，PS 分子量 180)；
d. PSI/PI (70/30，PI 分子量 400)

3.3.　互穿网络型聚合物相态

互穿聚合物网络 (IPN) 一般形成的是两个相互贯穿的连续网络的相结构（见图 17）。IPN 的相区尺寸一般在 100～1000 Å 之间变化，影响因素主要有两组分的相容性和交联密度。如果两个聚合物之间溶解度参数相近，彼此相容性较好则相区尺寸小，反之则大。图 17 中由于 PS 和 PEA（丙烯酸乙酯）两者不相容而使相区具有较大尺寸。但若用 PMMA 代替 PS，由于 PMMA 与 PEA 溶解度

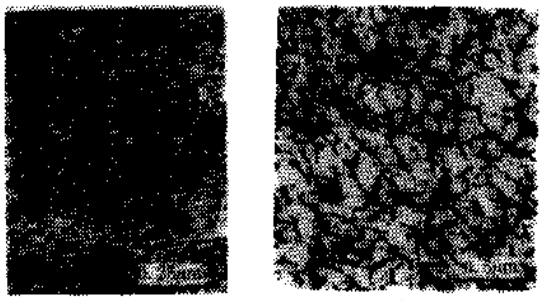


图 17　50/50PEA（含 1%丁二烯）/PS 的 IPN 四氧化锇染色电镜照片

参数相近，有良好的相容性，则可以得到相区尺寸在100Å之内的网络结构（图18）。相区尺寸也受交联度影响。对比图19a和图19b可以看到随交联度增加，PS/PB IPN相区尺寸发生较明显变化，图19的形态更加均匀、精细。



图18 23/77PEA/PMMA四氧化锇染色透射电镜照片



a b

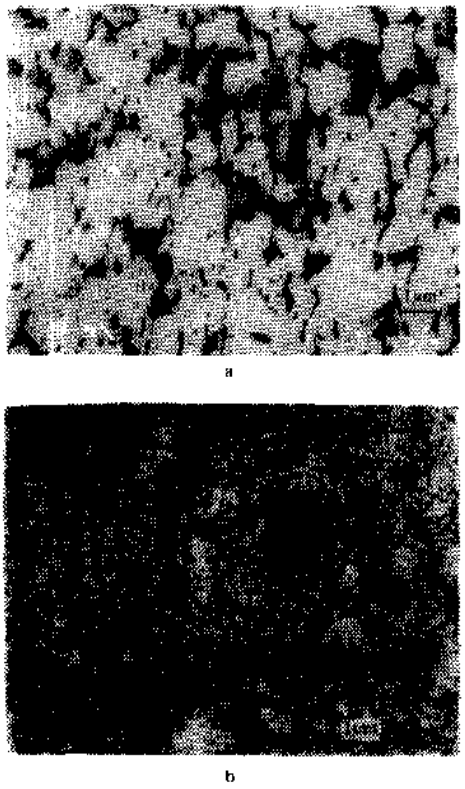
图19 四氧化二锇染色电镜照片

a. PB/PS (28/72)；b. PB/PS (85/15)，a交联度大于a3倍

IPN形态还受两种网络的凝胶化时间制约，凝胶化速度快的易形成连续相，从而对材料性能产生影响。如果控制条件，使两种聚合物同时完成网络的凝胶化，可得到很小的相互贯穿的相区尺寸[27]。

3.4. 影响共混物形态的基本因素

聚合物共混物组分间的相容性是影响形态的重要因素。不相容的共混物两相界面轮廓清晰，相区尺寸大，从图20可看到PVC与PB由于两者不相容相区尺寸很大。但是用丙烯腈(An)与丁二烯的共聚物PBAn与PVC共混时，由于丙烯腈与PVC有较好的相容性，随丙烯腈含量增加体系相容性改善，相区尺寸显著减小，分布更加均匀。除了热力学因素外，形态还受动力学因素制约，这是因为聚合物分子量大，扩散困难造成的。例如在溶液浇铸膜时，控制溶剂的挥发速度，可以得到排列规整呈现出长程有序的嵌段共聚物的微相分离结构[28]。制备方法对形态变化以及最终使用性能的影响也是不可忽视的因素。例如在IPN制备过程中，一般用本体或溶液聚合方法制备的IPN，其主要缺点之一是网络结构使其加工性能差。采用乳液种子聚合方法，将单体A，交联剂等加入聚合物B胶乳中进行乳液种子聚合，得到的互穿网络仅限于核-壳结构两相的界面，这种形态结构使亚微观的胶乳粒子彼此间并无交联网络，因而可改善加工性能，用于注塑、涂层、浇铸成膜等[29]。



a b

图20 共混物形态受组分间相容性的影响

a. PVC/PB (100/15) 超薄切片电镜照片；

b. PVC/NBR(含40%丙烯腈)超薄切片电镜照片

4. 聚合物共混物的流变性能

聚合物熔体的非牛顿特性及其流动时显现的弹性效应是由于聚合物长链分子相互作用所致。多种聚合物形成的共混物熔体同样具有上述特征，而且与单一的聚合物熔体不同，由于绝大多数聚合物共混物是不相容体系，显然其相应的熔体在加工过程中是一种多相的流体。视共混组分比例不同，这类多相流体中一种组分为连续相，其它组分以分散相状态存在于连续相中，体系的流变行为明显地受共混体中分散相状态的影响。随组分间相互作用，共混比例和剪切速率的改变，熔体的分布状态也发生相应变化，使其流变行为发生改变，情况较为复杂。

聚合物共混物的加工性能和最终使用性能与其流变性能直接相关，因此需要了解、掌握共混熔体在剪切场作用下的分散状态，及其与体系粘度、弹性效应之间

关系。

4.1. 聚合物共混物熔体的分布状态

大多数聚合物彼此不相容，在剪切作用下其混合物熔体会产生两类分散状态：一种聚合物分散（多以液滴状）在另一聚合物构成的连续相之中，其中液滴的状态取决于聚合物自身性质，以及外界的剪切、拉伸力场作用；或是形成两相互锁交织结构，无连续相和分散相之分。

(1) 分散相液滴的变形、旋转、取向　在粘流温度以上，分散相液滴在剪切力作用下可以同时发生转动和形变。剪切形变包括在受力方向上的伸长和垂直方向上的收缩，形成与流动方向呈45°角的椭圆（如图21所示）。随剪切速率进一步提高，长轴取向角θ由45°减小至接近0(图21c3,4)，液滴被剪切作用拉成条纹或纤维状，若剪切应力的增加超过了稳定液滴作用的表面张力，液滴破裂成为更小尺寸。在制备聚合物机械共混物过程中，可以利用这一特点，通过设备的高剪切作用改善组分的分散程度或分散状态。

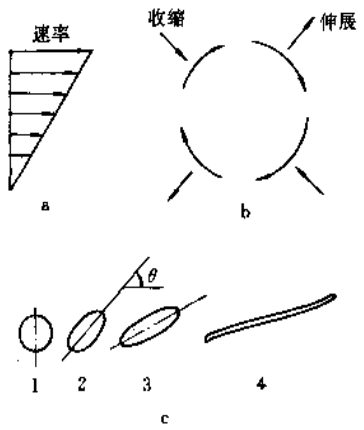


图21　两相液体中的剪切流动

a. 均匀的速度梯度；b. 形变的主轴和转动方向；
c. 悬浮粒子的形变和破裂过程中的形状变化

(2) 分散相的迁移现象　一般在含有固体颗粒的悬浮体流动中可以观察到悬浮颗粒产生径向的迁移。均相聚合物熔体流动时亦有这种迁移现象，低分子量级份向管壁迁移，高分子量级份向中心迁移，产生所谓分级效应。在聚合物共混物熔体流动中这种迁移现象表现得更加明显。例如，橡胶增韧塑料熔体在流动过程中由于橡胶组分液滴分散相的形变和取向对周围介质流动产生扰动，与器壁发生作用，从而产生了橡胶组分从器壁向中心轴方向的迁移作用，形成径向浓度梯度。一般而言，橡胶分散相尺寸越大，剪切速率越高，这种迁移现象越明显。迁移现象会造成制品内部的分层作用，影响制品的强度。当然，由于粒状分散相向中心迁移，有时会使制品外观有所改进。迁移现象的结果可使共混物流体粘度下降。

互锁交织结构的形成主要与共混物比例、温度和加工力场有关。例如，HDPE/PS＝25/75，温度为200～220℃时，PS为珠状分散相；改变温度至240℃，PS成为连续相；在HDPS/PS＝75/25时，上述两种温度下均可形成互锁状结构。这种结构往往导致熔体粘度增加。

4.2. 聚合物共混物熔体的粘度

聚合物熔体为假塑性非牛顿流体，粘度与剪切速率关系为：

$$\eta=K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{11}$$

式中　$\dot{\gamma}$——剪切速率；

η——粘度；

n——非牛顿性参数；

K——稠度系数。

若假定聚合物共混物熔体在流动中呈同心层状形态结构，粘度可近似表示为：

$$\frac{1}{\eta}=\frac{W_1}{\eta_1}+\frac{W_2}{\eta_2} \tag{12}$$

式中　η_i——组分i粘度；

W_i——组分i的重量分数。

考虑到共混物两组分存在的摩擦作用，上式可被进一步修正：

$$\frac{1}{\eta}=\beta\left(\frac{W_1}{\eta_1}+\frac{W_2}{\eta_2}\right) \tag{13}$$

式中　β——修正因子。

$$\beta=1-\frac{Z}{\tau_w} \tag{14}$$

τ_w为管壁处剪切应力。

$$Z=a_{1,2}\sqrt{W_1\cdot W_2} \tag{15}$$

$a_{1,2}$为组分1，2界面相互作用系数。

$$X=\dot{\gamma}Z/R \tag{16}$$

$\dot{\gamma}$为剪切速率；R为毛细管流动半径。

$$\tau=\eta\dot{\gamma}+X \tag{17}$$

η为熔体粘度。

由(17)可求得X，从(15)、(16)式可求得a，从而求出修正因子β。一些共混体系的$a_{1,2}$值列于表1。

式(13)推导过程中忽略了聚合物熔体弹性效应的影响，因此对一些弹性效应较小的共混体系，如PP/PS、PE/PS，理论与实验吻合较好（图22），但对PS/PB，或PVC/ABS等，则误差很大（图23）。

表 1 一些共混体系的 $\sigma_{1,2}$ 值

共混体系	η_1, P	η_2, P	$-\sigma_{1,2}$ dyn/cm²	备注
PS/PB	4.4×10^4	4.0×10^4	1.28×10^5	$T=145℃$① $L/R=20$
PVC/ABS	2.5×10^4	5.8×10^4	7.67×10^5	$T=180℃$① $L/R=20$
PP/PS	2.7×10^3	3.1×10^3	4.31×10^5	$T=200℃$② $L/R=40$
PE/PS	4.2×10^3	3.1×10^3	3.65×10^5	$T=200℃$② $L/R=40$

① 剪切速率 $60s^{-1}$。

② 剪切速率 $200s^{-1}$。

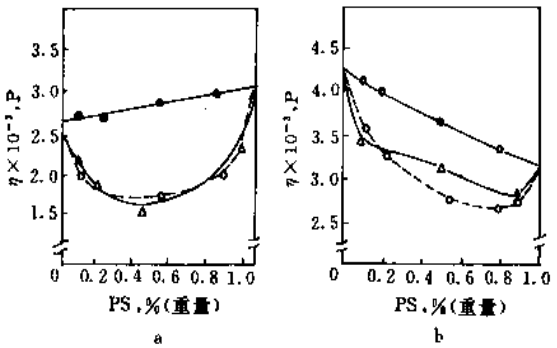


图 22 粘度随组分重量百分数的变化

a. PP/PS 熔体粘度；

●—(12) 式计算结果；○—(13) 式计算结果；

△—实测值

b. PE/PS 熔体粘度

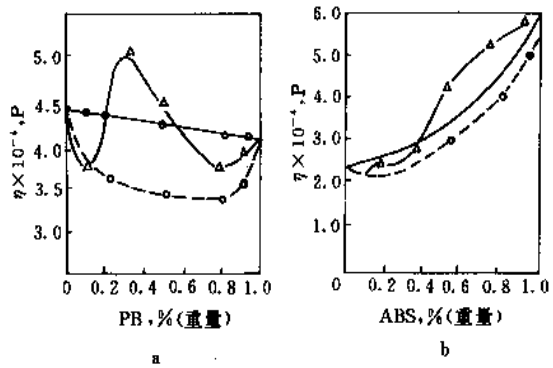


图 23 粘度随组分重量百分数的变化

a. PS/PB 熔体粘度；b. PVC/ABS 熔体粘度

(图中符号意义同图 22)

从共混物熔体的粘度关系式可知，熔体粘度与组分比例之间有很大关系，目前在一般情况下共混物熔体粘度还不能用一个统一的普适公式来进行理想的描述。根据大量实验结果，熔体粘度与混合物的混合比之间关系大致可归纳为 3 种类型。

(1) 粘度与共混比呈单调下降（上升）关系 这种情况一般发生在低剪切速率情况下（如图 24 所示）。此时剪切作用弱，分散相液滴变形小，呈珠状分散在连续相中，其粘度远小于（或大于）连续相的粘度，在整个流动过程中体系无明显的相转变发生。在高剪切速率下，分散相液滴形态会发生变化，体系相态有可能在一定共混比条件下发生变化，这种单调关系不再成立。

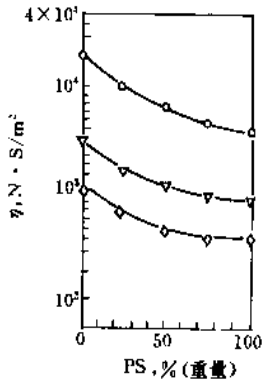


图 24 PMMA/PS 共混物粘度与共混比关系曲线

(温度为 200℃)

剪切速率条件：○—$\dot{\gamma}=0.5\ (s^{-1})$；

▽—$\dot{\gamma}=30\ (s^{-1})$；◇--$\dot{\gamma}=100\ (s^{-1})$

(2) 粘度与共混组成之间呈 S 型关系 如图 25 所示，随共混比达到某一特定值时发生了相态的转变，使相应的体系粘度变化较大，出现了在很小的共混比变化范围内（图中近拐点处）粘度陡然增大的现象。

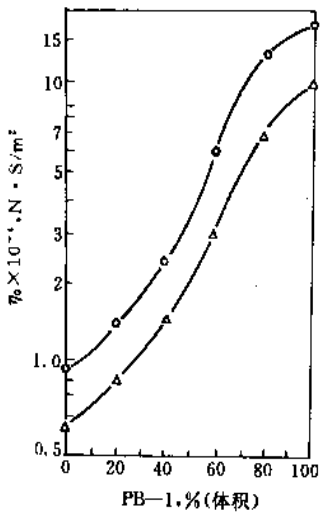


图 25 HDPE/PB-1(聚 1-丁烯)零切粘度(η_0)与共混组成关系曲线

○—161℃；△—182℃

(3)粘度与共混比之间存在极值关系　图26、27是不同的二组分共混物熔体粘度与组分共混比之间的关系图。从中可看到在一定剪切速率条件下，熔体粘度在某一特定的共混比时分别呈极小值和极大值。这种熔体粘度出现极值的现象与共混物熔体的相态有关。HDPE/PS=75/25时，体系的相态发生了变化，形成了互锁状的交织结构，增加了流动阻力，使粘度出现极大值。图26中PMMA/PS是不相容体系，在PMMA/PS=25/75时，在高剪切速率下分散相珠状液滴被拉伸成丝或纤维状，这种形态被认为是造成粘度出现极小值的原因[30]。

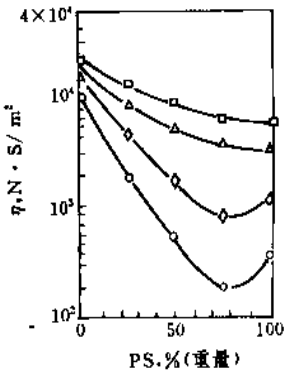


图26　PMMA/PS共混物粘度与共混组成关系
剪切应力 (N/m²)：□—10³；△—10⁴；
◇—3×10⁴；○—5×10⁴

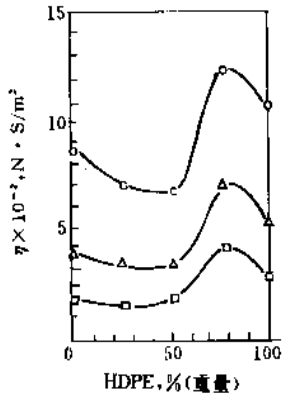


图27　HDPE/PS共混物粘度与共混组成关系
剪切应力 (N/m²)：○—4×10⁴；
△—6×10⁴；□—9×10⁴

共混物熔体粘度除与共混比密切相关外，与单一组分的聚合度熔体情况一样，它也明显地受剪切应力的影响。上述讨论中已可看到这种影响，一个更为明显的例子如图28所示。

POM(甲醛和2%的1,3-二氧戊环的共聚物)和CPA(44%己内酰胺、37%己二酸己二醇酯和19%癸二酸己二醇酯)共混物熔体粘度对剪切应力十分敏感，剪切应力增加，体系粘度可以从极大值形状变为极小值。共混物熔体的粘度与剪切速率的关系 (η-$\dot{\gamma}$) 大致可分为几种情况，分别列于图29中。

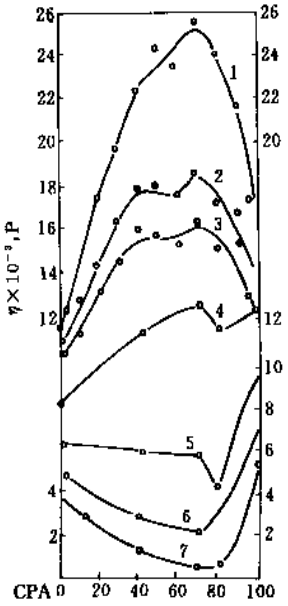


图28　CPA/POM共混物熔体粘度与组成关系
剪切应力 (10^5dyn/cm²)：
1—1.27；2—3.93；3—5.44；
4—6.30；5—12.59；
6—19.25；7—31.62

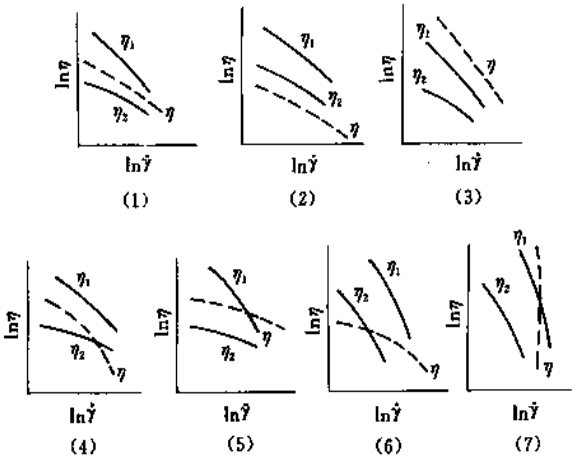


图29　共混物熔体 η-$\dot{\gamma}$ 曲线的基本类型
η_1，η_2，η 分别为共混组分1，2和共混物的粘度，
(4) ～ (7) 给出了在较高剪切速率下共混物粘度
可能的变化情况

4.3.　聚合物共混物熔体流动中的弹性效应

聚合物熔体在流动中会发生大分子构象的改变，从而产生弹性效应。这种弹性效应可采用各种不同的指标

来表示。经常采用的指标是出口膨胀比 d/D（d 为流出物直径；D 为模口直径），其它采用的指标有：出口压力 $P_{出}$；法向应力差 $\tau_{11}-\tau_{22}$（τ_{11}为流动方向的法向应力，τ_{22}为速度梯度方向的法向应力）；可恢复性剪切形变 S_R 等。这些指标之间有如下关系：

$$S_R=\frac{1}{2}\frac{\tau_{11}-\tau_{22}}{\tau_w}=\frac{\tau_w}{G} \tag{18}$$

$$\tau_{11}-\tau_{22}=2\tau_w\left[2\left(\frac{d}{D}\right)^6-2\right]^{1/2} \tag{19}$$

$$\tau_{11}-\tau_{22}=P_{出}+\tau_w\frac{dP_{出}}{d\tau_w} \tag{20}$$

式中 τ_w——管壁处剪切应力；

G——剪切模量。

各种因素对弹性效应的影响与一般单一聚合物熔体情况基本一样，例如降低剪切速率、减小分子量等，都可以减弱弹性效应作用。但是由于聚合物共混物中各组分之间的相互影响，其熔体弹性效应也有自身一些特点，即弹性效应与共混比以及相应的形态结构之间有密切关系。如图 30 所示，在 HDPE/PS=75/25 时，体系出现弹性极小值，此时共混物形态呈互锁交织结构。当 HDPE/PS=25/75 时，弹性效应呈极大值，此时共混物中 PS 以珠状液滴分散在 HDPE 连续相中。对比图 26、图 27 与图 30 可以发现一个有趣的现象，即共混比使体系粘度为极小值时，弹性效应为极大值，反之亦然。有关的理论研究尚不能给予满意的解答[30,31]。

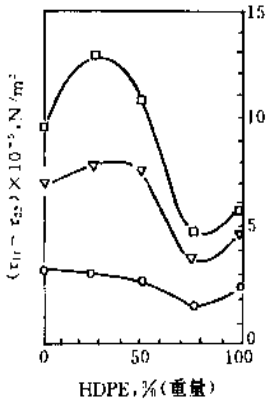


图 30 HDPE/PS 共混物第一法向应力差与共混组成关系

剪切应力(N/m^2)：□—9×10^4；▽—6×10^4；○—4×10^4

5. 聚合物共混物的性能

聚合物是多层次结构的物质，一般将大分子的化学组成、结构单元连接方式和空间构型等划分为一次结构；聚合物的分子量、大分子构象划分为二次结构；大分子的聚集态（结晶，取向，织态等）所涉及的范围为三次或高次结构。不同性能往往与不同结构层次相关联。例如化学性质主要与一次结构密切相关；而材料的宏观物理、机械性能则更多地依赖于高次结构，或称为凝聚态结构，同一种聚合物，结晶与非晶，取向与不取向，其力学性能迥然不同。对于聚合物共混物，由于含有多个组分，使影响因素更为复杂。共混物的性能与其形态结构、相界面之间的粘合力、界面层厚度、分散相的尺寸大小、颗粒形状等都密切相关。目前由于认识的局限，仅限于粗略的定性描述和某些半定量的经验公式。

采用共混的方法将具有不同性能的聚合物组分混合在一起，可以起到“扬长避短”，优势互补的作用，制备出具有较好的性能/价格比的材料，满足不断扩大的应用领域的需求。

5.1. 聚合物共混物性能与组成的一般关系

二元共混体系的性能与组成间关系可用简单的线性叠加关系式表示，常用的有如下两个关系式：

$$P=P_1V_1+P_2V_2 \tag{21}$$

$$\frac{1}{P}=\frac{V_1}{P_1}+\frac{V_2}{P_2} \tag{22}$$

式中 P——共混体系的性能（如密度、电性能、粘度、力学性能等）；

P_i——组分 i 的相应性能，$i=1$、2；

V_i——组分 i 的浓度，如体积分数、重量分数，$i=1$、2。

对于聚合物共混物体系，上述关系式一般偏离较大。为克服这种偏差，可在上述关系式中引入校正因子 I：

$$P=P_1V_1+P_2V_2+IV_1V_2 \tag{23}$$

式（23）可用于描述均相共混物体系的行为。

对于实际的对象，上式可表示成具体的、更适用的关系式。例如相容的聚合物共混物，其玻璃化转变温度 T_g 可表示为：

$$T_g=V_1T_{g1}+V_2T_{g2}+KV_1V_2 \tag{24}$$

式中 V_i——组分 i 的体积分数，$i=1$、2；

K——常数；

T_{gi}——组分 i 的玻璃化转变温度，$i=1$、2。

对于非均相的共混物，对体系性能有重大影响的因素之一是分散相的颗粒大小和形状。共混物性能与组分间关系可用下式表示：

$$\frac{P}{P_1}=\frac{1+ABV_2}{1-B\psi V_2} \tag{25}$$

式中 P——共混物性能；

P_1——连续相组分的性能；

V_2——分散相体积分数。

A、B、ψ 为系数，有下述关系：

$$A=K_E-1 \tag{26}$$

$$B=\frac{P_2/P_1-1}{P_2/P_1+1} \tag{27}$$

$$\psi=1+\left(\frac{1-V_m}{V_m^2}\right)V_2 \tag{28}$$

式中 P_2——分散相性能；

K_E——爱因斯坦系数；

V_m——分散相颗粒的最大堆砌分数

$$V_m=\frac{\text{颗粒真实体积}}{\text{颗粒实际占有体积}} \tag{29}$$

表2列出一些不同形状颗粒的 V_m 值。K_E 与分散颗粒形状、聚集状态等因素有关。如均匀分散的球形颗粒 $K_E=2.50$。各类分散颗粒的 K_E 值列于表3中。

表2　不同形状颗粒的堆砌分数值

颗粒形状	堆砌类型	堆砌分数 V_m
球形	六方密堆砌	0.7405
球形	面心立方密堆砌	0.7405
球形	体心立方密堆砌	0.600
球形	简单立方堆砌	0.524
球形	无规密堆砌	0.637
球形	无规松散堆砌	0.601
立方体	无规堆砌	0.700
棒形 L/D①$=2$	三维无规堆砌	0.671
$L/D=4$	三维无规堆砌	0.625
$L/D=8$	三维无规堆砌	0.48
$L/D=30$	三维无规堆砌	0.173
$L/D=60$	三维无规堆砌	0.081
纤维	单轴六方密堆砌	0.907
纤维	单轴立方密堆砌	0.785

① L 为纤维长度，D 为纤维直径。

表3　爱因斯坦系数

分散相颗粒类型	颗粒取向情况	K_E
球形	任意，无滑动	2.50
球形	任意，有滑动	1.0
立方体	无规	3.10
单轴取向纤维	纤维轴平行于张应力分量	$2L/D$①
单轴取向纤维	纤维轴垂直于张应力分量	1.50
纤维	无规取向，剪切作用	$L/2D$①

① L 为纤维长度；D 为纤维直径。

式（25）适用于分散相为硬组分情况，例如以树脂增强橡胶的共混物。分散相为软组分时，如橡胶增韧树脂，（25）式可改写成式（30）：

$$\frac{P_1}{P}=\frac{1+A_1B_1V_2}{1-B_1\psi V_2} \tag{30}$$

式中 $A_1=1/A$，$B_1=\frac{P_1/P_2-1}{P_1/P_2+1}$，脚标1、2分别表示连续相和分散相。

当共混物是两相连续结构，如IPN、许多嵌段共聚物等，这类共混物的性能与组成之间关系可用下述关系式表示：

$$P^n=P_1^nV_1+P_2^nV_2 \tag{31}$$

式中 V_i——组分 i 的体积分数，$i=1$、2；

n——与体系形态结构有关的常数。

该式的实际应用可举例如下。

结晶聚合物由晶相与非晶相组成，两相都可视为连续相，其剪切模量 G 适合于 $n=1/5$ 的方程：

$$G^{1/5}=V_1G_1^{1/5}+V_2G_2^{1/5} \tag{32}$$

式中 V_1——晶相体积分数；

V_2——非晶相体积分数；

G_1——晶相剪切模量；

G_2——非晶相剪切模量。

在实际计算PE、PP、PA（聚酰胺）等半晶体系时，计算值与实测值基本吻合，各种IPN的弹性模量亦符合式（29）。但是应该指出，实际体系常常十分复杂，上述关系式只提供一个基本的指导原则。

5.2.　聚合物共混物的力学性能

5.2.1.　弹性模量

弹性模量表征的是体系对外力场作用的响应特性。根据不同的受力方式，弹性模量有不同类型，如反映物体在剪切应力作用下形状改变特性的剪切模量 G；拉伸应力作用下的杨氏模量 E；反映体积变化特性的体积模量 K 等；以及同时反映体积及形状变化特性的泊松比 γ。各物理量之间的关系为：

$$E=3K(1-\gamma)=2(1+\gamma)G \tag{33}$$

$$\gamma=(3K-2G)/(6K+2G) \tag{34}$$

和单一组分的聚合物一样，在低应力和小形变条件下，聚合物共混物亦表现为线性弹性，即应力和应变之间存在线性关系。共混物的弹性模量可根据混合法则作近似估计。式（18）、（19）分别给出共混物弹性模量的上、下限。一般而言，当模量较大的组分构成连续相，模量较小组分为分散相时，体系行为接近于（18）式所得上限值，反之则接近于式（19）给出的下限值。如图31所示。图中曲线1和3分别表示共混物模量的下限和上限值，曲线2为共混物模量实测值示意曲线。在AB区域中，模

量较小的组分为连续相；CD 区域中模量较大组分为连续相；BC 为共混物相转变区。上述原则已有大量实验事实证实。以无机填料增强的橡胶或塑料也符合上述原则。

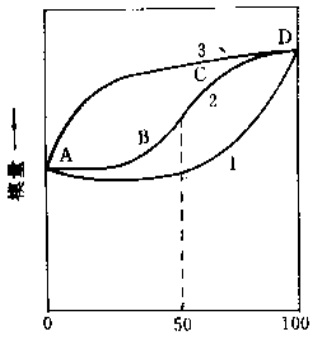


图 31 共混物模量随组成变化的示意图

从上述原则出发，已提出了许多修正的，更精确的适于具体体系的近似公式。其中应用较广泛的有 Kerner 近似公式：

$$\frac{G_0}{G_1}=\frac{E_0}{E_1}$$
$$=\frac{G_2V_2[(7-5\gamma)G_1+(8-10\gamma)G_2]+V_1/15(1-\gamma)}{G_1V_2[(7-5\gamma)G_1+(8-10\gamma)G_2]+V_1/15(1-\gamma)} \quad (35)$$

式中 E, G, V——分别表示杨氏模量、剪切模量及体积分数；

脚标 0，1，2——分别表示共混物、连续相组分和分散相组分；

γ——连续相的泊松比。

该式可用于两相聚合物体系，包括无机填料增强的体系。

5.2.2. 拉伸强度和塑性形变

图 32 是 PS 和 HIPS 在恒定拉伸速率下的应力-应变曲线。PS 应力-应变呈线性关系，在很低应变（2%以内）即发生脆性断裂；而橡胶增韧的 HIPS 应力-应变在开始经历了一段线性关系后，试样发生泛白，经屈服阶段后试样发生很大的形变而应力没有很大变化，直至试样发生断裂。图 33 是橡胶含量对共混物应力-应变关系影响。对玻璃态（PS，PMMA）聚合物形变机理的研究表明，这种在受力条件下发生大的塑性形变主要存在剪切屈服和银纹化两种机制。

（1）剪切屈服 在剪切或拉伸应力作用下都可发生，这是由于外力超过材料屈服应力的结果。对屈服和应变软化有各种解释，如“应力感应流动”理论[32]、Argon 修改的模型理论[33]等。这些理论认为，受力的聚合物中分子构象随时间而改变，直至形成了一种易于流动的状态。发生这种现象时会导致形成剪切带（shear bands）。图 34 是 PS 在平面应力压缩下形成的剪切带，以后在拉伸 PVC，PET 等聚合物试样时也观察到了这种现象[34]。

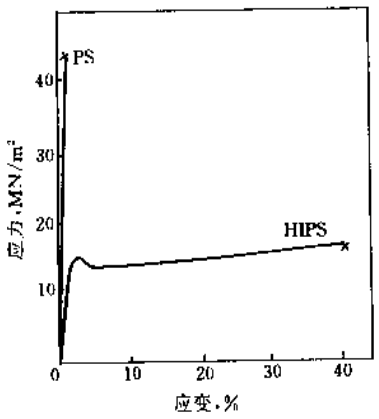


图 32 PS、HIPS 应力-应变曲线

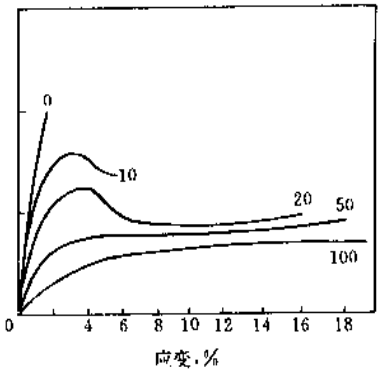


图 33 橡胶含量对共混物应力-应变曲线影响
图中数值为橡胶含量

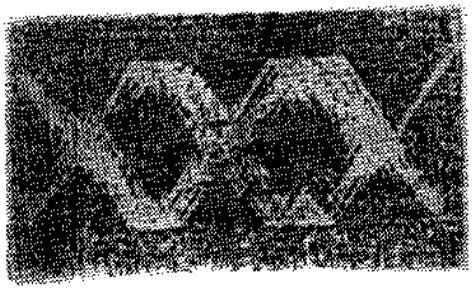


图 34 PS 在压应力下形成的剪切带[34]

（2）银纹现象 又称应力发白，也是一种局部屈服形变过程。它由聚合物细丝和贯穿其中的空洞构成。它的产生与材料结构的缺陷或不均匀性造成的应力集中有关。银纹可进一步发展成裂纹，它常常是聚合物材料破裂的开端。

在聚合物共混物中由于多相结构存在，易于在相界面处发生应力集中，从而产生大量能形成剪切带或银纹

的中心，使材料易发生屈服形变。银纹产生的屈服形变在除去外力时具有可恢复性，而剪切带导致的塑性形变则不可恢复。材料受力时上述两种机理所占比重对性能有较大影响。共混物中，一般连续相韧性越大，则剪切屈服成分所占比例越大。应力对两者比例有较大影响，例如ABS，应力为26.5MN/m² 时，剪切屈服几乎为100%，而应力为34.5MN/m² 时，银纹成分增加到85%。应力类型影响更明显：压应力抑制银纹而张力则促进银纹生成。此外共混组分中分子取向也会影响屈服机理，取向往往使剪切成分增加而银纹化成分下降。

5.2.3. 冲击强度

在聚合物共混物的各种机械性能中，冲击强度有十分重要的实际意义，它表征的是材料的韧性大小。以橡胶为分散相的增韧塑料是聚合物共混物的主要品种。增韧塑料冲击强度可比基体树脂提高5～10倍，甚至更高。图35是PS和HIPS冲击强度（不同温度下）的比较。可以看到在聚丁二烯（PB）玻璃化转变温度附近（−90℃）HIPS冲击强度开始增加，到12℃左右冲击强度有跃升，而未增韧的PS缺口冲击强度几乎不发生变化，在很低值就发生脆性断裂。关于增韧机理，早期有Merz的能量吸收理论[35]，以后有Bucknall和Smith[36]的多重银纹理论。该理论认为增韧塑料中的橡胶粒子起了应力集中作用，可诱发大量银纹，吸收大量能量；同时橡胶粒子的存在又阻碍了银纹继续发展成为裂纹而导致材料断裂。这一理论得到较多实验事实支持。Newrnan等还曾提出剪切屈服理论[37]，认为橡胶增韧作用来源于基质剪切屈服的观点。实际上银纹和剪切屈服之间常存在相互作用，银纹可以被剪切带终止。因此增韧机理常常并不是由单一的因素决定的[38]。影响橡胶增韧塑料冲击强度的因素主要有橡胶相粒子尺寸和分布、形态，以及与基体之间的粘附力等。

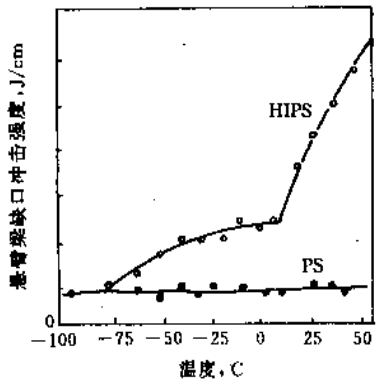


图35　PS，HIPS在不同温度条件下的I20d缺口冲击强度

（1）橡胶相粒子尺寸和分布　粒径存在一临界值，只有大于临界值，才会有明显的增韧效果。HIPS要求粒径约为1～10μ（也有报道1～5μ）；ABS为0.1～1μ[39]。基质塑料自身韧性愈好，临界尺寸也愈小。小于临界粒径尺寸的粒子没有显著增韧效果，可能是由于它既不能有效地诱发银纹，也不能终止银纹的发展（如图36所示）。橡胶粒径的数量和分布也有较大影响，粒子多，粒间距短，有利于银纹的引发和阻止它发展为裂纹。但过多会导致材料模量下降。从ABS和HIPS性能看，粒径分布因有一定宽度，将不同粒径的粒子按一定比例混合，效果良好，不仅改善冲击性能，也有利于改进加工性能。

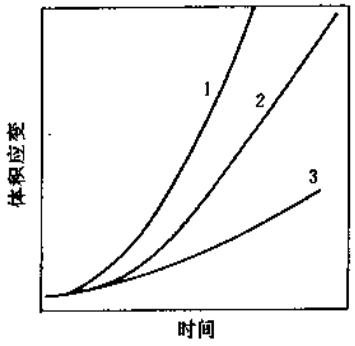


图36　HIPS在蠕变过程中体积应变和时间之间的设想的关系[39]
1—小粒径终止银纹速率低；2—正常HIPS；3—小粒径诱发银纹速率低

（2）橡胶粒子形态　粒子形态对增韧效果有较大影响。橡胶粒子中若包藏有一定量的树脂均聚物，形成所谓“蜂窝形”形态结构，则在受外力时，由于包藏物模量值较高，不易使粒子产生大形变，出现大的空隙，防止了银纹的发展[40]。为实现有效增韧，应尽量减少无包藏橡胶粒子，而且内包藏的区域尺寸小，个数多，效果则更好。

（3）橡胶相与基体树脂之间粘附力　当两者具有良好粘附力时，橡胶颗粒才能有效地引发，终止银纹并分担施加的负荷，为增加两相间的粘附力，可采用接枝共聚或嵌段共聚方法，所生成的聚合物起增容剂作用。

5.3. 燃烧性能

采用共混方法，引入阻燃的聚合物组分［含卤族元素，如PVC、CPE（氯化聚乙烯）］，可改善材料的耐燃烧性能。与其它方法比较，共混改性有以下特点：

（1）根据聚合物之间的相容性，可以选择不同的阻燃性聚合物，调节共混比例，以获得不同程度的阻燃性；

（2）比低分子阻燃剂价廉，毒性低（或无毒）；

（3）共混实现过程简单，易于大量生产。

作为阻燃改性剂的有聚氯乙烯（PVC）、氯化聚乙烯（CPE）、聚苯醚（PPO）、聚苯硫醚（PPS）等。目前已有

的具有阻燃性的工业化共混物有 ABS/PVC，ABS/CPE，PE/CPE，ABS/CPE/PVC 等。

5.4. 耐氧化、老化性能

橡胶增韧塑料中由于橡胶相组分含不饱和键，因此很容易发生氧化降解。在氧化开始阶段可以认为橡胶相首先氧化，而不侵蚀塑料相部分。图 37 是具有不同丁二烯双键含量的聚合物材料的氧吸收值比较[41]。橡胶粒子因氧化而变硬，并可发展成微小裂纹，扩展至连续的塑料相中，使材料性能劣化。为了克服这种缺点，在一些使用环境条件下可以采用不含双键的橡胶相组分，如丙烯酸丁酯、乙丙橡胶组分等。这类材料的一些实例有 AAS（丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯），ACS（丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯）等。

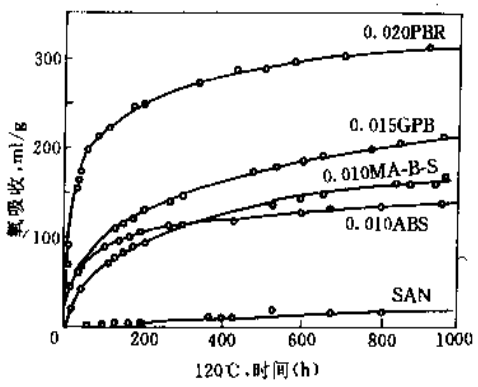


图 37 不同聚合物的氧吸收曲线

PBR—聚丁二烯橡胶；GPB—接枝聚丁二烯；

MA-B-S—甲基丙烯腈-丁二烯-苯乙烯；

SAN—苯乙烯-丙烯腈共聚物

5.5. 光学性能

由于聚合物共混物组分的不相容，所以大部分是不透明的，不适合在一些要求具有良好光学透明性能的场合使用。改进的方法之一是把分散相粒子尺寸（相区尺寸）降低至可见光以下，但这不易实现，而且易使材料其它的力学性能下降。比较可行的方法是根据折光率来选择共混组分，折射率相同，可能获得透明的共混物。表 4 列出部分聚合物的折射率。这方面一些成功的例子有苯乙烯-丁二烯橡胶与甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯（MBS）共混所得的透明树脂，甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丙烯腈与甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共混得到的抗冲透明材料。折光率随温度会发生变化，在材料使用温度范围较宽时，需要考虑这一因素。利用共混组分折光率的差别可以制得具有珠光色、乳白色或大理石纹样等的共混材料，例如 PC/PMMA、PMMA/ABS、PC/PET/PMMA、PP/SAN 等，这些共混物主要用于作装饰性材料。

表 4 部分聚合物的折射率

聚 合 物	折射率
聚四氟乙烯	1.350
聚环氧丙烷	1.457
聚醋酸乙烯	1.467
聚甲基丙烯酸甲酯	1.49
聚乙烯	1.51～1.54
醋酸纤维素	1.49
聚丙烯	1.49
聚氧化乙烯	1.48
聚甲醛	1.51
聚氯乙烯	1.539
聚氯丁二烯	1.558
聚苯乙烯	1.591
聚碳酸酯	1.594
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.64

5.6. 透气性和可渗性

若聚合物薄膜材料两侧存在压力梯度时，气体分子会穿过其中，从压力大的一侧向压力小的一侧扩散，即聚合物的透气性。若薄膜两边是浓度不同溶液，则在化学势作用下分子会穿过薄膜，从高浓度一侧向低浓度一侧扩散。聚合物这种允许溶液中分子透过的性质称为可渗性。气体透过聚合物是一种单分子扩散过程，这一过程包括气体先溶解于固体聚合物膜中，继而向低浓度扩散，最后在膜另一侧蒸发；液体渗透聚合物膜时常伴有溶胀作用，使聚合物自由体积增加，流体分子透过速率加快。

聚合物的透气性和可渗性在包装材料、污水净化、海水淡化及其它分离、提纯和富集等方面有很大实用意义。在应用中往往需要聚合物薄膜具有良好机械强度、高度的选择性和透过率等，单一组分聚合物常常难于满足要求。采用聚合物多组分共混方法有利于这些问题的解决。如聚乙烯吡咯烷酮与聚氨酯制得的渗析膜，渗析率比一般的玻璃纸膜速率大一倍。将聚电解质和非离子型聚合物基体共混，制成的离子交换膜兼具良好的机械强度和离子交换性能，如磺酸化聚苯乙烯与聚偏氟乙烯共混制成的超滤膜，适用于生物蛋白的浓缩、污水处理和纸浆废液净化。

6. 主要工业产品

6.1. 聚烯烃共混改性

6.1.1. 聚乙烯共混改性

聚乙烯是最重要的通用塑料之一，产量居各种塑料首位。表5列出不同合成方法所得聚乙烯的一些基本性

表5　聚乙烯的类型及特性

性　质	低密度(中密度)		高密度	
	0.91～0.94		0.95～0.98	
	高压法	低压法		中压法
结晶度,%	65	75	85	95
结晶熔点,℃	108～126	126～135	126～130	136
相对硬度	1	2	3	4
软化温度,℃	105	118	124	127
拉伸强度 MPa	14.4	17.5	24.5	33.5　40.0
伸长率,%	500	300	100	25　20
冲击强度(缺口),kJ/m²	54	27	21	18　16

能参数。聚乙烯的下述缺点影响了它的使用，是改性的主要目标。

① 软化点低　低压聚乙烯（高密度聚乙烯 HDPE）熔点约为130℃，高压聚乙烯（低密度聚乙烯 LDPE）熔点仅稍高于100℃，因此聚乙烯使用温度通常低于100℃，若承受载荷，使用温度则更低。

② 强度不高　拉伸强度和冲击强度等均低于聚碳酸酯、尼龙、聚甲醛等工程塑料。

③ 耐大气老化性能差　在日光照射下易被紫外线破坏。

此外，聚乙烯还有易应力开裂、不易染色等不足之处。

采用与其它聚合物组分共混对聚乙烯改性已收到良好效果。

(1) 不同密度聚乙烯共混　LDPE因分子量分布宽、强度和气密性差而不适宜于制取各种容器和齿轮、轴承等零部件。HDPE分子量分布窄，结晶度高，缺乏柔韧性，不宜制取薄膜等柔软制品。将不同密度PE共混可制得性能适中的材料，适应广泛用途。表6给出了LDPE/HDPE不同比例共混后性能与组成的关系。不同密度PE共混还可使熔体的熔融温度范围加宽，改善加工性能。

(2) 聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物（PE/PEVA）　EVA是乙烯和醋酸乙烯（VAc）无规共聚物，根据单体比例不同，可得到各种不同性能的EVA。用于共混的EVA要求结晶度低，含量（VAc）在40～70%较合适。PE/EVA共混产物具有良好柔韧性、加工性及透气性和印刷性，用途较广。

(3) 聚乙烯/聚丙烯酸酯（PE/PAc）　PE大量用于包装材料，但其与油墨的亲和性差。采用与丙烯酸酯类等共混方法可以大大改善PE印刷性能，当在PE中掺入

表6　高密度聚乙烯/低密度聚乙烯共混物物理性能

HDPE/LDPE	密度 g/cm³	结晶度 %	熔体指数 g/10min	断裂伸长率 %	热变形温度 ℃
0/100	0.920	48	1.86	750	43.9
20/80	0.926	52	5.94	275	51.6
40/60	0.931	55	17.06	75	57.7
60/40	0.937	59	60.0	10	57.7
80/20	0.947	63	144	1.0	61.1
100/0	0.952	70	467	1.0	65

5～20%PMMA时，油墨对PE的粘结力可提高7倍以上。丙烯酸酯类树脂改性PE的缺点是使拉伸强度及延伸率有所下降。

(4) 聚乙烯/氯化聚乙烯（PE/CPE）　氯化聚乙烯（CPE）是PE的氯化反应产物[42]，氯化程度不同将影响CPE的难燃性、耐油性、耐热老化性能等。氯含量高的CPE与PE共混可明显改善PE的耐燃烧性能，加入三氧化二锑配合剂性能更佳（见表7）。

表7　PE/CPE共混物燃烧性能

PE	100	100	100	100	100
配比:CPE		15	15	30	30
Sb_2O_3			10	10	20
拉伸强度 MPa	190	198	192	190	180
伸长率,%	920	900	840	760	720
体积电阻率 Ω·cm	7×10^{15}	4×10^{15}	$1\times^{16}$	1×10^{15}	6×10^{15}
介电常数	2.85	2.55	2.59	2.60	2.60
燃烧性					
消焰距离,mm		750	4～19	6～12	0～3
消焰时间,s		1500	20～110	6～80	0
ASTMD 635	可燃	可燃	自熄	自熄	不燃
熔融滴落	有	无	无	无	无

(5) 聚乙烯与橡胶类聚合物共混　可以显著提高其抗冲击性能。如HDPE与热塑性弹性体SBS、SIS共混可提高产品冲击性能和拉伸性能，制备出具有良好延伸率的薄膜等制品。

(6) 聚乙烯与其它通用工程塑料共混　PE/PC、PE/ABS、PE/PA（聚酰胺）等共混材料已广泛用于汽车、建筑等工程材料领域。这类材料提高了PE的力学性能，使PE能部分替代一些工程塑料的应用，降低了成本，因而具有宽广的发展前景。

6.1.2.　聚丙烯共混改性

聚丙烯主要采用齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂

按配位聚合方法制得，产品为等规结构，相对密度0.89～0.91。它的机械性能，如拉伸强度、硬度、抗压强度和耐热性等均优于PE。用途广泛，可用作薄膜、板材、管材和单丝等。它的缺点是成型收缩率大，低温冲击性能差，热变形温度不高等。采用与其它聚合物共混方法对其进行改性是有效的方法之一。

(1) 聚丙烯/聚乙烯 (PP/PE)　可改善PP的加工流动性、低温抗冲击性能，适于大型容器的注射成型。但PE含量的增加会使材料的拉伸强度下降。

(2) 聚丙烯/乙-丙共聚物(PP/EPR，EPDM)　在PP中加入乙-丙橡胶 (EPR)，或乙-丙-二烯烃三元共聚物(EPDM) 可以显著改善其低温脆性和降低PP成型收缩率。EPR和EPDM与PP结构相似，虽是多相体系但相界面有一定亲和性，因此增韧效果好。也可采用多元共混体系，如PP/PE/EPR。经EPR (或EPDM) 增韧改性的PP广泛用于生产容器、管材、建材等。

(3) 聚丙烯/其它聚合物共混　表8是PP/SBS性能与组成关系；掺入少量丁基橡胶的PP耐环境应力开裂性有明显改善；与EVA共混可改善其印刷性，耐应力开裂等；近年来聚烯烃材料的工程化，即用工程塑料如ABS、尼龙、PC等与PP (PE) 共混以制备高性能、价格相对低廉的PP (或PE) 共混材料，正日益引起重视。为了改进PP (DE) 与这类聚合物相容性，发展了反应性加工 (挤出) 法在PE、PP上接枝马来酸酐等极性单体作为增容剂[43]，已取得了较为理想的结果。

表8　PP/SBS共混物力学性能

配比 PP/SBS	100/0	90/10	80/20	50/50
落球冲击强度，kJ/m²				
22℃	259	583	>842	>842
−28℃	81	81	648	>842
挠曲模量 MPa	1.33×10^3	1.29×10^3	0.903×10^3	0.42×10^3
洛氏硬度	98	95	71	24

6.2. 聚氯乙烯共混改性

聚氯乙烯是最早工业化的塑料品种，由于分子中含有氯原子因而具有较大极性和刚性，耐酸、碱腐蚀性等。它可制成各类制品，软质产品主要有各类包装材料、薄膜、人造革等；硬质制品主要是各类管材、件、棒材和片材等。但是它也存在一些缺陷，影响了它的应用：

(a) 热稳定性差，分解温度低于加工的粘流温度，使加工困难；

(b) 受冲击时易脆裂，不能做结构材料；

(c) 耐老性差，受热、光、氧作用时易发生降解、分解和交联等。

采用共混方法对PVC上述缺点进行改性可收到良好效果。

(1) 聚氯乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物(PVC/EVA) 可显著改善PVC的柔韧性和降低加工温度。根据EVA含量多少，共混物也可分为硬质与软质两种主要类型，一般物理机械性能见表9。

表9　PVC/EVA共混物一般物理、机械性能表

性　能	硬质 PVC/EVA	软质 PVC/EVA	PVC+50份 DOP增塑剂
拉伸强度，MPa	50	21.6	20.0
延伸率，%	160	360	300
硬度	98 (JIS)	42 (邵氏)	42
软化温度，℃	65～70	约23	约18
熔融流动温度，℃ (高化式流变仪)	140		

与小分子增塑剂相比，EVA不仅使PVC具有更好的低温冲击强度，而且它增韧、增塑效果长期、稳定，不会发生小分子增塑剂易出现的随时间而挥发、迁移、抽出等现象，使材料性能劣化。

(2) 聚氯乙烯/氯化聚乙烯 (PVC/CPE)　根据不同使用要求，CPE中氯含量应相应调整，一般氯含量25～40%的CPE是PVC良好的冲击性能改性剂；氯含量高于48%的CPE与PVC有极好的相容性，能起增塑剂作用，改善其加工性能。PVC/CPE共混物中由于含有高比例的氯原子，因此有良好的阻燃性能，以及较好的耐化学腐蚀性和耐油性。CPE与其它一些聚合物有较好相容性，因此可将它作为PVC与这些聚合物的共混增容剂，制备具有良好综合性能的多元共混材料 (表10)。

表10　PVC/CPE中添加第三种聚合物对性能的影响

第三种聚合物	拉伸强度	伸长率	刚性	模量	相容性
ABS	↑	↓	↑	↑	良好
EVA	↓	↓	↓	↓	有相界
SBR	↓	↑	↓	↓	好
MMA	↑	↓	↑	↑	好
PE	↑	↓	↑	↑	部分相容
PP	↓	↑	↑	↓	不好
PU	↓		↑	↓	不好
AS	↑	↓	↑	↑	好

注：↑性能指标增加，↓指标下降。

(3) 聚氯乙烯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PVC/ABS)　ABS是一种综合性能优良的工程塑料，PVC/ABS共混物具有冲击强度高、热稳定性好、加工性能优良等特点（表11），尤其是透光性超过各种橡胶增韧PVC。

表11　PVC/ABS共混物部分性能表

PVC/ABS	拉伸强度 MPa	延伸率 %	软化温度 ℃	透光率 %
100/0	59.0	125	67.4	88
95/5	52.0	143	67.7	88
90/10	47.0	167	67	86.8
85/15	42.0	180	66.7	85.4

(4) 聚氯乙烯/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(PVC/MBS)　MBS中的接枝链甲基丙烯酸甲酯与PVC有一定相容性而使材料光学性能（透光性）优于ABS/PVC，冲击强度显著提高，PVC/MBS共混物适宜制透明薄膜、真空成型制品、管子、型材等。

(5) 聚氯乙烯/丙烯酸酯类聚合物（PVC/ACR）丙烯酸酯类聚合物可以作为PVC的加工助剂，降低成型温度，减少PVC热降解。它与PVC有较好的相容性，又有较高熔体强度，因此加工成型制品表面光滑而有光泽。ACR耐候性好，可提高制品的耐老化性能。表12总结了PVC/ACR的一些基本物理机械性能。

表12　PVC/ACR共混物的性能

试　样	缺口冲击强度 kJ/m²	拉伸强度 MPa	伸长率 %	维卡软化点 ℃
PVC	4.2	56.2		89
PVC/ACR① (100/3)	4.6	53.3		92
PVC/ACR② (100/8)	30	36.2	32	84

① 上海珊瑚化工厂生产ACR-201。

② 苏州安利化工厂生产ACR-AL-Ⅱ。

除上述二元共混物外，还有许多PVC的三元共混物，如PVC/ABS/CPE、PVC/CPE/ACR等。第三组分的加入使PVC性能具有更宽的适应性，扩大了应用范围。

6.3.　聚苯乙烯共混改性

聚苯乙烯是以苯乙烯为单体聚合得到的一种热塑性树脂，加工流动性好，有良好的机械强度和耐化学腐蚀性。它主要缺点是性脆、冲击强度低、易应力开裂，使它只能作为通用级塑料使用。采用共混方法制备具有良好抗冲击性能的聚苯乙烯是很成功的。目前PS共混改性主要包括两类：抗冲聚苯乙烯HIPS和苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚接枝共混物ABS。

HIPS主要有机械共混法和接枝共混法。机械共混法采用丁苯胶与聚苯乙烯机械共混，但由于组分不相容，所得产物相区尺寸大，影响了橡胶相增韧效果。接枝共聚法采用将苯乙烯单体溶解在聚丁二烯（或丁二烯-苯乙烯共聚物）中进行聚合反应，所得接枝物可作为增容剂改善PB与PS相界面之间的粘接，达到良好增韧效果。表13为HIPS的一般性能。

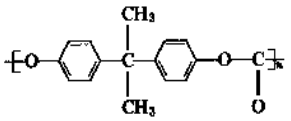
表13　HIPS的主要性能表

性　能	中抗冲聚苯乙烯（丁二烯含量为3～4%）	高抗冲聚苯乙烯（丁二烯含量为5%）	超高抗冲聚苯乙烯（丁二烯含量为14%）
相对密度	1.05	1.05	1.02
维卡耐热，℃	94	101	94
弹性模量，MPa	3.1×10^3	2.2×10^3	1.6×10^3
缺口冲击强度 kJ/m²	3.24	7.0	24.3
拉伸强度，MPa	24.6	20.0	13.3

ABS目前主要采用乳液接枝共混方法生产，因为所得产品性能优于机械共混法。ABS具有良好的韧性，而且具有优良的综合性能，用途广泛，能在机电、交通行业中用以制造齿轮、轴承、仪表外壳、盘等，汽车装饰件、挡泥板。ABS也可与其它聚合物共混以改进某一方面性能，如与PVC共混可改善其耐燃烧性能；与聚氨酯等共混可提高其耐磨性和抗冲击性能。

6.4.　聚碳酸酯共混改性

聚碳酸酯（PC）是分子链中含有碳酸酯类的一类高分子化合物总称。产量最大的还是双酚A型聚碳酸酯，结构式为：



双酚A型聚碳酸酯具有良好的冲击韧性和电绝缘性，制品尺寸稳定，是一种综合性能较好的工程塑料。但它加工流动性差，易应力开裂，尤其是在沸中水蒸煮后，力学性能迅速下降。通过共混改性可以改善这些缺陷。

(1) 聚碳酸酯/聚乙烯（PC/PE）　PE可降低共混物熔体粘度，改善成型加工性能；减少制品残余应力；耐沸水性能明显提高（见表14），冲击性能改善。但是两者相容性差，若在共混中条件控制不当，易出现分层现象。

(2) 聚碳酸酯/ABS　这是最早工业化生产的一种PC改性产品，具有良好的综合力学性能。材料的性能与共混比例关系很大，如图38所示，冲击强度在ABS含量

50%附近存在一突变。PC还可与其它许多聚合物共混，以满足不同需求。如PC与丁腈胶共混以克服缺口敏感性；与苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物共混使加工流动性明显改善，缺口冲击强度成倍提高；与PET有较好相容性，共混物有良好的加工流动性和拉伸性能。

表14 PC/PE共混物的性能

PC/PE	100/0	90/10	70/30	0/100
拉伸强度，MPa	68.8	61.0	42.8	24.0
延伸率，%	92	72	70	150
热变形温度，℃	128	120	98	43
冲击强度，kJ/m²	11.7	37.3	29	27
沸水处理200h后冲击强度，kJ/m²	5.2	25.5	19	

6.5. 聚酰胺共混改性

聚酰胺通常又称为尼龙，是目前应用较广泛的一种工程塑料，具有优良的机械性能、耐磨性、自润滑性和耐腐蚀性。主要缺点是吸水性大，尺寸稳定差，耐热性不理想。尼龙与聚烯烃共混可以降低聚酰胺的吸水率，改善它的低温脆性。为了改进尼龙与聚烯烃之间的相容性近年来采用熔体接枝共混法[44]，在聚烯烃熔体中加入极性单体（如马来酸酐）和引发剂进行反应，制得的接枝产物作为增容剂来改善两者相界面的粘接，已获得较好效果。不同聚酰胺之间的共混也是改进性能的重要方法之一。

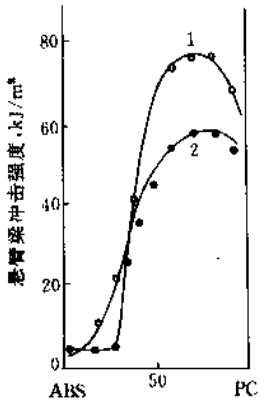


图38 ABS/PC的冲击强度与共混比关系
1—模压成型；2—注射成型

附表 商品化的聚合物共混物简表

共混物	商品名	厂家	性能和用途
AAS/PC	Novamate A	Mitsubishi Chem.	电子、电器产品
AAS/PVC	Vifnen VN	Hitachi Chem.	家用电器
ABS/PA	Elemid	Borg-Warner	汽车，高温应用
ABS/PC	Terblend-B	BASF	低温抗冲性能
ABS/PC	Cycolac EHA	Borg-Warner	汽车
ABS/PC	Ronfalin	DSM	计算机壳
ABS/PVC	Abson	Abtec Chem. Co.	热塑性片材
ABS/PVC	Cycovin	Borg-Warner/Ube	阻燃
ABS/PVC	Den ka Taimelan	Denki Kagaku	电子器件座
ASA/PC	Terblend-S	BASF	汽车，家用电器
ASA/PMMA	Geloy SCC1320	General Electric	表面硬化
ASA/PVC	Geloy XP2003	Gemeral Electric	抗冲强度
EPDM/HDPE	Royalene	Uniroyal Chem.	抗冲改性剂
EPDM/PP	Thermolan 3000	Mitsubishi Petro Chem.	热塑性橡胶
NBR/PVC(15～35%)	JSR NV	Japan Synth Rubb	耐油、溶剂、低温抗冲
PA-11/PTFE	RTP 200C	RTP Co.	低吸水性
PA-6,6/ABS	Triax 1180	Monsanto Co.	模塑件
PA-6,6/PA-6	Wellamid MR	Wellman Inc.	汽车部件
PA-6,6/弹性体	Zytel ST	Du Pont	各种等级牌号
PA-6/ABS	Triax 1120	Monsanto Co.	抗冲击，耐热、化学侵蚀
PA-6/PE	Capron	Allied Corp.	冲击强度，挠曲性
PA-6/PP	Orgalloy	Atochem	汽车车身、底架
PA/ABS(玻璃纤维增强)	Ultramid/Terluran	BASF	提供尺寸稳定性
PA/ASA	Ultramid/Lurans	BASF	耐环境侵蚀
PA/PPE(30%)	Noryl-GTX	General Electric	汽车仪表盘，方向盘

续表

共混物	商品名	厂家	性能和用途
PA/PTFE	RTP 200H	RTP Co.	PA的抗冲改性剂
PBT/ASA(或SAN)	Ultrablend s	BASF	电子、汽车件
PBT/弹性体	Bexloy J	Du Pont	汽车保险杠
PBT/PC	Pocan-KÜ1	Moboy/Bayer	保险杠
PBT/PET	Hostadur X	Hoechst AG	计算机,家用电器
PBT/PET或PBT/PC/弹性体	Valox 500或700	General Electric	提供尺寸稳定性
PBT/SBS/ASA	Lomod	General Electric	运动器件
PC/AES	JSR Excelloy GE	Japan Synth Rubb	汽车零部件
PC/弹性体	Novarex AM	Misubishi Chem. Ind.	汽车仪表盘
PC/PET(增强)	Azloy	Azdel Inc.	汽车、电子部件
PC/PMMA	Metamarble	Teijin Chem. Ltd.	装饰件
PC/PO	Merlon	Bayer/Mobay	增韧PC
PC/SMA	Arloy 1000	Arco Chem. Co.	汽车和医药领域
PC/TPU	Texin	Mobay	热塑性橡胶
PEEK/PTFE	Victrex VKT	ICI	移动承载、支承件
PET/弹性体(玻璃纤维增强35%)	Rynite SST	Du Pont	汽车车身部件
PI/PTFE	Envex	Rogers Corp.	连续使用温度225℃
PI/PTFE	Tribolon	Tribol Ind. Inc.	航天领域
PP/EPDM	Keiburon	DSM	保险杠、提箱
PP/EPDM	Ferro Flex	Ferro Corp.	汽车、电子零部件
PP/EPR	Novolen KR	BASF	自支承保险杠
PP/EPR	SPX	Mitsubishi Petro Chem.	挤出、注射、模型
PP/PA	Ube Alloy CA 700	Uhe Inc.	耐热性、汽车部件
PPE/HIPS	Xyron 200	Asahi Chem. Ind.	办公室用品、设备
PPE/HIPS	Noryl	General Electric	加工性好,耐冲击
PPE/HIPS	Noryl GFN	General Electric	连续使用温度100℃
PPE/PA	MPPE	Asahi Chem. Ind.	汽车部件
PPE/PA	Xyron A	Asahi Chem. Ind.	电气、汽车部件
PPS/PTFE	RTP 1300	RTP Co.	耐高温、化学侵蚀
PS/PS(5～8%)	Polysar	Polysar Inc.	食品容器
PVC/Acrylic	Acrylivin	Gen. Tire & Rubber Co.	具抗冲击性能
PVC/BR/ABS	Nitrilene	Rhein-Chemie	热塑性片材
PVC/EVA	Tenneco	Tenneco Polymers	建筑工业
PVC/NBR	Geon	B. F. Goodrich	涂料、粘接
PVC/PMMA	Kydene	Rohm and Haas	热塑性片材
PVC/TPU	Shutane	Reichold Chem.	具抗冲击性
SBS/HIPS	Kraton D2103	Shell Chem. Co.	食品容器
TPU/ABS	XU	Dow Chem. Co.	保险杠(试验)
TPU/SAN	Estane	B. F. Goodrich	耐油、化学溶剂

表中缩写符号意义：

AAS—丙烯腈-丙烯酸酯-苯乙烯共聚物

Acrylic—甲基丙烯酸甲酯的均聚、共聚物

ABS—丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物

ASA—丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸酯共聚物

BR—聚丁二烯橡胶

EPDM—三元乙丙橡胶

EPR—二元乙丙橡胶

EVA—乙烯/醋酸乙烯共聚物

HIPS—高抗冲聚苯乙烯

NBR—丁腈橡胶

PA—聚酰胺

PA-6—尼龙6(其余类推)

PBT—聚对苯二甲酸丁二酯

PC—聚碳酸酯

PE—聚乙烯

PEEK—聚醚醚酮

PET—聚对苯二甲酸乙二酯

PI—聚酰亚胺

PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯

PO—聚烯烃

PP—聚丙烯

PPE—聚苯醚

PPS—聚苯硫醚

PS—聚苯乙烯

PTFE—聚四氟乙烯

SAN—聚乙烯-丙烯腈共聚物

TPU—热塑性聚氨酯

AES—丙烯腈、乙烯、丙烯和苯乙烯四元共聚物

SBS—苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

SMA—苯乙烯和马来酸酐共聚物

参考文献

[1] Walsh, D., Cheng, G., *Polymer*, **21**, 1330(1980).

[2] Ten Brinke, G. et al., *Macromol.*, **16**, 1827(1983).

[3] Paul, D. R., Barlow, J. W., *Polymer*, **25**, 487(1984).

[4] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, 1989.

[5] Hu, G., Lambla, M., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **75**, 137～157(1993).

[6] Manson, J. A., Sperling, L. H., "Polymer Blends and Com-Posites", p. 237, Plenum Publishing Corp., N. Y., 1976.

[7] BP 11147, Hancock, T..

[8] Wellinghoff, S. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1913(1977).

[9] Kamide, K., "Thermodynamics of Polymer Solutions: Phase Equilibria and Critical Phenomena", Elsevier, 1990.

[10] Ougizawa, T. et al., *Macromol.*, **18**, 2089(1985).

[11] Ougizawa, T., Inoue, T., *Polym. J.*, **18**, 521(1986).

[12] Scott, R., *J. Chem. Phys.*, **17**, 279(1949).

[13] Flory, P., *Dis. Faraday Soc.*, **49**, 7(1970).

[14] Hashimoto, T., Takehe, T., Suehiro, S., *Polym. J.*, **18**, 123 (1986).

[15] Cowie, J. M. G., Ferguson, R., *Macromol.*, **22**, 2307(1989).

[16] Olabishi, O. et al., "Polymer Polymer Miscibility", p. 21, p. 123, Academic Press, Inc., N. Y., 1979.

[17] Morawetz, H., *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 689(1983).

[18] Frank, C., Gashgari, M., *Macromol.*, **12**, 163(1979).

[19] Coleman, M. M. et al., *Macromol.*, **21**, 59(1988).

[20] Coleman, M. M., Painter, P. C., *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 255(1984).

[21] Eastmond, G., *Colloid and Polymer Sci.*, **262**, 627(1984).

[22] Cowie, J. M. G. et al., *Macromol.*, **12**, 52(1979).

[23] Cowie, J. M. G., in Goodman, I. (ed.), "Developments in Block Copolymers", Applied Sci. Publishers, 1983.

[24] Inoue, T. et al., *Macromol.*, **3**, 87(1970).

[25] 汪明,《高分子合金的物理化学》,202页,四川教育出版社,成都,1988年。

[26] Sperling, L. H., Friedman, D. W., *J. Polym. Sci.*, *A*-2, **7**, 425 (1969).

[27] Touchsaent, R. E. et al., *J. Polymer. Sci.*, **46**, 175(1974).

[28] Folkes, M., Keller, A., in Burke, J., Weiss, V. (eds), "Block and Graft Copolymers", 1972.

[29] Sperling, L. H., Sarge, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 3041 (1972).

[30] Han, C. D., "The Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, 1981.

[31] Chen, J. J. J., *Multiphase Flow*, **9**(2), 147(1983).

[32] Robertson, R. E., *Appl. Polym. Symp.*, **7**, 201(1968).

[33] Argon, A. S., *Phil. Mag.*, **28**, 839(1973).

[34] Bowden, P. B., Jukes, J. A., *J. Mat. Sci.*, **3**, 183(1968).

[35] Merz, E. et al., *J. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).

[36] Bucknall, C., Smith, R., *Polymer*, **6**, 437(1965).

[37] Newman, S., Strella, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2297 (1965).

[38] Bucknall, C. et al., *J. Mat. Sci.*, **7**, 1443(1972).

[39] Bucknall, C. D., "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, Ltd., 1977.

[40] Donald, A., Kramer, E., *J. Mat. Sci.*, **17**, 2351(1982).

[41] Hirai, T., *Japan Plastics*, **4**, 22(1970).

[42] 钱知勉编,《塑料性能应用手册》,上海科学技术出版社,上海,1979年。

[43] Lambla, M., "Comprehensive Polymer Science, First Supplement", p. 619, 1992.

juheyong zhuji

聚合用助剂　Additives for Polymerization

樊云峰　山西省化工研究所

1. **概述** …… 95
2. **引发剂** …… 95
2.1. 有机过氧化物 …… 96
2.1.1. 合成及物性 …… 96
2.1.2. 作用机理 …… 96
2.1.3. 特性及应用 …… 96
2.2. 偶氮类 …… 98
2.2.1. 合成及物性 …… 98
2.2.2. 作用机理 …… 98
2.2.3. 特性及应用 …… 99
2.3. 无机过氧化物 …… 99
2.3.1. 合成及物性 …… 99
2.3.2. 作用机理 …… 99
2.3.3. 特性及应用 …… 99
3. **阻聚剂** …… 99
3.1. 酚类 …… 100
3.1.1. 合成及物性 …… 100
3.1.2. 作用机理 …… 100
3.1.3. 特性及应用 …… 100
3.2. 胺类 …… 100
3.2.1. 合成及物性 …… 100
3.2.2. 作用机理 …… 100
3.2.3. 特性及应用 …… 100
3.3. 醌类 …… 100
3.3.1. 合成及物性 …… 100
3.3.2. 作用机理 …… 100
3.3.3. 特性及应用 …… 100
3.4. 其它类 …… 101
3.4.1. 作用机理 …… 101
3.4.2. 特性及应用 …… 101
4. **分子量调节剂** …… 101
4.1. 合成及物性 …… 101
4.2. 作用机理 …… 101
4.3. 特性及应用 …… 101
5. **乳化剂** …… 102
5.1. 合成及物性 …… 102
5.2. 作用机理 …… 102
5.3. 特性及应用 …… 102
6. **终止剂** …… 103
7. **催化剂** …… 103
8. **分散剂** …… 103
参考文献 …… 103

1. 概　述

聚合用助剂是在聚合反应过程中加入的各种药剂。助剂在聚合体系中一般用量不大，但助剂的种类多、功能也各不相同。按功能分，聚合用助剂主要有引发剂、阻聚剂、调节剂、乳化剂、催化剂和分散剂等，分别用来引发、阻止聚合反应，提高反应速率、选择性和转化率，提供适宜的介质条件，调节聚合物分子量。助剂是聚合物工业中必不可少的原料之一，聚合工艺和科学的发展与所用的助剂密切相关。催化剂（见催化和催化剂）和分散剂（见分散剂）已专设条目，在此不再提及。

自20世纪60年代以来，化学工业，尤其石油化学工业蓬勃发展，合成材料及其助剂工业随之也发展很快。当前聚合用助剂工业发展的总趋势是用量少、功效高、功能多、毒性低。例如，2,2,4-三甲基-2-戊基过氧化氢引发剂的活性高，能提高聚合反应速率和单体转化率。将乙氧基化合物与α烯烃环氧化物反应，所制得的乳化剂既有消泡能力，又具有生物降解功能[1]。

2. 引发剂

引发剂是较易分解成自由基、从而引发单体分子活化为自由基的物质。在聚合过程中，引发剂逐渐消耗，其残基连在大分子的末端。因为大多数合成树脂、橡胶和纤维都是通过自由基聚合制造的，而引发剂引发是最常

用的引发方法，因此，引发剂在聚合过程中应用广泛，作用重大。

在聚合温度下能用作引发剂的化合物种类很多，按化学结构分，主要为过氧化物类和偶氮类化合物，其中过氧化物类又可分为有机过氧化物类和无机过氧化物类化合物。

引发剂品种较多，主要根据聚合温度选择活性适当的引发剂，另外还应考虑聚合实施方法、引发剂毒性、安全性和价格等因素。有机过氧化物类和偶氮类引发剂适用于本体聚合、悬浮聚合和有机溶液聚合，过硫酸盐类水溶性引发剂适用于乳液聚合和水溶液聚合。

2.1. 有机过氧化物

可用作引发剂的有机过氧化物种类很多，有过氧化氢类、二烷基过氧化物类、二芳基过氧化物类、烷芳基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧化羧酸酯、乙酰基烷基磺酰过氧化物类、过缩酮类等。

2.1.1. 合成及物性

见有机过氧化物和过氧化合物。

2.1.2. 作用机理

一般有机过氧化物受热时，双键均裂，产生两个自由基，从而起到引发剂的作用。几种典型引发剂的均裂过程如下[2]。

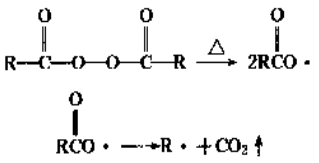
有机氢过氧化物热分解产生自由基的反应：

$$ROOH \xrightarrow{\triangle} RO\cdot + \cdot OH$$

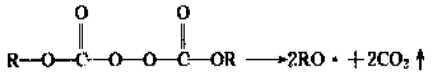
二烷基过氧化物分解生成两个自由基：

$$ROOR' \longrightarrow RO\cdot + \cdot OR'$$

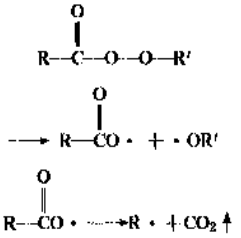
二酰基过氧化物受热时，过氧键首先断裂，产生两个自由基，酰氧自由基再进一步脱羧：



过氧化二碳酸酯类引发剂分解生成两个自由基，并放出二氧化碳：



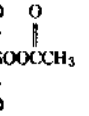
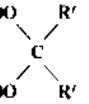
过氧化酯分解生成酰氧自由基和烷氧自由基，酰氧自由基又进一步分解：



2.1.3. 特性及应用

有机过氧化物的特性与其结构密切相关，表1列出了工业常用有机过氧化物引发剂的类型和活性。其活性以半衰期 $t_{1/2}$ 为 10h 的分解温度表示，分解温度越高，表示活性越低。

表1 有机过氧化物的结构和活性

过氧化物类型	化学结构	分解温度 ($t_{1/2}$=10h)，℃
二酰基过氧化物		20～75
乙酰烷基磺酰基过氧化物		32～42
过氧化二碳酸二烷基酯		49～51
过氧化叔烷基酯		49～107
过氧化二缩酮		92～115
二叔烷基过氧化物	ROOR'	117～133
叔烷基氢过氧化物	ROOH	133～172

过氧化物化学结构影响其活性的规律可归纳为如下3条[3]：

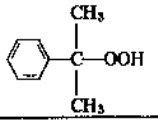
a. 生成自由基的相对稳定性。生成自由基比较稳定的过氧化物就比较活泼。

b. 空间效应。高度空间位阻的过氧化物比较活泼，因为分解后消除了空间张力。

c. 电子效应。供电子基团降低过氧化物的稳定性，吸电子基团增加过氧化物的稳定性。

(1) 氢过氧化物类 常用氢过氧化物类引发剂及其半衰期见表2。从表中数据可见，叔丁基氢过氧化物和异丙苯氢过氧化物即使在较高温度下，半衰期也比较长，所以，很少单独用作引发剂，多在氧化-还原体系中应用。这类引发剂可用于丁苯橡胶等聚合物的聚合中。

表 2　常用氢过氧化物及其半衰期（$t_{1/2}$）

过氧化氢物	CAS 登录号	化学结构	$t_{1/2}$ (130℃),h
叔丁基氢过氧化物	[75-91-2]	$(CH_3)_3C-OOH$	520
异丙苯基氢过氧化物	[80-15-9]		110

（2）二烷基过氧化物　常用二烷基过氧化物的化学结构和特性见表 3。这类引发剂虽然活性比氢过氧化物高，但仍属低活性引发剂，常与其它类引发剂复合使用。这类引发剂可用于高压聚乙烯、聚苯乙烯等聚合物的聚合。

（3）二酰基过氧化物类　二酰基过氧化物类引发剂的活性见表 4。这类引发剂的活性适中，适用于一般聚合反应。

（4）过氧化二碳酸酯类　过氧化二碳酸酯类引发剂的活性见表 5。这类引发剂的活性高，可用来提高反应速率或降低聚合温度。这类引发剂可用于氯乙烯、乙烯、丙烯酸酯等单体的均聚及共聚。

（5）过氧化酯类　过氧化酯类引发剂的活性特性见表 6。这类引发剂的活性均比相应的二酰基过氧化物的活性低。所以，这类引发剂常用在高温聚合过程中。

（6）不对称二酰基过氧化物类　这类引发剂的工业

表 3　二烷基过氧化物活性

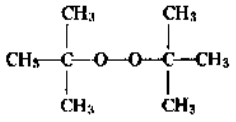
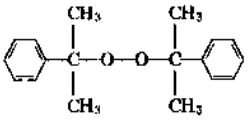
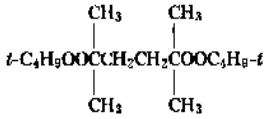
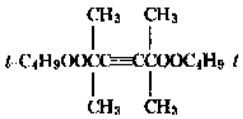
化学名称	CAS 登录号	化学结构	分解温度 ($t_{1/2}$=10h),℃
二叔丁基过氧化物	[110-05-4]		126
二异丙苯基过氧化物	[80-43-3]		115
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷	[78-63-7]		119
2,5-二甲基-2,5-(二叔丁基过氧)-3-己炔	[1068-27-5]		128

表 4　二酰基过氧化物的活性

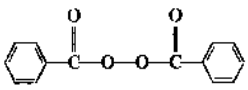
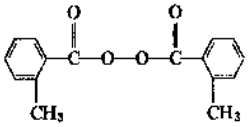
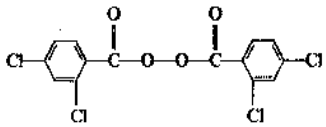
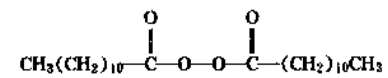
化学名称	CAS 登录号	化学结构	分解温度 ($t_{1/2}$=10h),℃
二苯甲酰过氧化物	[94-36-0]		73
二甲苯甲酰过氧化物	[3034-79-5]		65
二(2,4-二氯苯甲酰)过氧化物	[133-14-2]		54
二月桂酰基过氧化物	[105-74-8]		62

表 5 过氧化二碳酸酯类引发剂的活性

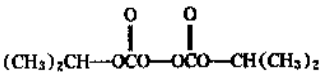
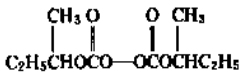
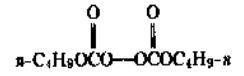
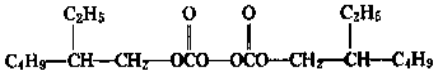
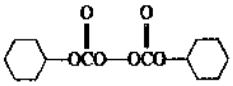
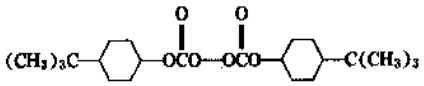
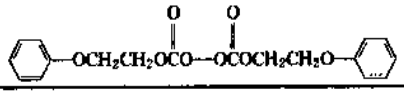
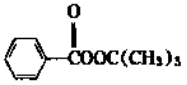
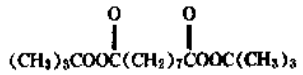
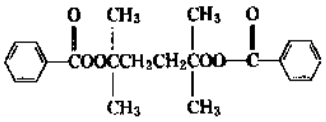
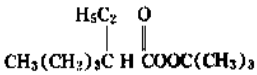
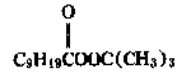
化学名称	CAS登录号	化学结构	半衰期(50℃),h
过氧化二碳酸二异丙酯	[105 64-6]		4.5
过氧化二碳酸二异丁酯	[19910-65-7]		4.5
过氧化二碳酸二正丁酯	[16215-49-9]		4.6
过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯	[16111-62-9]		4.5
过氧化二碳酸二环己酯	[1561-49-5]		4.1
过氧化二碳酸二对叔丁基环己酯	[15520-11-3]		4.0
过氧化二碳酸二苯氧乙酯	[41935-39-1]		7.0

表 6 过氧化酯类引发剂的活性

化学名称	CAS登录号	化学结构	分解温度($t_{1/2}$=10h),℃
过苯甲酸叔丁酯	[614-45-9]		105
过乙酸叔丁酯	[107-71-1]		102
双过壬二酸二叔丁酯	[16580-06-6]		99
2,5-双(苯甲酰过氧化)-2,5-二甲基己烷	[2618-77-1]		100
过2-乙基己酸叔丁酯	[3006-82-4]		73
过癸酸叔丁酯	[748-41-4]		47

常用品种是乙酰基过氧化环己烷磺酰[3179-56-4],其活性很高,$t_{1/2}$=10h 的分解温度仅 31℃,往往会造成"死端聚合"。所以,一般不单独使用,而与其它引发剂复合使用[2,4]。

2.2. 偶氮类[2,4,5]

偶氮类引发剂为对称的和不对称的偶氮腈化合物,其通式分别为 R—N═N—R 和 R—N═N—R′。

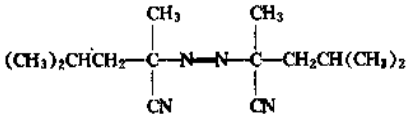
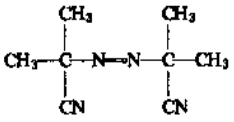
2.2.1. 合成及物性

见腈。

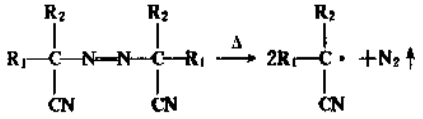
2.2.2. 作用机理

偶氮腈通过热分解产生自由基,从而引发自由基聚

表 7　偶氮类引发剂分解温度

化学名称	CAS登录号	化学结构	分解温度 ($t_{1/2}$=10h)，℃
偶氮二异庚腈	[4419-11-8]		52
偶氮二异丁腈	[78-67-1]		64

合反应。热分解反应如下：



这类引发剂不发生诱导分解反应，所以其分解速率在不同溶剂中相差不大。

2.2.3.　特性及应用

常用偶氮类引发剂的分解温度见表 7。这类引发剂属中活性引发剂，可用作氯乙烯、丙烯腈等单体聚合用引发剂。

2.3.　无机过氧化物

常用的无机过氧化物引发剂有过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵等。

2.3.1.　合成及物性

见无机过氧化物和过氧化合物。

2.3.2.　作用机理

过氧化氢均裂形成两个自由基，从而引发自由基聚合反应。均裂反应如下：

$$H_2O_2 \longrightarrow 2HO\cdot$$

过硫酸盐受热分解成过硫酸根自由基，从而引发单体聚合。分解反应如下：

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{-}\cdot$$

过硫酸根在碱性、中性和弱酸性介质中进一步分解：

$$SO_4^{-}\cdot + H_2O \longrightarrow HSO_4^{-} + HO\cdot$$
$$4HO\cdot \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

2.3.3.　特性及应用

过硫酸盐在不同条件下的分解活性见表 8。

表 8　过硫酸盐类引发剂活性

pH 值	$t_{1/2}$，h			
	100℃	80℃	60℃	40℃
>4.5	0.17	2.1	38.5	1030
3	0.14	1.62	25.0	335
2	0.55	0.55	6.1	88

过硫酸盐是强氧化剂，多用于氧化-还原体系中，以便加速分解，在较低温度下引发聚合反应。与过硫酸盐组成氧化还原体系的还原剂有亚硫酸盐、硫代硫酸盐和硫醇等。

过硫酸盐类引发剂适用于四氟乙烯聚合物、聚氯乙烯树脂、丁腈橡胶、丁苯橡胶聚合反应。

3.　阻聚剂

聚合反应的单体一般都是不饱和化合物，易发生自聚，因此，为使单体在精制、贮存和运输过程中不发生聚合反应，就必须添加阻聚剂。阻聚剂就是能使每一活泼自由基都消失而使聚合停止的物质。在进行聚合反应以前，事先需脱除阻聚剂。工业生产要求阻聚剂高效、价廉、易得，用化学和蒸馏方法容易除去，残留物对聚合物的物理性质无影响。

按化学结构分，阻聚剂主要有酚类、醌类、芳胺类、硝基化合物类和元素硫等。另外，自由基阻聚剂也是一类阻聚剂，这是一种稳定的自由基化合物，不引发单体聚合反应，却能捕捉自由基，是苯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯腈和醋酸乙烯等单体的有效阻聚剂。这种阻聚剂制备困难，价格昂贵，尚未在工业生产中应用，主要用于动力学研究。

阻聚剂的效率常以其阻聚常数表示，阻聚常数就是阻聚速率常数 K_z 与增长速率常数 K_p 之比，即 $C_z=\frac{K_z}{K_p}$。阻聚常数大，说明阻聚效率高。选择阻聚剂时，既需考虑其阻聚常数，还要考虑具体阻聚剂品种的特性和单体的性质、使用条件等诸多因素。有时还将两种或两种以

上阻聚剂复合使用，最大限度地发挥阻聚作用。

3.1. 酚 类

常用的酚类阻聚剂有对叔丁基邻苯二酚、对苯二酚、2,6-二叔丁基甲酚、双酚A和木焦油等。

3.1.1. 合成及物性

木焦油制法如下：干馏松根、松明子，得松明油，再将松明油蒸馏除去水分、醋酸和轻油（粗松节油），釜残物趁热用铜筛过滤，即得成品。

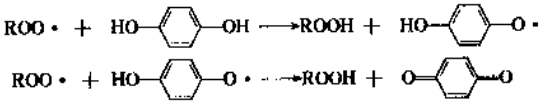
木焦油的化学成分复杂，主要成分是酚类化合物。木焦油微溶于水，可溶于乙醇、乙醚、氢氧化钠等溶液。木焦油不可曝晒，以防爆炸。

其它各品种的合成方法及物性分别见苯二酚；烷基酚。

3.1.2. 作用机理

酚类阻聚剂必须在单体中溶有氧气时才起作用，这与其阻聚机理有关。氧与单体反应形成过氧自由基ROO·，ROO·引发单体生成新的自由基ROOM·，ROOM·继续与氧反应生成自由基ROOMOO·，最终生成含有过氧键的低聚物。加入阻聚剂后，过氧自由基ROO·与酚反应，将酚氧化为半醌，再继续氧化半醌，形成醌。酚类阻聚剂因此就捕获了过氧自由基，从而起到阻聚作用。反应如下：

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$



实际上，酚类化合物的阻聚作用就是抗氧化作用，2,6-二叔丁基对甲酚等化合物都是常用的抗氧剂。

3.1.3. 特性及应用

酚类阻聚剂的效率与其自身的化学结构有关，其中的一般性规律如下[6]：

(1) 易被氧化为醌式结构的酚。如对苯二酚，它们和过氧自由基的反应能力在阻聚过程中得到增强，因为醌类化合物具有阻聚作用。因此，这些阻聚剂的阻聚活性就高。

(2) 带有吸电子基团的酚类阻聚剂阻聚活性低，因其与过氧自由基的反应能力低。

(3) 带有推电子基团的酚类阻聚剂阻聚活性强。

单体中溶有足够氧时，应优先选择酚类阻聚剂。根据单体性质的不同，所用阻聚剂的品种也不相同。对苯二酚适用于苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸类单体，4-叔丁基邻苯二酚适用于苯乙烯、丁二烯及其它乙烯基单体，2,5-二叔戊基对苯二酚适用于苯乙烯、醋酸乙烯（酯）、异戊二烯及其它乙烯类单体。

此外，将酚类阻聚剂和胺类阻聚剂混合使用时，阻聚作用得到增强。

3.2. 胺 类

胺类阻聚剂的典型品种有对苯二胺、二苯胺、联苯胺、对甲苯胺、*N*-亚硝基二苯胺、*β*-萘胺和吩噻嗪等，此外，三乙胺也有阻聚作用。

3.2.1. 合成及物性

分别见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其它二苯基二胺；萘衍生物。

3.2.2. 作用机理

与酚类阻聚剂一样，胺类阻聚剂也是在氧气存在下才起作用，这两类阻聚剂的作用机理也基本相同。芳胺与过氧自由基反应，生成稳定的化合物，因此起到阻聚作用。下面以TH代表芳胺阻聚剂，列出反应机理。

$$ROO\cdot + TH \longrightarrow ROOH + T\cdot$$
$$T\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOT$$

3.2.3. 特性及应用

与酚类阻聚剂一样，胺类阻聚剂适用于溶有足够氧的单体，其中，*N*-亚硝基二苯胺适用于氯丁二烯、苯乙烯等单体，吩噻嗪适用于醋酸乙烯等单体。

将吩噻嗪与邻苯二酚、对叔丁基邻苯二酚或*N*-亚硝基二苯胺中的任一种以1∶1比例混合使用时，阻聚效果比单一使用任一品种都要高[7]。因此，应用时应充分发挥这些组分的协同效应。

3.3. 醌 类

3.3.1. 合成及物性

见醌。

3.3.2. 作用机理

在醌类阻聚剂的几个品种中，苯醌是工业上常用的品种，其阻聚机理比较复杂。目前的研究认为，第一步，自由基与苯醌加成或歧化，形成比较稳定的醌型和半醌型自由基，难以再引发单体；第二步，第一步的产物本身二聚、歧化或与其它自由基反应，最后终止反应[3]。

3.3.3. 特性及应用

苯醌对苯乙烯和醋酸乙烯（酯）有效，对甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯只起缓聚作用。原因是醌核具有亲

电特性，而聚苯乙烯自由基、醋酸乙烯（酯）自由基具有强给电子性质，因此苯醌对这两种单体有阻聚作用。甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈自由基的给电子性依次减弱，所以，苯醌对其阻聚效率也相应降低，只能起到缓聚作用。

四甲基苯醌的醌环上没有氢，甲基的推电子性使醌核的亲电性减弱，因此，四甲基苯醌只对苯乙烯有阻聚作用，而对丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯和丙烯腈均无阻聚作用。

四氯苯醌是醋酸乙烯（酯）的有效阻聚剂，而对苯乙烯只有缓聚作用，对丙烯腈无阻聚作用。这是由于苯醌环被4个氯取代后，亲电性增强，与电子给体苯乙烯自由基反应时，能发生氧原子加成。而丙烯腈的给电子能力弱，所以，四氯苯醌对其起不到阻聚作用。

3.4. 其它类

其它类阻聚剂还有硝基和亚硝基化合物（如间二硝基苯、2,4-二硝基甲苯和*N*-亚硝基二苯胺等）和硫等。

3.4.1. 作用机理

硝基化合物的阻聚机理是，其芳环和硝基同时受到自由基的进攻，形成新的自由基，新自由基再与单体加成，或稍增长几步，而后与其它链自由基歧化终止。

硫通过与自由基加成反应而起到阻聚作用。

3.4.2. 特性及应用

硝基和亚硝基化合物的阻聚效果差，一般只用作弱阻聚剂。

硫阻聚剂适用于苯乙烯等有给电子性基团的单体，不适用于丙烯酸酯类有吸电子性基团的单体。

4. 分子量调节剂

在聚合物生产中，有时为了避免聚合物分子量过高，引起加工或成型困难，向聚合体系中加入分子量调节剂。分子量调节剂是能够控制、调节聚合物分子量和减少聚合物链支化作用的物质，故又称聚合调节剂。

溶液聚合反应一般可以采用氢作分子量调节剂，也可利用催化剂或工艺条件的改变而控制分子量，所以可不用特殊的分子量调节剂，在此不再赘述。

乳液聚合常需使用分子量调节剂，在聚合过程中调节分子量，控制分子量分布，减少凝胶及支化作用。按化学结构分，有脂肪族硫醇类、黄原酸二硫化物、多元酚、卤化物、硫黄以及各种亚硝基化合物类引发剂等，其中脂肪族硫醇类和黄原酸二硫化物类在工业中应用最广泛。

4.1. 合成及物性

硫醇类分子量调节剂的合成方法及物性见硫醇。黄原酸二硫化物类分子量调节剂的合成方法及物性见黄原酸盐。硫黄类分子量调节剂的制备方法及物性见硫。

4.2. 作用机理

从反应机理的角度看，分子量调节剂就是链转移剂。在自由基聚合反应中，除存在链引发、增长和终止三步基元反应外，还存在着链转移反应。向聚合反应体系中加入链转移剂SY后，增长着的自由基与SY起反应，结果使原来的自由基终止，另产生一个新的自由基S·：

$$Mn\cdot \ | \ SY \longrightarrow MnY + S\cdot$$

此反应使活性中心转移，因而降低聚合度，并改变聚合物的分子量和分子分布。新的自由基如果具有足够的活性，可进一步引发单体，然后继续增长。

链转移反应和链增长反应为一对竞争反应，其竞争程度用链转移常数C_s表示。C_s为链转移速率常数K_{tr}与链增长速率常数K_p之比，即$C_s=\frac{K_{tr}}{K_p}$。C_s值等于1或大于1的化合物作分子量调节剂比较合适[5]，这可使链转移剂的消耗速率与单体的基本相同。如果C_s值比1小得多，则链转移剂用量过大；如果C_s值比1大得多，链转移剂则会过早耗尽。硫醇是常用的链转移剂。

链转移剂的化学结构对C_s值影响很大。二硫化物的S　S键较C—H键弱，所以其C_s值比烃类的高。硫醇的S　H键弱，所以C_s值就高，是良好的链转移剂。

4.3. 特性及应用

调节剂的结构、单体或自由基的结构以及温度是影响链转移常数C_s的三大因素，所以，选用调节剂时，必须注意溶剂、单体和温度等条件。例如，60℃下正十二硫醇在苯乙烯中C_s值为19，在丙烯腈中则为0.73。

不同调节剂的用法也不相同，在使用中需区别对待。乳聚丁苯橡胶常用调节剂丁（二硫化二异丙基黄原酸酯）和硫醇类调节剂。调节剂丁的链转移常数较大，容易使聚合在早期受到过度调节，而后期调节不足，故在聚合过程中常采用分批加入的方法。常用的硫醇调节剂是叔十二硫醇和正十二硫醇，或相当于10.5个碳的混合叔硫醇。

生产氯丁橡胶用的调节剂有两类，一类是硫类调节剂，另一类是非硫类调节剂，其用法各不相同[5]。使用硫类调节剂时，硫黄首先与氯丁二烯发生共聚，使聚合物中含有直链、支链或交联型过硫键。而过硫键的热稳定性和化学稳定性差，所以，还需再向碱性介质中加入断链剂二硫化四乙基秋兰姆或烷基硫代氨基甲酸盐等化合物，使多硫键发生断链反应，从而调节聚合物的分子量。这样所制氯丁橡胶生胶的稳定性差，但硫化胶强度及伸长率较后一种方法的高。采用非硫类调节剂时，常用的

品种是十二硫醇、调节剂丁等。这样所制橡胶的贮存稳定性高。

5. 乳化剂

乳化剂属表面活性剂范畴，它能使两种或两种以上互不相溶（或部分互溶的）液体形成稳定的乳浊液。乳化剂是乳液聚合中最重要的助剂之一，在这一领域的应用可追溯到本世纪20年代，之后，伴随着乳液聚合工艺的发展，已得到越来越广泛的应用。

乳化剂的种类很多，通常根据其亲水基团的性质分类。有以下4类：阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型乳化剂。

常用的阴离子型乳化剂有脂肪酸皂、硫酸盐和磺酸盐类等化合物；常用的非离子型乳化剂有多元醇的酯、烷基和烷芳基聚氧乙烯缩合物等。以上两类乳化剂应用很广泛。胺盐、季铵盐和环胺盐类化合物属于阳离子型，这类乳化剂因有阻聚作用，又易于发生其它副反应，在乳液聚合中较少应用。羧酸酯、磺酸酯、磷酸酯等化合物属于两性型乳化剂。两性型乳化剂既含有酸性亲水基团，又含有碱性亲水基团，故在酸性介质中起阳离子乳化剂作用，在碱性介质中起阴离子乳化剂作用。这类乳化剂目前尚未广泛用于乳液聚合中。

5.1. 合成及物性

见表面活性剂和洗涤剂；胶乳配合。

5.2. 作用机理[6,10]

一般乳液聚合体系中存在有水、单体、乳化剂和引发剂，乳化剂在乳液聚合的全部过程中都起着充分的作用，对聚合物性质也有影响。乳液聚合开始前，乳化剂在水中分散。当乳化剂浓度超过CMC（开始形成胶束时的乳化剂浓度）时，许多乳化剂分子聚集起来，形成胶束。胶束的亲水端向外，憎水端向内，浓度约10^{18}/ml。在水中微溶的单体就进入了胶束。呈液滴状分散的单体外表面上则吸附着乳化剂分子，浓度约为10^{11}/ml。

反应体系升温时，引发剂分解产生自由基，这些自由基扩散进入到含有单体的胶束中而引发聚合。由于胶束浓度高，因此，聚合主要在胶束中进行。胶束因生成聚合物而膨胀，这一过程被习惯称为成核阶段。在此阶段，乳化剂的作用是形成胶束和增溶，乳化单体。

从成核阶段末到单体液滴消失期间，聚合速度变得恒定，即所谓的匀速聚合阶段。在此阶段内，乳化剂起着增溶单体和稳定聚合物乳液粒子的作用。

从单体液滴消失到反应结束阶段被称作降速阶段。在此阶段内，单体残留在聚合物粒子中，单体浓度降低，反应速度下降。乳化剂起着分散稳定聚合物粒子的作用。

5.3. 特性及应用

乳化剂主要品种的结构和特性见表9。

表9 主要乳化剂的结构和特性

品 种	结 构	特 性
歧化松香酸皂	松香酸混合物的钾盐和钠盐	歧化松香酸平均分子量302
脂肪酸皂	RCOONa	碳原子数12～18
烷基磺酸钠类	$R(C_6H_4)SO_3Na$，$R—SO_3Na$	碳原子数平均12～13
烷基硫酸钠类	$R—SO_4Na$	碳原子数12～14
烷基醚磺酸钠	$RO(EO)_nSO_3Na$	碳原子数多为12～18，n为5～20左右
丁二酸二烷基酯磺酸钠	$\begin{matrix}CH_2COOR\\ \vert\\ NaO_3SCHCOOR\end{matrix}$	亲水基位于亲油基中间
聚氧乙烯醚	$RO—(CH_2CH_2O)_nH$ $R'(C_6H_4)O(CH_2CH_2)_nH$	R多为$C_{12\sim18}$基，R'多为$C_{8\sim12}$基，n>15

乳化剂的乳化能力以其HLB值表示，HLB值指的是乳化剂的亲水疏水平衡值。常用乳化剂的HLB值见表10[11]。HLB值只能用于对乳化剂选择作粗略的指导，实际应用中还应考虑乳化剂浓度、浮液稳定性等因素。特别是复合乳化剂的应用，就更需反复试验，其中不乏经验和运气的因素。

选择乳化剂的主要因素有以下几点：

（1）乳化剂必须能使单体相和水相间生成稳定的乳状液，并能使而后形成的胶乳稳定；

（2）常将阴离子型和非离子型乳化剂混用；

（3）所用乳化剂对聚合反应和聚合物产品不应产生不良影响；

（4）乳化剂来源广泛，价格低廉。

工业上经常使用阴离子型和非离子型乳化剂，其中非离子型乳化剂较少单独使用，常与阴离子型乳化剂混合使用，以改善聚合物的冷冻-熔化和剪切稳定性，或控制粒径和粒度分布。阴离子型乳化剂用量一般为水量的0.2～2%，非离子型乳化剂用量一般为水量的2～10%[8]。目前工业上乳液聚合生产不同聚合物所用的乳化剂品种见表11[6,9,12]。

表 10　常用乳化剂的 HLB 值

乳　化　剂	CA 登录号	类型	HLB 值
油酸钾	[143-18-0]	阴离子型	20
烷基芳基磺酸盐		阴离子型	11.7
烷基硫酸钠		阴离子型	40
十二烷基苯磺酸钙	[26264-06-2]	阴离子型	9
甘油单硬脂酸酯	[31566-31-1]	非离子型	3.8
单十二烷酸甘油酯	[1338-43-8]	非离子型	8.6
单硬脂酸乙二醇酯	[111-60-4]	非离子型	2.9
聚氧乙烯(30)壬基酚醚	[9016-45-9]	非离子型	17.3
聚氧乙烯(4)硬脂酸	[9004-99-3]	非离子型	8.0
聚氧乙烯(4)十二烷基醇醚	[9002-92-0]	非离子型	9.5
聚氧乙烯(20)甘油单硬脂酸酯	[53195-79-2]	非离子型	13.1

表 11　不同聚合物乳液聚合中用的乳化剂

聚合物	乳化剂品种
丁苯橡胶	脂肪酸皂，歧化松香酸皂，烷基芳基磺酸盐
氯丁橡胶	LAS，二萘基烷基磺酸钠，松香皂
聚氯乙烯	AS，ABS，LAS，SAS，丁二酸二烷基酯磺酸钠，聚氧乙烯(n=30～40)烷基芳基醚
聚丙烯酸酯	AES，AS，聚乙二醇，聚氧乙烯(n=30～50)烷基芳基醚
聚苯乙烯	ABS，酯基硫酸盐，聚氧乙烯醇醚，聚氧乙烯脂肪酸醚
ABS	歧化松香酸皂，ABS，微溶性羧酸皂
聚丙烯腈	脂肪酸皂

注：ABS—烷基苯磺酸盐；AES—烷基醚磺酸钠；AS—烷基硫酸钠；LAS　烷基磺酸钠；SAS—烯烃磺酸钠。

6.　终止剂

聚合用终止剂就是终止聚合反应用的物质。当单体聚合到一定程度时，为了保证聚合物的优良性能，须利用终止剂使聚合反应完全停止或急剧减慢，达到控制聚合深度适宜的目的。

溶液聚合一般用水和醇作溶剂；乳液聚合常用二硫代氨基甲酸盐类、二硫代氨基甲酸盐与多硫化钠的混合物、硫磺、对苯二酚和苯基-β-萘胺等。热法乳聚丁苯橡胶配方中通常以亚硫酸钠和对苯二酚混合物作终止剂，两者反应生成醌，而醌则与自由基反应而终止聚合；冷法聚合中采用二甲基二硫代氨基甲酸钠、或其与多硫化钠的混合物为终止剂[13]。

7.　催化剂

见催化和催化剂。

8.　分散剂

见分散剂。

参考文献

[1] 赵天然，现代化工，13(5)，20(1993)。

[2] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 13，pp. 357～366，1980.

[3] 潘祖仁、于在璋合编，《自由基聚合》，61 页，173 页，205～208 页，化学工业出版社，北京，1983 年。

[4] 《合成材料助剂手册》编写组编，《合成材料助剂手册》，第 2 版，117～122 页，化学工业出版社，北京，1985 年。

[5] Sheppard，C. S.，"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"，vol. 2，pp. 143～152，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1985.

[6] 钱逢麟、竺玉书主编，《涂料助剂——品种和性能手册》，28 页，175 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[7] 四川省化学研究所三室，合成橡胶工业，(3)，24(1964)。

[8] Odian George，"Principles of Polymerization"，2nd ed.，p. 238，p. 333，Wiley-Interscience Publication，New York，1981.

[9] 刘大华主编，《合成橡胶工业手册》，306 页，486 页，675 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[10] 陈甘棠，《聚合反应工程基础》，125 页，中国石化出版社，北京，1991 年。

[11] 同[2]，vol. 8，pp. 914～915，1980.

[12] "Ullmann"，5th ed.，vol. A9，p. 327，1985.

[13] 同[4]，188～189 页。

juhuanyangbingwan

聚环氧丙烷　Poly(propylene oxide)　见聚醚。

jujiaquan shuzhi

聚甲醛树脂 Acetal Resins; Polyoxymethylenes

陈信忠 上海交通大学
胡企中 上海溶剂厂

1. **概述** …… 105
2. **性能** …… 106
2.1. 力学性能 …… 106
2.2. 热性能 …… 106
2.3. 耐化学品性 …… 107
2.4. 电性能 …… 107
3. **生产方法** …… 107
3.1. 均聚甲醛 …… 107
3.1.1. 甲醛精制 …… 107
3.1.2. 聚合 …… 108
3.1.3. 封端 …… 108
3.1.4. 混配造粒 …… 109
3.2. 共聚甲醛 …… 109
3.2.1. 单体和共单体 …… 109
3.2.2. 共聚合 …… 109
3.2.3. 后处理 …… 110
3.2.4. 混配造粒 …… 111
3.3. 生产工艺评述 …… 111
4. **加工方法** …… 111
4.1. 注射成型 …… 111
4.2. 其它方法 …… 111
5. **规格和测试方法** …… 112
5.1. 树脂型号 …… 112
5.2. 规格和测试方法 …… 112
6. **安全和贮运** …… 113
7. **经济概况** …… 113
8. **用途** …… 115
参考文献 …… 115
基本参考文献 …… 116

1. 概 述

聚甲醛树脂 (acetal resins) 又称聚氧化亚甲基 (polyoxymethylenes)、聚缩醛 (polyacetals) [9002-81-7], 是指分子主链中含有$\leftarrow CH_2-O\rightarrow_n$碳氧键重复链节的一类聚合物。它是一种重要的热塑性工程塑料。聚甲醛树脂分均聚物和共聚物。均聚甲醛的分子链全由碳氧键构成，共聚甲醛的分子链中还含有少量共单体链节。聚甲醛分子链上几乎无分枝，无侧基，碳原子上只带氢原子。它的结构规整性高，结晶度高，碳氧键的键长较短，内聚能密度高，聚集紧密，这使聚甲醛树脂具有优异的刚性和力学强度。它可代替有色金属作为工程结构材料广泛用于国民经济各部门，特别是电子电器工业、汽车工业、水暖五金等工业部门。

1859年A. M. 布特列洛夫 (Бутлеров)[1]从真空蒸馏的甲醛溶液中分离出白色发脆的固体——聚甲醛。1922年D. L. Hammick[2]用三噁烷反复升华得到白色聚甲醛。H. 施陶丁格 (Staudinger) 对这种白色固体作了详细的研究，结果记载于1932年出版的《高分子有机化合物》一书中[3]。1957年美国杜邦公司制得聚甲醛树脂中试产品[4]。1960年杜邦公司的均聚甲醛投入工业生产。同年，美国Celanese公司 (现名Hoechst-Celanese公司) 从三噁烷制得共聚甲醛中试产品。1962年Celanese公司的共聚甲醛投入工业生产。此后，聚甲醛树脂的生产和消费一直稳步发展增长。90年代初全世界聚甲醛树脂生产能力已超过460kt。主要的生产厂、商品名和生产能力如表1[5]所示。

用液态甲醛单体可以聚合得到坚韧的聚甲醛树脂，但其热稳定性很差。它们受热会发生从链端开始的甲醛单体顺序脱落。除了链式脱落外，聚甲醛树脂在氧和酸的攻击下，主链发生断裂而解聚。当温度超过270℃时则出现全链的热裂解。为此，杜邦公司研究出酯化封端

表1 世界主要的聚甲醛树脂生产厂

国家或地区	商品名	产品类型	公司名或厂名	生产能力 kt/a
美国	Delrin	均聚物	Du Pont 公司	45
	Celcon	共聚物	Hoechst-Celanese 公司	75
	Ultraform	共聚物	Ultraform (BASF/Degussa 合资厂)	14
德国	Hostaform	共聚物	Ticona (Hoechst/Celanese 合资厂)	41
	Ultraform	共聚物	Ultraform (BASF/Degussa 合资厂)	25
西欧		共聚物	Enichem	12
荷兰	Delrin	均聚物	Du Pont 公司	45
俄罗斯	СТД	共聚物	Нижнекамск 塑料厂	3
		共聚物	Кусковский 化学厂	1
日本	ジュラコン	共聚物	ポリプラスチックス株式会社 (Daicel/Celanese 合资公司)	85
	ラナク	均聚物和共聚物	旭化成株式会社	35
	ユピタール	共聚物	三菱瓦斯化学株式会社	20
韩国		共聚物	南韩工程塑料厂 (东洋尼龙/三菱瓦斯合资厂)	20
	Lucel	共聚物	乐喜金星公司 (宇部兴产公司技术)	20
中国	Solvopom	共聚物	上海溶剂厂	3
		共聚物	吉林石井沟联合化工厂	1
中国台湾	Tapcon	共聚物	台湾工程塑胶公司 (长春集团/Hoechst-Celanese/ポリプラスチックス合资公司)	20

技术，使树脂的热稳定性得到了改善，从而使聚甲醛树脂成功地进入商品化生产。但不断提高聚甲醛树脂的热稳定性和光稳定性仍是各公司开发和改进聚甲醛树脂生产技术的主要目标之一。

2. 性 能

聚甲醛是结晶性聚合物，结晶度通常为60～77%之间。聚甲醛树脂的性能随树脂种类（均聚物还是共聚物）、数均（相对）分子（质）量和填充剂种类的不同而有所不同。一般来说，均聚甲醛的力学性能优于共聚甲醛，而共聚甲醛的热稳定性和耐化学品性又优于均聚甲醛。商品聚甲醛的数均（相对）分子（质）量为20000～90000。数均（相对）分子（质）量高的树脂，冲击韧性明显优于数均（相对）分子（质）量低的树脂。添加填充剂、改性剂可改进某些使用性能。

2.1. 力学性能

聚甲醛树脂的力学性能如表2所示[6]。表中所列为杜邦公司Delrin（均聚物）和Hoechst-Celanese公司Celcon（共聚物）的典型数值。可见聚甲醛树脂具有均衡的力学强度、刚性和韧性，而且它们自润滑性好，摩擦系数低，适于制作与金属和其它塑料接触的机械零部件。此外，聚甲醛树脂的抗蠕变性好，在很宽的使用条件下，其弯曲压缩和拉伸蠕变都较低，抗疲劳性好，可经受反复的应力负荷而不破裂。而且即使在水和一些溶剂中仍有很高的抗疲劳性。

表2 聚甲醛树脂的力学性能

性 能	ASTM 测试方法	均聚物 (Delrin)	共聚物 (Celcon)
相对密度	D792	1.42	1.41
拉伸屈服强度(23℃),MPa	D638	68.9	60.6
断裂伸长率,%	D638	23～75	40～75
拉伸模量(23℃),MPa	D638	3100	2825
弯曲强度(23℃),MPa	D790	97.1	89.6
弯曲模量(23℃),MPa	D790	2830	2584
压缩应力(23℃),MPa	D695		
1%变形		35.8	31
10%变形		124	110
剪切强度(23℃),MPa	D732	65	53
悬臂梁冲击强度(缺口，3.175mm),J/m	D256		
23℃		69～122	53～80
−40℃		53～95	43～64
洛氏硬度(MR 标)	D785	94	80
摩擦系数(动态)	D1894		
钢		0.1～0.3	0.15
铝,黄铜			0.15
聚甲醛树脂			0.35

2.2. 热性能

聚甲醛树脂的热性能如表3所示[6]。

在0.45MPa低负荷下热变形温度和其结晶熔点接近，这表明聚甲醛树脂在低负荷下短时间暴露于高温中

表3　聚甲醛树脂的热性能

性　能	ASTM测试方法	均聚物(Delrin)	共聚物(Celcon)
熔点，℃		175	165
熔体流动温度，℃	D569	184	174
热变形温度，℃	D648		
1.82MPa		124	110
0.45MPa		172	158
线膨胀系数(−40～30℃)，1/℃	D696	75×10^{-6}	84×10^{-6}

不会出现变形。长期空气中热稳定性研究表明，均聚甲醛在60℃下连续使用5年，其拉伸强度仍超过55MPa，而在82℃下连续使用2年其拉伸强度只有15MPa。共聚甲醛的热老化研究亦有类似的结果。这说明聚甲醛树脂的热稳定性仍不够令人满意。

表4　聚甲醛树脂的耐化学品性

化学品	试验条件		变化，%			
			拉伸强度		重量	
	时间月	温度℃	均聚物	共聚物	均聚物	共聚物
无机物						
氨水(10%)	3	23	U①		U	
	6	23		NC②		0.88
盐酸(10%)	3	23	U		U	
	6	23		U		U
氢氧化钠(10%)	12	23	U	−2	U	0.73
有机物						
醋酸(5%)	12	23	NC	0.6	0.8	1.13
丙酮	12	23	−5	−17	4.9	3.7
苯	9	60	−11		4	
	6	49		−17		3.9
四氯化碳	12	23	−3	2	1.3	1.4
醋酸乙酯	12	23	−7	−17	2.7	4.2
乙醇	12	23	−5	−6③	2.2	2.2③
其它						
刹车油 Super9	10	70	−6		1.6	
	12	23		3		0.53
马达油 10W30	12	70	3		−0.2	
	12	23		5		0.04
Igepal(50%)	12	23	2		−0.2	
	6	70	U		U	
	6	82		NC		1.62
无铅汽油	8	23		−2		0.33
	8	40		−2		0.69

① U为不满意。
② NC为无变化。
③ 化学品为95%乙醇。

2.3. 耐化学品性

聚甲醛树脂的耐化学品性见表4[6]。

聚甲醛树脂的耐化学品性优良，耐有机溶剂性极好，但受强无机酸的攻击会迅速引起降解。聚甲醛树脂对碱性物质相当稳定，但酯化封端的均聚甲醛遇碱会水解脱下酸端基，接着发生甲醛链的顺序脱落。聚甲醛树脂耐热水性好，共聚甲醛在82℃热水中浸泡一年其力学性能基本不变。

2.4. 电性能

聚甲醛树脂的电性能如表5所示[6]。

表5　聚甲醛树脂的电性能

性　能	ASTM测试方法	均聚物	共聚物
介电常数，F/m	D150	3.7	3.7
介电损耗角正切(50%相对湿度，23℃，10^6Hz)	D150	0.0048	0.006
介电强度(2.29mm片，短时间)，kV/mm	D149	20	20
表面电阻率，Ω	D257	1×10^{15}	1.3×10^{16}
体积电阻率，Ω·cm	D257	1×10^{15}	1×10^{14}

聚甲醛树脂在−40至50℃的使用温度范围内，其介电常数和介电损耗角正切变化极小。作电器时长期使用温度上限为105℃，通常在−50℃仍能保持相当好的力学强度和电性能。

此外，聚甲醛树脂点火可燃烧，按美国保险商实验所UL94方法测定，可燃性为94HB级。24h浸泡，吸水率为0.2%。

3. 生产方法

3.1. 均聚甲醛

均聚甲醛生产工艺过程一般分为单体精制、聚合、封端和造粒4个基本步骤[17]。工业生产中用甲醛为单体，虽然三噁烷也能以高收率迅速地聚合成均聚甲醛。

3.1.1. 甲醛精制

甲醛是一种极活泼的化学物质，甲醛及三噁烷的基本物理性质见表6，并见甲醛。

要得到（相对）分子（质）量高的聚合物，单体甲醛的纯度必须很高，而其中的水、甲酸、甲醇等杂质含量必须极低，水低于100ppm，甲醇低于100ppm，环己醇低于20ppm[16]。甲醛精制方法有惰性液体洗气，将甲醛与醇类反应转化成半缩醛、再加热分解出纯甲醛

表6 甲醛和三噁烷的物理性质

性 质	甲醛	三噁烷	文 献
(相对)分子(质)量	30.03	90.08	
相对密度			
−20℃	0.815		[8]
10℃		1.17	[9]
沸点,℃	−19	114.4	[10,11]
熔点,℃	−118	62	[9,10]
蒸气压(Antoine 常数),Pa			
A	9.28176	10.040	[12,13]
B	959.43	1849.920	
C	243.392	253.270	
气化热(常压沸点下),kJ/mol	23.3	42.0	[9,10]
燃烧热,kJ/mol	561	1488	[9,14]
临界温度,℃	137.2	331.4	
临界压力,MPa	6.784	5.797	
空气中燃烧性(下限/上限),%(体积)	7.0/73	3.6/29.0	
自燃温度,℃	430	413.9	[15]

等[7,17~19]。所用的醇有苯甲醇、环己醇、异辛醇、低聚乙二醇等。为了获得高纯度甲醛,可以依次采用两种或两种以上精制方法。

3.1.2. 聚 合

(1) 聚合机理 以甲醛制取均聚甲醛的聚合过程是阴离子聚合。Vogl 详细综述了其聚合反应机理和聚合动力学[20]。所用引发剂有胺类、膦类、铵盐和锍盐、酰胺类和脒类等。以水为链转移剂,其反应式为[21]:

链引发:$(C_4H_9)_3NH^+OH^- + CH_2O \longrightarrow HOCH_2O^-(C_4H_9)_3NH^+$

链增长:$HOCH_2O^-(C_4H_9)_3NH^+ + nCH_2O \longrightarrow HO(CH_2O)_nCH_2O^-(C_4H_9)_3NH^+$

链转移:$HO(CH_2O)_nCH_2O^-(C_4H_9)_3NH^+ + H_2O \longrightarrow HO(CH_2O)_nCH_2OH + (C_4H_9)_3NH^+OH^-$

再引发:$(C_4H_9)_3NH^+OH^- + CH_2O \longrightarrow HOCH_2O^-(C_4H_9)_3NH^+$

气态甲醛聚合成结晶态聚合物时,其聚合热为 −68.4 kJ/mol,熵变为 0.174 kJ/(mol·K),聚合上限温度是 119.5℃[22,23]。

(2) 聚合方法 尽管无水甲醛气相聚合可以在球磨机、捏和机、混合机甚至流化床中进行,但从操作方便和有利于导出聚合热等因素来考虑,工业生产往往采用溶液-悬浮聚合法(淤浆聚合)[7,24,25]。其做法是在带搅拌的聚合釜中加入惰性介质及引发剂如每升环己烷中含 0.05~2 份(重量)三丁胺,然后将无水气态甲醛引入其中。反应温度可在−20~80℃,但以室温或略高于室温为宜,压力为常压或表压 101.3kPa。甲醛引入的速度和聚合速度相一致,因而聚合体系中甲醛气体、甲醛溶液和固体聚合物同时存在。聚合物吸纳甲醛的速度和单体甲醛扩散到活性中心的速度是重要的物理因素。引发剂性质、溶剂、杂质、反应条件和设备设计会影响到聚合物浆液的物理特性。而产物颗粒尺寸则影响后面的分离、洗涤等操作。日本旭化成的甲醛均聚,采用适宜的引发剂和特殊设计的聚合装置,既控制了产物的分子量和颗粒形态,又解决了传热和结壁问题[26,27]。其均聚甲醛生产流程如图 1 所示。

3.1.3. 封 端

(1) 机理 由甲醛聚合而得的均聚甲醛含有羟端基 $\text{-}(CH_2O)_nCH_2OH$,受热到 100℃以上容易分解放出甲醛。因此,要用酰基、醚基或异氰酸酯基等基团来取代羟基以改进树脂的热稳定性,工艺上称之为封端。Vickers 对聚甲醛的封端稳定化处理作了综述[28]。工业上常用醋酐与聚合物的羟基进行酯化反应,得到含醋酸酯端基的聚甲醛,其化学反应式为:

$$\sim\!\sim O(CH_2O)_nCH_2OH + CH_3COO^- \longrightarrow \sim\!\sim O(CH_2O)_nCH_2O^- + CH_3COOH$$

$$\sim\!\sim O(CH_2O)_nCH_2O^- + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \sim\!\sim O(CH_2O)_nCH_2OCCH_3 + CH_3COO^-$$

(O)

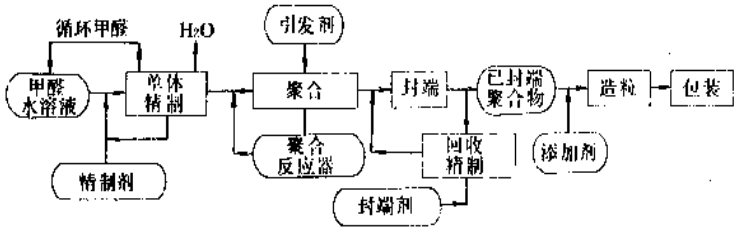


图 1 旭化成公司均聚甲醛生产流程简图

酯化反应的收率与醋酐中醋酸的浓度成反比。醋酐中醋酸含量最好不超过0.05%[29]。酯化收率下降与聚甲醛分子受到醋酸的质子攻击发生酸解有关。酯化催化剂叔胺、吡啶、醋酸钠等能与醋酸起作用，有利于抑制酸解反应。

(2)酯化方法　酯化可采用溶液、悬浮[7,30a,b]和气相[31]3种方法。气相酯化在转鼓中进行。酯化前，从聚合釜出来的均聚物浆料，先在33℃、12.7kPa(75mmHg)余压下闪蒸出一部分环己烷，再经过滤、洗涤和干燥，然后送入到转鼓酯化反应器中，进料聚合物温度为25～75℃，醋酐蒸气温度为140～160℃；醋酐中可混入惰性气体或惰性介质的蒸气。醋酐与聚合物的配比为0.1～1∶1。反应器中为常压到表压50kPa，醋酸钠用量为醋酐重量的0.01～0.1%。酯化反应在159℃下进行1h时，收率为96.6%，所得产物在222℃下的热分解速率常数K_{222}<0.05%/min。酯化产物经丙酮和水反复洗涤及充分干燥后得到酯化封端的均聚甲醛粉料。

3.1.4.　混配造粒

聚甲醛造粒时要加入抗氧剂、甲醛吸收剂和稳定剂等，使聚合物进一步稳定化。抗氧剂通常为位阻酚类化合物。甲醛吸收剂和稳定剂有聚酰胺、胺、脒、氰胺和环氧化合物等。Walker和Sittig总结了聚甲醛树脂用的各种稳定剂[32,33]。混配造粒时还可以加入玻璃纤维、矿物填料、聚四氟乙烯等各种添加剂。这样就可得到各种专用型号的聚甲醛树脂。聚合物经混配后，挤出成直径约为3mm的圆球状或圆碟形颗粒。这就是市场上常见的塑料成品粒子。

3.2.　共聚甲醛

共聚甲醛树脂一般由三噁烷及共单体共聚而得。其生产过程有下列几个步骤[34,35]：甲醛三聚环化合成三噁烷(又称三聚甲醛、三氧六环)和其精制，共聚合，后处理稳定化和混配造粒。

3.2.1.　单体和共单体

共聚甲醛的单体一般是三噁烷。它是一种性质比甲醛稳定得多的化合物，因而便于精制纯化。其基本物理性质见表6。

三噁烷通常由浓甲醛水溶液[浓度约为65%(重量)]在强酸性催化剂如2～5%的浓硫酸存在下，加热到沸腾，合成得到。合成液用萃取剂如苯或二氯乙烷萃取，再经分离、分馏、吸附等精制提纯操作，脱除水分、甲酸、甲醇、甲醛和其它杂质，即得到聚合用三噁烷[34,35]，其中有害杂质总含量往往应低于100ppm[36a,36b]。

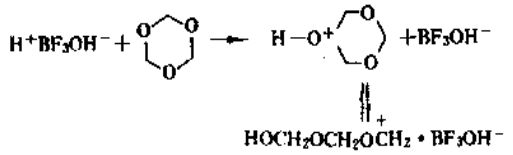
共聚甲醛的共单体主要是环状缩醛或环醚类化合物。工业生产中常用的共单体有环氧乙烷、二氧环戊烷、二氧环庚烷和三氧环辛烷等。二氧环戊烷是由乙二醇和固体甲醛在催化剂阳离子交换树脂存在下合成而得；但同样需要经过仔细的精制才能用作共单体。

3.2.2.　共聚合

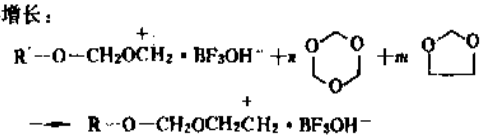
(1)聚合机理　三噁烷的聚合和共聚已有许多研究[37～43]。其开环共聚合是阳离子聚合过程。链引发、链增长、链转移和链终止各步反应如下式所示：

链引发：

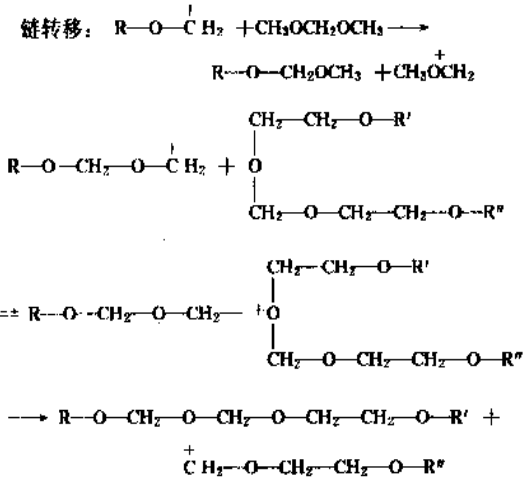
$$BF_3\cdot O(C_4H_9)_2+H_2O \longrightarrow H^+BF_3OH^- + O(C_4H_9)_2$$



链增长：

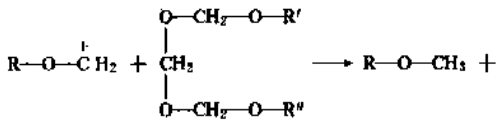


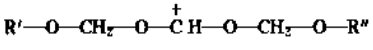
链转移：



增长分子间发生的链转移反应会使聚甲醛分子产生一定程度的均化，同时使共单体链节在共聚物链中呈无规分布。分子自身内发生的链转移反应导致生成大分子环状齐聚物。

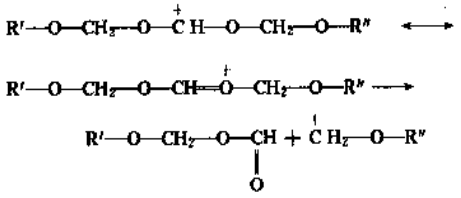
另一种重要的链转移反应是氢化物转移，反应式如下：



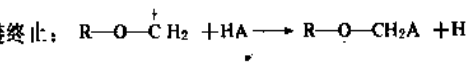


(1)

阳离子(1)是共振稳定的，且能够断裂，见下式：



氢化物转移反应产生一个带酯端基分子和一个带醚端基分子。

链终止：

三噁烷阳离子聚合中链转移反应十分复杂。引发剂性质、转移剂和杂质、反应器的结构和反应条件都对聚合结果有重要影响。

(2) 聚合方法　三噁烷的聚合方法有气相、溶液-悬浮（淤浆）、本体等。溶液-悬浮聚合是将溶剂、单体、共单体、引发剂等加入到带搅拌的聚合反应器中，生成的聚合物既不溶于溶剂，也不溶于单体，聚合体为淤浆状态，其流程如图2所示[44]。

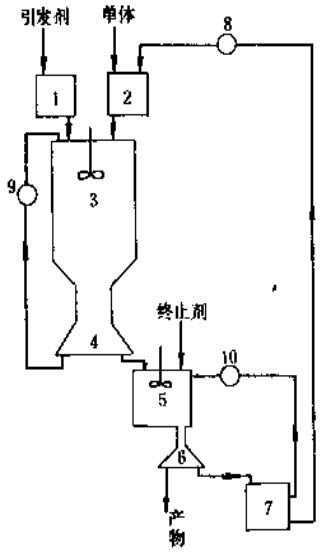


图2　三噁烷淤浆聚合流程示意图

1—引发剂溶液槽；2—单体槽；3—聚合塔；4,6—分离室；5—脱活室；7—未反应三噁烷精制器；8,9,10—泵

聚合塔中为含有引发剂 $BF_3 \cdot OEt_2$ 的正己烷，每升正己烷含有 1.47g $BF_3 \cdot OEt_2$，5～20份单体用100份环己烷。聚合塔温度为30～60℃，物料停留时间约5～60min。聚合物浆料处于快速循环搅动状态。在脱活室中用含3%氨的甲醇终止聚合反应，每100份固体物用500份甲醇溶液。单体溶于甲醇（40℃）而聚合物不溶解，可以离心分离出来。当停留时间小于5min时，聚合转化率为10～20%，此时终止聚合反应可得到高分子量的聚甲醛。

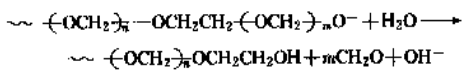
三噁烷聚合热仅－15.08 kJ/mol[45]（约－40 cal/g），有利于采用本体聚合。实施方法有板框、传送带、转鼓、捏和机和双螺杆设备等[46～50]。Todd[51]介绍了这种聚合过程，进行连续本体聚合的设备通常要有良好的混合性和自清理性。

当采用双螺杆挤出设备时，三噁烷和适量［约1～10%（重量）］共单体，如二氧环戊烷和极少量［0.005～0.1%（重量）］引发剂如三氟化硼丁醚络合物的环已烷溶液，以及必要量的分子量调节剂，如甲缩醛，一起从特殊设计的进料口加入到双螺杆挤出聚合设备中，通常，聚合反应在20～90℃下进行，物料在聚合反应器中的停留时间不超过10min。当停留时间为0.5～2min时，从反应器出口排出固体聚合物料，其聚合转化率可达60%以上。

传统的共聚甲醛是由三噁烷为单体共聚合制得的。但日本宇部兴产开发了以甲醛为单体与共单体三氧环辛烷共聚合制备共聚甲醛的新工艺[52,53]，聚甲醛被用作甲醛和三氧环辛烷共聚的载体，聚合反应也是在双螺杆挤出反应器中完成的。

3.2.3. 后处理

共聚物中含有相当比例的羟端基，其分子式为 $R—CH_2O—CH_2CH_2O\text{-}(CH_2O)\text{-}_nH$，需进行碱性水解处理使分解到碳-碳键处，$R—CH_2O\cdots CH_2CH_2OH$，以得到热稳定性良好的共聚甲醛树脂。在聚合物熔融温度下降解活化能是109kJ/mol（26 kcal/mol）[54]。其反应式如下：



碱性水解处理可用溶液法[55]、非均相法[56,57]及熔融后处理法。非均相法系在水溶液中进行。例如，在浓度为2～5%（重量）的氨水中，液固比为（3～6）：1，于125～140℃下维持10min到2h。聚合物悬浮在碱性水液中不溶，不熔。非均相后处理过程要达到水解完全较不容易，操作控制需相当严格。

如在水解处理时加入水溶性有机溶剂，如异丙醇，选择合适的温度和配方，可以使共聚物完全溶解成为溶液。在此溶液中加入强碱性氢氧化物，用量0.001～0.2g/g共聚物，接触时间1～2min，水解处理即可完成。然后加入过量的水，降低温度聚合物即析出。

排气熔融后处理是在抗氧剂、稳定剂、碱性水解剂、脱带剂等助剂存在下，在聚合物熔点到240℃之间于适当真空度下进行的，水解出的甲醛被排走。处理时间不到10min。所用设备为辊磨[58]、单螺杆或双螺杆排气挤出机[59～61]。也可以与静态混合器串联结合在一起[62]。排气熔融后处理可以直接得到商品聚甲醛粒子，其230℃的

热分解速率常数可小于0.01%/min。

3.2.4. 混配造粒

共聚甲醛中加入抗氧剂、甲醛吸收剂和其它稳定剂可以使其进一步稳定化。有大量专利文献介绍聚甲醛树脂的稳定剂。80年代末汽巴-嘉基（Ciba-Geigy）公司推荐使用酚类抗氧剂Irganox 245[63]。中国化学工业部广州合成材料老化研究所[64]和Neiman[65]对聚甲醛树脂的稳定化助剂配方作了综述。芳胺类抗氧剂对提高聚甲醛树脂的热稳定性有明显的效果，但它会使树脂逐渐变成棕色，只能用在深色制品中。酚类化合物不会带来变色污染问题，常用的是抗氧剂2246 [2,2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚)]、抗氧剂1010 [四（4-羟基-3,5-叔丁基苯基丙酸）季戊四醇酯]、抗氧剂259、抗氧剂245等。常用的甲醛吸收剂有双氰胺、三聚氰胺、共聚酰胺等。常用的紫外吸收剂有UV-9（2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)、苯并三唑、三嗪-5等。常用的润滑剂为硬脂酸钙、Acrawax C等。抗氧剂和各种助剂的用量通常为0.05～1.0%，稳定剂经适当组配对提高树脂的热稳定性有协合作用。后处理好的聚合物粉体混入各种助剂后，塑化挤出成商品共聚甲醛树脂粒子。

3.3. 生产工艺评述

聚甲醛树脂的工业生产技术路线主要有两条：一条是用甲醛为单体的均聚甲醛路线，以美国杜邦公司为其代表；另一条是用三噁烷为单体的共聚甲醛路线，以美国Hoechst-Celanese公司为其代表。其它公司的工艺过程对杜邦和Hoechst-Celanese的工艺过程作了改进。均聚甲醛生产过程中甲醛单体的精制工艺较繁，技术难度大，操作稍有失当容易发生堵塞事故。而且酯化封端的温度幅度也较小，容易发生酯化不完全及聚合物降解或结块等问题。相比之下，共聚甲醛生产中，所用单体三噁烷的精制和共聚物后处理的控制较为容易。此外，三噁烷本体聚合和排气熔融后处理采用螺杆型设备，技术先进，设备时空产率高。因此，尽管均聚甲醛工业化时间较早，其力学强度也比共聚甲醛高出10%左右，但由于共聚甲醛的生产工艺在技术经济上具有优越性，加之它的热稳定性和加工的温度范围比均聚甲醛略胜一筹，所以共聚甲醛的发展比均聚甲醛更为迅速。90年代初共聚甲醛的生产能力约占聚甲醛树脂总生产能力的3/4。

不论是均聚甲醛还是共聚甲醛，生产过程均必须有单体制备和精制、聚合和聚合物稳定化等工序，故生产流程相当长，在得到聚合物前，物料体系还须保温防堵；此外，三废处理量比较大，而且为回收稀甲醛，要耗费大量热能。1976年聚甲醛生产的能耗高达244MJ/kg聚合物[66]。由于能耗高，接触物料的生产装置又要求使用耐腐蚀材料，从而造成了从廉价的甲醛得不到廉价聚甲醛树脂的局面。因此，降低能耗和生产成本是聚甲醛树脂开发研究中的一个重要课题。通过工艺改进，1982年聚甲醛树脂的生产能耗下降到128MJ/kg聚合物[66]。80年代中期，日本旭化成株式会社在聚甲醛树脂生产中采用由甲缩醛氧化直接得到浓甲醛的新工艺（三噁烷合成过程中的中浓度甲醛可用来合成甲缩醛），可降低能耗[67～69]。

4. 加工方法

聚甲醛可用各种通常的热塑性塑料加工方法进行成型加工，如注射、挤出、吹塑、模压及回转成型等。但90%的聚甲醛制品采用注射成型法，其它主要是挤出和吹塑法，约占10%。

4.1. 注射成型

各种传统的注塑机，如柱塞式、往复螺杆式，都可以方便地用来加工聚甲醛树脂。机筒温度以182～216℃为宜，但不得超过249℃。螺杆式注射机的螺杆长径比为（16～20）：1，压缩比以（3～4）：1为宜。螺杆转速用低档，注射压力为100～140MPa。聚甲醛树脂流动性好，可以用多流道模具，薄壁件能完全充满。模具温度为65～120℃，回料使用比例通常为20～30%。成型周期取决于制件大小、件壁厚薄、模塑条件和所用树脂的流动性等级，通常为20～100s。

聚甲醛树脂由于收缩率大，只能加工成小型制件。90年代初，三菱瓦斯化学株式会社采用CINPRES法[70]（controlled internal pressure system，控制内压法），在注射成型的同时，由喷嘴或模具和流道中部向成型品内部注入惰性气体，可以得到外观光滑的大型和厚壁中空制品。此外SCORIM法[71]（shear controlled orientation injection moulding，剪切控制取向注射模塑法）可以改善纤维增强聚甲醛树脂的注射成型制品的接缝强度。

4.2. 其它方法

聚甲醛树脂可用挤出机挤出成棒、板、管带等型材。挤出机螺杆的长径比以大于20：1为宜。为避免涌料，推荐用计量型螺杆，计量段用一种均匀的正方螺距（uniform square pitch）。加料段和计量段各占螺杆总长的20～25%，其余为压缩段。压缩段螺槽逐渐变浅，压缩比为3：1到4：1。机头有控制阻力的调节装置。机筒和机头温度为175～180℃。

聚甲醛型材可以进行锯、钻、车、铣、锉等二次机械加工。在制做零件原型、精密零件和产量极少时往往采用二次加工。

聚甲醛进行挤出吹塑或注射吹塑加工时必须用挤出吹塑型号的树脂。吹塑压力通常为0.7～0.9MPa，因此要求有较高的锁模力。聚甲醛发泡模塑加工形成硬的闭

孔和坚固的外皮，发泡体比实心体的密度下降20～40%，而力学强度损失极少。发泡靠向熔体中注入惰性气体或事先在树脂中混入化学发泡剂而完成，常用的化学发泡剂为发泡剂AC（偶氮二甲酰胺）。发泡模塑适合于加工大型制件。回转成型常采用含有玻璃纤维的聚甲醛树脂粉料，用来制做壁厚达1.3cm的压力贮槽和化学容器。模压成型只有在制备标准样条或用其它加工难于模制时才偶而采用之。

5. 规格和测试方法

5.1. 树脂型号

通常型聚甲醛树脂根据熔体流动速率不同划分成5种不同型号，见表7。

通用型基本树脂混配入不同的添加物可得到填充增强、耐候、润滑耐磨、低模垢、抗静电、可电镀、增韧等许多不同型号的专用聚甲醛树脂。主要的专用型号聚甲醛树脂见表8。

5.2. 规格和测试方法

聚甲醛树脂的产品标准，在美国有Fed. L-P-392a、MIL-P-46137以及ASTM D4181。后一个标准对均聚甲醛和共聚甲醛产品分别规定了不同的指标。上述产品标准规定了聚甲醛树脂的相对密度、熔点、熔体流动速率、拉伸屈服强度、拉伸模量等应达到的最低数值。个别规范还有电性能和耐候性指标。

美国保险商实验所（UL）曾对聚甲醛树脂温度指数、电性能和燃烧性的等级进行评定。共聚甲醛和均聚甲醛均属94HB级，为可燃性塑料。

美国食品和药物管理局（FDA）通过用模拟食品的溶剂作萃取试验及动物喂料研究，制定了聚甲醛树脂与食品、药物、肉禽反复接触的有关规定（均聚物为FDA21CFR177.2480，共聚物为FDA21CFR177.2470），美国农业部亦有类似的规定。

美国国家卫生基金会（National Sanitation Foundation）将聚甲醛树脂列入可用于饮用水的清单内（作非压力管、管接头和配件）。塑料工业协会的塑料管研究院（Plastic Pipe Institute of the Society of the Plastics Industry）评定聚甲醛树脂可作管接头，推荐的静水压设计应力在23℃时为6.89MPa。

中国上海市企业标准GHPB-G1－90和Q/GHPB1－92，对上海溶剂厂的共聚甲醛树脂的外观和理化性能规定了应达到的各项指标，按中国国家测试标准进行测定。

按产品标准Q/GHPB1－92和ASTM D 4181－92，对于本色非增强的通用型聚甲醛树脂的规格要求和测试方法可分别见表9和表10。

表7 主要的通用型聚甲醛树脂

树脂型号	熔体流动速率 g/10min	聚合物类型				
		共聚物				均聚物 Delrin
		Celcon	Ultraform	テナック-C	Solvopom	
高粘度	2.5	M25-	H23××	35××	M25	150
中粘度（通用）	9.0	M90-	N23××	45××	M90	500
低粘度	27	M270-	W23××	75××	M270	900
超高流动	≥45	M450	Z23××	85××		80××
挤出吹塑	1.0	U10	E23××	35××		100

表8 主要的专用型号聚甲醛树脂

树脂型号	聚合物类型				
	共聚物				均聚物 Delrin
	ジュラコン	ユピタ-ル	Lucel	Solvopom	
玻璃纤维增强	GC-	FG-	GC-	BX-	570
氟塑料填充	YF	FL-	FW-×××F	FK-	-AF
高润滑，含油	OL	FW-	FW-×××S	HY-	-CL
抗静电	EB	FC-	EC-	KG-	
高抗冲，韧性	SU	FU-	HI-	ZR-	-T
			ST-		-ST

表 9　聚甲醛 Solvopom 的规格

项　　目	测试方法	M10	M25	M90	M270
熔体流动速率，g/10min	GB3682	0.5～2.0	2.0～4.0	7.5～10.5	23.0～32.0
密度，g/cm³	GB1033	1.37～1.41			
熔点，℃	GB4608	>160			
热变形温度（1.82MPa），℃	GB1634	>105			
拉伸屈服强度，MPa	GB1040	59	55	57	55
断裂伸长率，%	GB1040	40	40	40	25
冲击强度					
简支梁（无缺口），kJ/m²	GB1043	100	100	90	60
悬臂梁（缺口），J/m	GB1843	48	48	48	40
弯曲弹性模量，MPa	GB9341	2340	2270	2270	2270

表 10　ASTM D 4181－92 通用型及高流动型聚甲醛树脂规格

项　　目		测试方法 ISO	均聚物				共聚物						
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
熔体流动速率，g/10min		1133	<8	8～16	16～28	28～55	<4	4～7	7～11	11～16	16～35	35～60	60+
熔点，℃	≥	3146	170				160						
密度，g/cm³		1183	1.39～1.44				1.38～1.43						
拉伸强度，MPa	≥	527	65				58						
弯曲模量，MPa，	≥	178	2400	2700	2700	2700	2300						
冲击强度（Izod），kJ/m²	≥	180/1A	8.5	5.0	4.5	4.0	5.5	4.5	4.0	4.0	3.5	3.0	2.5
热变形温度（1.82MPa），℃	≥	75	100	100	105	105	90	90	95	95	95	95	95

6.　安全和贮运

在聚甲醛树脂生产中必须注意安全和劳动保护。甲醛、环氧乙烷、三噁烷等原料都可燃，与空气相混形成爆炸性混合物。环氧乙烷爆炸限为 3～100%（体积），范围很宽。与环氧乙烷接触的设备不能用铜、银、镁及其合金，也不能用含碳高的和生锈锈的钢材。酸性物质、碱性物质和过热也会引起它自聚，甚至爆炸。

聚甲醛树脂加工时，操作温度过高或物料在机筒内停留时间过长，就会有一定量的甲醛放出。人鼻对甲醛较敏感，0.1ppm 的甲醛即能嗅到刺激味。甲醛是脂肪族醛中毒性最强的。老鼠 4h 半数致死量的甲醛浓度为 250ppm，30min 为 850ppm[72]。人在高浓度甲醛下可产生急性中毒，如咽喉炎、支气管炎、流泪、呼吸困难、呕吐、腹泻等症状。长期处于低浓度甲醛下能引起气喘、咳嗽、持续性吐痰、失眠、咽喉干渴、皮肤湿疹等。甲醛有致鼻咽癌性[72,73]。树脂生产或加工车间空气中的甲醛允许浓度通常为 3mg/m³，或 2ppm 以下[74]。因此，聚甲醛的加工应在通风良好的地方。按适当的条件加工聚甲醛树脂时，设备周围的甲醛浓度可低到 0.1ppm。

三噁烷低毒。但在一定条件下，会分解出甲醛，带来上述危害。吞入三噁烷时能释放出甲醛刺激胃肠道。此外，三噁烷对眼睛有刺激性，长期反复与皮肤接触也能引起皮炎。个别人对之有过敏反应。

聚甲醛树脂的包装通常为内衬聚乙烯的多层复合袋，每袋净重 25kg。907kg 的包装用硬板箱。大用量为散装，用数吨的槽车装运。聚甲醛树脂粒子的表观密度为 800kg/m³。产品运输过程中应避免日晒和潮湿。贮存在避光、干燥、清洁的室内。本产品属非危险品，但不得靠近热源。

7.　经济概况

表 11 是美国、日本和西欧历年来消费增长情况[75～88]。70 年代起，欧洲消费量超过美国，到 1980 年日本消费量也超过美国，此后美国的消费量一直低于日本和西欧。进入 90 年代全世界聚甲醛市场出现了激烈的

表11　美、日、西欧历年聚甲醛树脂消费量，kt

年份	美国	日本	西欧	文　献
1970	28			[75]
1972		26.4		[76]
1974			37	[77]
1975	26			[78]
1976		23.5		[79]
1978			55	[77]
1980	43	44.4	48	[80], [81], [82]
1985	48	78.2		[83], [81]
1986			70	[77]
1990	64	87.3	99	[84], [85], [86]
1991	61	87.8	100	[85], [86], [87]
1992	65			[88]

表12　中国、韩国、香港及新加坡聚甲醛树脂消费量，kt

年份	中国	中国台湾	韩国	香港	新加坡
1980		1.4	1.5	2.5	0.5
1984	3.0				
1986		7.9	7.6		
1988		11.8	17.3	14.0	2.3
1989	5.5	11.5	17.7		
1990		13.1	15.8		
1991		15.8	19.2		

表13　美国聚甲醛树脂消费构成[75~88]

用　途	1989年		1990年		1991年		1992年	
	用量 kt	构成 %	用量 kt	构成 %	用量 kt	构成 %	用量 kt	构成 %
机械器具	6	10	6	9	5	8	6	9
日用品	14	22	14	22	13	22	13	20
电器、电子	2	3	2	3	2	3	2	3
工业零件	16	25	16	25	16	26	17	26
配管五金	5	8	5	8	5	8	6	9
汽车、运输机械	15	24	16	25	15	25	16	25
其　它	5	8	5	8	5	8	5	8
合　计	63	100	64	100	61	100	65	100

表14　日本聚甲醛树脂消费构成[91]，%

用　途	1988年	1989年	1990年	1991年	1992年
电器、电子、办公室用机器	47	47	46	45	45
汽车及运输机械	30	27	32	32	30
精密及一般机械	12	11	8	10	11
建材、杂品、其它	11	15	14	13	14

表15　西欧聚甲醛树脂消费构成[92]，%

用　途	构　成
汽　车	39
电器、电子	10.8
文娱运动器材	7.5
容　器	5.0
半成品	5.0
机器零件	4.7
卫生盥洗器具	4.4
其　它	8.9

表16　聚甲醛树脂的用途例举

应用领域	用　途	所用树脂的特性
汽车及运输机械	油箱壳体	耐溶剂性
	冷却风扇零件	尺寸稳定性、耐热性
	油箱盖	耐溶剂性
	车窗调节器	强度、柔韧性
	安全带搭扣	强度、回弹性
	门把手	强度、坚韧性
电子、电器	频道调节器	电绝缘性、耐磨性
	音像磁带卷轴	低摩擦系数、耐磨性
	键面	耐磨性、刚性
	蒸汽熨斗	电绝缘性、耐热水性
五金、管件	紧固件、水龙头	耐热水性、耐疲劳性
	软水器零件	刚性、尺寸稳定性、耐化学品性
	球芯考克	
	过滤器壳	耐磨性、低摩擦系数
		尺寸稳定性
机械	输送带链板	耐磨性、低摩擦系数
	小齿轮、轴承	抗疲劳性、耐磨性
	液化气减压阀	耐蠕变性、耐化学品性、尺寸稳定性
器具	食品加工机零件	耐磨性、耐蠕变性、低摩擦系数
	电热室壳体	
	喷雾器壳体	耐热水性、耐热性
	气溶胶喷嘴、阀件	耐化学性、耐蠕变性
消费品	一次性打火机	韧性、耐化学性
	洒水器零件	耐磨性、低摩擦系数、耐水性
	圆珠笔零件	耐磨性
	拉练	低摩擦系数、耐磨性

竞争。东南亚的聚甲醛消费量自进入80年代以来增长迅速。中国、韩国、香港、新加坡消费量的变化见表12[89,90]。中国聚甲醛生产量1980年近500t，1984年1.3kt，1990年近1.8kt。

8. 用　途

聚甲醛树脂具有优异的力学强度和刚性、摩擦系数低，耐磨性好，并耐化学品和热水，加之模塑加工方便，尺寸稳定，因而在许多传统上采用金属的地方均可以用聚甲醛树脂代替。与金属制件相比，采用聚甲醛树脂可减少加工和装配步骤，降低制品的成本。聚甲醛制品色彩艳丽，表面光泽，手感舒适，被广泛用在电子电器、汽车运输、水暖五金等许多工业部门。表13～表15是聚甲醛树脂在美国、日本和西欧的消费构成。

聚甲醛树脂用途十分广泛，表16是它的用途例举。

参考文献

[1] Бутлеров, A. M., *Ann.*, **3**, 242(1859).

[2] Hammick, D. L., Boeree, A. R., *J. Chem. Soc.*, **121**, 2738 (1922).

[3] Staudinger, H., "Die Hochmolecularen Organischen Verbindungen", S. 249, Julius Springer, Berlin, 1932.

[4] Sittig, M., "Polyacetal Resins", p. 6, Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1963.

[5] 内山輝幸，化学経済，(3月臨時増刊号)，132(1993).

[6] Dolce, T. J., Grates, J. A., in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 1, pp. 51～53, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[7] US 2768994(1956), Mac Donald, R. N. (Du Pont).

[8] Kekule, A., *Ber.*, **25**, 2435(1892).

[9] Walker, J. F., "Formaldehyde", 3rd ed., p. 192, Reinhold Publishing Co., New York, 1964.

[10] Spence, R., Wild, W., *J. Chem. Soc.*, 506(1935).

[11] Auerbach, F., Barschall, H., "Studien über Formaldehyde ——Die Festen Polymeren des Formaldehyds", S. 38, Julius Springer, Berlin, 1907.

[12] Ohe, S., "Computer Aided Data Book of Vaper Pressure", Data Book Publishing Co., Tokyo, 1976.

[13] Gmehling, J. et al., *DECHEMA-Chemistry Data Series*, **1**, 414 (1979).

[14] Stull, D. R. et al., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", p. 438, p. 649, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[15] "Fire Protection Guide on Hazardous Materials", 2nd ed., p. 82, p. 129, National Fire Protection Association, Boston, Mass., 1967.

[16] US 3226444(1965), Fisher, E. et al. (Farbwerke Hoechst).

[17] US 2780652(1957), Gander, F. W. (Du Pont).

[18] US 2848500(1958), Funck, D. L. (Du Pont).

[19] FR 1257169(1961), Chachaty, C. (Houilleres du Bassin du Nord).

[20] Vogl, O., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **12**(1), 109 (1975).

[21] Brown, N., *Polymer Preprints*, **7**(1), 199(1966).

[22] Bryant, W. M. D. et al., *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 2523 (1971).

[23] Burg, K. H., Sextro, G., in Brandrup(ed.), "Polymer Handbook", 2nd ed., p. V-63, Interscience Publishers, New York, 1975.

[24] US 3172736(1965), Gee, R. E. (Du Pont).

[25] US 3297644 (1967), Wagner, K. et al. (Farbenfabriken Bayer).

[26] *Hydrocarbon Processing*, **51**(11), 111(1972).

[27] 公開特許公報　昭 57—117520(1982)，藤懸等(旭化成).

[28] Vickers, W. H. J., *Rev. Gen. Caout. Plast., Ed. Plast.*, **4**(1), 27(1967).

[29] US 3355428(1967), Boyer, L. D. et al. (Continental Oil Co.).

[30a] US 2964500(1960), Jenkins, S. D., Punderson, J. O. (Du Pont).

[30b] US 2998409(1961), DalNogare, S., Punderson, J. O. (Du Pont).

[31] US 3125551(1964), Punderson, J. O. (Du Pont).

[32] 同[9], pp. 190～191.

[33] 同[4], pp. 123～126.

[34] US 3027352(1962), Walling, C. et al. (Celanese Corp.).

[35] US 3197437(1965), Wall, J. E. (Celanese Corp.).

[36a] GB 2013697(1979), Akitoshi Sugio, A. (三菱瓦斯株式会社).

[36b] US 4332644(1982), Ketsahito, H. (旭化成工業株式会社).

[37] Kern, W., Jaacks, V., *J. Polym. Sci.*, **48**, 399(1960).

[38] Weissermel, K. et al., *Angew. Chem.*, **6**(6), 526(1967).

[39] Chen, C. S. H. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **4**, 349 (1970).

[40] Chen, C. S. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1183 (1975).

[41] Collins, G. L. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 667 (1979).

[42] Collins, G. L. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 1597(1981).

[43] 祝迫敏之等，日本化学会誌，(3)，246(1992).

[44] US 3372145(1968), Okamura, S. et al. (Research Institute for Production Development).

[45] Берлин, А. А. идр., *Высокомол. Соедин.*, **A12**, 443 (1970).

[46] US 3093617(1963), Hudgin, D. E. (Celanese Corp.).

[47] US 3254053(1966), Fisher, G. J. et al. (Celanese Corp.).

[48] US 3442866 (1967), Seddon, R. M. et al. (Celanese Corp.).

[49] US 4105637 (1978), Semanchick, M. et al. (Celanese Corp.).

[50] US 4115369(1978),Sugio,A. et al. (三菱瓦斯).
[51] Todd,D. B. ,*Polym-Plast. Technol. Eng.* ,28(2),123(1989).
[52] 公開特許公報 昭 59—45314(1984),寺井健二(宇部興産株式会社).
[53] 公開特許公報 昭 59—93702(1984),寺井健二等(宇部興産株式会社).
[54] Dudina,L. A. ,Enikolopyan,N. S. ,*Polym. Sci. USSR*,5,36 (1964).
[55] US 3174948(1965),Wall,J. E. et al. (Celanese Corp.).
[56] US 3318848(1967),Clarke,C. M. (Celanese Corp.).
[57] US 3457220(1969), Hafner, K. H. et al. (Farbwerke Hoechst).
[58] US 3103499(1963),Dolce,T. J. et al. (Celanese Corp.).
[59] US 4301273(1981),Sugio,A. et al. (三菱瓦斯).
[60] DE 2319972(1973),Golder,M. D. (Celanese Corp.).
[61] DE 2319973(1973),Golder,M. D. (Celanese Corp.).
[62] US 4458064(1984),Chatterjee,A. M. (Celanese Corp.).
[63] Stohler,F. R. ,Berger, K. , *Angew. Makromol. Chem.* , 176/177,323(1990).
[64] 化学工业部合成材料老化研究所,《高分子材料老化与防老化》,54 页,404 页,化学工业出版社,北京,1979 年。
[65] Neiman, M. B. , "Aging and Stabilization of Polymers", chapt. V,Consultants Bureau,New York,1965.
[66] 同[6],p. 56.
[67] Iwatsako,T. et al. ,*Polym. Preprints*,30(1),170(1989).
[68] 公開特許公報 昭 57—134432(1982),(旭化成工業株式会社).
[69] 公開特許公報 昭 60—251932(1985),松田英樹等(旭化成工業株式会社).
[70] 片岡新司,プラスチックス,42(1),107(1991).
[71] 二村博,プラスチックス,44(1),95(1993).
[72] 孙庆彬编译,国外科技消息,(18),20(1982)。
[73] 王世俊编,《工业卫生与职业病学》,93 页,361 页,化学工业出版社,北京,1990 年。
[74] Cosoveanu,C. ,*Mater. Plast.* (*Bucharest*),7(7),363(1970).
[75] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),64(1971).
[76] 平田哲彦,前田邦夫,プラスチックス,27(1),72(1976).
[77] *Kunststoffe*,73(9),483(1983).
[78] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),40(1976).
[79] プラスチックスエージ,27(12),111(1981).
[80] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),35(1981).
[81] 片岡新司,プラスチックス,42(1),105(1991).
[82] Madden,W. F. ,*Kunststoffe*,72(4),237(1982).
[83] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),31(1986).
[84] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),(1991).
[85] 二村博,プラスチックス,44(1),94(1993).
[86] 内山輝幸,化学経済,(3 月臨時増刊号),131(1993).
[87] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),(1992).
[88] *Mod. Plast. Intern.* ,(1),57(1993).
[89] 化学经济,(3),22(1982).
[90] 日本プラスチック工業連盟,プラスチックス,44(2),86 (1993).
[91] プラスチックス エージ,(12),133(1993).
[92] Sabel,H. D. ,Struth,U. ,*Kunststoffe*,80(10),1121(1990).

基本参考文献

1. 中科院吉林应用化学研究所,《聚甲醛》,燃料化学工业出版社,北京,1973 年。
2. Sittig,M. ,"Polyacetal Resins",Gulf Publishing Co. ,Houston, Texas,1963.
3. Walker,J. F. ,"Formaldehyde",Reinhold Publishing Co. ,New York,1964.
4. Dolce,T. J. ,Grates,J. A. ,in Mark,H. F. (ed.),"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering",2nd ed. ,John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1985.

jujiangbingpianxi

聚降冰片烯 Poly-2-norbornene

见聚双环庚烯及相关聚合物。

juliu xiangjiao

聚硫橡胶 Polysulfide Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

julüyixi

聚氯乙烯　Polyvinyl Chloride

董明柏　上海化工高等专科学校

1. **结构** …… 118
1.1. 分子结构 …… 118
1.2. 形态结构与成粒过程 …… 119
2. **性质** …… 121
2.1. 耐化学品性 …… 121
2.2. 热性质与热稳定性 …… 121
2.3. 氯化反应 …… 122
2.4. 力学性能 …… 122
2.5. 电性能 …… 123
2.6. 光稳定性与其它 …… 123
3. **树脂的制造方法** …… 123
3.1. 聚合机理 …… 123
3.2. 本体聚合 …… 124
3.3. 悬浮聚合 …… 125
3.4. 乳液聚合 …… 127
3.5. 微悬浮聚合 …… 128
3.6. 共聚合 …… 129
3.7. 化学改性 …… 131
4. **树脂的加工方法** …… 131
4.1. 加工用助剂 …… 131
4.1.1. 稳定剂 …… 131
4.1.2. 增塑剂 …… 131
4.1.3. 润滑剂 …… 133
4.1.4. 着色剂 …… 133
4.1.5. 填料 …… 133
4.1.6. 抗冲击改性剂 …… 134
4.1.7. 防霉剂 …… 134
4.1.8. 阻燃剂 …… 134
4.1.9. 发泡剂 …… 134
4.2. 加工方法 …… 135
4.2.1. 通用树脂的预加工 …… 135
4.2.2. 加工的通用设备与工艺 …… 135
4.2.3. 通用树脂的加工制品 …… 136
4.2.4. 胶乳的加工方法 …… 137
4.2.5. 分散树脂的加工方法 …… 137
5. **规格与测试方法** …… 138
5.1. 树脂规格与测试方法 …… 138
5.2. 制品规格与测试方法 …… 139
5.2.1. 软聚氯乙烯农用压延薄膜 …… 139
5.2.2. 硬质聚氯乙烯板材 …… 139
6. **毒性与安全** …… 139
7. **经济概况** …… 139
7.1. 国外 PVC 产量与价格变异情况 …… 139
7.2. 中国 PVC 产量与价格变异情况 …… 140
7.3. 世界与中国的各类树脂比例和各类制品比例 …… 140
7.4. PVC 工业在经济上的地位与展望 …… 140
8. **用途** …… 141
参考文献 …… 141

1835年法国人 V. Regnauld 在暴露于日光中的 1,2-二氯乙烷中首次发现了聚氯乙烯[9002-86-2](polyvinyl chloride,简称 PVC),并于当时正确地定出了它的基本结构为—C_2H_3Cl—,密度为 1.406 g/cm³[1]。1912～1913年,德国化学家 F. Klate 和 E. Zacharis 发展了氯乙烯和聚氯乙烯的工业生产方法。1935年德国法本公司(I. G. Farben Industries AG)最早以乳液法实施了工业生产[2]。1940年美国 Goodrich 公司始建了以悬浮聚合生产聚氯乙烯的工厂。二次世界大战期间由于天然橡胶资源供应上的减少,聚氯乙烯乃始用于电线、电缆的绝缘,并发现了它的性能在不少方面优于橡胶,聚氯乙烯工业及其制品亦由此开始而持续发展至今。1990年世界年生产能力已近 20 Mt[3],仅次于聚乙烯而居合成高聚物产量的第二位。

中国的聚氯乙烯研究始于1953年重工业部北京工

业试验所(化工部沈阳化工研究院前身之一)。1958年于锦西化工厂建成第一套年产3kt规模的生产装置,1990年中国大陆地区的年生产能力为1.3Mt[3]。

聚氯乙烯为线状高分子,分子式为$+CH_2CHCl+_n$,n一般为300～1500,而使用较广的则在650～1350。聚氯乙烯为热塑性树脂,聚合度较低者常加工成硬质制品,较高者则常借增塑剂的加入而加工成各类软质制品。加工温度随分子量的高低和混料的配方而异,一般为150℃到200℃之间。聚氯乙烯与其它热塑性塑料相类似,在温度较高的条件下会失去强度,在100℃以上时,几无应用价值。尽管也有能耐100℃和150℃等特高温度的配料报道,但由于其本身有热降解的性能,故使用寿命均极有限;有研究报告估计,PVC的10年最高使用温度为83℃[4]。

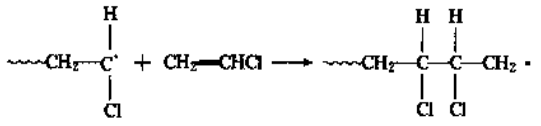
1. 结　构

1.1. 分子结构

在氯乙烯的加聚过程中,氯乙烯单元之间既可头-尾相接,如$+CH_2CHClCH_2CHCl+_n$,也可头-头或尾-尾相接,如$+CH_2CHClCHClCH_2+_n$。由于电子效应和位阻效应的原因,乙烯基类高聚物主要均以头-尾形式连接,但由于氯乙烯有取代基氯,其共轭稳定作用较苯为差,故有一些头-头连接出现,其含量随聚合温度的升高而增多[5]。

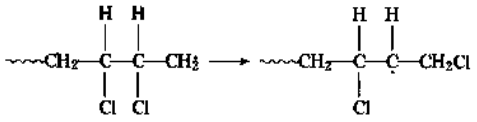
聚氯乙烯的高分子链末端,常因链终止前反应形式的不一而带有不同的末端基。以饱和基团作末端基团的是自由基向单体和聚合体作链转移,并以歧化反应作链终止而形成的。不饱和的链末端则是向单体作链转移,并以歧化反应作链终止而形成的。引发剂或作为链转移剂的溶剂碎片(此处以R表示)也能在链终止中加入到末端基团中去,如—CH_2R和—CHClR。由于自由基向单体的高转移活性,约60%的聚氯乙烯分子估计带有不饱和末端基团[6]。

典型的PVC分子是由约1000个氯乙烯单元以头-尾结构为主结合而成。其它结构排列则均被认为是有缺陷结构。单体单元的头-头加成被认为是造成氯甲基支链和链末端基的主要原因,且是聚合反应中主要的链转移形成机制。反应式如下:



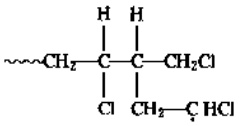
(1)

头-头结构的缺陷在PVC中不多,因此,(1)被认为经重排而成为(2):



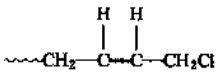
(1)　　(2)

在有氯乙烯单体的条件下,(2)即形成(3):



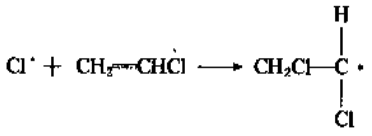
(3)

在没有$CH_2=CHCl$与之反应时,(2)失去$Cl^·$形成(4):



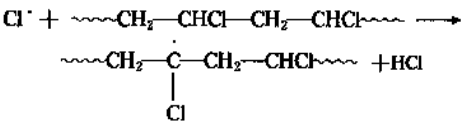
(4)

而氯自由基$Cl^·$则引发一个新的链:



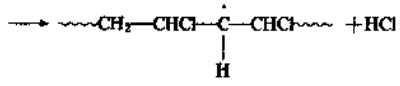
(5)

由于氯自由基十分活泼,它也能与聚合链结合而形成其它形式的支链和不饱和链节,如下式:

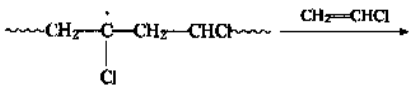


(6)

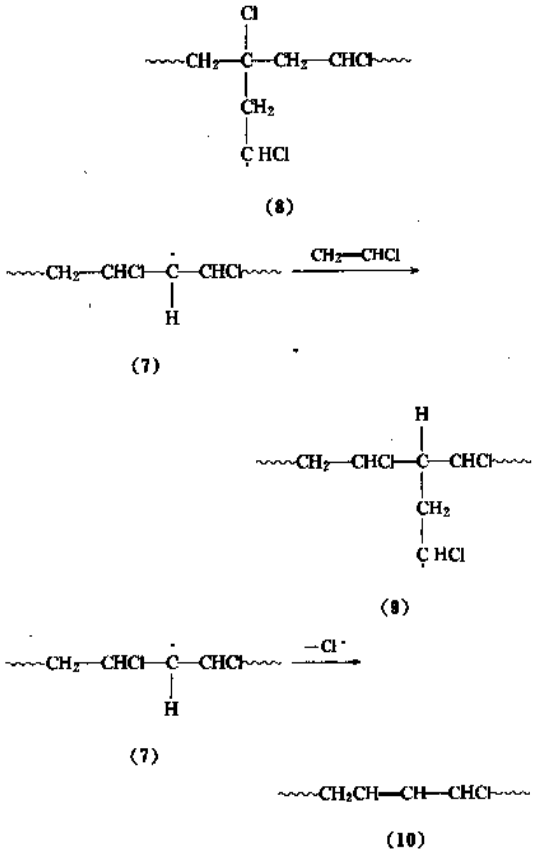
或



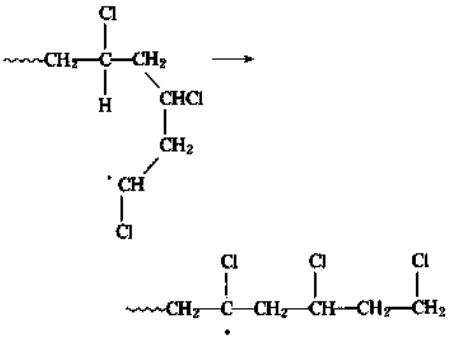
(7)



(8)



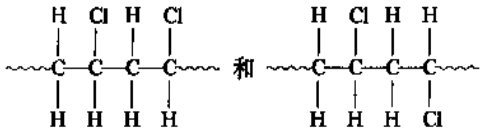
这些反应会产生具有叔碳氯的长支链如(8)和链段中的不饱和链节如(10)。长链中最常出现的是丁基，并认为是由尾咬(backbiting)机制所形成[7]。



聚合物总支链量可通过将聚合物以氢化锂铝氢化除氯而后在红外光谱仪中测定其甲基与亚甲基基团的比值而得。由本体或悬浮聚合制得的常规树脂，一般含有4～40个支链/1000个链节[6,8]。侧链的长短分布不能由此测知。由于链增长的活化焓小于链转移的活化焓，故支链度会随聚合温度的降低而减少。用特殊方法（－63～－53℃）制得的聚氯乙烯可以没有支链，然而在52℃制得的聚氯乙烯，每1000个链节出现约30～35个支链。大分子上的支链数除随温度的提高而增多外，也随聚合转化率的提高，以及搅拌强度和水与单体比值的降低而增加。乳液法聚氯乙烯的支链数比悬浮法的约多2倍甚至2倍以上；而任何形式的支链都会显著地降低高聚物的热稳定性[9]。

对正常PVC中非正规（有小缺陷的）结构的测定得出：～～CH_2—CHCl—$CHCl_2$ 0.8～0.9个/个高分子；～～CH_2—CH═CH—CH_2Cl 约0.7个/个高分子；引发剂残片约0.2个/个高分子；总不饱和键1个/个高分子；内部双键0.1～0.2个/1000个氯乙烯分子；氯甲基支链4个/1000个氯乙烯分子；2-氯乙基支链＜0.5个/1000个氯乙烯分子；2,4-二氯丁烯支链1个/1000个氯乙烯分子；长支链＜0.5个/1000个氯乙烯分子；叔碳基氯0.5～1.5个/1000个氯乙烯分子；和头-头结构组＜0.2个/1000个氯乙烯分子。

相邻单体单元的立体异构情况也会影响高聚物的性质。聚氯乙烯的两种立体异构为：



全同立构　　间同立构

间同立构空间配位的位能较全同立构者低4.2～8.4 kJ/mol（1～2 kcal/mol）[8]。降低聚合温度会增加间同立构度。由^{13}C核磁共振所测的聚合温度与PVC间同立构度的关系可见文献[9]。间同立构排列有易于形成结晶的倾向。工业聚氯乙烯的结晶度一般认为在7～20%之间。在一定条件下，增加聚合度也会倾向于间同立构度的增加（一直可到65%左右）。间同立构PVC的单元晶粒由x射线分析确定是正交晶系，其a、b和c面的尺寸各为1.06、0.54和0.51nm。晶体常出现为缨状胶束结构，其尺寸和间隙距可用小角度X射线散射或小角度中子散射测得。典型的尺寸推定值为2.5～5nm，晶体间距为10～20nm[7]。完整结晶的PVC的理论熔点曾由各种研究人员作估计，其估计值为260～310℃。在实际的PVC中由于结晶体小和有序区不完整，从而降低了熔点，拉宽了熔程。上述这些细晶体的存在，对增塑的PVC起到了交联键的作用。当蠕变负荷移除后增塑PVC的形变接近完全消除，是具有交联结构的一种暗示。

1.2. 形态结构与成粒过程

PVC树脂的质量，除了与分子结构、分子量分布、熔融流动性以及其单体纯度等因素有关外，与聚合过程的成粒形态也有关，并且在一定加工条件下与后者的关系尤为密切。

(1) 悬浮聚合法树脂　由悬浮聚合而得的树脂一般具有不规则的外形(图1)，内部为1～5μm一次粒子组成

的多孔结构（图2），外面包裹着一层外膜，厚约0.5～1μm，几乎全由PVC组成，其上有一薄层由分散剂与氯乙烯接枝共聚而形成的包膜。此膜可由四氢呋喃溶解树脂颗粒后取得，厚度约为20nm。由PVA（聚乙烯醇）作分散剂所得接枝共聚膜的分子量较以甲基纤维素为分散剂的为高[10,11]，且较易形成。分散剂用量愈多，膜厚度也愈大，其强度也会愈高，且会影响加工性能及制品透明度[12]。



图1 悬浮聚合所得树脂的颗粒外形



图2 悬浮聚合所得树脂的颗粒切面

悬浮聚合所得树脂的复杂形态结构，主要是由于PVC不溶于其单体，和PVC的密度远大于其液态单体的密度所致（前者为1.40 g/cm³，而后者仅0.91 g/cm³），并由聚合过程中使用搅拌器及分散剂强弱不一而引起的复杂凝聚过程而造成的。

聚合中搅拌器使氯乙烯单体在水相中形成1～50μm的液滴；分散剂则是一种水溶性的保护胶体吸附在水-单体的界面上，降低了氯乙烯单体与水之间的界面张力，从而降低了形成液滴的能量；且在相互碰撞中能给予液滴一定保护，使不致并粒。在高浓度的有效保护胶体液和弱的搅拌条件下，单体液滴常呈稳定状态，粒径一致；而在低温度的较弱保护胶体液和强搅拌条件下，则单体的液滴大小要由液滴的打碎和碰撞重合间的动平衡来确定。由于大多数常用胶体的水溶性均随温度升高而降低（如聚乙烯醇和羟丙基甲基纤维素），因此升温后会使液滴表面吸附更多的胶体，同时，由于氯乙烯单体随着聚合的进行接枝共聚到被吸附的胶体上去，液滴与水之间的界面张力亦随之降低。

聚合时若使用高浓度的强胶体液和弱的搅拌，所得树脂为少孔隙，高表面密度的圆珠状颗粒，粒径20～70μm，用于制取增塑糊。加强搅拌并使用低浓度的弱胶体液则得到集结成较大颗粒的高孔隙度树脂，即一般典型的均聚PVC树脂。

PVC不溶于单体，一般认为当自由基带上10个单体分子后就开始析出而形成微区结构，其直径约15～20nm，其间约含有20个增长着的自由基。这一现象只在0.001%聚合转化率时出现。微区结构不稳定，它们相互集结而形成区域结构，直径约为0.1μm。这些原始的突发性析出点出现后，就不再有进一步的成核现象发生，这时任何从单体相产生的PVC自由基一经产生就立即沉积到已生成的微粒上去。由于生成的PVC被所含单体溶胀，其中又含有引发剂自由基，故聚合反应也在聚合物的胶状粒子中进行。

区域结构在总聚合转化程度达0.02～0.1%和开始进一步聚集而成一次粒子前能稳定一小段时间，但随着一次粒子继续长大达到约1～2μm时，它们就易受反应釜内剪应力的影响而絮凝，这是由于被单体溶胀的PVC粒子形成了玻璃化温度为－70℃的胶状体所致。随着聚合反应的进行，PVC部分不断增多，不断聚集，从而形成了多聚集粒的附聚体。当聚合转化率达5～20%时，在悬浮的颗粒中形成连续网状结构的亚颗粒。在搅拌条件下亚颗粒进一步凝聚并粒，即形成含有一个以上亚颗粒的最终树脂颗粒。

一般认为，单体液滴中一次粒子聚集体的排列对最终树脂颗粒形态结构有主要影响。由于PVC的密度大于其单体，因此在聚合过程中体积会收缩。但若聚合的颗粒作整体收缩，则最终树脂就无孔隙，如毫无收缩则孔隙率可达40%。在液滴中当一次粒子絮凝进，若形成网状结构，则能在一定程度上阻止收缩，从而可增加最终树脂的孔隙率，实验证明，若在聚合中液滴不受剪应力，则一次粒子会保持稳定而最后所得聚合物的孔隙率会变得很小。此外，在悬浮聚合中，第二分散剂和表面活性

表1　聚氯乙烯形态粒种的命名[14]

名　称（英文名）	尺寸范围，μm（平均尺寸）	来　源　及　其　它　说　明	曾　用　名（英文名）
颗粒（grain）	50～250（130）	含有一个以上亚颗粒的松散粉料	小粒（granule） 胞状颗粒（cellular grain）
亚颗粒（sub-grain）	10～150（40）	由一个单体液滴聚合而成	亚粒子（sub-granule） 单胞粒（unicell）
附聚体（agglomerate）	2～10（5）	聚合初始阶段由1～2μm的一次粒子聚结而成，随转化率提高，尺寸增大	聚集体（aggregate） 群集体（cluster） 大球体（macro-globule）
一次粒子（primary particle）	0.6～0.8（0.7）	由区域结构增长而得；在低转化率时，由微区结构聚结而成，随转化率提高，尺寸增大	微粒子（micro-gnanwle） 小粒（granule） 微球粒（micro-gobule）
区域结构（domain）	0.1～0.2（200nm）	一次粒子核，约含10^3微区结构，一旦增长即成一次粒子	一次粒子核（primary nucleus） 小粒（granule）
微区结构（micro-domain）	0.01～0.02（20nm）	现被证实的最小粒种，聚合物链聚集体	基本粒子（basic particle） 粒子（particle）

剂的加入均会影响液滴中一次粒子的结构，从而也会影响最终树脂颗粒的孔隙率[13~15]。

1976年第二届PVC国际讨论会上P. H. Geil提出了聚氯乙烯形态粒种的统一命名系统见表1，并为IUPAC所采用。

(2)本体聚合法树脂　本体聚合是基于PVC在氯乙烯中的不溶性和对搅拌的合适控制以取得类似PVC悬浮树脂的颗粒的。

(3)乳液聚合法树脂　乳液聚合在结束时，其高聚物是以胶体圆珠体分散在水相中。由聚合所得乳液中的胶体粒子粒径为0.2～3μm。若条件选择适宜，可得如图3所示的粒度分布合理的制品。分散树脂是经喷雾干燥后的乳液聚合物，由于干燥中不可避免地有并粒和团聚等现象发生，因此干燥后的聚集体粒径在1～100μm，平均在20～40μm，大于63μm的约占1～10%，研磨以后，平均粒径降为5～5μm，并应无大于63μm的颗粒。为使分散树脂制就的增塑糊具有中、低粘度，要求聚合所得树脂粒度呈狭窄的双峰形分布，且要尽量减少过细树脂出现。

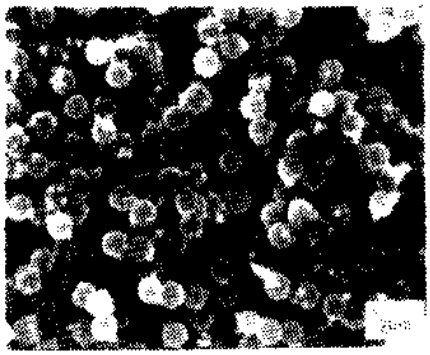


图3　乳液树脂颗粒外形

2. 性　质

2.1. 耐化学品性[16]

聚氯乙烯在有机溶剂中的溶解性较差，因之可耐一般有机溶剂如：烃类、醇类、酯类、羧酸类、二硫化碳等等。使之溶胀的溶剂有：苯胺、丙酮、醋酐、硝基链烷烃等。可溶解PVC的溶剂如下。(1)对较低分子量的PVC：甲苯、二氯乙烷、四氯乙烯/丙酮（混合液）、1,2-二氯苯、二噁烷、丙酮/二硫化碳（混合液）、环己酮、二异丙基甲酮、甲基异丁基甲酮、1,5,5-三甲基环己烯-3-酮（异佛尔酮）、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、硝基苯、六甲基磷酸三胺、磷酸三甲苯酯。(2)对高分子量的PVC：四氢呋喃、丙酮/二硫化碳（混合液）、甲基乙基甲酮、环戊酮、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、硝基苯、二甲亚砜。

此外，PVC本身对广泛的化学品如酸、碱、其它无机物溶液、表面活性剂具有良好的抗性；吸水性也极低。但强氧化剂会侵蚀PVC。

2.2. 热性质与热稳定性

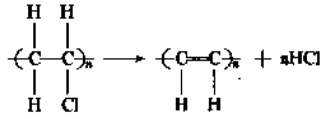
氯乙烯均聚体的热性质为[7]：

热导性，W/(m·K)	0.16
热扩散性，m^2/s	12×10^{-7}
热膨胀系数，$℃^{-1}$	$(6\sim7)\times10^{-5}$
玻璃化温度，℃	75～85
熔解温度，℃	120～210

曾有人研究聚合温度对PVC玻璃化温度和熔点的影响，发现聚合温度从125℃下降到－80℃时，则玻璃化温度T_g从68℃上升到300℃以上。并认为T_g，特别是熔点的提高，实质上是由于聚合物中增加了间同立构结构百分比的结果。这导致了晶体结构的提高，同时这些晶体可能更接近于多面晶体，而不是在较高温度下制备的PVC中所发出的单片晶体[17]。此外，分子量的降低也会导致T_g的减小。PVC的T_g值一般为70～80℃，加入增塑剂后可降低到室温以下。

通常工业用PVC树脂在0～80℃温度范围内属玻璃态，80～175℃属于弹性态，175～190℃为熔融范围，其间无明显熔点。190～200℃属于热塑性粘流态，200℃以上较快分解[18]。

实际上当温度大于100℃时PVC树脂即开始分解。聚合体分解时会放出氯化氢，而放出的氯化氢又会对其邻近的单体单元的分解起催化作用，结果形成一个平均长度为6～14个连续双键，最高长度可达30个连续双键的多烯链区，其反应可以下式示之：



长多烯链区的产生会导致聚合物的色泽转黄、棕而最终转成黑色。在聚合物中若有0.01%的不饱和链出现，即能有肉眼可辨别的色泽产生。多烯区的发展能进一步引起诸如裂变和交联等次级反应，也有形成芳香环的可能，这些都会对PVC的性能构成灾害性的影响。与色泽变深的同时，聚合物的溶解性也随之降低，而电性能和力学性能趋于恶化[7]。

脱氯化氢的反应除了会由氯化氢催化外，如同时有氧的存在则更会使反应加速[19]。并且在一定温度下氯化氢逸出量随树脂数均分子量的降低而增加[20]。PVC分解会因温度上升而加剧，表2所示为树脂持续4h加热，氯化氢脱出量与温度的关系[21]。

表2 温度对PVC分解的效应

温 度，℃	130	150	170	190
mol氯化氢分子/mol树脂分子	0.1	0.53	4.77	27.5

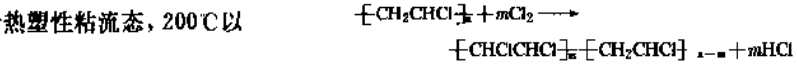
脱氯化氢过程被认为是自由基或离子反应机制，80年代末理论则支持后者[7]。

以各类模型化合物研究PVC热分解的报道可见文献[22，23]。

脱氯化氢也与分子立体结构有关，间同立构规整度越低的，脱氢化氢越快[24,25]。系列实验结果还证明，铁质的加入会使脱氯化氢加快或热分解温度降低[26,27]。不同PVC缺陷结构中对脱氯化氢各起的作用认为是：叔碳基氯约占70～80%，烯丙基氯约占10～15%，所剩约10～15%则被认为是由普通单体单元中随机脱氯化氢所导致[23]。

2.3. 氯化反应

PVC在氯烃溶液中借紫外光的辐射易被氯化而成氯化聚氯乙烯。氯化反应主要是在PVC长链中$-CH_2-$基团上发生，即优先形成1,2氯化结构，$-CHCl-CHCl-$，其反应式为：



其中$\{CHClCHCl\}_m$与$\{CH_2CHCl\}_{n-m}$是指随机分布下的总含量。因此，其最终结构实际上是氯乙烯与1,2-二氯乙烯的共聚体而不是氯乙烯与偏氯乙烯的共聚体。其大量的1,2二氯化结构可在红外光谱上测得[28]。1,2-二氯乙烯不能在一般条件下聚合成高分子量的聚合物。在800 MPa下曾得到低收率的聚1,2-二氯乙烯，其软化温度约为160～170℃[28]。

PVC经氯化后，其T_g随氯化程度的上升而提高，并大致符合如下关系[30]：

$$T_g=(3.8\times Cl\%)-136$$

因此，PVC的氯化反应极具工业价值，从而成为聚氯乙烯的最重要和广为研究的化学反应。

2.4. 力学性质

聚氯乙烯制品的力学性能列如表3[31]。

表3 聚氯乙烯制品的力学性能

项 目	未增塑硬质制品	增塑的软质制品	
		不加填料	加填料
拉伸强度，MPa	40～60	11～25	11～25
断裂伸长率，%	40～80	200～450	200～400
拉伸模量，10^2MPa	25～42		
压缩强度，MPa	50～90	1.3～12	2～12.7
弯曲强度，MPa	80～110		
冲击强度（缺口），J/cm^2	0.25～0.51		
硬度	65～85（邵尔D）	50～100（邵尔A）	50～100（邵尔A）
弯曲模量，10^2MPa	21～35		

聚氯乙烯制品的力学性能主要随聚合物分子量的增加而改善。但分子量增加又会导致加工性能变差，因此，在加工各类制品中都应在能满足加工要求的情况下，选用分子量最高的树脂。

2.5. 电性能

聚氯乙烯制品的电性能列如表4[31]。

表4 聚氯乙烯制品的电性能

项　目	未增塑硬质制品	增塑的软质制品	
		不加填料	加填料
击穿强度(短时，20℃),kV/mm	9～12	8～10	
体积电阻率(20℃) Ω·cm	$>10^{16}$	10^{11}～10^{13}	
介电常数(20℃)			
60Hz	3.2～4.0	5.0～9.0	5.0～6.0
10^3Hz	3.0～3.8	4.0～8.0	4.0～5.0
10^6Hz	2.8～3.1	3.3～4.5	3.5～4.5
介电损耗			
60Hz	0.07～0.020	0.08～0.15	0.10～0.15
10^3Hz	0.009～0.017	0.07～0.16	0.09～0.16
10^6Hz	0.006～0.019	0.04～0.14	0.09～0.10
耐电弧,s	60～80		

影响聚氯乙烯电性能的主要因素是含离子型材料的引入。因此，在进行电绝缘材料的配料时，各类物料必须以不含离子型材料为原则，这在稳定剂的选用时尤应注意。稳定剂在电绝缘材料的配料中主要是确保在加工过程中和加工后生成的降解产物必须是非离子型的。这样可防止电性能变劣。优先选用铅盐为电绝缘级稳定剂的原因即在此。在对色标有要求的低电压绝缘材料中也有采用钡-镉稳定剂等的。

2.6. 光稳定性与其它[32]

受日光曝晒PVC会降解。其光化变化主要归因于290～315nm的紫外光谱。PVC的光解作用，被认为是一个自由基机理的光氧化过程；其光解速度与适当紫外光区的辐射强度呈正比关系，并同时会形成过氧化物、酮和醛等基团；这些基团进一步进行光诱导反应而使PVC分解。在光作用的早期也同样有脱氯化氢反应并导致双键链段的产生，但其反应较典型的热降解脱氯化氢反应缓慢，并认为它随即会与氧反应形成羰基基团而终止，从而阻滞了制品因脱氯化氢导致的变色。但由于羰基基团的吸光性，又进一步加速了光解反应，并导致断链和交联结构的产生。由于上述这些反应，最终使制品表面产生龟裂、变脆等现象。

在引起PVC制品老化的诸因素中，光解固属重要，但并非唯一因素；其它如夏天直射的日光，在导致光解的同时，还是一个热源，会导致其热降解和增塑剂等的挥发。雨、雪及其它水分的反复吸着和散失，也会使吸湿组分流失而导致PVC制品表面产生机械性碎裂。另外，大气中污染尘粒的侵蚀等都会加和地使PVC制品老化。

PVC制品的耐老化性能（含耐光等）主要取决于配料的组成，尤其与使用的稳定剂系统有关。但即或最佳配方仍不能全免其不受老化。PVC制品的耐老化性可以经聚丙烯酸及其衍生物为主的表面涂敷而得到改善。

3. 树脂的制造方法

3.1. 聚合机理[33～35]

氯乙烯聚合属自由基聚合。在悬浮、本体和乳液聚合中，悬浮聚合由于其悬浮液滴中含有10^{11}～10^{15}个单体分子，形同于一个小规模的本体聚合，故两者的反应机理常被合在一起来处理和探讨。

氯乙烯是沉淀聚合，且聚合体在单体中溶解度很小(<0.1%)，同时，单体在聚合体中却有不小的溶解度(30%)，故聚合转化率大于0.1%时，PVC或其短链自由基即沉淀析出而形成两相。经典的聚合反应机理（见聚合机理和方法）只符合低转化率的均相聚合。

由于上述特点，氯乙烯的聚合过程实质上分为4个阶段，即：(1) 转化率$x<0.1\%$，这时只存在均相单体一相，其中溶有微量的PVC；(2) 转化率$x\geqq0.1$～70%，其时稀释的富单体相和溶胀的聚氯乙烯相并存，两相的组成不变，前者含0.1%PVC，后者含70%PVC，但随着聚合转化率的提高，稀释的富单体相的量逐渐减少，溶胀的PVC浓相的量相应地逐渐增加；(3) 转化率$x=70\%$，稀释的富单体相消失，仅存溶胀的PVC浓相一相；(4)转化率$x>70\%$，溶胀在PVC浓相中的氯乙烯单体继续聚合，整个体系内的氯乙烯进一步减小，聚合压力逐步下降。

氯乙烯聚合很长一段时间处于两相共存期($x=0.1$～70%)，两相中都进行着链引发、链增长和链终止等各项反应，但两相内的速率常数，特别是链终止速率常数值会有所不同，同时稀释的富单体相中短链自由基长到足以沉析的程度时，就易被PVC浓相粒子所捕捉；捕捉后，可以继续增长，也可能与PVC浓相中原有的长链自由基进行歧化终止。因此，聚氯乙烯和氯乙烯两相体系的反应极为复杂。

聚合反应分别在两相内进行，总聚合速率应等于两相内聚合速率之和。根据这一原理而建立的氯乙烯聚合的两相动力学模型，始于60年代中期的G. Talamini[36]，多年来又有所发展，其中谢士余导出的模型经简化表明转化速率与转化率的平方根成线性关系，谢曾采用偶氮

二异丁腈（AIBN）、偶氮异庚腈（ABVN）、过氧化二碳酸二环己酯（DCPD）作引发剂，在聚合温度50～62℃，聚合时间6～10h范围内，考核了这一模型，当转化率为10～70%时均较吻合[37,38]，然仍未能完全在聚合釜设计和操作设计上应用。

氯乙烯聚合转化率与时间的关系当前还是常用实验数据拟合的经验方程式来关联。潘祖仁教授曾就宇野提出的 $x=kt^n$ 模型（式中 x 为聚合转化率，t 为聚合时间，k 为初期速度，%/h，n 为加速因子），用AIBN、二月桂酰过氧化物（LPO）、ABVN、二异丙基过氧化二碳酸酯（IPP）、DCPD等多种引发剂在50～60℃范围内，转化率10～85%的许多实例加以考察，认为在工程上颇为适用。并发现指数式中的加速因子 n 与聚合的热负荷分布指数 R 相近。热负荷分布指数是最大热负荷与平均热负荷的比值。对于大多数引发剂，R 约处在1与2之间。表5为由大量实验所积累的一些 R 值，表中 $t_{1/2}$ 为引发剂半衰期。

表5 热负荷分布指数（R）

$t_{1/2}$,h	R						
	聚合时间,h						
	6	7	8	9	10	12	14
74					2.2	2.0	1.8
55				2.2	2.0	1.6	
40				(2.1)	1.9		
25		1.9	1.8		1.7		
20		1.8	1.7		(1.6)		
10	1.8	1.7	1.6				
6	1.7	1.6	1.5				
4	1.6	(1.4)	1.3				
3	(1.5)	1.3	(1.1)				
2		(1.1)	(1.0)				

注：（ ）内代表实测数。

在氯乙烯聚合中，自由基向氯乙烯单体转移远远超过双基终止，以致使聚氯乙烯的聚合度几乎与引发剂浓度无关，而仅决定于温度。这可能由于C—Cl键键能较弱，氯原子容易被夺取的缘故。聚合中引发剂用量的改变仅用来调节速率或聚合时间。众多实验证明氯乙烯聚合转化率到90%时，各种引发剂的理论消耗量基本相同，约等于1±0.1 mol/t VC，由此作估算，如平均聚合度以1000计，则可认为初级自由基经一次引发增长后平均再向单体转移7次左右而后双基终止。

实验证明，氯乙烯乳液聚合的链终止，同样是以向单体作链转移为主。其实现主要依赖于氯在水中的易溶性从而使聚合有可能从一个胶束微粒通过水中扩散转向另一微粒。单体在水中的溶解性（50℃时为0.6%）[39]和氯在水中的易溶性是氯乙烯乳液聚合不同于苯乙烯或其它标准乳液聚合的基点所在。

乳液聚合在胶束中进行，但由W.V.Smith和R.H.Ewart在40年代作出的经典理论认为，当由水相引入第二个自由基时即进行双分子终止反应而使聚合反应停止。在引入第三个自由基时，聚合反应又重新开始直至再进入另一自由基时才终止。上述假设只是对乳胶粒体积较小，在同一时间内往往只能容纳一个自由基而言[40]；在聚合物乳胶颗粒较大（直径>0.15μm）时，在某一瞬间会不只是含有一个增长链，同时由于聚氯乙烯的链终止主要是向单体作链转移，因此，特别在反应后期的较大胶粒中，原有活性中心的数目并不会因大分子自由基的链终止而减少或消失。相反，同时还会因接受自水相进入的新的初级自由基而增加。这就导致了，并也应是氯乙烯乳液聚合反应会自动加速的原因所在。因此，有报道认为胶粒内活性中心并不像经典理论所阐述的情况[41]。

3.2. 本体聚合[42～45]

本方法不加介质，单体在引发剂引发下聚合。在工业上由于其产物与单体的非均相性和聚合到转化率较高时，其混合物显示出极高的粘度而导致聚合反应热不易导出，以及由此而引起低分子量聚合物的产生和分子量分布宽的现象出现，因此虽在40年代已开始工业化研究，而其工艺到70年代才趋于成熟，并首先在法国Saint-Gobain公司开始投产。现较大的生产者为其后继的ATO公司。

本体聚合使用单体可溶性有机过氧化物为引发剂，聚合分二段进行（见图4），第一段在一带平板括板搅拌器和导流板的，具有剧烈搅拌作用的立式预聚合釜中进行。釜中加入的氯乙烯量为整个聚合所需量的50%。在加入引发剂后（按适于聚合转化率8%的量加入），即迅速升温到聚合温度（一般为≥62℃）并保持温度稳定，同时由热量计数器测定其转化率。在预聚合釜中的转化率应控制在7～12%，所需反应时间约1.5h。

第二段聚合在后聚合釜中进行。后聚合釜内的搅拌器，由一自底部到顶部连续的螺旋桨式搅拌器和一个锚形括板搅拌器组成。锚形搅拌器的括板下部与釜底部曲率一致。它的作用是当液相反应时阻止颗粒形成沉淀，当粉末相反应时，向其上的螺旋搅拌器送料。后聚合釜在抽真空后即加入剩余的50%单体量和引发剂（加入量适于聚合转化率80%），而后加入预聚合釜中的物料，升温到聚合温度继续反应。氯乙烯转化率按产品要求，控制在70～85%，聚合反应时间约为4h。二段聚合釜与一段聚合釜的体积比约为5∶3，釜数量比为5∶1。

反应结束后，未反应单体由真空泵抽出，并经压缩、冷凝后回收，然后釜内通氮气消除真空，在搅拌下将所

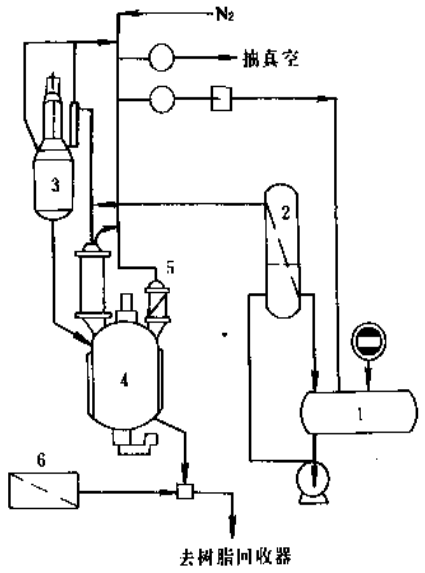


图4　两段法本体聚合流程图
1—单体贮槽；2—氯乙烯过滤器；3—预聚合釜；
4—后聚合釜；5—分离器；6—过滤器

产树脂送往树脂中间容器、经过筛、粉碎和再过筛得成品树脂，可供硬制品加工中使用。

由本体聚合剂得的PVC树脂，疏松度高，吸增塑剂量多且快，有利于加工。且由于没有分散剂的加入，可制成高透明性材料。

本体聚合由于工艺过程简单，设备少，尽管聚合釜结构复杂，造价较高，但在相同规模上比悬浮法的基本建设投资约低15%，生产成本约低5%。

该法虽然优点不少，但生产能力仅占世界聚氯乙烯总生产能力8～10%，重要的原因之一，是发展较晚，待其技术臻于成熟时，发达国家的聚氯乙烯生产已接近饱和状态。

3.3.　悬浮聚合

悬浮聚合多年来一直是PVC工业生产的主要方法，占世界PVC总产量的75%以上[46,47]，其聚合过程如图5所示。

悬浮聚合采用油溶性自由基引发剂。在聚合釜中，溶有引发剂的氯乙烯单体经强烈的搅拌呈细小油滴状均匀地分布在水相中，聚合反应就在这些液滴中进行。为不使聚合过程中并粒现象的发生，水相中需加分散剂以使粒滴外形成一保护性包覆。

聚合釜常用容积为7～200 m³，釜内装有搅拌装置。一般聚合釜通过夹套循环水进行冷却，过大的聚合釜则需利用单体的气化潜热，采用釜顶回流冷凝器协助移除聚合热。所得聚氯乙烯的分子量与引发剂的浓度无关而主要与聚合温度成函数关系，故反应温度常作为质量控制的主要指标而加以严格规定；目前工业上已能把聚合温度控制在±0.2℃的范围内。氯乙烯的聚合热约为1540 kJ/kg (22.9 kcal/mol)[48]，放热量大，故聚合装置除必须有足够的冷却面积外，同时需有一定的水温和水量以保持聚合釜内的恒温。如不能快速而充分地携出热量，会造成反应失控而发生“爆聚”。

悬浮法的主要工艺过程如下：首先加去离子水到清

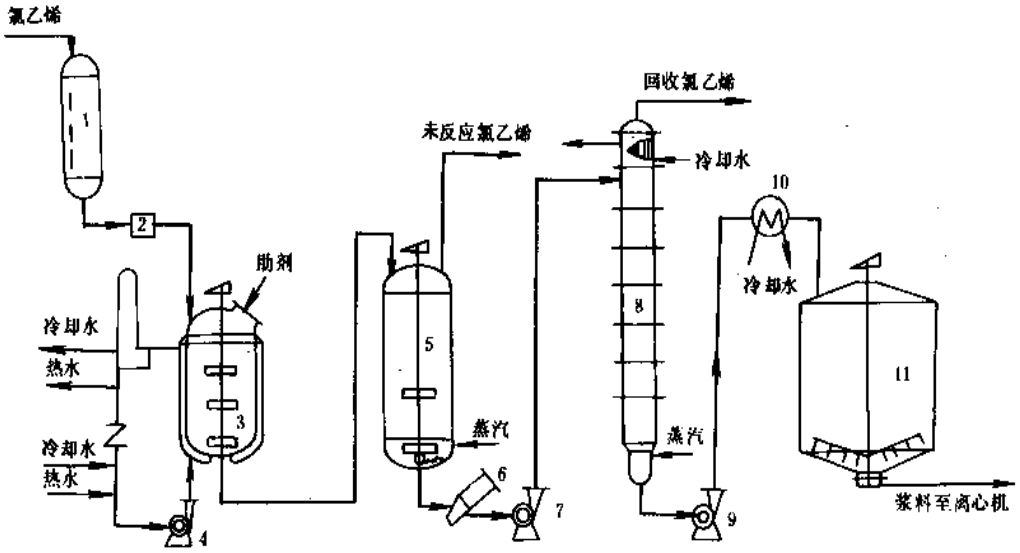


图5　悬浮聚合及塔式汽提工艺流程图
1—计量槽；2—过滤器；3—聚合釜；4—循环水泵；5—出料槽；6—树脂过滤器；7，9—浆料泵；
8—汽提塔；10—浆料冷却器；11—混料槽

净的聚合釜中，而后加入分散剂（可以粉末、溶液或乳化液形式加入），之后，加入引发剂。密封聚合釜并抽真空以脱氧，再加入单体。单体一般加到冷水中，然后把整个反应体系加热到反应温度。为了提高聚合釜的利用率而缩短聚合的辅助时间，也可将单体加到热水中，再稍予升温而到达聚合温度，但采用这一方式时须将引发剂配成溶液或乳液，在单体加入后再加入釜内，以防止已加热的引发剂在单体内局部过浓而形成透明过紧密粒子，从而在加工时产生鱼眼。聚合反应一般进行到转化率为85～90%，或出现一定的压力降时结束，该时一般向釜内注入终止剂以终止聚合反应。终止剂也常在突然故障停电，或反应发生“爆聚”时注入。常用的终止剂有苯乙烯、双酚A等。反应结束后，釜内悬浮液即移入一出料槽，并在其中回收大部分未反应单体。然后再将悬浮浆液用泵送到真空汽提塔中，回收其余的氯乙烯单体。塔底温度常控制在95～105℃。

经汽提后的悬浮浆料，自塔底由浆料泵抽出，经冷却器降温后，送入混料槽，然后由混料槽用泵送到离心机过滤，除去大部分水，最后把半干物料（一般含湿量在20～25%）送到干燥器中干燥。常用的干燥器有回转式、气流式和沸腾式，后两者常用联合使用的。干燥树脂与湿空气在旋风分离器中分离后经过筛器而输入贮仓。排出的挟有细粉的湿空气经过滤器而排空。

引发剂的性能与用量在氯乙烯聚合中至关重要。例如采用过氧化苯甲酰会使聚合体的链节中增加“头-头”或“尾-尾”结构。不同品种的引发剂其用量差异很大，以氯乙烯重量计，使用IPP时可低到0.02%，而采用LPO时则可高到0.2%，现时工业上常用的引发剂可大别为偶氮腈类和有机过氧化物类两大类别。偶氮腈类引发剂化学性能比较稳定，可以在常温下运输、保管和使用。其不足点是前期引发速度慢，分解后产生的氰基(—CN)附在聚合物上会影响其热稳定性，同时残留在树脂上的氰基对人体有害，故直接与食品接触或制造医疗器械的制品不宜采用偶氮腈类作引发剂。用该种引发剂，生产的树脂通常通过碱处理等手段以尽量破坏残留的腈。有机过氧化物类引发剂一般常采用过氧化二碳酸酯（$R'OC(=O)-O-O-C(=O)-OR'$）或过氧化酯（$R'C(=O)-O-O-R$），例如：双2-乙基已基过氧化二碳酸酯和特丁基过氧化三甲基乙酸脂。过氧化酯的活性强烈地受α碳原子上取代基的影响[49]。该种化合物多数都不太稳定，故一般均需经溶剂稀释，并在低温下贮存；且其后期引发速率慢，为使反应取得先后更均匀的速度，工业上常采用混合引发剂。引发剂都具有一定的水溶性，溶解度随品种的不一约为10～1000mg/kg水，这会程度不一地导致和影响树脂在釜壁上的粘着和树脂的颗粒结构。由于受聚合釜热移除能力的制约和对成品树脂分子量的需要，引发剂的使用量一般控制在聚合反应时间为4～10h。

分散剂，或称悬浮剂，对悬浮聚合应属核心问题，它的作用前已述及，一是降低单体与水的界面张力以利于单体的分散，二是吸附在单体液滴的表面，防止并粒。分散剂可大别为无机和有机两大类。无机分散剂中最常用的为氢氧化镁，也有用碳酸钙、磷酸钙以及高岭土等者。但这类分散剂对氯乙烯的悬浮聚合不能令人满意，故仅见于报道而未见工业上的应用。在氯乙烯聚合中广为采用的是亲水性有机高分子分散剂如明胶、部分醇解的聚乙烯醇、苯乙烯和顺丁烯二酸酐的共聚物、羟丙基甲基纤维素以及其它能改性而获得某些亲水性能的聚合物。生产紧密型树脂时常选用明胶，生产疏松型树脂时则用上述的其它分散剂。为取得合适的树脂颗粒形态以求改善加工性能，也常有使用复合分散剂者。

直接使用明胶所得树脂颗粒为紧密型。若用磷酸将其溶液的pH调到等电位点以下（pH=2.7～3.2），则所得树脂为疏松型。另外，在0.12%明胶水溶液中添加0.02%十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠可使溶液的表面张力由>65 mN/m (dyn/cm)降到45～50 mN/m，如再添加适量的油溶性分散剂，则所得树脂也为疏松型[50]。

在以聚乙烯醇作分散剂时，为取得合适的颗粒构形和孔隙率，常以不同醇解度和聚合度的聚乙烯醇混用。例如，以醇解度约75～80%，聚合度为700～2600的聚乙烯醇作主分散剂，以醇解度约45～50%，聚合度为200～300的聚乙烯醇作副分散剂而混用。主、副分散剂的用量比为3∶1～2∶1。聚乙烯醇的醇解度愈高，其水溶液的表面张力愈大，分散效果就较差。醇解度过小，在水中的溶解度变差，用之制得的PVC树脂颗粒也粗。聚乙烯醇的聚合度影响其保护分散颗粒的能力和水中溶解度。聚合度愈大，保护能力愈强，但在水中的溶解度则降低。故低醇解度低聚合度者不宜单独使用[50]。

纤维素类分散剂中常用作氯乙烯悬浮聚合主分散剂的有甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素，在对比性能上以后者较好。羟丙基甲基纤维素在工业上也常与聚乙烯醇混用，混用的原则仍是在降低表面张力和提高保护能力上求得互补的效果。

聚合釜内的搅拌兼具分散液滴和热传递的作用。搅拌速度过高虽有利于传热，但常易使形成的颗粒凝聚。而搅拌不充分也会导致颗粒凝聚。悬浮聚合釜要求搅拌操作具有一定的剪切强度和循环次数，并且釜内能量应分布均匀。剪切强度一般以单位体积功率P_V反映，氯乙烯悬浮聚合的P_V一般取1 kW/m³左右。平均循环次数一般应在6～8次/min以上。为适应上述要求，搅拌叶常按釜的长径比而设置不同层数，一般层数可按下列公式

计算：

$$层数=\tau \cdot H/D$$

式中 τ 为被搅拌物料的平均相对密度，H 为液体深度，D 为釜径。至于搅拌叶的型式，常采用的有二叶平桨、三叶平桨、三叶后掠式、六叶圆盘涡轮以及斜桨加螺旋桨等型式。为消除能量分布较弱的强制涡流区，釜中还常加有挡板，挡板的型式有平板式、管型等。搪玻璃釜常用D型及指形挡板，D型挡板内可通冷却水以助于带走热量[51]。

悬浮聚合法PVC树脂如生产中控制不当，在加工成薄膜等制品时，常用“鱼眼”产生，其存在会危害各种塑料制品的性能。“鱼眼”的成因包括聚合配方和各步工艺条件的失当，但最主要的因素是釜内粘壁料和聚合后釜内残存树脂未清除所致。实验证明，这些残留树脂，因再次和多次吸着单体和引发剂并在原颗粒的孔隙中聚合，填实了原有的孔隙，导致其在加工过程中不易吸着增塑剂而形成“鱼眼”。为防止树脂粘壁，一般都要求不锈钢内壁作镜面抛光，粗糙度达到0.05μm[52]，并在清釜后于釜内壁加涂防粘釜的特殊液膜，按报道已可取得2000釜次清理一次的记录。

前已指出，PVC的分子量取决于聚合温度。为了获得分子量较低的树脂须采取较高的聚合温度。但由于PVC树脂本身具有热不稳定性的特性，故在制取低分子量的树脂时，一般均采用比氯乙烯单体活性大的链转移剂，这样就可以用较低温度生产低分子量聚合物。最常用的链转移剂有三氯乙烯和巯基乙醇等。几种链转移剂的链转移效果大小次序为：[53]：巯基乙醇>四溴化碳>十二烷基硫醇>三氯乙烯>丁醛。

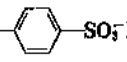
3.4. 乳液聚合[54,55]

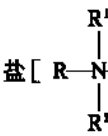
用乳液聚合制取聚氯乙烯树脂，早在30年代初期就为德国法本公司所采用，甚至到1950年仍然是主要生产方法，之后，由于悬浮法树脂的电性能、制品的力学性能和透明性以及生产成本等方面均优于此法，其发展才逐步落后。90年代初其产量约占PVC总产量的10%左右。但由于该法所得树脂加工工艺简单，所需设备投资少，且由增塑糊加工制就的多种产品，特别如壁纸、地板革和金属涂层等均主要需依赖于乳液法生产的树脂[56]，因此，该生产方法仍有其重要地位。

在乳液聚合中利用去离子水与乳化剂，在适当的搅拌下使单体液滴均匀地分散在水中形成乳液，通常单体与水之比为1∶(1～1.5)，聚合釜的搅拌器一般取较慢转速和较小剪切力者。

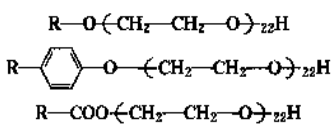
单纯加氯乙烯后直接进行乳液聚合所得乳胶粒经偏小，一般在0.2μm以下，在制备增塑糊时，成糊性能不好[57,58]。为适应产品成糊性能的需要，工业上在聚合中常使用两种不同粒径的乳胶作为种子以控制产品的粒径及粒径分布；由单体直接乳液聚合所得到的乳胶称为第一代种子，由第一代种子进一步乳液聚合得到的乳胶为第二代种子，将两代种子各按适当地比例加到乳液聚合的体系中进行乳液聚合，所得到的乳胶就具有一定的粒径大小分布。工业上为增大乳胶粒径和取得成糊粘度低的成品树脂也有以亲水亲油平衡（HLB）小的和HLB大的两种乳化剂共同形成复合乳化剂而使用的。

聚合采用水溶性引发剂，常用的有 $K_2S_2O_8$、H_2O_2 和氧化-还原体系引发剂如 $K_2S_2O_8$-$NaHSO_3$ 等。采用氧化-还原体系能较大地降低生成自由基的活化能，如 $K_2S_2O_8$ 生成自由基的活化能为587 kJ/mol (140.3 kcal/mol)，而相应的 $K_2S_2O_8$-$NaHSO_3$ 的活化能仅为175.3 kJ/mol (41.87 kcal/mol)，有利于需在较低温度下进行的聚合。

所用乳化剂一般分阴离子型、阳离子型和非离子型。阴离子型乳化剂的亲水基团为阴离子，这类乳化剂要在碱性介质中才有效。属阳离子型的有脂肪酸盐 $RCOO^-M^+$ 如硬脂酸钠、肥皂、松香酸盐 $C_{19}H_{29}COO^-M^+$ 如歧化松香酸钠，烷基硫酸盐 $ROSO_3^-M^+$ 如十二烷基硫酸钠，烷基磺酸盐 $RSO_3^-M^+$ 如十六烷基磺酸钠，烷基芳基磺酸钠  如十二烷基苯磺酸钠等。以上 $R=C_nH_{2n+1}$。作为乳液聚合的乳化剂使用时，$n<9$ 者，在水中不能形成胶束；$n=10$ 者可以生成胶束，但乳化能力较弱；$n=12\sim18$ 时，乳化效果最好；当 $n>22$ 时，又由于亲油基团过大不能分散于水中，从而也不能形成胶束。因此，氯乙烯乳液聚合中常选用十二烷基硫酸钠以取得好的乳化效果。

阳离子型乳化剂的亲水基团为阳离子，这类乳化剂在酸性介质中有效。它们中有脂肪胺盐 $RNH_3^+X^-$ 和季铵盐  。与阴离子乳化剂的相似点是其中脂肪基团（R）也以12～18碳为最好。但在乳液聚合中，由于胺类化合物有阻聚作用并能被过氧化物引发剂所氧化，故不常被选用。离子型乳化剂的特点是用之生产的乳胶外层都有一层静电荷，由于相同静电荷间能相互排斥，从而可阻止粒子的凝集。

非离子型乳化剂在水溶液中不离解成离子，故其使用效果与介质的pH值无关。非离子型乳化剂根据其分子结构可大别为两类，一类为聚氧化乙烯的烷基或芳基酯或醚，其通式有：



另一类为环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。用非离子型乳化剂所得的乳胶粒径较大。

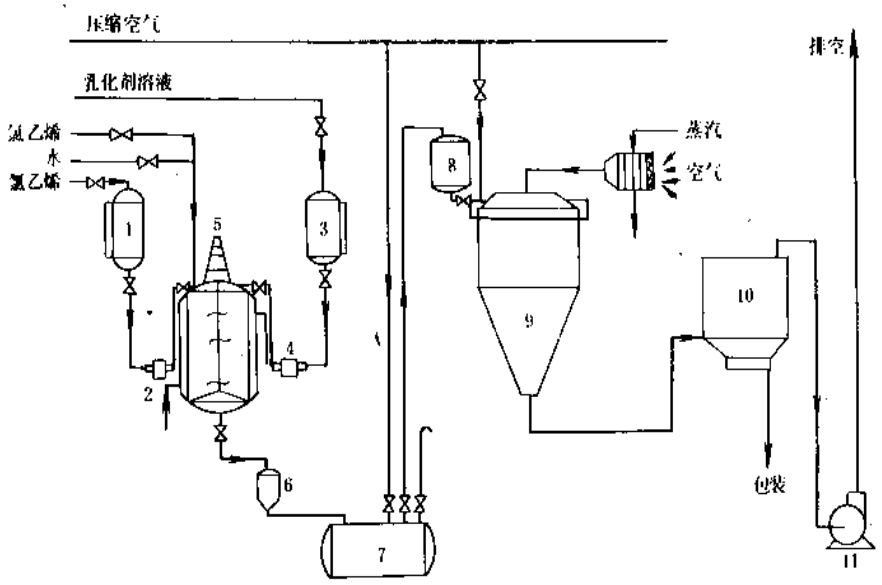


图6 乳液聚合工艺流程图

1—单体计量槽；2，4—比例泵；3—乳液计量槽；5—聚合釜；6—乳胶过滤器；7—乳胶贮槽；8—乳胶高位槽；9—喷雾干燥塔；10—布袋除尘器；11—风机

乳液聚合的工艺过程如图6所示。

采用阴离子乳化剂进行的乳液聚合一般需先用氢氧化钠将水相介质的pH值调到9.5～10.5。反应时用热水在夹套进行升温到给定温度，反应开始后，其反应热借釜夹套内的冷却水进行冷却，在种子聚合中为控制不使形成新的成核过程，单体、乳化剂和引发剂常分批加入。

乳液聚合也有采用连续式的。

聚合后的乳胶，经过脱气回收氯乙烯后，再于其中加入部分原乳化剂和非离子型表面活性剂以保证乳胶的稳定性，并且在树脂造糊时，对抑止糊粘度的升高也会起到良好的作用。

用乳液法制得的PVC树脂一般均采用喷雾干燥技术进行干燥。喷雾干燥器中的乳液雾化装置一般均为旋转式雾化器，旋转盘转速有高达15000～20000 r/min者，但一般要求不小于12000 r/min，否则所得干燥树脂粒子会变粗，在以后的成糊加工中易产生沉淀。

乳液聚合的基本配方为：

氯乙烯	100份
去离子水	110～140份
乳化剂	0.1～1份
引发剂	0.1～0.2份

3.5. 微悬浮聚合[59]

微悬浮聚合是在乳液聚合和悬浮聚合两者基础上发展起来的一种新的聚合工艺。它用乳化剂把单体分散于水中，但采用油溶性引发剂进行引发，还采用均化器进一步强行乳化以降低氯乙烯乳液小液滴的直径并使之大小均匀。这种强行均匀分散的设备一般为胶体磨或高速匀化泵。这样使匀化后乳化于水中的氯乙烯单体在未聚合前就形成了有合适粒径和大小均匀的小液滴和稳定性极好的微悬浮体系。由此法聚合所得糊状树脂的乳胶粒径可大于1μm，糊流变性能好；且由于含皂量的降低在一定程度上会改进树脂的热稳定性。

但单纯由上述方法制就的微悬浮液，常有含固量低（一般<40%），粘釜重，均化器工作量大和每釜间重复性差等不足点，因此工业上常采用微悬浮种子聚合。这种工艺的特点是用微悬浮法制备种子，种子内要含常用量约20倍的过量引发剂以备进一步种子聚合用。种子颗粒大小由均化设备控制在0.5μm左右。

在微悬浮种子制备中，由于含有过量的引发剂，所以必须采取措施以防止“爆聚”发生的可能。为使微悬浮聚合制得的糊状树脂具有更好的流变性能，聚合中也可同时加入粒径约0.1μm乳液聚合树脂作第二种子同时参加聚合。

微悬浮法自1966年法国罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc S. A.)的MSP-1法首先工业化之后，经MSP-2法的改进，于1975年法国ATO公司又开发成功了MSP-3法，其乳浆含固量已可高达55%，较大幅度地降低了干燥用蒸汽耗用量。该法使用的化学品费用及动力电耗也均属较低的一种[60]。图7为法国ATO公司MSP-3工艺

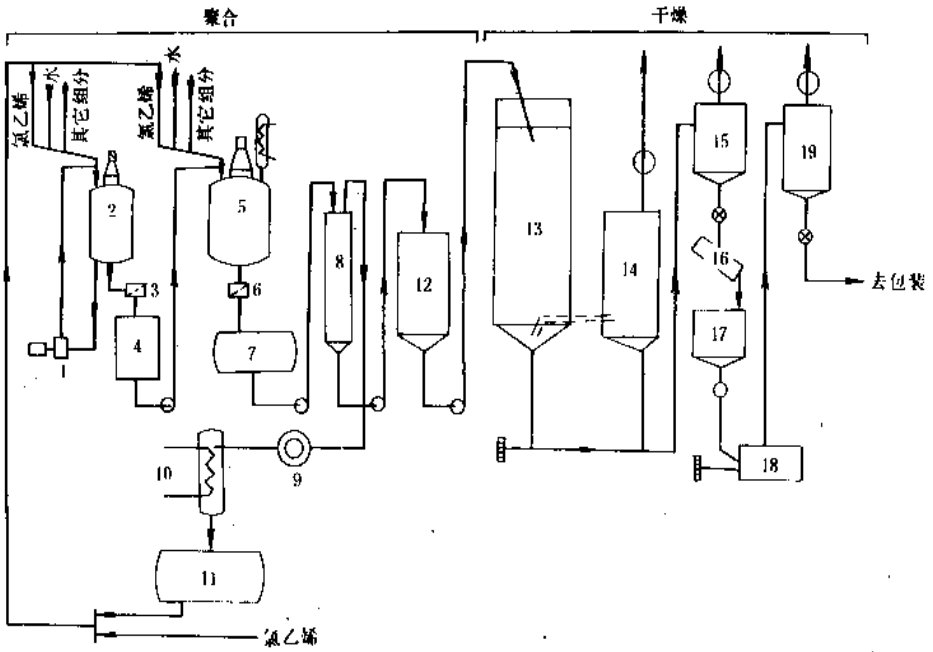


图7　法国 ATO 公司 MSP-3 工艺流程图

1—均化器；2—种子聚合釜；3，6—过滤器；4—种子槽；5—二步聚合釜；7—贮槽；8—胶乳汽提塔；9—压缩机；10—冷凝器；11—氯乙烯循环槽；12—贮槽；13—喷雾干燥器；14，15，19—过滤器；16—筛网机；17—料斗；18—研磨机

流程。

微悬浮聚合基本配方与主要工艺条件如下：

种子制备

氯乙烯	100份
去离子水	110～140份
乳化剂	0.1～1份

单体可溶性引发剂 按20倍于常用量加入

均化后，按低于所需聚合温度5℃聚合。

种子聚合

氯乙烯	95份
种子悬浮液	5份（按种子量计）
去离子水	105～135份
乳化剂	0.1～1份

按所需聚合度的温度聚合。

微悬浮法与乳液法生产的糊状树脂在性能和特点上各有差异；为此国际上一些著名的糊状树脂生产厂在发展微悬浮法的同时都保留一定量的乳液法树脂生产。

3.6. 共聚合

氯乙烯能与上百种单体进行共聚合。工业上所以不断研究和生产共聚树脂的目的为：(1)在高分子长链中引入另外的共单体以生成内增塑的氯乙烯聚合物；(2)改进聚氯乙烯的某些物理性能，如抗冲击强度和热变形温度；(3)以少量共单体(一般<5%)来改进用吹塑成型和注射成型制取硬制品时的加工性能。

共聚物的组成与聚合起始投入单体间的比例不同，这一事实在氯乙烯共聚的早期研究中即已发现[61]。但其内在关系直到1944年共聚方程被导出后才解决[62,63]。见聚合物。该方程把共聚物的组成表达为未反应单体比例的函数，其微分式为：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}=\frac{[M_1]}{[M_2]}\cdot\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]}$$

式中　$[M_1]$——某瞬间单体1的摩尔浓度；

$[M_2]$——某瞬间单体2的摩尔浓度；

r_1——单体1的竞聚率；

r_2——单体2的竞聚率；

$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$——该瞬间所形成的共聚物中两种单体链节的比。

方程适用于聚合转化过程中的任一点。它表示瞬时出现的共聚物组成与当时存在的单体组成间关系。

氯乙烯（M_1）与某些共单体（M_2）共聚时的竞聚率如表6[64,65]，t为共聚温度。

(1) 氯乙烯与醋酸乙烯的共聚物　该种共聚物制法简单、性能优良、价格较低、用途广泛，故为最重要的氯乙烯共聚物，产量约为氯乙烯共聚物总产量的80～90%[66]。其商品树脂含醋酸乙烯的量分为“低醋”：醋酸乙烯含量3～9%，“中醋”：10～20%，“高醋”：20～40%[67]。产品分子量由加入三氯乙烯等链调节剂进行调

表6 氯乙烯（M_1）与某些共单体（M_2）共聚时的竞聚率

氯乙烯的竞聚率	M_2	M_2的竞聚率	t,℃
1.68	醋酸乙烯	0.23	60
0.3	偏氯乙烯	3.2	60
0.04	丙烯腈	2.7	60
1.85	乙烯	0.20	70
3.21	乙烯	0.21	50
2.35	丙烯	0.24	
0.02	苯乙烯	17	60
3.4	1-丁烯	0.21	60
0.12	丙烯酸甲酯	4.4	50
0.07	丙烯酸丁酯	4.4	45
0.12	丙烯酸辛酯	4.8	45
0.1	甲基丙烯酸甲酯	10	68
2.0	乙烯基异丁基醚	0.02	50
1.93	乙烯基正十二烷基醚	0.15	50
1.90	乙烯基正辛基醚	0.1	50
0.035	丁二烯	8.8	50
8.8	顺-2-丁烯	0.001	
5.39	1,2-二氯乙烯	0.072	50
2.05	异丁烯	0.08	60
0.296	顺丁烯二酸酐	0.008	75
7.3	反-2-丁烯	0.2	

节，控制在制品所需程度。含醋酸乙烯10～16%的低分子量树脂是该类共聚物中最重要的一类。这种树脂熔融粘度低，高填料配方容易进行加工，广泛用于制作唱片和地板砖。此外尚可制成溶液，用作保护涂料。醋酸乙烯含量低于10%的共聚物通常用于制薄膜和片材[67]。它们的加工性能优于相同分子量的氯乙烯均聚物。

氯乙烯与醋酸乙烯共聚物主要由悬浮法进行生产。由于氯乙烯与醋酸乙烯间的竞聚率相差大，故任何该两单体的混和物在形成聚合物的同时，必然导致单体中醋酸乙烯含量的增加[68]。因此，如要取得具有相当均一化学组成的共聚物，必须在聚合进程中逐步补入一部分氯乙烯。

氯乙烯-醋酸乙烯基本配方与主要工艺条件如下：

共聚单体（氯乙烯＋醋酸乙烯）	100份
去离子水	150～200份
保护性胶体	0.1～0.3份
链调节剂（如需要时）	0.5～1.5份

以60℃时制备化学组成均一的共聚物为例，两种单体的加料条件见表7[69]。

氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的应用，按其商业上的重要性来排序，为地板料、唱片料和涂料。作为涂料，一般是将该类树脂溶于酮类或酯类溶剂中加以使用，生成的膜可达到无臭、无毒、无味、无色、适宜于作罐头的内层涂料。作为地板料，由于其内增塑的作用，所加增

表7 共聚时氯乙烯和醋酸乙烯的配比

所需共聚物组成,%		单体起始加入量,份		聚合中加入的氯乙烯量,份	平衡压力MPa
氯乙烯	醋酸乙烯	氯乙烯	醋酸乙烯		
97	3	57	3	40	0.98
94	6	54	6	40	0.94
91	9	51	9	40	0.90
88	12	48	12	40	0.86
85	15	46	15	39	0.83
82	18	44	18	38	0.79
80	20	43	20	37	0.77

塑剂少于纯聚氯乙烯，利于降低或消除污染。

(2) 氯乙烯与偏氯乙烯共聚物　该种共聚物是以偏氯乙烯为主的共聚物，氯乙烯含量一般在10～15%[70]（见偏氯乙烯及其共聚物），较广泛地用于食物包装薄膜。共聚胶乳，可直接用作涂料，5℃以上即能成膜，由于其透气性小，故一般可抵住水气的渗入而用作防潮涂料。由共聚物制成的纤维，在水中的折光率极低，故适宜于作渔网。

(3) 氯乙烯与烯烃的共聚物　该种共聚物也已工业化；其中氯乙烯与丙烯的共聚物首先在透明的塑料瓶上被应用，丙烯含量一般均很低（2～6%）。丙烯在聚合体中的存在，不仅降低了共聚物的熔融粘度，使之有利于作吹塑成型和注射成型，同时，由于丙烯分子在聚合物链段内的存在并易存在于长链的末端，因此使PVC脱氯化氢的链锁反应降到低限，从而改进了其热稳定性。但由于丙烯有显著的链转移作用，故要达到所需分子量，共聚反应必须在较低的温度下进行，且聚合速度也较低，加之单体回收过程复杂，因此制造成本较高，缺乏竞争能力，而未能很好打开局面。

氯乙烯与乙烯共聚物工业上常采用乳液聚合法制取。其共聚乳液可直接用作罐头涂料或无纺布粘合剂。乙烯含量为2～8%的共聚物还适宜于制作血浆保存袋[71]。

(4) 氯乙烯与丙烯腈共聚物　工业上的共聚制品含氯乙烯60%，丙烯腈40%，可用作纤维，具有阻燃性。同时，该纤维酷似人发，故被用来制作假发。该共聚产品也属竞争力不强的制品。

(5) 氯乙烯与丙烯酸酯共聚物　目前在工业上应用的有氯乙烯与丙烯酸丁酯共聚物和氯乙烯与丙烯酸辛酯（乙基己酯）共聚物，该类共聚物主要用于改进聚氯乙烯的抗冲击性能，用于制作窗框[72]。

(6) 氯乙烯与EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）接枝共聚物　该类接枝共聚物是以EVA为骨架，氯乙烯接枝上去的共聚物。当醋酸乙烯含量在30～50%时EVA具有橡胶性质，可用于接枝共聚。一般采用含量45%者。EVA可溶于氯乙烯单体中，聚合过程与氯乙烯均聚或共聚基本相似。

这种接枝共聚物耐低温性能好，脆化温度很低，一般都小于－50℃，且制品硬度与温度的依赖关系小，故制品的适用温度范围宽，在较高温度时也能保持一定形状和强度。此外，由于接枝共聚物具有结构性的内增塑作用，故无迁移性，其耐候性和耐老化性都好。不足点是因EVA含量高，故价格贵，因此目前尚不能大量取代聚氯乙烯增塑后的软制品。

当接枝共聚物中EVA含量低于10%时，即为硬制品，耐候性和加工流动性良好，耐冲击性也比PVC大为提高，据报道优于ABS[75]。

3.7. 化学改性

对PVC作化学改性的目的主要可归纳为：(1) 提高在廉价溶剂中的溶解度；(2) 提高热变形温度；(3) 引入离子交换能力；(4) 制备其它方法不能得到的聚合物分子结构；(5) 改进对光和热的稳定性；(6) 改进与树脂熔融流动性有关的性能等[74]。其中氯化反应，是聚氯乙烯化学改性中最重要和广为研究的一个。因为其产物氯化聚氯乙烯（CPVC）不仅具有PVC的良好力学性能、耐腐蚀性、自熄、难燃等优良性能，且其使用温度可在100℃左右，高出PVC 30～40℃，还可耐热水；在原料来源和经济指标上也具有优势[75]，从而可以较经济地用于民用方面[76]。

PVC的氯化反应，可以在诸如四氯乙烷等有机溶剂中，于紫外光辐射下进行；也可加溶胀剂如氯仿后在水悬浮液中于紫外光辐射下进行[77]；还可以将含有增塑剂≤15%的悬浮树脂置于沸腾床内，在以^{60}Co为来源的γ射线下氯化反应而成[78]。工业上则因悬浮法工艺简单，生产成本较低，产品的耐热性能和力学性能好，因此发展较快，美、日等国大多采用此法生产CPVC[79]。

在溶液中氯化的树脂，较之用溶胀剂后进行氯化的树脂有较大的溶解度和较低的玻璃化温度；其差别可能是由于氯原子在大分子中分布状况的不一所致[80]。

PVC全部氯化后，理论氯含量为73.2%，但一般氯化产品氯含量为63～68%[79]。由氯化聚氯乙烯制成的液体输送管道，适用温度可达100℃，最低使用年限为10年，但不排除可使用50年的可能性[81]。

氯化聚氯乙烯能溶解于多种有机溶剂，其原因在于氯原子沿聚合物分子链上作无规分布，分子间力低于聚氯乙烯；同时，还可归因于氯化过程中聚合物断链而导致的聚合物分子量减小[82]。

4. 树脂的加工方法

4.1. 加工用助剂

聚氯乙烯不能单独加工使用，在塑化前必须混以其它助剂。一般助剂有稳定剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、填料、抗冲击改进剂、防霉剂、阻燃剂、发泡剂等。

4.1.1. 稳定剂

(1) 热稳定剂　热稳定剂的选择必须结合制品与加工工艺，在考虑PVC不致发生热降解这一因素的同时，要考虑加工过程中该稳定剂是否会在加工设备表面成片析出，对熔融体流变性能有无不良影响，与其它助剂是否会发生交互反应以及对最终制品的性能诸如：毒性、臭味、透明度、热变形以及电性能等有无影响。

稳定剂一般均为无机酸、有机酸和酚类的金属盐类或皂类以及金属（锡和锑）有机物、环氧化合物和磷酸酯类。这些稳定剂经常是两种或两种以上同时使用。因为在相同用量的前提下，并用的效果往往优于单一品种。有机锡如硫醇锡是一种有效的热稳定剂，并能使制品具有良好的原始色泽、长期稳定度和极好的制品透明度[83]。其不足点是其中的硫常会给制品带来不快的臭味。有机锡与其它稳定剂相比，价格较为昂贵，故一般均使用较低的加入浓度。铅盐类稳定剂的稳定作用强，且价格低廉，故广泛应用。但铅有毒，不能用于接触食物的制品，包括儿童玩具，而且一般也不能制得透明的制品，且易被硫化物污染而生成黑色硫化铅。

金属皂类稳定剂是由铅、钡、镉、钙、铝、锂等金属与硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸等生成的皂类。各种皂类的润滑性顺序以其所用原料酸排列为：硬脂酸＞月桂酸＞蓖麻油酸，而其相容性的顺序则为蓖麻油酸＞月桂酸＞硬脂酸。环氧系列的化合物可与重金属羧酸盐结合使用，也可与碱土金属羧酸盐结合使用。与重金属稳定剂结合使用时，它是一种氯离子的接收剂[84]。

(2) 紫外光稳定剂　电磁波谱中波长在290～400nm的紫外区最能直接引起聚合物劣化变质，使之褪色、龟裂并且引起力学强度和绝缘性能下降。聚氯乙烯的最大老化波长是310nm，氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的最大老化波长是322和360nm[85]。为此，受日光照晒的产品需加光稳定剂或紫外线吸收剂。工业上重要的紫外线吸收剂有2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-甲基苯基)5-氯苯并三唑、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-(2′羟基-5′-甲基苯基)苯并三唑、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮等[86]。光屏蔽剂主要是炭黑、氧化锌和一些无机颜料[87]。

4.1.2. 增塑剂

PVC的增塑最早在1926年由B. F. Goodrich公司发现，当时是将高沸点溶剂加入到PVC树脂中，在升高温度下制得PVC溶液，待冷却到室温后发现它具有了柔性和弹性，并且加工性能及其它力学性能也得到改进。上述的这种作用即为增塑作用，而加入的高沸点溶剂即后来被命名的增塑剂。增塑剂大部分是低分子化合物，也可以是低分子量的聚合物。由于增塑剂的加入，聚氯乙

烯原有分子间的间距加大，分子间力减弱，在较低温度下分子内部易产生布朗运动，从而降低了聚合物的玻璃化温度，增加了加工时的流动性；可将其加工成软硬不一的塑料制品。

对增塑剂的要求是：要有与树脂及其它配料成分的相容性，不易挥发（在常压下一般要具有400℃以上的沸点），有良好的耐高温及低温性能和光稳定性，少毒或无毒以及低价格。各种增塑剂虽然常具有较多的符合要求的性质，但也有与要求相反的性质存在[88]。为此，常用两种或两种以上品种混合使用，以互补其不足。

用于聚氯乙烯的极大多数增塑剂都是高沸点酯类化合物，其中芳香族酯类与聚氯乙烯的相容性优于分子量相近的酯肪族增塑剂，但在增塑效率上却相反。例如邻苯二甲酸二辛酯的相容性要比辛二酸二辛酯为好，但增塑效率却较低。所谓增塑效率，即增塑剂加入到树脂后其制品柔软度的量度。脂肪族二酯能给制品以特殊优异的低温柔性，但由于其相容性和价格昂贵常与苯二甲酸酯类联合使用。邻苯二甲酸酯类在增塑效率上要比间苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯为好。正构醇的酯要比相同分子量异构醇的酯增塑效率好，且在制品中挥发性比较低，但在电绝缘性能上却不及异构醇类。另外，酯类同系化合物，分子量越高者，与聚氯乙烯的相容性也越小[89]。

增塑剂对聚氯乙烯的光老化、热老化也有较大影响，一般凡支链多的异烷基醇酯易氧化而形成过氧化物，不仅导致其本身氧化分解，且能促进聚氯乙烯树脂氧化分解。为此，在使用中要加入微量双酚A或叔丁基苯酚等抗氧剂[89]。

聚氯乙烯树脂本身具有自熄性，但加入可燃的增塑剂后该性能就会降低。故在有阻燃要求的制品中，常加入如磷酸二甲酚酯、三氯乙基磷酸酯等磷酸酯类阻燃增塑剂以改进制品的阻燃性能，但会降低制品的低温性能。此外，氯化石蜡作增塑剂也具有阻燃作用。

对于农业上应用的软聚氯乙烯制品如农用薄膜、软管等加入的增塑剂还必须注意其水溶出物或蒸发物对农作物的影响。实践证明，以邻苯二甲酸二异丁酯作增塑剂时，其水溶出物或其散发的蒸气对稻谷、黄瓜、番茄、辣椒等秧苗的生长有严重的抑制作用，尤甚者，可使这些秧苗枯萎[90]。环氧系列的增塑剂如环氧大豆油、环氧亚麻子油等具有低挥发性能和突出的热稳定和光稳定作用[91]。

高分子型增塑剂，如聚酯型增塑剂一般是己二酸、壬二酸、癸二酸与一缩二乙二醇合成的大分子化合物，分子量一般在2000～8000。这类高分子增塑剂一般都具有低温柔软性、耐汽油、耐油、耐水、耐肥皂水等性能[92]。表8所列为PVC常用的一些增塑剂[93]。

除上述一些常用增塑剂外，有报道分子量远大于一般高分子增塑剂的聚氯乙烯改性剂Elyaloy 741及Elvaloy 742不会透过混料渗移至表面，也不会受热蒸发或在浸取过程中损失，用之可使塑料有极长的使用寿命[94]。

表8 PVC常用增塑剂

名　称	代　号	分子量	沸点，℃	特　点
苯二甲酸二丁酯	DBP	278	340	易加工、挥发性大
苯二甲酸二庚酯	DHP	363		易加工，挥发性大
苯二甲酸二辛酯	DOP	390	368	通用型
苯二甲酸二异壬酯	DINP	419	403	低挥发性，增塑效率低
苯二甲酸二异癸酯	DIOP	447	420	低挥发性，增塑效率低
苯二甲酸双十三烷酯	DIDP	530		低挥发性，不易老化，增塑效率低
苯二甲酸直链醇酯	710P，610P，911P			挥发性低，耐寒性好
苯二甲酸丁苄酯	BBP	321	370	耐污染易加工耐寒性低
己二酸二辛酯	DOA	370	335	耐寒性优，耐油性及相容性低
癸二酸二辛酯	DOS	429	377	耐寒性优，耐油性及相容性低
癸二酸二癸酯	DOD			耐寒性优，耐油性及相容性低
磷酸三甲酚酯	TCP	368	410～440	难燃，耐寒性低
磷酸三辛酯	TOP	435		难燃，耐寒性好
环氧大豆油	ZSO	≧1000		无毒，光稳定性及热稳定性好，易渗出
偏苯三酸三辛酯	TOTM	546	430	耐热，绝缘性好，加工性好，不易老化
聚合增塑剂		1000～4000		耐油，不易迁移，不易塑化
氯化石蜡	P-Cl			难燃，相容性及热稳定性差

对增塑剂优劣的评价曾试用过不少方法，如沸点则是其一（好的增塑剂其沸点要在400℃以上）。同时也要评定与树脂的溶和率，溶和率可运用平衡膨胀技术并由Flory-Huggins交互反应参数 x 来量度[95]，其 x 值>0.5者即有渗出情况，而<0.3者则为相容良好的增塑剂。增塑剂的性能也有以达到某个性能值的需用量来确定的。如延伸率、转矩模数和回弹性。还有以加入一定浓度增塑剂后树脂玻璃化温度的降低来测定其性能的[95~98]。

4.1.3. 润滑剂

润滑剂的加入是为了减少加工中树脂颗粒间和熔融聚合物分子间摩擦产生的热效应以及避免塑料对加工设备金属表面的粘着，特别是在挤出成型和注塑成型中尤为重要。

树脂熔融前在其颗粒间起作用和熔融后在金属表面与聚合物熔体表面间起作用的，视之为外润滑；而树脂融后在其分子间起作用的则是内润滑。内外润滑剂的区分，关键是润滑剂与聚合物之间的相容性，前者具有较大的相容性而后者则相容性较小。判断的因素是润滑剂分子有无极性和其碳链的长短。一般是，作为内润滑剂者分子极性较大，碳链较短，例如含14～18C的硬脂醇、硬脂酸、硬脂酸钙等；作为外润滑剂者则极性较小，碳链较长，例如二碱式硬脂酸铅、含28～32C的脂肪酸，以及低分子的聚乙烯和石蜡等。内润滑剂能扩散到树脂粒子内部，减小限制树脂分子扩散的极性力，从而降低熔体粘度和加工过程中因摩擦而产生的热量。外润滑剂的主要功能是使塑料容易与加工设备的金属表面脱离，但用量过多会造成物料滑动和机器打滑、空转等弊病，还会使润滑剂析出，沉积在金属表面并带走其它组分，从而使物料上出现斑纹。

润滑剂能影响拉伸强度，伸长率和冲击强度等力学性能，也能影响硬质聚氯乙烯的热变形温度（熔点低于硬质聚氯乙烯热变形温度的任何润滑剂，都能引起塑料热变形温度的降低）。此外，还会影响塑料原有的透明度，特别是亲水性润滑剂，可增大聚氯乙烯塑料的吸水性，从而更能导致透明度的进一步下降。由于润滑剂能降低加工时的料温且有些润滑剂，如金属皂类，其本身也具有稳定剂的功能，故对热稳定性会产生良好的影响，润滑剂若加量适当，可使软质聚氯乙烯制品具有抗粘结和易于滑动的性能。润滑剂也会影响制品的电性能，一般地说，其极性越强，则电性能也越差。

在聚氯乙烯的软制品中，由于增塑剂已能有效地降低其熔体的粘度，因此，需要的基本上是外润滑剂，使用量一般在0.25～1.5份/100份树脂。在硬质聚氯乙烯制品中，使用的内、外润滑剂量，则一般在0.25～4份/100份树脂。合适选择与匹配润滑剂，加上适度的加工速度，可得到物理性能优良和外表美观的聚氯乙烯制品。

4.1.4. 着色剂

着色剂一般可分两大类，一类是能溶解于PVC塑料中的有机染料，另一种是不能溶解的无机颜料。

有机染料的优点在于其透明性、着色力和易于和配料相混合，其缺点则在于易迁移、易与PVC降解产生的氯化氢反应和耐光耐热性差，故一般很少使用；即或使用，也仅在透明料中以0.1份/100份树脂的极小比例量加入。

无机颜料中最常使用的是金属氧化物和氢氧化物，如二氧化钛以及铅、铬等的氧化物和氢氧化物。其它如铬黄（铬酸铅）、铬橙（碱式铬酸铅）等金属盐类和炭黑等元素颜料也常被使用。颜料的使用浓度可高达20份/100份树脂或更多，以适应特别是一些需在风雨中使用的制品。

作为聚氯乙烯着色剂的基本要求是：有良好的热稳定性、光稳定性、分散性、耐酸碱性及电绝缘性，并且无迁移性，不粘附加工机械表面、价格低廉、无毒；同时要避免用对PVC有促进分解作用的含铁及锌的着色剂[98]。

4.1.5. 填料

填料的使用不仅在于降低成本，并有使制品表面光泽以及增强制品、防滑和使装璜织物产生良好手感等的作用。

PVC中最常用的填料为碳酸钙，其粒度一般可为0.04～5μm[100]。有的碳酸钙经硬脂酸和其它组分处理后使用，以助于制品的成型加工。由于碳酸钙质软，所以对加工设备的磨损和磨蚀是属最低程度者。

土质填料，如煅烧陶土可改进制品的电性能。石棉虽价格并不便宜，但它兼具增强和耐燃的特性，所以较多用于地板工业；此外，由于它具有纤维的性质，可以增加尺寸稳定性和承受冲击时的阻力，从而允许加入的总量较多，而在实质上还不会降低上述性能。其它如云母、滑石粉、硅藻土以及硫酸钡等也能以填料形式应用于PVC制品中。

玻璃纤维是较新发展起来的填料，加入后能提高制品抗冲击强度达10倍，被广泛用于窗框的制作。另外，玻璃纤维组分掺入后，能明显减少全硬聚氯乙烯泡沫的热胀冷缩值[101]。

用炼铝过程中的废矿渣红泥来填充聚氯乙烯是1979年首先由中国台湾省报道的新填料。它不仅成本低，且具有优异的抗光和耐热老化性能，其制品在露天使用8年以上，未见明显破坏。汪青萍等曾对之作研究，认为，经热扩散后，红泥大团粒大大减少，能够显著减小应力集中，同时发现，材料表面层一定程度地形成纤维状骨架，可以分散与传递外力，这些都有助于提高热

老化后材料的拉伸强度与断裂伸长率[102]。

作为填充料，其基本要求为：细度适当，易于分散，不与其它助剂发生化学反应，不含铁、锌、铜等加速PVC分解的杂质，不影响制品外观质量、电绝缘性能和加工工艺，不使制品发生龟裂，不溶于水和其它溶剂，耐热、不变色并很少影响塑料的物理和力学性能，不含结晶水，吸收增塑剂能力小等[100]。

4.1.6. 抗冲击改性剂

抗冲击改性剂一般是能与均聚PVC树脂起共混改性作用的聚合物，它与PVC既不能是很不相容，又不能是过分相容；因为前者不会分散在PVC中，多无实用价值，而后者则两相间会达到分子大小级的结合，从而就只能表现为PVC的增塑剂，不可能取得高冲击强度[103]。只有当两者间具有合适相容性时，才能获得高的冲击强度。这种所谓合适的相容性应使两相间有必要的粘合力，但又不应大到使具有橡胶性能的分散相粒子降到直径<0.01μm，以确保橡胶性粒子足以保持其橡胶特性。

具有上述特性的抗冲击改性剂有甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、ABS、EVA和含氯量25～40%的氯化聚乙烯以及丙烯酸酯类聚合物(ACR)等[104]。

4.1.7. 防霉剂

聚氯乙烯本身及其硬制品均具有抗微生物侵蚀的性能，但其软制品则由于含有较多的增塑剂而极易受霉菌和细菌的侵害，其中，因霉菌的破坏而变质者似乎更为普遍。聚氯乙烯中的所谓粉红色暗斑就是由微生物间接作用引起的一种化学变化，包括成分的改变和化学键的断裂。其损害与增塑剂的用量和品种均有关。增塑剂对微生物敏感的有癸二酸酯类、环氧化油类、环氧妥尔酯类、聚酯类和醇酸盐类；中等敏感的有己二酸酯类、壬二酸酯类、季戊四醇酯类等。邻苯二酸酯类、磷酸酯类、氯化烃类以及柠檬酸酯类等则对微生物有阻抗作用。

N-(三氯甲基硫代)酞酰亚胺和*N*-(三氯甲基硫代)-4-环己烯-1,2-羧酸亚胺，均属防霉剂中使用面最广的品种，也有使用水杨酸苯胺者，但其防霉菌能力不强[105]。

4.1.8. 阻燃剂

聚氯乙烯由于本身含氯量高，故阻燃。但由于要与其它配料混合在一起加工，因此其总的氯含量就要降低，从而其阻燃性能也会减弱。尤其是一些软制品含有较多量的增塑剂，而增塑剂的大部分品种可燃，故软制品一般需添加阻燃剂，如氧化锑，用量一般是2～3份/100份树脂。还有有机磷酸酯，如磷酸三甲苯酯，它在用于透明料制作中可代替部分主增塑剂，常用量为5～15份/100份树脂也可用氯化烃和溴化烃等[106,107]。

4.1.9. 发泡剂

PVC的泡沫塑料制品具有较好的回弹性、减震特性、热性能和电绝缘性能，用之涂覆的织物具有良好的手感，此外，它的体积重量低，可明显节约制品的成本。

PVC蜂窝状泡沫料虽能籍鼓空气或氮气于增塑糊或稀释增塑糊中制成，但常需>20MPa的高压，并使用特殊的受压设备，因此，在制取泡沫料时广为使用化学发泡剂，其中以偶氮二甲酰胺(AC)最为通用。其它还有偶氮二异丁腈及二苯氧基二磺酰肼等。无机发泡剂则有碳酸氢钠或碳酸铵，它们是与弱有机酸诸如柠檬酸等化合而后起作用的。

发泡剂的分解温度应介于PVC塑化温度与分解温度之间，以使树脂处于能被吹胀的粘性状态。发泡气体压力必须保持较长时间，直到塑料熔体冷却固化。由于PVC只有在发泡剂迅速分解前熔融才会产生良好的细孔泡沫，为此，树脂的分子量大小要按此熔融性质来进行选择。并且发泡时树脂粘度要与膨胀气体相适应，以使熔融树脂能有一定程度的内强度，这与发泡剂的分解速度有关，而与分解温度的关系不大。

热稳定剂在自由发泡及选用AC作化学发泡剂时，兼具活化剂的作用。纯AC的有效分解温度范围为197.5～205℃，发气量为275 ml/g。相同浓度的各种稳定剂对AC热分解温度的影响排序为：三碱式硫酸铅>二碱式亚磷酸铅>硬脂酸铅>硬脂酸钙>硬脂酸钡，其中铅盐类稳定剂对降低AC分解温度尤为明显。但铅盐会使AC的发气量略微降低，而钙盐与钡盐会使其略微升高。在同一稳定体系中，分解温度会因AC用量的减小而升高，发气量则降低[106,107]。在使用AC发泡剂时，还可加入其它助剂如尿素、氧化锌、乙二醇等，使分解温度下降到140℃[108]，从而调节发泡温度。

三氯乙烯、三氟三氯乙烷等沸点在110℃以下的液体常被选作为物理发泡剂。由于其气化为吸热过程，故与化学发泡剂并用时可降低由化学发泡剂分解放热而导致的升温[108]。

此外，为防止复杂挤出件的边缘撕裂现象，常需加入1～5%的助剂，重要类型有苯乙烯和丙烯腈的共聚物和丙烯酸酯类聚合物等。

PVC加工中，除上述常用的助剂外，近来对偶联剂在PVC加工中的应用有较多的研究。研究表明，合理使用钛酸酯和锆酸酯偶联剂，可使填充或非填充、硬质或软质PVC的注射成型、挤出成型以及泡沫制品获得很好的效果。例如在使用硫醇锡为稳定剂的透明硬PVC挤出异型材生产中，使用0.2%二烯戊基(二烯丙基)钛酸酯，生产效率可提高一倍，且平均成型温度可有较大幅度的降低。又如在软质PVC混合物挤出中使用四(2,2-双烯丙氧基甲基)丁基二(十三烷基)磷酸钛酸酯0.3%，可

使碳酸钙的填充量增加，加工温度降低，邻苯二甲酸二辛酯用量减少，并可完全省去硬脂酸钙和聚乙烯润滑剂。在软PVC发泡浮具中，添加偶联剂与未加偶联剂的相比，相同的投料量，体积可增大一倍[109,110]。

4.2. 加工方法

4.2.1. 通用树脂的预加工

通用树脂一般系指本体聚合和悬浮聚合所制就的树脂。

聚氯乙烯不同于大多数树脂之点是加工成制品前，树脂要经过与各类助剂混合的预加工。工业上一般采用两种混合形式，一种是混合、匀化和熔融后经均粒制成粒状预混料，另一种形式是混合、匀化后所得者为干基粉料。虽然熔混料后加工时无尘，且易于使用、贮存和处理，但由于带有复杂结构的螺杆和排气装置的长料筒配制式挤出机的发展，直接采用干混料也可获得所需质量的最终产品，因此，如硬质PVC管等已较多地采用干混料进行直接加工。采用干混料有利于降低产品成本，且因一次直接塑化成型，故有时还能改善热稳定性从而提高其力学性能。但也会增加加工设备的投资。

熔混料是用经熔化均匀的固态混合物条料、带料或厚片切成的粒子，一般均具有规整的形状。制备熔混料的设备有双辊筒捏和机、密练机、连续混合机和单螺杆或双螺杆挤出机等。

粉状混料可在桨式或带式的低剪切力混合器中混合，但一般更常采用与食物混合器有类同设计的高剪切力混合器。由于混合时产生大量剪切热（在高速混合时，粉料温度常能升达100℃），因此，在高速混合完成后，须将物料转移到一冷却器中进行冷却，以防热降解。冷却器一般为具有冷却夹套的，低剪切力混和器，在其中将粉料降温到约40℃，即可贮放或用于加工。如有增塑剂参与一起混料时，在混料中须加热使增塑剂充分扩散到PVC颗粒内部以得到能自由流动的干粉料。但若使用高速粉状混合器时，则产生的摩擦热已足够使增塑剂扩散。

加料时，应首先加入树脂和其它干料（不包括固体润滑剂）充分拌匀后再加入增塑剂。为了防止固体润滑剂在增塑剂加入前包在树脂颗粒上，影响树脂对增塑剂的吸收，固体润滑剂一般在混合物变干前的一小段时间内加入。液态稳定剂和其它液态添加剂，若与增塑剂互溶，则一般就加在增塑剂混合物内，一起加入。

用于干混料的树脂，一般都有粒度分布的要求（通常在60～200目），并要求树脂有良好的增塑剂吸收性。树脂颗粒过大，常会导致增塑剂的部分渗透而仍保持较坚硬的树脂核心，从而造成挤出制品中“鱼眼”生成的可能，过细颗粒树脂则常会出现吸收性较差的现象，而且通过挤出机时还会浮在熔融塑料上，造成制品的表面缺陷。

4.2.2. 加工的通用设备与工艺

挤出成型是聚氯乙烯加工中应用最广，且是最早方法之一。最早是转用橡胶挤出工艺的单螺杆挤出机，用于电线电缆的包覆。由于PVC不似橡胶制品需在包覆过程中防止过早硫化而必须限制其挤出温度，因此可适当提高温度以取得低粘度熔融体，从而大大加快了其包覆速度[111]。在传统的挤出成型中，熔融体因受压而被强制进入模具，在压片、压型和管件挤出中，其制品形状由模具而定，挤出而后吹塑模制，可制就瓶体（见塑料加工）。

沿袭于橡胶挤出机的螺旋式挤出机广泛地应用于PVC加工中。单螺杆挤出机主体为一加热圆筒，其中装有螺杆，另一端接有模具。螺杆转速50～120 r/min[112]，视挤出机的大小而定。加工时，螺杆藉转动将物料运经加热筒而抵向模具，物料经挤压、加热、剪切而最后被熔融。在进入模具前，熔融体被挤经一过滤器或滤网以滤除大颗粒，而后进入模具成型。挤出机以其加热圆筒直径来定规格。典型的单螺杆挤出机长径比为24∶1[113]。螺杆常分一级和二级；第一级使物料得到熔融，第二级则仅起压入模具的作用。两级间有一减压段，以释放挥发组分。双螺杆挤出机用于由粉状物料制取硬质PVC制品，由两个啮合螺杆代替单螺杆；两螺杆可作同方向或反方向旋转。挤出筒可有锥度也可是直型。双螺杆挤出机价格较贵，但其优点是能直接在较低的加工温度（180～190℃）下将粉状料经熔融后加工成硬质制品。在一般情况下，单螺杆挤出机的操作温度则需在205～225℃。因此，双螺杆挤出机不仅能在较低温度下处理较高粘度的熔融体，同时较低温度下的加工成型在防止热降解上也无疑是更有保证。

聚氯乙烯也可用注塑法或压延法成型（见塑料加工）。

注塑成型的通用设备为注射成型机，一般分柱塞式与螺杆式两种，由于柱塞式有受热不匀，料筒内会出现明显的温度梯度，即愈近中心温度愈低，而料筒中心处的料流速又总是大于筒壁处的料流速度，从而导致其射出的熔料各点温度不均匀。同时，其单位时间内能塑化物料的量受能传入热量的制约，且其注射压力损失大（80%压降产生于其固体段），所以目前除每次注射量在60 g以下的小型注射成型机外，几乎均采用螺杆式注射成型机。

压延成型是利用一对或数对相对旋转的辊筒，使塑料在辊筒间隙中受到压延而形成连续并具有一定厚度、宽度与表面光洁的薄型材料的一种工艺。其通用设备压延机一般按其辊筒个数来分类。常用的是三辊和四辊压延机。一般排成倒L型、Z型和斜Z型。辊长有达3.5m

左右的，一般为2.5m。长径比(L/D)对软塑料取2.5～2.7，硬塑料则取2.0～2.2。线速度调节范围对D×L为700×1800mm的，约为6～60m/min。

4.2.3. 通用树脂的加工制品

(1) 硬质管件、板材与其它制品 硬质管件在不少国家是使用PVC树脂量最大的制品之一，是用挤出成型法经一圆形模具而成。而后进入一整形机构，该机构常使用一全封闭水槽，可抽真空，槽内头端装有一金属整形袖，出口处装有橡胶膜封，当槽内抽真空时，空气压力迫使挤出管贴紧其整形袖套，而以冷却水使其冷固成形。在离开整形槽后，管件还在开口的冷却水槽内作进一步的冷却。如为大型管件则在其上喷水以冷却之。冷却后管道常由相对的二根皮带借摩擦力予以拖曳。还可在皮带上植以海绵状橡胶，或使用具有锯齿或植有小角表面的橡胶带[114]。牵引装置一般配以速比大于1∶10的无级变速器予以调速，以配合挤出机的挤出成型速度[115]。经冷却后，管件被切割成一定长度。PVC硬质管道重量轻，易于安装，可用溶液胶接剂相粘接。由于其抗细菌和虫害的侵袭，且耐酸、碱和各种醇类，同时内壁光滑不易结垢，故适用于下水道系统，还由于其对流体阻力小，水液流速可比铸铁管大30%[116]。此外，也适用于作排水、排气管道，及工业上水管。在海运船只上的应用，寿命可达30年以上[117]。

工业上一般称厚度1mm以上制品为硬板，0.25～1mm者为硬片[118]。PVC硬质板和片用挤出成型法经电热模头挤出，而后在有温度控制的辊筒间冷却，再在平铺的辊筒输送机上进一步冷却，以确保其平坦度。最后拖曳到一剪割机割锯成成品板或拖曳到一收卷机卷成片卷。板、片厚度一般为0.25～8mm，在建筑上有较广泛的用途。工业上也有以板作贮槽和通风管道者。硬片也可由压延法制成，但其所得制品的光泽则不如挤压法。

硬管、硬板及硬片以外的其它各种复杂截面形状的硬质制品，也用熔混粒料以挤出法成型。由于高温和低粘度的熔融物料在冷却与变形上较难处理[119]，故一般在较低温度下挤出。挤坯一般经空气冷却，冷却中如需要，可用特殊的支架，以保持其挤出外形。此外，冷却必须均匀以免制品变形。这类制品中以室内画镜板等贴板及窗架为主。

(2) 软质电线电缆绝缘料与薄膜 目前交流电250V以下的软线，耐600V的室内外电线，以及耐1000V以下的绝缘电缆几乎都采用聚氯乙烯[120]，并且都采用挤出法成型。在电线包层时常使用十字头模，挤出机与电线呈90°的直角，但也有为使工厂布局更紧凑而呈30°～45°角的。在电线模中，电线在熔融体的包围中，或者在其离模时，携带着熔融体。当要求电线包覆一夹套型的绝缘体时，常采用管式模，用真空将挤出的物料拉入并包覆于电线基体上。

软质薄膜的挤出成型一般分管膜挤出和平模挤出两种。管模挤出的模具常为圆形，被挤物料垂直地自下而上挤出，空气由模芯的后部或多脚支架的下部导入，将挤出物吹成一大的膜泡。空气通管必须保温，以防支架脚冷却而导致挤出物料产生皱紧现象[121]。膜泡由人字形夹板压扁，同时由牵引夹辊封闭吹入的空气以保持恒定压力，使管膜直径稳定。夹辊对薄膜也具纵向拉伸作用。吹塑的薄膜一般两面切开卷入两个辊筒。由挤出法制就的吹塑薄膜与压延法薄膜对比，有设备简单，投资少、薄膜宽幅大(可达10m以上)等优点[122]，但因受冷却条件限制，故生产速度较低，且厚度均匀性较差。

用挤出成型法制取薄膜，若其厚度超过0.1mm时，一般不用管模挤出而常用平模挤出。此法制就的薄膜一般幅宽较窄(<2m)。加工时将软质薄膜水平地挤出到一组三辊垂直叠置的压延机上，由于上辊用橡胶包覆，而中辊为保证较好脱辊又通常表面不抛光，故制得的薄膜，不及压延法薄膜透明。但此法的最大优点是设备投资较低，仅及压延法的1/5[123]。

(3) 注射成型制品 注射成型系将置于加热料筒内的粒料熔融塑化，用柱塞或螺杆施压，使熔融料在受压下快速注入一适当温度的模具内，并经冷却以制得塑料制件。当熔融料充满成型模腔后，须有一段保压时间，以保证制件中心层在冷却收缩时可继续补充熔融料。为排除进料系统和成型模腔中的空气以及加工温度下挥发出的少量水气和挥发物，注射成型的模具内均要求开有排气槽。

软质和硬质PVC均可用此法成型，各类硬质PVC接管配件是其中产量较大者。

(4) 压延成型制品 压延成型是利用一对或数对相对旋转的辊筒使PVC熔融体由加热辊筒压延成薄片或薄膜。用压延法生产的薄片和薄膜厚度一般在0.1～0.65mm[124]，更厚的硬质薄片则由挤出法制就。

由于物料通过辊筒间隙时与辊筒的相对摩擦和其本身的剪切摩擦都会产生较大的热量，因此，辊筒温度需随辊筒线速度的不同而有所不同，以避免料温过高引起物料包辊，或料温过低出现制品表面粗糙及薄膜透明度降低等情况。另外，辊筒温度的均匀性对制品厚度的公差也极重要。实践表明，在一般情况下，辊筒温度即使仅相差4℃，其直径差异可达0.02mm左右[124]。压延成型常用于生产在基体上涂覆PVC的制品，如地面覆盖物、墙布或墙纸以及室内装璜织物等。此外也用于生产无底层的PVC薄片和薄膜，用作贮槽和容器的衬里、农业地面覆盖膜、雨衣以及淋浴罩帘等。压延装置的基础投资费用较大，但在制作有覆盖面的层压制品和塑料地板以及含极少量增塑剂的极硬薄膜制品时，都选用此法。

(5) 粉末镀层制品 粉末镀层制品系采用PVC的粉

状混和料在一基体上熔融而制成。采用粉末镀层法一般要求粒度分布很窄的（65～90μm）树脂。配就的混合料可借静电喷涂法、括浆法或在沸腾床中作浸渍处理以镀上。在采用前二法时，先将粉状原料施于冷的基体上，而后在一热空气烘炉中完成其熔融过程。在采用沸腾炉浸渍法时，则必须先加热其基体到混合料的熔融温度以上，待粘上涂层后，再移置到加热烘炉中完成其熔融过程。作粉状镀层的干混料不能含有高于7～10%的填料或颜料，也不可使用固态的热稳定剂，因其不可能在干混料中取得良好的分布，而常导致部分树脂颗粒因得不到稳定剂的保护而成为整体高聚物快速降解的核心[125]。

(6) 二次成型制品　由于PVC是一种热塑性塑料，故可由各类加工方法使其部分成型，而后再次作成型加工制成最终制品，如塑料唱片即由氯乙烯与醋酸乙烯共聚物薄片再经模压而制成。又如硬聚氯乙烯的层压板材，是将聚氯乙烯压延薄片置于液压机中加热加压，并在压力下冷却使之成为厚度较大的硬板。PVC也易于凭借局部加热的作用而进行焊接，同时还可用溶剂或粘合剂作粘合联接而成完整的制件。这类制件已广泛用于工业（特别是化学工业）、农业、运输业以及日常生活等诸多方面。

(7) 软硬制品配方举例

软质制品：以适用于中国南方的农用薄膜为例[126]。

组　成	重量份数
高分子量PVC树脂	100.0
邻苯二甲酸二辛酯	23.0
癸二酸二辛酯	7.0
石油磺酸苯酯	7.0
环氧十八酸辛酯	4.0
硬脂酸钡	1.7
硬脂酸镉	0.5
亚磷酸三苯酯	0.5
硬脂酸单甘油酯	1.0
石蜡	0.3
滑石粉	1.0

对一些特殊用途的软制品，如电线、电缆料，可以5份铅稳定剂如三碱式硫酸铅代替钡-镉稳定剂[126]。

硬质制品：以高冲击管为例[127]。

组　成	重量份数
中等分子量PVC树脂	100.0
抗冲击改进剂ABS	10.0
三碱式硫酸铅	4.0
硬脂酸铅	0.5
硬脂酸钡	1.2
硬脂酸钙	0.8
硫酸钡	10.0
石蜡	0.8
炭黑	适量

4.2.4.　胶乳的加工方法

PVC胶乳为一种半微颗粒（0.2μm）在水中以表面活性剂作稳定剂的真胶态分布物。它可提供无溶剂法的涂层（如氯乙烯-偏氯乙烯的共聚胶乳在≥5℃时即能形成涂膜）、浸渍膜或对诸如纸张、织物等的浸润处理，以提高其牢度及耐磨、阻燃、防水、抗油和抗化学品等性能。PVC胶乳还常以基层涂层用于织物和纸张，以便进一步地在其上作聚氯乙烯增塑糊等的涂布；也可再经挤出或压延与聚氯乙烯薄膜制成层压片。尽管胶乳形态的产品总吨位在PVC总产量中所占的百分比极低（不到1%），但受其处理的商品却为数甚多。PVC胶乳用途广泛的重要原因之一是胶乳粒子的表面积比细粒径增塑糊用树脂的表面积约大100倍，使其有可能在温度和增塑剂用量都更低的条件下形成以之为基础的薄膜层。

由于胶乳本身的特点，故增塑剂和稳定剂在加入前都必须先经乳化，一般采用高速和高剪切作用的设备来完成。胶乳中所需的着色剂和填料应以水基分散体的形式加入。在很多情况下，高速机械混合即已足够。如需要特高的细分散，则分散体应先用胶体磨研磨。为防止金属离子的影响，胶乳中可适当加入增稠剂和保护胶体以增加粒子的稳定性、润湿性和渗透性。它们一般是纤维素衍生物、聚丙烯酸盐类、虫胶、酪蛋白以及表面活性剂等。此外，胶乳在配制中应注意减少成泡的情况，为此，在配制中也有加入消泡剂的。胶乳的pH值应调整在10左右。

聚氯乙烯胶乳可采用通常的涂层方法进行施工，例如、刮刀、滚刷、喷涂、涂刷和浸渍等。

4.2.5.　分散树脂的加工方法

分散树脂和胶乳一样，系由乳液聚合法制就，但它是胶乳经干燥后的干粉状产品，主要用于增塑糊或稀释增塑糊，故又称作成糊树脂。糊分散体，也即增塑糊或稀释增塑糊是用聚氯乙烯树脂和增塑剂、稀释剂、稳定剂、填充剂等经掺混而制备的。糊分散体应具有优良的流动性，以助于加工中在承受程度不一的剪切力情况下能容易地模塑成最终制品。此外，其起始粘度应尽可能低并且在长期内改变不大。当然，成糊聚氯乙烯也应保证其在加工过程中热稳定性优良以及制品的色泽、透明度和强度。

成糊聚氯乙烯要求聚合物粒径在0.1～5μm，最好为0.2～3μm，粒径分布适宜，呈双峰型集中。另外，杂质含量应低，粒子表面对增塑剂应有适宜的亲和力。乳液可用非离子型表面活性剂处理[128,129]。干燥后树脂粒度的日本、美国和欧洲地区的标准可见文献[128]及[130]。

为调节糊分散体的粘度以满足成糊要求，也有把悬

浮法树脂的粗粒子和乳液聚合的普通成糊 PVC 相混合而成掺混聚氯乙烯糊树脂的。这种掺入的悬浮法树脂最好是具有光滑表面的球形单粒子，以增加其降低糊分散体粘度的作用。所用悬浮法树脂的较好粒径是 20～60μm，且粒径分布不应太宽。同时，在加工中应容易熔化，对成糊 PVC 应有亲和力。有报道采用以下法制就悬浮法树脂作掺入树脂的，其法采用水溶性蛋白质（如明胶）作分散剂，并在聚合率达 10%以后的任一时刻添加具蛋白水解作用的酶（如番木瓜朊酶）然后继续聚合直到结束[128]。

由分散树脂配就的增塑糊很容易处理和运用，随时可灌倒或顿注入膜，当加热到 148～177℃时，即转化成均匀的热熔体，然后冷却到＜50℃即凝成软聚氯乙烯制品。在某些应用中，该类增塑糊还常用一易挥发的溶剂稀释（该溶剂在融合过程中被挥发掉），这一类经稀释的增塑糊即为稀释增塑糊。

增塑糊和稀释增塑糊也可像胶乳一样，用涂刷技术加工成各种制品。

5. 规格与测试方法

5.1. 树脂规格与测试方法

中国聚氯乙烯树脂以悬浮法为主，现行标准是为悬浮法通用型聚氯乙烯树脂制定的中国国家标准GB/T

表 9　悬浮法通用型聚氯乙烯树脂规格

项目		指标											
		SG1 型			SG2 型			SG3 型			SG4 型		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
粘数，ml/g（或 K 值）[或平均聚合度]		156～144（77～75）			143～136（74～73）			135～127（72～71）[1350～1250]			126～119（70～69）[1250～1150]		
杂质粒子数，个	≤	16	30	90	16	30	90	16	30	90	16	30	90
挥发物(包括水)含量，%	≤	0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50	0.30	0.40	0.50
表观密度，g/ml	≥	0.45	0.42	0.40	0.45	0.42	0.40	0.45	0.42	0.40	0.45	0.42	0.40
筛余物，% 0.25mm 筛孔	≤	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0
筛余物，% 0.063mm 筛孔	≥	90	90	80	90	90	80	90	90	80	90	90	80
“鱼眼”数，个/400cm²	≤	20	40		20	40		20	40		20	40	
100g 树脂的增塑剂吸收量，g	≥	27	25		27	25		26	25		23	22	
白度(160℃，10min 后)，%	≥	74			74			74			74		
水萃取液电导率，S/m	≤	5×10^{-3}			5×10^{-3}			5×10^{-3}					
残留氯乙烯含量，ppm	≤	8	10		8	10		8	10		8	10	

项目		指标											
		SG5 型			SG6 型			SG7 型			SG8 型		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
粘数，ml/g（或 K 值）[或平均聚合度]		118～107（68～66）[1100～1000]			106～96（65～63）[950～850]			95～87（62～60）[850～750]			86～73（59～55）[750～650]		
杂质粒子数，个	≤	16	30	90	16	30	90	20	40	100	20	40	100
挥发物(包括水)含量，%	≤	0.40	0.40	0.50	0.40	0.40	0.50	0.40	0.40	0.50	0.40	0.40	0.50
表观密度，g/ml	≥	0.45	0.42	0.40	0.48	0.45	0.40	0.48	0.45	0.40	0.48	0.45	0.40
筛余物，% 0.25mm 筛孔	≤	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0
筛余物，% 0.063mm 筛孔	≥	90	90	80	90	90	80	90	90	80	90	90	80
“鱼眼”数，个/400cm²	≤	20	40		20	40		30	50		30	50	
100g 树脂的增塑剂吸收量，g	≥	20	19		18	16		16	14		14	14	
白度(160℃，10min 后)，%	≥	74			74			70			70		
水萃取液电导率，S/m	≤												
残留氯乙烯含量，ppm	≤	8	10		8	10		8	10		8	10	

5761—93。其技术要求如下。

(1) 外观：白色粉末；

(2) 物化性能：应符合表9要求。

表中各项指标的测定方法均可见该标准。其中粘数的测试按中国国家标准GB 340—82《聚氯乙烯树脂稀溶液粘数的测定》进行。此法与国际标准ISO 174—1974相统一。其原理为按标准规定的条件制备浓度为0.005 g/ml的环己酮溶液，用气承液柱式乌氏粘度计在规定温度下分别测定溶液、溶剂的流经时间。根据测得的值按下式计算溶液的粘数：

$$VN=\frac{t_s-t_0}{t_0\cdot c}$$

式中　VN——粘数，ml/g；

t_s——溶液3次流经时间的算术平均值，s；

t_0——溶剂3次流经时间的算术平均值，s；

c——溶液浓度，0.005 g/ml。

PVC溶液的粘数与特性粘度、K值、聚合度及重均和数均分子量间的关系可见文献[131]。

5.2. 制品规格与测试方法

聚氯乙烯的软硬制品品种繁多，现以具代表性的软聚氯乙烯农用压延薄膜和硬聚氯乙烯板材为例，表述如后。

5.2.1. 软聚氯乙烯农用压延薄膜

中国的软聚氯乙烯农用压延薄膜的规格和测试方法如GB 3830—83中国国家标准所载。其中的主要指标示如表10。

表10　PVC农用压延薄膜的主要指标[132]

项　　目		指　标
拉伸强度(纵、横),kg/cm²(MN/m²)	≥	150(14.7)
断裂伸长率(纵、横),%	≥	200
低温伸长率(纵、横),%,	≥	20
直角撕裂强度(纵、横),kg/cm(N/cm)	≥	40(392)
加热损失率,%	≤	5.00
水抽出物,%	≤	1.00

其中，直角撕裂强度的测定方法系将标准试样施加拉伸负荷，由直角口处将试样撕裂，计算单位厚度所承受的最大负荷。低温伸长率的测定方法系将试样置于−5℃的冷媒中，保持5min，然后在规定应力下作用5min，观测其伸长值（见塑料测试）。

5.2.2. 硬质聚氯乙烯板材

中国硬质聚氯乙烯板材的规格和测试方法如GB 4454—84中国国家标准所载。其中的主要指标示如表11。

表11　硬质PVC板材的主要指标[133]

项　　目		指　标
密度,g/cm³		1.38～1.55
拉伸强度(纵、横向),kgf/cm²(MN/m²)	≥	500(49)
弯曲强度(纵、横向),kgf/cm²(MN/m²)	≥	900(88.2)
冲击强度(缺口,纵横向)		
kg·cm/cm²(kJ/m²)	≥	3.0(2.9)
维卡软化点(纵、横向),℃	≥	75
140℃加热尺寸变化率(纵、横向),%		±3.0
腐蚀度(60±2℃,5h),g/m²		
40% NaOH溶液		±1.0
40% HNO_3溶液		±1.0
30% H_2SO_4溶液		±1.0
35% HCl溶液		±2.0
整体性,液体石蜡浸泡		无裂缝

其中，腐蚀度测定方法为：取表面光洁，一定尺寸的板材样品，洗净干燥后，于60±2℃下，在试验介质中浸泡5h，测定其浸泡前后的重量差值。

6. 毒性与安全

聚氯乙烯所用单体氯乙烯有毒易燃，其毒性与安全见氯乙烯和多氯乙烯。在成品加工厂中由于PVC树脂生产时已作了脱氯乙烯的处理，因此加工现场的氯乙烯含量能低于0.5ppm[134,135]。

聚氯乙烯可能污染大气的另一渠道是掺杂在城市垃圾中PVC制品的进入垃圾焚烧炉，据工业发达国家的统计，PVC只占被处理垃圾的0.2～0.3%。另外，据报道加入2%及4%PVC的焚烧试验结果是烟道气中氯化氢浓度分别为1990ppm和3030ppm，经61m烟囱排空，地面实测量分别为0.12ppm和0.18ppm，而且其中不少量是来自纸张、食品、废物和其它废渣的燃烧[136]。为控制PVC制品，特别是包装瓶在城市垃圾焚烧前的混入，从而促进PVC在包装瓶方面的发展，目前已有择出技术以防止其混入[137]。聚氯乙烯焚烧后灰分<2%[138]。

7. 经济概况

7.1. 国外PVC产量与价格变异情况

1935年较大生产规模的乳液聚合在德国首先实现，1940年美国Goodrich公司创建了悬浮聚合法，聚氯乙烯工业由此开始发展。1940年世界产量为11kt，1950年为220kt，1960年达1.45Mt，1970年为6Mt[139]，1989年世界PVC消费量已达16.2Mt，到1990年又上升到

18Mt[140]。发达国家在克服80年代初的衰退之后，自1983年起，PVC的需要又出现了持续增长，从而一度导致了世界性PVC生产能力过剩。美、日和西欧对此均采取了调整措施。到1987年止，西欧PVC生产厂商由27个减为16个，生产能力减少600kt/a；美国自80年代以来，PVC生产商也由21个减为13个；日本于80年代初建立了合理化卡特尔，17个生产公司组成了4个销售公司，使PVC生产能力下降25%。但是，在发达国家进行调整的同时，世界其它经济区却又有新的PVC装置建成。因此，世界PVC的生产能力仍在增加，1988年为19.4Mt/a[141]，1991年为20Mt/a。1991年世界各地区PVC生产能力如表12[142]。1988年世界主要国家PVC产量见文献[140]。

表12 1991年世界各地区PVC生产能力，10kt/a

地区	生产能力	比例，%
西欧	545	27.2
北美	450	22.5
日本	215	10.8
东欧	250	12.5
其它地区	540	27.0
合计	2000	100.0

PVC通用树脂1979～1980年间，美国市场价格最高达US $ 700/t，1990年海湾战争前夕，又曾一度激增，最高时达US $ 1050/t，之后逐步回跌，1992年价为US $ 550/t，1993年回升，年底时为US $ 650/t[143]。

7.2. 中国PVC产量与价格变异情况

1958年中国于锦西化工厂建成第一套年产3kt规模的生产装置，接着北京、天津、上海等地相继又建成4套年产6kt的装置。之后各省市陆续建厂，聚氯乙烯工业得到了较快的发展。至1987年聚氯乙烯年生产能力已达645.4kt。1988年后，从日本、美国和法国引进的聚合技术及装置先后投产，加上市场紧俏的促成，PVC生产能力有较快的提高。1988年共68家PVC生产厂，总生产能力约达920kt，1990年生产厂达74家，总生产能力已逾1.3Mt/a，其中原料路线为乙烯法的为475 kt，占总生产能力36.4%；电石法PVC生产厂中，万吨级以上生产能力的31家，年生产能力合计675kt占总生产能力的51.9%；其余各厂生产规模较小，一般均在3～6kt/a[140]。

PVC树脂自1986年起，持续两年多出现了供不应求的局面，每吨价格一直上升到7400元。之后由于齐鲁化工公司和上海氯碱总厂PVC树脂的相继投产，供销矛盾发生转变，价格逐步下降，1992年通用树脂每吨价格降到4150元，1993年又开始回升，年底时为7200元[144]。

1988年以来，中国PVC树脂的进出口量也有较大变化，具体如表13[140]。

表13 1988～1990年中国PVC树脂进出口情况

年份	进口		出口	
	数量，10kt	比上年增长，%	数量，10kt	比上年增长，%
1988	15.19	18.2	4.22	−10
1989	11.09	−26.9	4.02	−4.7
1990	10.52	−0.5	18.13	351

7.3. 世界与中国的各类树脂比例和各类制品比例

世界各类树脂的比例约为悬浮法占75%，乳液法和微悬浮法共占15%，本体法占10%[145]。

中国PVC生产，悬浮法占93.6%，乳液法和微悬浮法占6.4%，本体法尚属空白。

塑料需求结构方面，国际上PVC硬制品比重在逐年上升，目前约占65%。硬制品主要用于建筑和包装等方面，而不同国家其应用重点也不尽相同；美国、日本多用于建筑管材，西欧则多用于门窗型材和包装材料。软制品则以包装薄膜、壁纸和电线、电缆为主，并向高档商品、无毒增塑剂制品方面发展[145]。

中国以1990年统计，软制品占73.6%，其中，薄膜又占软制品的33.6%、鞋类为35.8%、电缆料为16.2%、人造革为14.4%。硬制品占26.4%，其中板材为48.7%、管材9.4%、异型材13.5%、片材28.4%[140]。

7.4. PVC工业在经济上的地位与展望

PVC工业在经济发达国家无不占有重要地位。以美国在1976年的报道为例，PVC和它有关的原材料、机械设备以及其最终产品，综合起来要占当时整个美国国民生产总值的10%以上[146]。PVC且是烧碱生产中平衡联产氯气的主要品种，据报道，美国Philip Town Seed协会花费1.7亿美元，对在美国建成年生产能力17Mt的聚氯乙烯工业进行了探索性调研，拟一部分从糊树脂和掺混树脂，另一部分从专用树脂着手打开新的应用领域[137]。同样，以美国近几年PVC实际销售量为例，与上一年相比，1992年上升10%，1993年上升5%，并预测1994年的上升率仍可在5%以上，势头良好[147]。

中国PVC生产自1958年开始以来，一直是塑料中品位最大的产品，但其耗用的氯量，据1988年统计尚仅占烧碱联产总氯量的19%，而发达国家平均已达27.4%。此外，中国的PVC硬制品少，应用领域不宽，预计随着建筑业的兴起和PVC管道及管件的推广使用，中国发展PVC应会有很大的潜力和前途。

8. 用 途

聚氯乙烯商品树脂的各种牌号，均为适应不同用途而设立。通用树脂的用途主要按树脂聚合度不同而各异。现就中国国家标准按粘数大小对悬浮树脂规定的8个型号，简略表出其用途如表14[148]。

表14 不同粘数PVC悬浮树脂的主要用途

型号	粘数	主要用途
SG 1	156～144	高级电器绝缘材料
SG 2	143～136	电器绝缘材料、高强度薄膜及软质制品
SG 3	135～127	
SG 4	126～119	普通薄膜、软管、鞋料
SG 5	118～106	硬管、硬片、单丝、套管
SG 6	105～96	
SG 7	95～87	硬板、唱片、阀门、焊条
SG 8	86～73	氯化聚氯乙烯及透明硬薄片

特高聚合度PVC悬浮树脂(粘数在190以上)，则较多地用于消光软制品和代橡胶的车厢门嵌条等。

由乳液法制就的树脂，主要用于制作人造革、壁纸、墙布、涂塑窗纱、玩具及电器用品等[149]。

参考文献

[1] 古谷正之，"塩化ビニル樹脂"，p. 10，日刊工業新聞社，東京，昭和36年。

[2] 严福英等主编，《聚氯乙烯工艺学》，第1版，247页，化学工业出版社，北京，1990年。

[3] 张晓林，《国内聚氯乙烯生产、市场的回顾和展望》，1～4页，锦西化工研究院，1991年。

[4] 蔡琼英等，聚氯乙烯，(6)，12 (1988)。

[5] 潘祖仁、孙经武，《高分子化学》，28页，化学工业出版社，北京，1984年。

[6] 马希晨，聚氯乙烯，(3)，23～24 (1986)。

[7] Mark, H. F., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Supplement vol., pp. 844～850, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 893～894, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.

[9] K. C. 明妍格尔著，马文杰、黄子铮译，《聚氯乙烯的降解与稳定》，7～9页，轻工业出版社，北京，1985年。

[10] 林强，聚氯乙烯，(4)，31 (1981)。

[11] Englund, S. M., *Chem. Eng. Progress*, 77 (8), 55 (1981).

[12] 史悠彰，《聚氯乙烯高分子化学的理论与实践》，163～165页，浙江科学技术出版社，杭州，1986年。

[13] 潘祖仁，聚氯乙烯，(3)，39 (1988)。

[14] 黄云翔，聚氯乙烯，(6)，19～50 (1986)。

[15] 同[7], vol. 17, pp. 306～309, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1985.

[16] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer Handbook", 3rd ed., pp. Ⅶ/384～385, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[17] Reding, F. P. et al., *J. Polymer Science*, (56), 225 (1962).

[18] 冯兴根等编写，《聚氯乙烯加工手册》，18页，轻工业出版社，北京，1990年。

[19] 许良玉，聚氯乙烯，(1)，47 (1988)。

[20] Arlman, E. J., *J. Polym. Sci.*, (12), 543 (1954).

[21] 同[8], p. 897.

[22] 林尚安、陆耘、梁兆熙，《高分子化学》，467～468页，1982年。

[23] 同[7], pp. 849～850.

[24] 岩見陽子，工業化学，72 (11)，2508～2510 (1969)。

[25] 许良玉，聚氯乙烯，(1)，49 (1988)。

[26] 杨始荣，聚氯乙烯，(4)，20 (1981)。

[27] 王书中、闵延兵、虞和倬、赵德仁、朱华娟，聚氯乙烯，(2)，4～8 (1991)。

[28] Titow, W. V., "PVC Technology", 4th ed., pp. 24～29, Elsevier Applied Science Publishers, London, New York, 1986.

[29] Dannis, M. L., Ramp, F. L., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 1, chapt. 6, p. 241, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.

[30] 同[8], p. 899.

[31] 同[18]，25页。

[32] 同[28], pp. 469～482.

[33] 同[2]，112～117页。

[34] 同[5]，29～56页。

[35] Johnston, C. W., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 1, chapt. 3, pp. 47～53, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.

[36] Talanini, G., *J. Polym. Sci.*, A-2 (4), 535 (1966).

[37] 潘祖仁，石油化工，18 (8)，561～566 (1989)。

[38] 谢土余等，化工学报，(2)，93～99 (1984)。

[39] 闵延兵、虞和倬、王书忠、赵德仁，聚氯乙烯，(6)，1～6 (1990)。

[40] 同[5]，121～125页。

[41] 同[12]，22页。

[42] 同[8]，pp. 900～901.

[43] 同[35]，pp. 75～76.

[44] 同[2]，219～228页。

[45] 易微天、吴玉初，聚氯乙烯，(4)，50～57 (1990)。

[46] 张有谟，中国氯碱，(10)，31 (1990)。

[47] 金玉珍，化工科技动态，(12)，2 (1990)。

[48] 同[2]，92页。

[49] 同[2]，100页。

[50] 同[2]，138～146页。

[51] 同[2]，157～159页。

[52] 杨卫国，聚氯乙烯，(3)，20 (1991)。
[53] 詹晓力、翁志学、黄志明、潘祖仁，化工学报，(3)，306～311 (1990)。
[54] 同 [2]，229～260 页。
[55] 同 [28]，pp. 86～91.
[56] 王国全、乔辉，化工进展，(1)，16 (1990)。
[57] 虞和惇、赵德仁，华东化工学院学报，(2)，193～203 (1983)。
[58] 王瑞德，江苏氯碱，(2)，23 (1989)。
[59] 同 [2]，263～283 页。
[60] 郑石子，上海化工，(2)；8 (1989)。
[61] *Chem. Abstr.*, **28** (2), 663 (1934).
[62] Wall, F. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2050 (1944).
[63] Mayo, F. R., Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
[64] 同 [27]，(2)，9～10 (1991)。
[65] Kline, M. W., Stiest, E. N., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 1, chapt. 4, pp. 114～118, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[66] 黄云翔，化工物资，(3)，21 (1991)。
[67] 雷在中，《我国 PVC 树脂生产现状及发展趋势》，289 页，中国氯碱工业协会，1991 年。
[68] Frissell, W. J., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 1, chapt. 7, p. 265, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[69] 同 [65]，pp. 120～125.
[70] Smith, W. M., "Manufacture of Plastics", p. 339, Reinhold Publishing Co., N. Y., 1964.
[71] 同 [29]，pp. 303～304.
[72] 同 [29]，p. 305.
[73] 鹫崎喜信，高分子加工，**20** (10)，585～590 (1971)。
[74] Dannis, M. L., Ramp, F. L., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopeolia of PVC", vol. 1, chapt. 6, pp. 225～226, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[75] 马文光，张正柏，张玉田，聚氯乙烯，(5)，40(1988)。
[76] 同 [74]，p. 252.
[77] 同 [2]，312 页。
[78] *Chem. Abstr.*, **111** (2), 7975 (1989).
[79] 荣肇已，氯碱工业，(8)，35～36 (1989)。
[80] 同 [8]，p. 899.
[81] 张世国，聚氯乙烯，(4)，41 (1978)。
[82] А. А. Донцов 等著，丁振威、齐平一译，《氯化聚合物》，270 页，化学工业出版社，北京，1983 年。
[83] 同 [18]，259～260 页。
[84] 上海市塑料工业科技情报协作网，聚氯乙烯，(2)，73 (1978)。
[85] 代湘波，聚氯乙烯，(1)，55 (1982)。
[86] 同 [18]，647 页。
[87] 同 [84]，(2)，83～88 (1978)。
[88] 同 [84]，(2)，41 (1978)。
[89] 同 [18]，41～57 页。
[90] 同 [18]，56～57 页。
[91] 同 [84]，(1)，58～60 (1978)。
[92] 同 [84]，(1)，43～70 (1978)。
[93] 同 [2]，357 页。
[94] 吴加琦，聚氯乙烯，(2)，42 (1989)。
[95] Reed, M. C., *Ind. Eng. Chem.*, (35), 896 (1943).
[96] Reed, M. C., Connor, L., *Ind. Eng. Chem.*, (40), 1414 (1948).
[97] Reed, M. C., Harding, J., *Ind. Eng. Chem.*, (41), 675 (1949).
[98] Lawrence, R. R., McIntyre, E. B., *Ind. Eng. Chem.*, (41), 689 (1949).
[99] 同 [84]，(3)，71～72 (1978)。
[100] 同 [84]，(3)，63～65 (1976)。
[101] H. Mattill 等著，华凡译，国外建材科技，(2)，50～51 (1990)。
[102] 汪青萍、余乃梅，厦门大学学报 (自然科学版)，(1)，59～63 (1991)。
[103] Nielsen, L. E., *J. Am. Chem. Soc.*, (75), 1435 (1953).
[104] 同 [18]，27～37 页。
[105] 同 [84]，(3)，87 (1978)。
[106] 关吉勋、邓万棱，陈敬昆，塑料工业，(4)，35～39 (1984)。
[107] 李隆歧，聚氯乙烯，(1)，49 (1985)。
[108] 同 [2]，371～372 页。
[109] S. J. 蒙特著，黄木齐译，国外塑料，(2)，48～55 (1991)。
[110] 程金良、杨庆卫，塑料，(3)，27～29 (1991)。
[111] Batluk, M., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 3, chapt. 23, p. 1252, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[112] 同 [18]，189 页。
[113] 同 [8]，p. 928.
[114] 同 [111]，p. 1287.
[115] 同 [18]，222 页。
[116] 刘兰、关吉勋，聚氯乙烯，(1)，44 (1989)。
[117] 杨淑丽，工程塑料应用，(2)，61～64 (1987)。
[118] 同 [18]，236 页。
[119] 同 [111]，p. 1293.
[120] 同 [18]，333 页。
[121] 同 [111]，p. 1302.
[122] 同 [18]，267 页。
[123] 同 [111]，p. 1305.
[124] 同 [18]，460～468 页。
[125] 同 [111]，pp. 1482～1483.
[126] 同 [18]，282 页。
[127] 同 [18]，225 页。
[128] 聚氯乙烯，(1)，53～57 (1989)。

[129] 韩光信，聚氯乙烯，(1)，7 (1982)。
[130] 马兰英，聚氯乙烯，(2)，20 (1989)。
[131] 同 [2]，99页。
[132] 轻工业部塑料工业局、全国塑料制品标准化技术委员会，《塑料标准汇编》，25页，成都科技大学出版社，成都，1980年。
[133] 同 [132]，73页。
[134] Ness, L. I., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 1, chapt. 1, p. 10, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[135] Crider, L. B., Holbrook, W. C., in Ness, L. I. (ed.), "Encyclopedia of PVC", vol. 3, chapt. 32, pp. 1735～1736, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976.
[136] 同 [135], pp. 1745～1746.
[137] 锦西化工研究院，聚氯乙烯（专辑），6 (1991)。
[138] 同 [135], p. 1743.
[139] 同 [2]，1页。
[140] 同 [3]，6页。
[141] 金玉珍，化工科技动态，(12)，2 (1990)。
[142] 徐祖平，化工物资 (3)，8 (1992)。
[143] 上海市化工局科技情报研究所，每周化工要闻，(47)，30 (1993)。
[144] 同 [143]，(47)，7 (1993)。
[145] 张有谟，聚氯乙烯，(1)，7～8 (1990)。
[146] 同 [134]，pp. 1～6.
[147] 同 [143]，(10)，16 (1994)。
[148] 《化学工业标准汇编·第七册·塑料与塑料制品》，746页，中国标准出版社，北京，1990年。
[149] 同 [148]，762页。

jumi

聚　醚　Polyethers

余鼎声　北京化工大学高分子系(1.,2.)
杨昌正　南京大学化学化工学院(3.)
张鸿志　北京大学化学系(4.)
黄振豪　化学工业部成都有机硅研究中心(5.)

1. **芳香族聚醚**…… 146
1.1. 聚苯醚…… 146
1.1.1. 性能…… 146
1.1.2. 制备方法…… 149
1.1.3. 改性…… 151
1.1.4. 加工方法…… 153
1.1.5. 规格和分析方法…… 154
1.1.6. 毒性和安全…… 155
1.1.7. 经济概况…… 155
1.1.8. 用途…… 155
1.2. 聚芳醚酮…… 156
1.2.1. 性能…… 157
1.2.2. 制备方法…… 159
1.2.3. 改性…… 162
1.2.4. 加工方法…… 162
1.2.5. 规格和分析方法…… 164
1.2.6. 毒性和安全…… 164
1.2.7. 经济概况…… 164
1.2.8. 用途…… 164
2. **聚氧化乙烯**…… 165
2.1. 物理性质…… 165
2.1.1. 结晶性…… 165
2.1.2. 水溶性及水溶液性质…… 166
2.1.3. 非水溶液的性质…… 168
2.1.4. 固体树脂的性质…… 168
2.2. 化学性质…… 169
2.2.1. 络合性…… 169
2.2.2. 氧化性…… 169
2.3. 制备和加工方法…… 170
2.3.1. 聚合机理…… 170
2.3.2. 催化剂体系…… 170
2.3.3. 制备方法…… 171
2.3.4. 加工方法…… 171
2.4. 规格和测定方法…… 171
2.4.1. 规格…… 171
2.4.2. 测定方法…… 171
2.5. 毒性和安全…… 171
2.6. 用途…… 172
3. **1,2-环氧丙烷聚合物**…… 173
3.1. 物理和化学性质…… 173
3.2. 制备方法…… 175
3.2.1. 环氧丙烷的聚合…… 175
3.2.2. 环氧丙烷与环氧乙烷的共聚合…… 177
3.3. 主要品种…… 178
3.3.1. 制造聚氨酯软泡沫体用聚醚…… 178
3.3.2. 制造聚氨酯弹性体用聚醚…… 178
3.3.3. 制造聚氨酯硬泡沫体用聚醚…… 178
3.3.4. 改性聚醚…… 179
3.4. 规格和分析测试方法…… 180
3.5. 贮运、毒性和安全 …… 180
3.6. 经济概况和用途…… 181
4. **聚四氢呋喃**…… 181
4.1. 概述…… 181
4.2. 性质…… 182
4.2.1. 物理性质…… 182
4.2.2. 化学性质…… 183
4.3. 制备方法…… 183
4.3.1. 单体的性质…… 183
4.3.2. 聚合反应…… 183
4.3.3. 聚丁二醇的工业制备…… 186
4.3.4. 共聚合反应与共聚醚…… 186
4.4. 规格和测试方法…… 187
4.5. 贮运、毒性和安全 …… 187
4.5.1. 贮运…… 187

4.5.2. 毒性和安全…… 188
4.6. 经济概况和用途…… 188
5. **氯化聚醚**…… 188
5.1. 结构与性能…… 188
5.2. 生产方法…… 190
5.2.1. 聚合机理…… 190
5.2.2. 生产方法…… 191
5.3. 加工和应用…… 192
参考文献…… 192

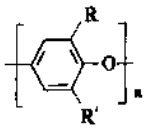
聚醚是聚合物主链上含有醚(—C—O—C—)链节的一类大分子。至于在侧链上含有醚链节的聚合物如乙烯基醚聚合物则不属于聚醚的范畴。但属于聚醚类的聚合物甚多，且在制备方法及性能方面都有着很大差异，不宜集中讨论。在本条目下主要介绍芳香族聚醚、聚氧化乙烯、1,2-环氧丙烷聚合物、聚四氢呋喃和氯化聚醚。其它一些聚醚类聚合物或共聚物如环氧树脂、缩醛树脂、聚酯类、聚表氯醇等可见环氧树脂、聚甲醛树脂、聚酯、橡胶 2. 合成橡胶——聚醚橡胶等条目。此外，聚醚砜可见含硫聚合物，聚醚酰亚胺可见聚酰亚胺和其它芳杂环聚合物。

1. 芳香族聚醚

本章主要介绍两类聚醚：一为聚苯醚，其主链只由芳香结构单元和醚单元所组成；另一类主链中除芳香单元和醚单元外还含有其它官能团如酮，代表性的品种为聚芳醚酮。

1.1. 聚苯醚

聚苯醚 (polyphenylene oxide，polyphenylene ether 或 polyoxyphenylenes) 也称聚苯氧，简称 PPO。在诸多异构体中，具有实际意义而且研究最广的是如下式的对位结构的聚合物：



随主链上取代基 R、R′的不同，可有许多不同的均聚物和共聚物。

1957 年，美国通用电气公司的 A. S. Hay[1.1]首次在实验室通过氧化偶合方法从 2,6-二甲基苯酚聚合得到聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚) (简称 DMPPO)，由于发现该聚合物具有优异的力学性能，于是在 1965 年实现工业化，建成世界第一座年产 4.54kt PPO 的工厂。为了改善 PPO 的熔融流动性和加工性，该公司又进行了共混改性，并在 1966 年实现改性 PPO —— Noryl 树脂的工业化[1.2]。在以后的十几年中，美国通用电气公司垄断了世界改性 PPO 的市场。直至 1979 年，日本旭化成公司生产出苯乙烯接枝化学改性的聚苯醚 (商品名ザイロン，Xyron) 后才打破了这种局面[1.3]。

由于聚苯醚具有优异的耐高低温性、良好的力学性能和尺寸稳定性，蠕变小，并有良好的耐热水性，现已发展成为一种重要的热塑性工程塑料，在汽车、家用电器及电子设备方面的需求量不断增加，世界各国纷纷投资兴建聚苯醚装置[1.4]。世界改性聚苯醚的消费量 1985 年已达 0.17Mt[1.5]。

中国在 80 年代初由上海合成树脂研究所和北京市化工研究院分别进行聚苯醚的合成和改性的研究工作，北京市化工研究院已建成 PPO 和改性 PPO 的扩大试验装置。

1.1.1. 性 能

(1) 物理性能 聚苯醚由于其高分子的主链结构，所以这种聚合物的凝聚力和稳定性很高，使之具有许多

表 1.1 对位结构聚苯醚的 T_g 和 T_m[1.6]，℃

聚 合 物	R	R′	CAS 登录号	T_g	T_m
聚苯醚	H	H	[25667-40-7]	82	298
聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)	CH_3	CH_3	[25134-01-4]	211	268
聚(2-苯基-6-甲基-1,4-苯醚)	CH_3	C_6H_5	[25805-39-4]	169	
聚(2-苄基-6-甲基-1,4-苯醚)	CH_3	$CH_2C_6H_5$	[26545-37-9]	99	
聚(2-异丙基-6-甲基-1,4-苯醚)	CH_3	$(CH_3)_2CH$	[31985-12-3]	144	
聚(2,6-二甲氧基-1,4-苯醚)	CH_3O	CH_3O	[25667-13-4]	167	
聚(2,6-二氯-1,4-苯醚)	Cl	Cl	[26023-26-7]	228	269
聚(2,6-二苯基-1,4-苯醚)	C_6H_5	C_6H_5	[24938-68-9]	230	480
聚(2-间甲基-6-苯基-1,4-苯醚)	C_6H_5	m-$CH_3C_6H_4$	[79569-12-3]	219	

优异的特性。表1.1列出了各种对位结构聚苯醚的玻璃化温度(T_g)和熔点(T_m)。其中聚二甲基苯醚(DMPPO)、聚二氯苯醚、聚二苯基苯醚等都具有较高的T_g和T_m,说明它们具有很好的高温性能。某些聚合物在一定的溶剂中很容易诱导结晶,如DMPPO在α-蒎烯、十氢萘中,聚二苯基苯醚在四氯乙烷中等[1.6]。DMPPO单晶胞的尺寸是:$a=1.17$nm(11.7Å),$b=1.05$nm(10.5Å),$c=1.69$nm(16.9Å)和$\alpha=97°$,计算的晶体密度是1.16g/cm³。DMPPO在室温下的密度为1.06g/cm³,熔体的密度为0.958g/cm³,在玻璃化转换点时,密度温度系数锐增。

DMPPO的溶度参数按Small的方法计算为9.0,这和实测值9.3很相近。一般说来卤代烃和芳烃是聚苯醚的优良溶剂,而在酮、醚、石油烃衍生物中则需在很大的应力作用下才溶解。DMPPO很容易在二氯甲烷中溶解,但不久就能与二氯甲烷形成络合物而从溶液中沉淀出来,这种络合物是不稳定的,当从液相中分离出来时,又会迅速解离。利用这个性质,可以从二氯甲烷中沉淀出分子量分布很窄的($M_w/M_n=1.1$)聚合物[1.7]。

表1.2为DMPPO在粘度方程$[\eta]=KM^a$中的K及a值和Fox-Flory粘度常数K_θ[1.8]。

表1.2　DMPPO的粘度参数

溶剂	K	a	K_θ,cm³·mol$^{1/2}$·g$^{-3/2}$
甲苯	2.8×10^{-2}	0.68±0.02	$16.4\pm0.2\times10^{-2}$
氯苯	3.78×10^{-2}	0.66±0.02	$16.7\pm0.5\times10^{-2}$
氯仿	4.83×10^{-2}	0.64±0.02	$17.3\pm1.0\times10^{-2}$

工业聚苯醚产品主要是DMPPO,以下为其工业品的主要性能[1.9]。

a. 力学性能　聚苯醚具有良好的力学性能(见表1.3),即使在高温下仍能维持。其部件在温度接近205℃时不产生变形。在它的力学性能中,最特出的是拉伸强度和蠕变性好。拉伸模量可达2690MPa(23℃),其拉伸强度为80MPa(23℃),超过聚甲醛、ABS等工程塑料。

聚苯醚的蠕变值很低,而且随温度升高,其蠕变值变化很小,因此在长时间重载下,其尺寸没有明显变化,可作长期耐负荷的机械零件。它的冲击强度(悬臂梁缺口)在−40~93℃温度范围内实际变化也不大,这是韧性材料很宝贵的一种性质。

b. 热性能　聚苯醚具有较高的耐热性,脆化温度为−170℃,热变形温度在180℃左右,连续使用温度为120℃。其热变形温度优于聚碳酸酯、ABS、聚酰胺6等工程塑料。一般随苯环上取代基增加,热稳定性有所降低。聚苯醚的热性能如表1.4所示。

c. 电性能　由于聚苯醚分子结构中无极性高的基团,因此能在很宽的温度、湿度和频率范围内保持电性能的稳定。在高温下表面电阻也比较稳定。温度变化时,其介电常数和介电损耗角正切值变化很小。聚苯醚的电性能如表1.5所示。

表1.3　聚苯醚的力学性能[1.9]

性　能	测试方法 ASTM	数　值
拉伸强度,MPa	D638	
23℃		80
93℃		55.2
断裂伸长,%	D638	
23℃		20~40
93℃		30~70
拉伸模量,MPa	D638	
23℃		2690
93℃		2483
弯曲强度,MPa	D790	
−18℃		132
23℃		114
93℃		87
弯曲模量,MPa	D790	
−18℃		2655
23℃		2586
93℃		2483
压缩应力(23℃,10%变形),MPa	D695	114
剪切强度,MPa	D732	76
蠕变值(300h,23℃,13.8MPa)	D621	0.5
冲击强度(悬臂梁,缺口),J/m	D256	
−40℃		54
23℃		64
93℃		91
洛氏硬度	D785	R119
Taber磨耗(CS17,1000g负荷),mg	D1044	17
疲劳持久极限(2×10^6次循环),MPa	D671	8.3

表1.4　聚苯醚的热性能

性　能	测试方法 ASTM	数　值
热变形温度,℃	D648	
0.5MPa		179
1.8MPa		174
线膨胀系数,1/℃	D696	$(4.9\sim5.6)\times10^{-5}$
体积膨胀系数,1/℃	D696	2.0×10^{-4}
成型收缩率	D1299	0.007~0.009

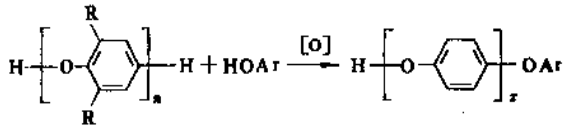
表 1.5 聚苯醚的电性能

性　　能	测试方法 ASTM	数值
介电常数(相对湿度 50%,23℃)	D150	
60Hz		2.58
10^6Hz		2.58
介电损耗角正切值(相对湿度 50%,23℃)	D150	
60Hz		0.00035
10^6Hz		0.0009
体积电阻率,Ω·cm	D257	10^{18}
表面电阻率,Ω	D257	10^{17}
介电强度(短时间),V/0.0254mm	D149	500
耐电弧性,s	D195	75

此外，聚苯醚有优良的耐水稳定性。聚苯醚及改性聚苯醚在93℃的热水中浸煮10000h以后，其拉伸强度、伸长率及冲击强度都没有明显的下降。在23℃和100℃水中浸泡24h后，其平衡吸水率分别为0.06%和0.3%，这在所有工程塑料中是最小的。

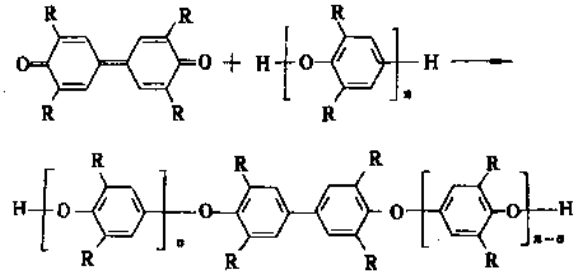
(2) 化学性质　聚苯醚可进行以下化学反应：

a. 氧化反应　聚苯醚上的酚端基很容易与氧化剂进行反应，其产物取决于体系中有否其它的酚类存在，例如在HOAr存在下的氧化反应，得到低分子量的反应产物：

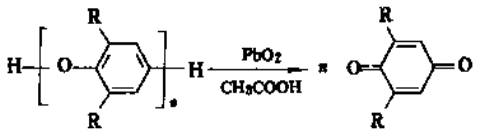


$z=1,2,3,\cdots\cdots$

如果不存在HOAr，而用四取代的联对苯醌作氧化剂，则可以在聚合物端基和分子内引入联苯结构单元[1.10]，反应式如下：

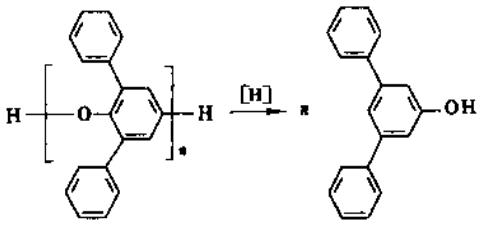


在酸性条件下用过量氧化剂氧化，则可以得到相应的苯醌[1.11]，反应式如下：

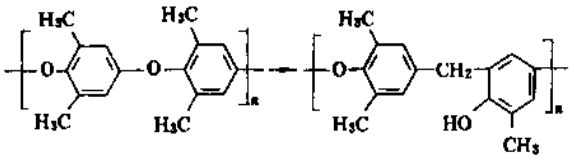


如果聚苯醚不存在酚端基(如被乙酰化)，则上述的氧化反应不会发生。

b. 裂解反应　在剧烈的条件下，聚苯醚的主链可以发生裂解反应生成小分子物质。例如用联苯基锂可以将DMPPO还原成低分子的齐聚物。此外，聚(2,6-二苯基-1,4-苯醚)可转化为二苯基苯酚，收率为85%，反应式如下：



c. 重排和取代反应　在370℃下，DMPPO可以发生重排反应，通过模型化合物的研究证明是一个自由基链反应的过程[1.12a,1.12b]，反应式如下：



聚苯醚可以进行很多取代反应，取代反应可以发生在芳环或DMPPO的甲基上，包括有溴化、硝化和形成锂化合物等[1.6]。

聚苯醚的耐化学腐蚀性很好，能耐弱酸，弱碱、盐溶液、食物、饮料和洗涤剂等。表1.6列出了它们的耐化学品性能。

表 1.6 聚苯醚的耐化学品性能

化学品	耐化学品性①			
	23℃		85℃	
	0MPa	12MPa	0MPa	12MPa
盐酸 (10%)	N②	N	N	N
硫酸 (10%)	N	N	N	N
氢氧化钙	N	N	N	N
醋酸 (10%)	N	N	N	N
乙二醇	N	N	N	N
浓盐酸	N	N	N	C②
洗涤剂 (2%溶液)	N	N	N	N
海湾安全油 205 号	N	N	N	N
可乐饮料	N	N	N	N
葡萄汁	N	N	N	N
氢氧化钠 (10%)	N	N	N	N

① 试验时间：23℃者7天，85℃者3天。

② N——无影响；C——龟裂或膨胀。

聚苯醚或改性聚苯醚的耐候性很好，在美国 Florida、Arizona 等地进行的户外曝露 1 年的试验，发现其拉伸强度、冲击性能都没有明显变化。由于聚苯醚主链上酚端基的存在，所以在空气中温度超过 200℃以上时，就会激烈地氧化分解，结果使聚苯醚增重、交联，变成热固性树脂，其力学性能也下降。

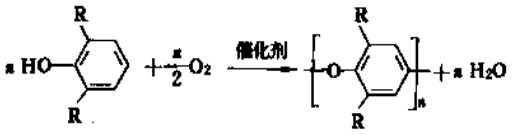
此外聚苯醚具有自熄性。

1.1.2. 制备方法

大部分聚苯醚是用氧化偶联反应制得，而且该法也是目前唯一的具有工业意义的制法。其它还有卤素置换法和三甲酚聚合法。

(1) 氧化偶联法

a. 聚合反应和机理[1.6]　此法是用 2,6-二取代的苯酚作原料，通过氧化偶联一步聚合而成，反应式如下：

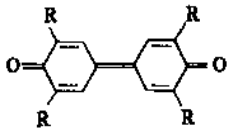


一般在 25～50℃，于催化剂存在下，把氧气通入剧烈搅拌的单体溶液即可得到聚苯醚。典型的催化剂由卤化铜和脂肪胺或吡啶组成，卤化铜常用的是氯化亚铜或溴化亚铜，胺类常用的有二甲胺、二丁胺、二甲丁胺等。如果催化剂对水解比较敏感，还需加入脱水剂，如无水硫酸镁。锰盐和钴盐也可用来作催化剂[1.13a,1.13b]。

氧化偶联法的工艺路线有两种。一是均相缩聚，它是从聚合物的溶剂如吡啶、苯、氯苯等为反应介质，当反应达到预定要求时，加入沉淀剂甲醇或异丙醇以析出聚合物。这条路线缺点是由于反应生成的水与溶剂不相溶混，会形成水相而钝化催化剂，因此必须加脱水剂。第二种路线是沉淀缩聚，它是以溶剂如苯、甲苯与沉淀剂如甲醇、乙醇、异丙醇等混合物为反应介质，当聚合物达到一定分子量后，即自行析出，由于反应介质中有沉淀剂，因此反应生成的水不足以形成水相而破坏催化剂。但此法在过程控制上不如均相法容易。

严格控制原料的纯度是提高聚合物质量的关键之一，特别是单体的纯度，应在 95%以上，单体中邻甲酚含量高时，很难得到高分子量的聚合物。反应介质中含水量对聚合亦有影响，当反应介质中水含量较多时，反应结束时溶液粘稠，聚合物与母液分离较困难，一般反应介质含水量在 0.1%以下。

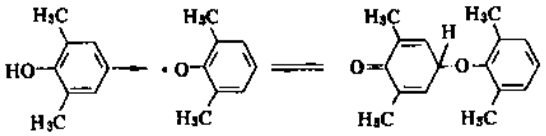
氧化偶联聚合是以 2,6-二取代和 2,3,6-三取代酚类制备高分子线性聚合物最通用的反应。当邻位取代基是位阻不大的烷基和芳基时，主要产物是聚苯醚；取代基体积较大时（如特丁基），则主要是生成 3,3',5,5'-四取代的 4,4'-联苯醌：

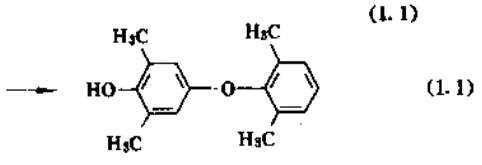


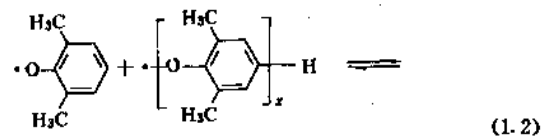
当邻位取代基是甲氧基时，产物主要也是联苯醌[1.14]。

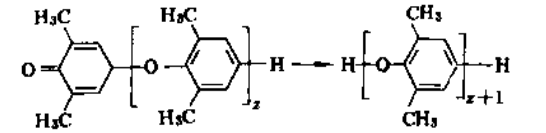
2,6-二取代酚氧化的选择性取决于作用的氧化剂。例如用含钴类催化剂进行 2,6-二甲基苯酚的氧化时产生三种产物：聚苯醚，联苯醌和 2,6-二甲基苯酯其比例随配位体的性质而变化。苯醌的形成说明了反应中存在离子及自由基反应。

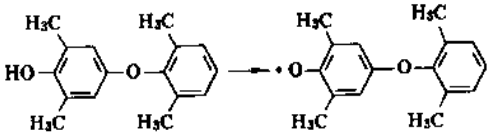
2,6-二取代酚氧化偶联聚合的机理已比较清楚，现以 2,6-二甲基苯酚的聚合机理为例说明之。单体酚在铜-胺络合物或其它催化剂作用下，首先氧化成苯氧基自由基，它们与单体偶合先形成醌醇醚(1.1)，再烯醇化得二聚体(1.2)，见式(1.1)。二聚体经氧化而产生二聚体自由基，它能与体系中存在的自由基发生偶合反应，如果与 2,6-二甲基苯氧基自由基偶合再经烯醇化后就得到三聚体[式(1.2)中，$x=2$ 时]，随后发生相同的反应就可得到四聚体[式(1.2)中，$x=3$ 时]，依次类推，直至形成高分子量的聚合物。聚合反应进行并不只是每次只增长一个单元。因为二聚体自由基也可以和其它二聚体自由基偶合形成缩酮(1.3)[式(1.3)]，或与更大的齐聚物自由基形成类似的缩酮。缩酮可进一步解离而生成新的齐聚物自由基。在式(1.3)中，(1.3)解离后就产生三聚体自由基(1.4)，而(1.4)和另一个产物，即 2,6-二甲基苯氧基自由基偶合，则形成四聚体[式(1.2)]。由此可见，聚合机理是由一系列再分配反应组成；即缩酮的形成，随后解离、再烯醇化为更稳定的苯酚端基。由于再分配反应也增加了聚合物的平均分子量。

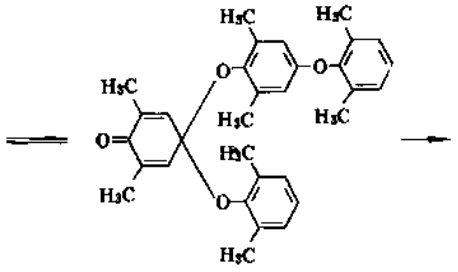




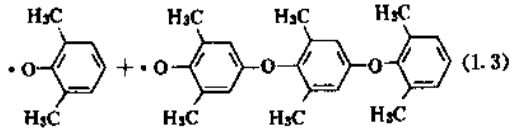








(1.2)

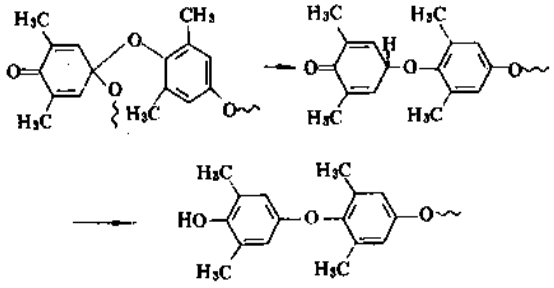


(1.3)

(1.4)

聚合反应中还同时存在着另一种分子间重排的过程，即环已二烯酮基沿着聚合物链移动。

当环已二烯酮基移至端基时，烯醇化成酚端基，如下式：



这个过程主要在低温时发生。

b. 工业生产方法　聚苯醚树脂工业生产的流程如图 1.1 所示。先将 2,6-二甲基苯酚与甲苯混合，该混合物与二丁胺、溴化亚铜的甲苯溶液一起进入聚合反应器，溴化亚铜：二丁胺：2,6-二甲基苯酚通常约为 1：22：75（重量）。同时向反应器鼓入氧气，并冷却使反应溶液保持 25℃反应时间约 2h。接着在萃取器里使反应混合物与醋酸水溶液接触以萃取出催化剂中的铜组分。分离出含有 PPO 的甲苯溶液。再将上述溶液与醋酸酐混合，并于 230℃下在反应器中停留 30min，以使醋酸酐和聚合物端基进行封端反应。然后冷却反应液，并加入水，分离醋酸水溶液和 PPO 的甲苯混合液。于 PPO 的甲苯混合液中加入甲醇，混合，使 PPO 粉末析出。该粉末经离心分离，再经甲醇洗涤、离心分离、干燥，就得到 PPO 树脂粉末。可将其储于料斗之中。若要制备改性 PPO，就向熔融混炼挤出机计量加入添加剂和 PPO 粉粒进行混合造粒，此混合粒再混入少量聚丁二烯改性的高冲击强度聚苯乙烯 (HIPS)，就可得到改性 PPO 树脂；聚苯乙烯的掺入量，可视共混物性能的要求在较宽的范围内变化，最大掺入量可达 50%或更高。在该工序中也可共混玻璃纤维等（玻璃纤维含量通常为 10～30%），以生产各种玻璃纤维增强的改性 PPO 树脂[1,15]。

在聚合反应中，严格控制反应条件极为重要。通氧方式，反应温度、时间以及搅拌转速等均有影响。通氧时要使其分散度大而均匀，氧气与反应液的接触时间愈长对聚合反应愈有利。由于 PPO 缩聚是一个放热反应，所以必须严格控制温度的平稳上升。

80 年代以来，美国通用电气公司又对上述工艺作了一些改进。如采用两段法连续聚合，反应第一阶段物料以一定速率流过带搅拌反应器在其中进行聚合，聚合转化率达 90%，溶液粘度不超过 0.02Pa·s。反应第二阶段在限制返混反应器中进行，其主要目的是增加产物的分子量。采用上述工艺，可缩短反应混合物在反应体系中总的停留时间。聚苯醚的分子量，可采用不同比例的催化剂或不同停留时间控制之。生产灵活性较大[1,16,17]。

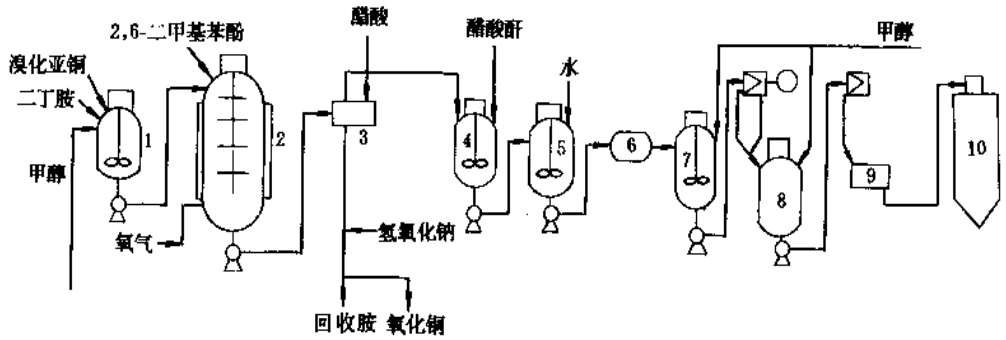
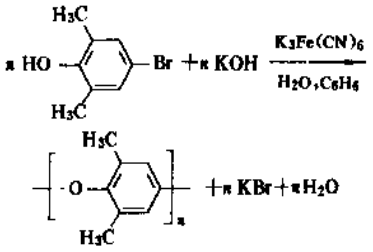


图 1.1　PPO 的生产工艺流程图

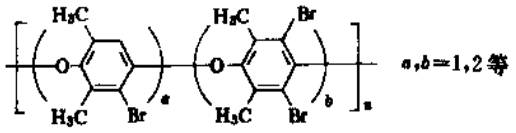
1—混合釜；2—聚合釜；3—萃取器；4—封端釜；5—混合器；6—分离器；7—沉淀釜；8—洗净釜；9—干燥机；10—料仓

也有专利报道[1.18,1.19]，可用乙二胺四乙酸或其盐类、或者次氮基三乙酸或其盐类除去聚合反应混合物中的催化剂铜组分。该工艺与上述的醋酸萃取工艺相比，聚合物中的铜除得更为彻底，其用量也比醋酸低得多，而且能防止聚合物特性粘度的下降。此外还有报道用含有一定水分的甲醇溶液作聚苯醚的沉淀剂，得到的聚苯醚呈小球状，粒度分布极窄，堆积密度高，粉末含量低，与其它树脂共混能得到外观和伸长率均优的加工制品[1.20,1.21]。

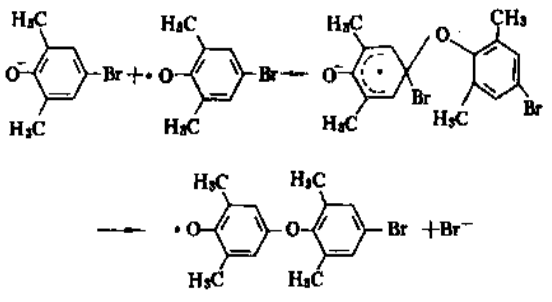
(2) 卤素置换法　聚苯醚也可以4-卤代-2,6-二取代苯酚作单体，通过将卤素置换成醚键的方法来制备[1.22]。微量的氧化剂或自由基可以引发此置换反应。以4-溴-2,6-二甲基苯酚为原料的反应如下：



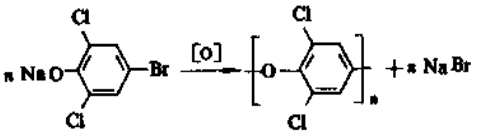
该反应在室温下进行，可以较高的收率得到高分子量的聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。2,3,4-三取代和2,3,5,6-四取代的对卤代苯酚也可以用这种方法聚合。例如3,4-二溴-2,6-二甲基苯酚和3,4,5-三溴-2,6-二甲基苯酚聚合后形成以下无规共聚物[55133-11-4][1.23]，但尚未工业化。



这类反应的机理，据认为是体系中产生的苯氧自由基和酚盐离子互相偶合，然后排斥出溴离子，如下式。得到的苯氧自由基可以按相同的方式反应增长，也可以如式(1.2)和(1.3)的方式与另一个芳氧自由基偶合增长。

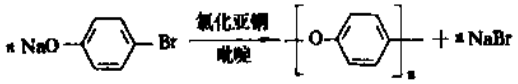


2,4,6-三卤代苯酚也可以通过类似的自由基引发的置换聚合法得到聚(二卤代苯醚)。有两种路线，一种是加热铜或银的苯酚络合物，可以得到支化的产物。另一种用干燥的苯酚盐在二甲基亚砜中加入适量的氧化剂，反应后可得到线型的聚(2,6-二氯-1,4-苯醚)[1.24]如下式：

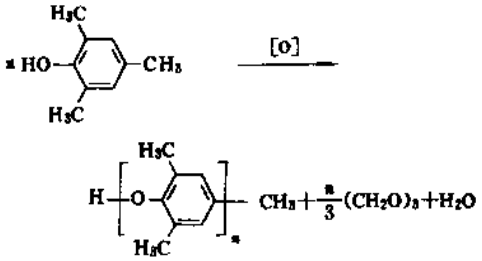


用铜-胺络合物为催化剂进行2,6-二氯苯酚直接氧化也可以得到上述聚合物，但是在邻位要有支化反应发生[1.25]。

在2,6-位未取代的4-卤代苯酚在上述的氧化置换条件下并不发生聚合反应，因为在邻位发生的副反应消耗了引发剂或打断了链增长而得不到聚合物，要从4-卤代苯酚制备聚对苯醚必须要用严格的Ullman醚合成条件。如4-溴苯酚的钠盐在1,4-二甲氧基苯溶液中，以氯化亚铜-吡啶络合物作催化剂，200℃下则可聚合成聚对苯醚[1.26]。反应式如下：



(3) 三甲酚聚合法　此法是以2,4,6-三甲基苯酚作原料，通过氧化偶联反应制取DMPPO，反应式如下：



对位甲基的氧化裂解产生了三聚甲醛及分子量比较低的($\overline{M}_n$=1000～3000) DMPPO。氧化剂由氧化锰(或O_2)与铜盐-胺络合物组成[1.27,1.28]。此法尚未工业化。

1.1.3 改　性

90%以上的聚苯醚产品都是通过改性以后，制成改性聚苯醚(MPPO)再应用的。改性的主要原因是：(1) PPO的热变形温度很高，必须使用很高的加工温度，因此加工困难，能耗过大；(2) PPO分子上的甲基容易发生自氧化反应，使聚合物不能在200℃空气中长期稳定；(3) PPO与HIPS、聚苯乙烯(PS)、尼龙(PA)、聚烯烃等多种聚合物相容性好，容易共混加工。而且，改性PPO

尽管热变形温度有所下降，但使用温度却降低不太大，仍然保持了PPO许多优良性能。由于共混改性可显著改善PPO的加工性能，使其成本大幅度下降，从而打开了PPO广阔的市场。

(1) 聚苯醚的改性方法　聚苯醚的改性方法主要有3种：a. 美国通用电气公司首先开发的，采用PPO均聚物与PS、HIPS、PA等共混改性的方法；b. 美国Borg-Warner公司和德国BASF公司采用2,6-二甲基苯酚和2,3,6-三甲基苯酚共聚得共聚物，然后再将该共聚物与PS、ABS共混的改性方法[1.29]；c. 日本旭化成公司采用2,6-二甲基苯酚与苯乙烯接枝，再将接枝共聚物与聚苯乙烯共混的方法。这三种方法中，以通用电气公司的改性PPO的技术最成熟，其产品销售量大，牌号最多。

总的说来，改性方法就是将PPO的均聚物或共聚物与PS或HIPS等进行共混［见本文1.1.2.(1)b.］。通常，两种化学结构上迥异的聚合物即使混合得很好，也会产生相分离现象。而DMPPO与PS却能以任何比例相互溶混，而且共混物只有一个由其组成确定的玻璃化温度，在共混聚合物体系中此为非常罕见的例子。如此良好的共混相容性可能是由于两种聚合物芳环之间的弱酸-碱作用导致产生负的混合热的结果（$\Delta H \approx 40J/mol$）[1.30]。但当两种聚合物上取代基改变时，通常会变得互不相容。当DMPPO与结晶聚苯乙烯的共混物中约含80%（重量）DMPPO时，拉伸强度及模量均达到最大值。DMPPO与HIPS共混，有提高冲击强度作用。此外，由于DMPPO本身具有一定的阻燃性（氧指数为29.5），故其共混物可不添加会造成冲击强度和熔融稳定性下降的卤素阻燃剂。

(2) Noryl树脂的特性　Noryl树脂是通用电气公司开发的改性PPO树脂。是改性PPO树脂中产量和销量最大，牌号也最多（150个以上）的品种。它是DMPPO与HIPS再加以适当的稳定剂、阻燃剂、增韧剂以及其它添加剂经熔融共混得到的。这种热塑性工程塑料的主要特性如下。

a. 优良的力学性能　见表1.7。

b. 优异的电学性能　当电场频率从60Hz增至10^6Hz时介电常数不变，介电损耗角正切值从0.0006变至0.0009。其体积电阻率为$10^{17}\Omega \cdot cm$，耐电弧性75s，介电强度在材料厚度3.18mm时为22kV/mm。

c. 优良的尺寸稳定性　其热膨胀系数小（$5.9\times10^{-5}/℃$），蠕变性也小（13.8MPa，300h为0.6～0.8%），故尺寸稳定性优良特别有利于模塑加工。

d. 优异的耐热性　热变形温度为90～170℃，其物性随温度变化小。

e. 优良的耐水性　其吸水率于室温下24h为0.07%，是现有工程塑料中最小的；树脂的水解稳定性也极好。

f. 优异的阻燃性　已有许多牌号的阻燃性符合UL94标准。

g. 耐化学品性好　能耐酸、碱和除芳烃及卤代烃外的大多数有机溶剂。

h. 成型加工性良好　改性后的PPO树脂流动性能得到很大的改善，有利于加工。

表1.7列出了Noryl树脂典型牌号的性能[1.31]；中国北京市化工研究院改性PPO树脂的牌号及主要性能可见文献[1.32]。

(3) Xyron树脂的特性[1.31,1.33]　Xyron是2,6-二甲基苯酚与苯乙烯的接枝共聚物。80年代后期主要有4个品级20余种牌号的产品。如注塑级有100V、201Z、201V、300H、300V、300Z、400H、410H、500H、500V等；特殊级有A10H、A10V、A20H、A20V等。泡沫级有F200Z、F300Z等；玻璃纤维增强级有G702H、G702V、G703H、G010H、G010Z、G020H等。尾标Z、V、H分别表示其阻燃等级为UL94V-0、UL94V-1和UL94HB。各品级的主要性能如表1.8所示。

Xyron的主要特性如下：

a. 冲击强度和刚性的均衡性能为各种工程塑料之首。在温度升高的情况下，其力学性能下降很小，适宜在高温下使用。拉伸蠕变性小，因而尺寸稳定性优良。

b. 耐热性好，其热变形温度范围为80～140℃，而且分解温度与熔融温度之间有较大的间隔，从而在成型时显示很高的热稳定性。

c. 密度在所有工程塑料中最小，410H的密度只有$1.04g/cm^3$。

d. 电绝缘性能优异，其介电常数和介电损耗对温度和频率的依存性很小。

e. 对热水、强酸、弱酸、强碱、弱碱、无机盐等比较稳定，但在某些芳烃和卤化烃溶剂中会溶胀或溶解。

f. 加工性能好，成型温度范围较宽，成型收缩率和蠕变量比Noryl更小，因此更适宜于成型精密制品。主要采用注塑法成型加工。

(4) Prevex树脂特性[1.29,1.31]　Prevex是Borg-Warner化学公司改性聚苯醚树脂的商品名。它是2,6-二甲基苯酚先与2,3,6-三甲基苯酚共聚，然后与PS、ABS共混得到的产物。由于2,3,6-三甲基苯酚链节的存在，提高了共聚物的刚性，使得T_g、弯曲模量、拉伸强度等性能均得到提高，也使其耐化学性能改善，但是却大大提高了熔融粘度。PS等的混合能使熔融粘度降低，因而也改善了其加工性。Prevex的主要特性有：

a. 冲击强度高　缺口悬臂梁冲击强度为227～320J/m，－4.4℃时仍能保持室温悬臂梁冲击强度值的一半。

b. 耐化学品　热水、洗涤剂、酸、碱通常对其性能的影响很小，某些芳烃或卤代烃溶剂可使产品溶胀或

表 1.7　几种典型牌号 Noryl 树脂的性能

性　能	试验方法①	N190	N300	731	SE1	GFN2	SE1 GFN2	PN235
相对密度	D792	1.08	1.06	1.06	1.06	1.21	1.30	1.05
热变形温度（1.86MPa），℃	D648	88	149	129	129	143	132	113
吸水率（23℃，24h），%	D570	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07
成型收缩率，μm/mm	D955	5～7	5～7	5～7	5～7	2～4	2～4	5～7
拉伸强度，MPa	D638	49.0	77	67	67	102.0	102.0	49.0
弯曲强度，MPa	D790	57.0	106	94.8	94.8	129.5	129.5	69.3
弯曲模量，MPa	D790	2242.6	2446.5	2548.4	2548.4	5198.8	5198.8	2140.7
缺口冲击强度（悬臂梁，23℃），kJ/m	D256	0.38	0.5	0.28	0.28	0.122	0.122	0.272
洛氏硬度	D785	R115	R119	R119	R119	L108	L106	
介电强度，kV/mm	D149	25	20	22	20	16	24	
扩散系数（60Hz，23℃）	D150	0.0046	0.003	0.004	0.0007	0.0008	0.0016	
介电常数（60Hz，23℃）	D150	2.78	2.69	2.65	2.69	2.86	2.98	
阻燃性	UL194	V-0	V-0	HB	V-1	HB	V-1	V-0

① 除阻燃性外，均为 ASTM 方法。

表 1.8　Xyron 典型品级性能

项　目	201Z	300V	500V	500H	410H	G702H
密度，g/cm³	1.10	1.09	1.08	1.06	1.04	1.20
热变形温度，℃	90	100	120	120	110	140
吸水率（23℃，50%相对湿度，24h），%	0.1	0.10	0.10	0.07	0.06	0.06
成型收缩率，%	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.2～0.4
拉伸强度，MPa	43.0	50.0	60.0	55.0	50.0	110.0
弯曲强度，MPa	70.0	80.0	95.0	85.0	85.0	155.0
变曲模量，GPa	2.2	2.2	2.4	2.2	2.4	5.3
冲击强度（缺口），J/m	150	150	150	150	130	100
洛氏硬度	110	90	100	92	82	106
介电强度，kV/mm	29	29	29	30	33	43
耐电弧性，s	80	70	70	80	75	70
介电常数（60～10^6Hz）	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
阻燃性（按 UL94）	V-0	V-1	V-1	HB	HB	HB

溶解。

c. 电气性能良好　体积电阻率为 $10^{17}\Omega \cdot cm$，介电强度大于 19.7kV/mm (500V/mil)，耐电弧性 200s 以上，在高、低湿度环境下均能保持电性能稳定。

d. 阻燃性好　不加任何阻燃剂即可符合美国标准 UL94 中 V-0（1.5mm）的要求。

e. 加工性能好　能用通常的注射、挤出、真空成型方法加工，加工时材料稳定性高，也可以经受热接、涂敷、超声焊接、无电解电镀等二次加工处理。

Prevex 的牌号甚多，常用的挤出级牌号为 PQ1、VF1 和 VQ1 等。

1.1.4.　加工方法[1.8,1.33]

聚苯醚可以用热塑性塑料成型的方法进行加工（见塑料加工）。如注射、挤出、吹塑、发泡等。此外，还可以采用机械加工、焊接、电镀和热成型等加工技术。

(1) 加工特性　PPO 和经改性而得的 Noryl 树脂，与很多其它热塑性工程塑料一样，在熔融态显示一定程度的非牛顿流体特性。由图 1.2 所示[图中 $xF=\frac{5}{9}(x-32)℃$]，Noryl 树脂的粘度在高的剪切速率（在注塑时经常遇到）下，表现了较高的剪切敏感性，在加工条件下，熔体的流动性较低，往往需要较高的加工温度以增加之。30%玻璃纤维增强的树脂比基础树脂对剪切速率的依存性更大。

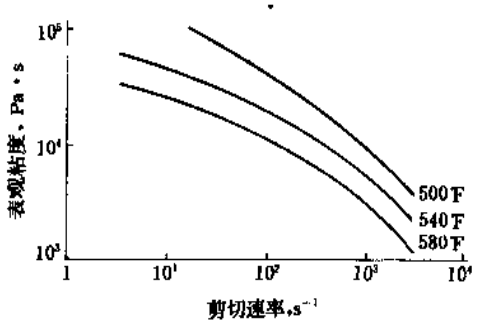


图 1.2　PPO 的粘度特性

PPO 及 Noryl 树脂的成型收缩率比一般非结晶材料小，通用级约 0.6%，玻璃纤维增强级约 0.3～0.4%。

聚苯醚树脂的吸湿性低，在通常情况下树脂不经干燥就能加工，但为了保证制品加工质量，还是需要进行常压干燥，特别是用于加工大面积薄壁制品时。聚苯醚树脂的抗氧性差，主要表现在造粒加工时很容易变色。因此，需要加入适当的抗氧剂（如亚磷酸二苯基异辛酯）以改善高温抗氧性，从而避免因氧化而引起的制品强度下降、伸长率减小、表面龟裂、发脆等后果。

(2) 注射成型　注射成型是聚苯醚加工成型的主要方法，其成型工艺的主要技术特性如下：

a. 粒料的预干燥　一般用鼓风干燥箱进行，温度 115～120℃，时间 2～3h，料厚 2～3cm。对于热变形温度低于 100℃的 MPPO，则干燥温度要相应降低 10～15℃。

b. 成型设备　一般螺杆式注射机都可用，对小型制件亦可用柱塞式注射机，但前者制得的制件较均匀。

c. 成型条件　聚苯醚的热分解温度为 350℃，最适宜的加工温度为 300～330℃，在此温度下流体有足够的流动性，可用来注塑构型复杂的制品或薄壁制品。注射压力一般为 78.4～137.3MPa。模具温度根据制品厚度、料筒温度等因素而定，一般为 70～100℃。模塑周期的长短主要取决于制品的壁厚，对 0.8～1.6mm 厚的制品约 15～30s，厚至 4.5mm 的制品，模塑时间最长 60s。为了消除制品内应力，通常还应在 177℃甘油浴中进行退火处理。

改性聚苯醚 Noryl 的注射成型工艺条件与聚苯醚基本相同，成型温度略低于聚苯醚，而螺杆转速较高。

(3) 挤出成型　聚苯醚可以采用挤出成型加工成棒材、管材、片材和电线包覆线等。挤出机的型式可为排气式挤出机。若采用螺杆式挤出机，其长径比可为 24∶1 或 20∶1、挤出机螺杆为等距不等深。挤出成型时，料筒温度稍低于注射成型。直径 17mm 和 25mm 棒材的挤出成型条件如下：料筒温度Ⅰ段 210～225℃，Ⅱ段260～285℃，机头温度 260～270℃，喇叭口温度 250～260℃，螺杆速度 8～12r/min。成型后的制品需退火处理，以减小或消除内应力。退火处理条件为：在低于使用温度 10℃下，烘 24h。

改性聚苯醚用于挤出成型的牌号有 Noryl EN265、EN185、EN212、ENG265 等。EN265 和 ENG265 的成型温度为 215～260℃，EN212 的成型温度为 200～230℃。

(4) 其它加工方法　PPO 可用压制成型法制备各种厚度的板材，也可制成玻璃布层压板，成型时无需象热固性树脂那样严格控制塑化温度。

PPO 也可以吹塑成型，或在 275℃左右进行热成型。

PPO 可以进行各种二次加工，如车、削、铣、刨及钻孔等机械加工，加工时通常不用润滑剂或冷却剂，必要时用水即可。它也可以进行旋转焊接、超声波焊接、热熔接或溶剂、粘合剂粘接；它还可用一般的涂装方法涂敷，而不需要底漆。在进行适当的表面处理后也可以进行真空镀金属或电镀。

1.1.5.　规格和分析方法

聚苯醚及其改性品种是五大工程塑料中产品规格等级最多的材料。90 年代初 MPPO 有数百个品级，仅 GE 公司就有 100 余个，Bory-Warner 公司则有 20 余个。并且日本、欧洲等公司还在继续开发新的 PPO 合金品级。

GE 公司的 MPPO 可以分成许多级，如按加工方法不同可分为注塑级、挤出级、吹塑级等；按用途不同可分为，特殊级、导电级、电磁屏蔽级等；按性能不同可分为普通级，高刚性级，增强级，合金，结构泡沫树脂等。表 1.9 为 90 年代初 GE 公司普通级 MPPO 的规格。

表 1.9　GE 公司普通级 MPPO 的规格

指　　标	数　　值
相对密度	1.06～1.10
吸湿性，%	0.06～0.07
热变形温度，℃	82～170
拉伸强度，MPa	40～70
冲击强度，J/m	98～370 (10～38kg·cm/cm)

PPO 或 MPPO 的力学性能的测试方法可以参看有关力学性能各表中所列的测试方法标准。分子量的测定可

用凝胶色谱法[1.34]，特性粘度法[1.35]，也可用更简便的IR法测PPO中端羟基从而计算分子量的方法[1.36]。PPO质谱表征可参考文献[1.37]，^{13}C-NMR的测定可参考文献[1.38]。改性PPO中PPO/PS组分分析可参考文献[1.39]。

1.1.6. 毒性和安全[1.40]

Noryl树脂已经被美国食品及药物管理局(FDA)批准可用于食品器具。DMPPO动物摄入研究表明它本身是无毒的。但是在生产DMPPO过程中，使用和处理溶剂、催化剂及单体时却应该注意安全。例如，催化剂成分之一，胺，具可燃性，并且其摄入对人体有毒，对皮肤及呼吸道均有刺激作用(见胺)。DMPPO的溶剂甲苯毒性不高，阈值(TLV)为375mg/m^3，最低毒性浓度是100～200ppm。单体2,6-二甲基苯酚是典型的烷基苯酚，对鼠类急性皮肤毒性是LD_{50} 4000mg/kg，急性口服毒性是LD_{50} 980mg/kg。

1.1.7. 经济概况

80年代末世界范围生产MPPO的主要厂商有：美国的通用电气公司(GE)，Borg-Warner公司；日本的三菱瓦斯化学公司，日本GE Plastics公司，旭化成公司，日本ポリエーテル公司；联邦德国的BASF公司等。它们的生能力和商品牌号见表1.10[1.4]。美国和日本是聚苯醚的主要生产国和销售国，产量约占全球80%以上。

表1.10　世界主要改性PPO生产公司与能力，kt/a

公　司	地点	生产能力	商品牌号
通用电气(GE)	美　国	90	Noryl
Borg-Warner	美　国	23	Prevex
三菱瓦斯化学	日　本	10	エピエース
日本GE Plastics	日　本	73	Noryl
旭化成	日　本	20	サイロン
日本ポリエーテル	日　本	5	
BASF	联邦德国	24	Luranyl

80年代以后，改性聚苯醚的生产能力和销售量一直持续增长，预计1995年全球产量将达310kt[1.3]，年平均增长率在10%以上。

1991年日本改性聚苯醚的销售量为78.5kt；同年美国的销售量为87kt，1992年为93kt。这两国的消费结构分别如表1.11和表1.12所示。

中国由于电子、电气，汽车等工业的迅速发展，对PPO工程塑料的需求也不断增长，90年代初期对改性PPO的需求量将达到每年8.5kt左右。北京市化工研究院利用本院开发的技术建成了300t级的扩大试验装置。据报道中国第一套千吨级的装置已在北京建成，并进入试车阶段[1.43]。

表1.11　日本改性PPO的消费分配[1.41]，%

市　场	消费分配
汽　车	28
电子电气	20
商用机械	48
其　它	4

表1.12　美国改性PPO的消费分配[1.42]，%

市　场	消费分配
家用电器/动力工具	17.2
商用设备	14
电子电气	13
工业用途	6.5
管件五金	4.3
汽　车	22
出　口	18
其　它	5

1.1.8. 用　途[1.3,1.31,1.33]

PPO及改性PPO(主要为Noryl树脂)具有优良的综合性能，已在各工业部门得到越来越广泛的应用。PPO最适用于需要优良耐热性、电绝缘性和尺寸稳定性的场合；改性PPO则广泛用于电子、汽车和机械工业等部门。

(1) 电子工业　聚苯醚可以用来制备线圈芯、线圈架、变压器零件、微波绝缘件、电视机偏转系统元件、高频印刷电路板、薄膜电容器等电子设备零部件。

Noryl树脂也可用来制备各种电子仪器、家用电器、电子计算机等的零部件，如电器开关、定时器、继电器、电视机外壳、录像机内部支架件等。

(2) 汽车工业　Noryl树脂已被大量应用在汽车上，以取代原先采用的金属制件或其它工程塑料制件，主要原因在于Noryl树脂的耐热性、阻燃性、尺寸稳定性、耐蠕变性、电镀性等性能的均衡性好，成本也不太高。汽车上可用Noryl树脂制造的零部件有数十种。如仪表板、窗框、连接器、蓄电池板、手轮箱、轮盖、挡板、散热器格栅、底灯盖、把手、泵过滤网、反射镜支架、减震

器、吊杆等等。

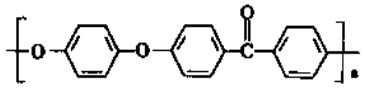
(3) 机械设备 PPO和改性PPO由于热变形温度高，成型性及尺寸稳定性好，特别是阻燃性，通常能达到UL94的V-1以上级别，所以广泛用来制造各种办公设备的外壳，如计算机、打字机、复印机、传真机的壳体。玻璃纤维增强的牌号还可用于办公设备的传动结构零部件上，如计算机终端器齿轮，复印机框架等。一些精密机械设备，如照相机、钟表、投影仪等的零件也逐步采用改性PPO制造。

利用PPO及改性PPO的优良耐沸水性和水解稳定性，可用于制造滤板、滤片、阀座、水泵零件、外科手术器械、食具等接触水的机械零件或需蒸煮消毒的器具。中国国产的改性PPO S-01牌号树脂用于制造要求高温蒸煮的纺织纱管，已取得很好的效果。

利用PPO的耐热性和高刚性，还可代替金属材料制造高温下长期使用的机械零件，如齿轮、轴承、泵体叶轮、鼓风机叶片、凸轮、电机底座等。利用它的优良耐蠕变性和应力松弛性及高的力学性能，还可制作螺钉、紧固件和连接件。

1.2. 聚芳醚酮

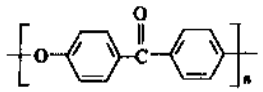
聚芳醚酮简称PAEK，是一类亚苯基环()通过醚键(—O—)和羰基()连接而成的聚合物。依据分子链中醚键、酮基与苯环连接次序和比例的不同，形成许多不同的聚合物。聚芳醚酮中，主要品种有聚醚醚酮(polyetheretherketone简称PEEK)、聚醚酮(polyetherketone，简称PEK)、聚醚酮酮(polyetherketoneketone，简称PEKK)、聚醚醚酮酮(polyetheretherketoneketone，简称PEEKK)、聚醚酮醚酮酮(polyetherketoneetherketoneketone，简称PEKEKK)，它们的结构式、系统命名及CAS登录号如下：

PEEK 

[31694-16-3]

聚(氧-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)

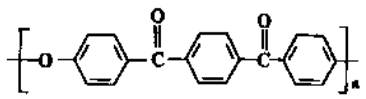
[poly (oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)]

PEK 

[273870-27-4]

聚(氧-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)

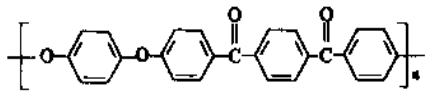
[poly(oxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)]

PEKK 

[74970-25-5]

聚(氧-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)

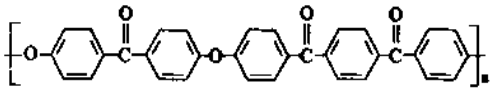
[poly(oxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)]

PEEKK 

[60015-03-4]

聚(氧-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)

[poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)]

PEKEKK 

[60015-05-6]

聚(氧-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)

[poly(oxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)]

最早合成全芳香族聚醚酮是杜邦公司的Bonner[1.44]，1962年他用三氯化铝作催化剂，使二苯醚与对苯二甲酰氯在硝基苯溶液中于60～80℃下进行Friedel-Crafts缩合反应制得了PEKK，但是，所得产物的分子量很低。1964年，ICI公司的Goodman等[1.45]采用二氯甲烷作溶剂，由间苯二甲酰氯和二苯醚反应制得了结晶形PEKK，在270℃下可模压成膜。此后，Iwakura[1.46]等都对此类合成反应进行了研究，但都不能生成高分子量产物，原因是产物的结晶度较高，不溶于大多数有机溶剂，以致在生成高分子量产物之前就从反应体系中沉淀出来。1969年，Mark[1.47]首先成功地解决了这一问题，他发现液态氟化氢是该聚合物的良溶剂，用BF_3·HF络合物作催化剂，使对苯氧基苯甲酰氯缩聚，制得了高分子量的结晶形聚醚酮。采用对苯二甲酰氯或间苯二甲酰氯与二苯醚在上述条件下反应，同样可获得高分子量产物。虽然HF/BF_3体系由于成本高、毒性大、对设备腐蚀性强而使其发展受到限制，但仍是当今用亲电取代合成法制聚芳醚酮的基本路线。

用亲核取代法合成聚芳醚酮的研究最早是 Union Carbide 公司的 Johnson 报道的[1.48]，他们用对氯苯砜与双酚盐在二甲基亚砜（DMSO）和环丁砜（$TMSO_2$）中于150～180℃反应，制成了聚芳醚酮，但是分子量不高。1979年，英国 ICI 公司的 Rose 等首先报道了采用二苯砜作溶剂，在300℃温度下用对二氯苯砜与4，4′-二羟基苯甲酮的钾盐反应，制得高分子量的 PEK[1.49]，此法奠定了亲核取代结合成聚芳醚酮的基础。二苯砜不仅在接近聚合物熔点时仍是良溶剂，而且还具高热稳定性和不与反应物发生反应的优点。

聚芳醚酮中，首先投入工业化生产的是 PEEK，1977年由英国 ICI 公司开发成功，80年代初开始投放市场，商品名“Victrex-PEEK”。1988年美国 Du Pont 公司推出 PEKK，并在 SAMPE 会议上透露 PEKK 纯树脂及其碳纤维增强复合材料的性能[1.50]。80年代末已有 ICI、UCC (Amoco)、Du Pont、BASF、Hoechst 五大公司生产各种牌号的聚芳醚酮产品[1.51]。

聚芳醚酮均呈半结晶状态，分子中含有刚性的苯环，因此具有优良的高温性能、力学性能、电绝缘性以及耐辐射和耐化学品性等特点，加之加工性能较好，已成为用途广泛的结构型工程塑料，由它们作基体经增强的复合材料，不仅具有高强度、高模量、高断裂伸长等特性，还有优异的湿热稳定性，也已成为高新技术领域中不可缺少的新材料之一，并几乎可用于各个工业领域。1985年世界聚芳醚酮产量只有 0.2kt，1988年约 0.7kt；世界需求量年增长速率估计为25%，到1995年需求量预计可达 4kt[1.52]。

中国于80年代中期开始研制聚芳醚酮，吉林大学采用亲核聚合路线，产物主要性能已达到了 ICI 公司生产的 PEEK 指标[1.53]；长春应用化学研究所采用同样路线，制得了具有特色的酚酞型聚芳醚酮，并已申请了专利[1.54]；从亲电聚合路线合成 PEKK 的研究工作也已展开[1.55]。但中国的聚芳醚酮尚未工业化。

1.2.1. 性　能

（1）玻璃化温度和熔点　聚芳醚酮由于分子链结构规整，非常容易结晶，同时分子链中含有刚性的苯环结构，因而具有较高的玻璃化温度（T_g）和熔点（T_m），表1.13为不同结构 PAEK 的 T_g 和 T_m[1.56]，由表中可见，随着聚芳醚酮分子链中羰基/醚基比例的增加，T_g 和 T_m 都随之增加，尤其以 T_m 变化较大，而 PAEK 耐热性又取决于 T_m，所以几种 PAEK 的耐热性也相差较大。由表中也可以看出，引入联苯结构后，其 T_m 高达400℃以上，因此主链引入联苯是提高 PAEK 耐热性的一个途径。

（2）力学性能　表1.14为几种主要聚芳醚酮纯树脂的物理及力学性能[1.51,1.57～1.62]。这些树脂都能在很宽的温度范围内保持其强度。和 PEEK 比较，PEKK 的玻璃化温度高10～12℃，拉伸模量高 0.7GPa，冲击韧性虽然低于 PEEK，但与 0.1kJ/m² 的未增韧空间级环氧树脂相比，提高了10倍，因而用作碳纤维复合材料的基体树脂，有足够的损伤容限。

表 1.13　不同结构 PAEK 的玻璃化温度和熔点，℃

化　学　结　构	T_g	T_m
-(O—C_6H_4—O—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	143	334
-(O—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	154	367
-(O—C_6H_4—O—C_6H_4—CO—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	158	363
-(O—C_6H_4—CO—C_6H_4—O—C_6H_4—CO—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	173	370
-(O—C_6H_4—CO—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	156	338
-(O—C_6H_4—C_6H_4—O—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	167	416
-(O—C_6H_4—C_6H_4—CO—C_6H_4)-	205	386

表 1.14　聚芳醚酮的物理及力学性能

项　目	PEEK①	PEK②	PEKK	PEEKK③	PEKEKK④
密度，g/cm³	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
熔点，℃	338	373	334	363	375
T_g(DSC)⑤，℃	143	154	156	158	175
热变形温度，℃	160	186		160	
屈服拉伸应力，MPa	103	105	102		104
屈服伸长率，%	11	5	4		6
拉伸强度，MPa	92			86	85
拉伸模量，GPa	3.8	4.0	4.5	4.0	4.0
断裂伸长，%	50			36	36
弯曲强度，MPa	170				
弯曲模量，GPa	3.7				
无缺口冲击强度	不断裂			不断裂	不断裂
缺口冲击强度，J/m	83			51	
冲击韧性，kJ/m²	2		1		
洛氏硬度	R126				

① ICI Victrex PEEK 450G。
② ICI Victrex PEK 220G。
③ Hoechst Hostatec X915。
④ BASF Ultrapek KR4177。
⑤ DSC——差示扫描量热法。

（3）结晶性　聚芳醚酮都是易结晶的聚合物，图1.3是几种主要聚芳醚酮结晶样品广角 X 射线衍射的测定结果。由图可见，不论各聚合物分子链结构如何，均具有相同的吸收峰，即在18.4°、20.5°、23.1°和28.8°处有4个强吸收峰。聚芳醚的晶体结构属正交晶系，Phcn 群，其中—CO—和—O—键在晶格点阵中是结晶等

效的。

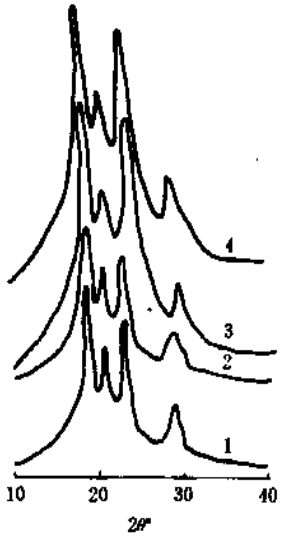


图 1.3 聚芳醚酮结晶样的 X 射线衍射图
1—PEEK；2—PEEKK；3—PEKEKK；4—PEKK

结晶性高分子的结晶度对材料的模量、强度及耐溶剂性会产生重大影响，这一点对加工工艺非常重要，应予注意。

(4) 耐热性 聚芳醚酮具有较高的耐热性，虽然未增强纯树脂的热变形温度约在 160℃左右，但在此温度以下实际上可以保证材料的回弹性不下降。热变形温度并不标志聚芳醚酮耐热性的上限。与非晶聚合物不同，半结晶的热塑性聚合物通过纤维增强，其耐热性可提高到高于玻璃化温度而更接近于聚合物熔点温度。用碳纤维、玻璃纤维增强的聚芳醚酮，热变形温度可达 300℃以上。按长期连续使用温度的评价方法，UL 温度指数法，测定，ICI Victrex PEEK 为 240℃，而 Victrex PEK，及 Hoechst 的 Hostatec PEK 的 UL 温度为 250℃，BASF 的 Ultra PEK 的 UL 温度为 260℃[1.61]。

(5) 耐热水性 耐热水性是聚芳醚酮最主要的特征之一。PEEK 在 80℃的热水中浸泡 800h 以后，拉伸强度和断裂伸长率基本上没有变化，且耐热水性超过了聚醚砜 (PES) 和聚苯硫醚 (PPS) (见图 1.4)。即使在 200℃蒸汽中，其拉伸强度、重量及外观也未发生显著变化，因此可以长期使用。PEEK 被覆电线的耐热水性如表 1.15 所示，其短期耐热性可达 260℃，在工程塑料中具有最高的耐蒸汽性能。

(6) 耐疲劳性和耐磨性 聚芳醚酮的耐疲劳性及抗蠕变性能，不论有无缺口都远高于其它树脂，如 PES、尼龙、聚丙烯 (PP) 等。PEEK 在较宽的温度范围内摩擦系数及磨耗均低于聚缩醛。PEEKK 添加某些添加剂制成的轴承级 PEEKK 是很好的轴承材料，其摩擦系数为 0.06 与聚四氟乙烯相同，且随温度上升，PEEKK 的静摩擦系数值和动摩擦系数值相互接近，因此粘-滑作用较小[1.60]。

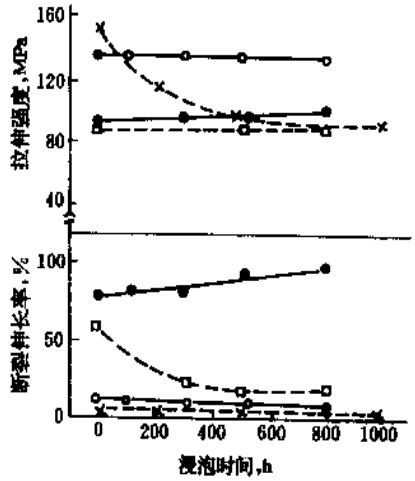


图 1.4 80℃热水浸泡后的拉伸试验[1.61]
○—20%玻璃纤维增强 PEEK；●—PEEK 树脂；
×—40%玻璃纤维增强 PPS；□—PES

表 1.15 PEEK 被覆电线的耐热水性[1.61]

试 样	试验条件	结 果
被覆电线 AWG_{20} 被覆厚度：0.25mm	100℃ 322d	拉伸强度下降 5%，伸长率提高 8%
被覆电线 AWG_{20} 被覆厚度：0.25mm	$(2\sim5)\times10^6G_y$ γ 射线照射，150℃ 0.7MPa，5d 100℃，30d	拉伸强度增加 11%，伸长率下降 80～90%
被覆电线 AWG_{20} 被覆厚度：0.25mm	175℃，1MPa 7d	伸长率下降 20%
被覆线	260℃，5.6MPa 75d	经 90°挠曲不开裂

表 1.16 PEEK 的耐化学品性[1.57]

试 剂	温度，℃	时间，d	伸长保持率，%	重量改变 %
苯	23	7	94	0
三氯乙烯	23	7	110	0.8
浓氢氧化钠	23	7	94	4.3
硝酸 (40%)	23	7	107	0.4
硫酸 (50%)	100	30	100	0.7
四乙基铅	23	30	100	0
二甲基亚砜	100	30	100	0.7
过氧化氢 (30%)	23	30	100	−0.1

(7) 耐化学品性　聚芳醚酮常温下只溶解于浓硫酸，在浓硝酸中会变黄，对其它溶剂均稳定，有良好的耐化学品性，特别是高温耐酸碱方面优于聚酰亚胺，其部分结果如表 1.16 所示。PEEK 如结晶不充分时，会在丙酮中产生裂纹，如果进行退火处理或在熔点下进行定向处理以促进结晶，则可提高抗开裂性。

(8) 耐燃性　聚芳醚酮树脂不需添加任何阻燃剂，本身就具有阻燃性，由于分子结构中无 N、S、P、Cl 等元素，所以燃烧挥发物是低毒的，只有 CO_2 和 CO，而测不出 HCl、SO_2、HCN 或 NH_3 等毒性大的气体[1.57]。PEEK 的燃烧性质及热性质总括于表 1.17 中。PEEKK0.8mm 厚试样的阻燃性达 UL94 的 V-0 级。PEKEKK1.6mm 厚的试样也达到 UL94 的 V-0 级。

表 1.17　PEEK 纯树脂的热性能和燃烧特性[1.57]

项　　目	数　　值
热性能	
热膨胀系数，K^{-1}	
23℃	47×10^{-6}
150℃	108×10^{-6}
比热容，J/(g·K)	1.34
热导率，W/(m·K)	2.5×10^{-1}
燃烧特性	
极限氧指数，%	35
UL94 耐燃级(0.41mm)	V-0
NBS 发烟室，有焰	10
NBS 发烟室，无焰	1.5
毒性指数(10g 样品)①	1
酸气释放	测不出
燃烧热，kJ/g	29
发火温度，℃	575
自燃温度，℃	595
热失重分析(空气)	520℃失重 50%

① 英国国防部标准 NES7.13。

(9) 耐辐射性　聚芳醚酮的耐辐射（X 射线，β 射线和 γ 射线）性能很强，超过了通用树脂中耐辐射性最好的聚苯乙烯。PEEK 在吸收 10～12MGy（1000～1200Mrad）剂量的 γ 射线才开始变脆，0.1～12MGy（10～1200Mrad）剂量的 β 射线对聚合物无影响[1.57]。

(10) 电性能　聚芳醚酮具有良好的电性能。表 1.18 为PEEK 的电性能数据。PEEK 即使在高频范围内，其介电常数和介电损耗角正切仍很低，室温下的体积电阻率为 $6.25\times10^{15}\Omega\cdot cm$ 以上[1.61]。

(11) 耐热氧老化性能　聚芳醚酮具有较高的耐热氧老化性能。PEEK 试样在 280℃空气中经过 28d 或在 320℃空气中经过 7d 均未观察到开裂现象。图 1.5 是 250℃的老化试验结果，该结果表明 PEEK 不仅优于一般树脂，而且还优于公认的长期耐热性高的 PPS[1.58]。图中 PBT 为聚对苯二甲酸丁二醇酯。GF 代表玻璃纤维，PEEK450GL20 为含玻璃纤维 20%的牌号。

表 1.18　PEEK 的电性能

项　　目	样品形状	测试条件	数　　值
击穿电压，kV	20AWG 被覆电线 φ1.5mm	20℃，水中	16～21
介电强度 kV/cm	薄膜，50μm	ASTM D149	190
体积电阻率 Ω·cm	被覆线	25℃，水中	1×10^{15}
介电常数		50Hz～10GHz 0～150℃	3.2～3.8
		50Hz，200℃	4.5

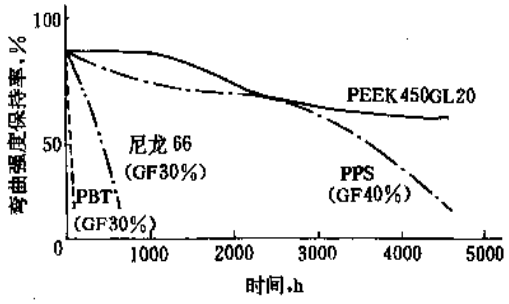
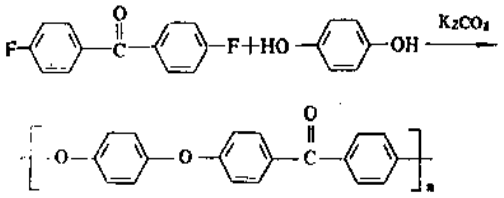


图 1.5　250℃老化试验过程中弯曲强度的变化

1.2.2.　制备方法[1.51,1.63]

聚芳醚酮的合成有两种方法：即亲核取代法和亲电取代法。

(1) 亲核取代法　亲核取代法是由双酚单体在碱金属碳酸盐作用下和双氟单体高温聚合的方法，其优点是聚合物支化度低，反应易控制，缺点是反应温度较高，工艺复杂，单体含氟化合物昂贵。目前 ICI 的 Victrex PEEK、Victrex PEK 以及 Amoco 的 Kadel 均采用亲核取代法制备。如 PEEK 是由 4,4′-二氟二苯甲酮与对苯二酚在碱金属碳酸盐存在下，以二苯砜作溶剂进行的，其反应式如下：

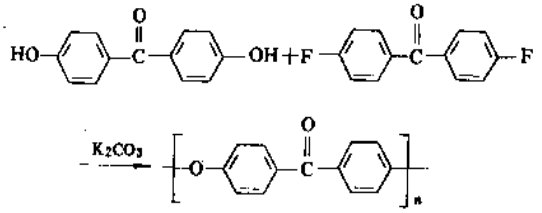


缩合反应在 150～400℃下进行，起始温度要低，以免损

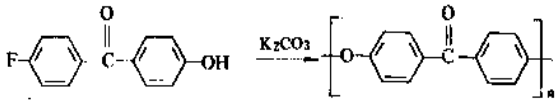
失对苯二酚，并减少副反应。然后慢慢升温，聚合物溶解，反应在320℃下进行完全。聚合物分子量取决于二氟二苯甲酮和对苯二酚的摩尔比。若二氟二苯甲酮过量5%（摩尔），聚合物就具有氟端基。氟端基比酚式端基的热稳定性更好。

碱金属碳酸盐，通常是碳酸钠和碳酸钾的混合物，用量约为＞2mol 碱金属/1mol 对苯酚，相应于一个酚羟基至少对应一个碱金属原子。若比值过低，则聚合物呈脆性；若比值过高则会引发一系列副反应而影响产品性能。

PEK 树脂也可由亲核取代反应制备，所用的单体是4,4′-二羟基苯甲酮与4,4′-二氟二苯甲酮，反应式如下：



也可以用4-氟-4′-羟基二苯甲酮进行自缩聚，反应式如下：



其制备工艺基本上与 PEEK 相同，因此可以在同一套装置上制备 PEEK 和 PEK。

PEEK 的生产工艺流程如图1.6所示。缩聚反应在一带有搅拌器的不锈钢反应器中进行。原料二氟二苯甲酮、对苯二酚（二者配比通常为等摩尔比，若前者稍过量，则聚合物具氟端基）及溶剂二苯砜（用量约为二氟二苯甲酮的2~3倍）加入聚合反应器后，通氮气并加热到180℃，加入无水碳酸钾/碳酸钠的混合物，升温至200℃并保温1h，而后至250℃保温15min，最终至320℃保温2.5h。反应物从反应器中排出，冷却后至滞留罐。聚合物与无机盐、氯化钠、氟化钾、二苯砜一起结晶析出。反应中生成的 CO_2 与 N_2 经冷凝后排空。

罐中的聚合物粉碎后，用500μm 孔径细筛筛选，然后送入萃取器。用丙酮萃取，悬浮液经第一及第二压滤机压滤，并用丙酮洗涤沉淀，以除去二苯砜。滤液送至结晶器，回收二苯砜与丙酮，滤饼送至水洗罐，在水洗罐中用水洗涤，以除去聚合物中的无机盐。悬浮液分别经第三、第四压滤机压滤后，滤液送溶剂回收，压滤后的滤饼合并至干燥器，干燥后聚合物经包装得成品。

（2）亲电取代法　亲电取代法是通过芳酰氯或酸与芳烃进行 Friedel-Crafts 酰化反应来制备聚芳醚酮的一种方法，该法的特点是成本低、原料易得，无需高温操作，但也存在着产物易支化、催化剂溶剂用量大，需进行回收、后处理繁琐等缺点。已工业化的产品中，BASF

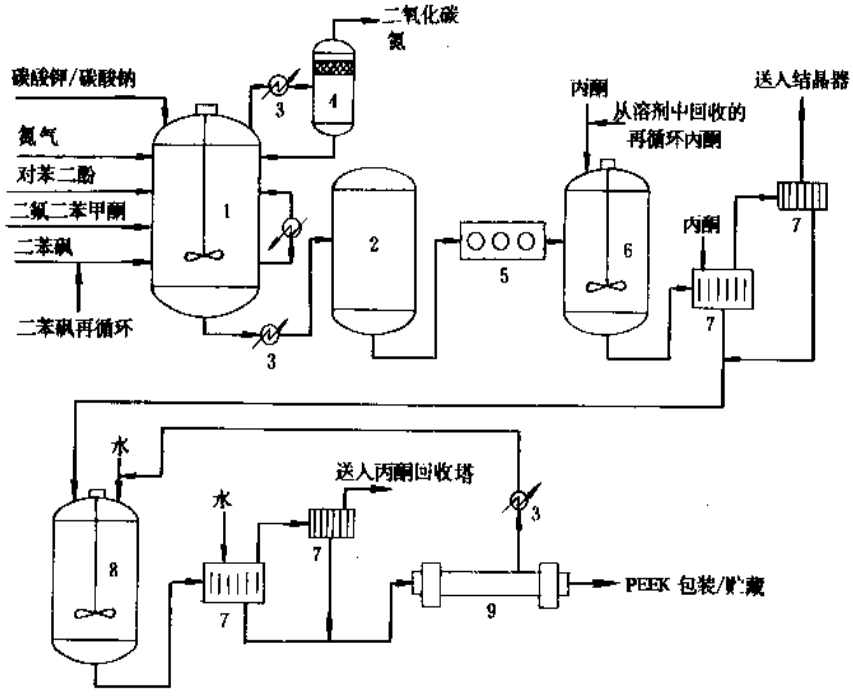


图1.6　PEEK 生产工艺流程图

1—缩聚反应器；2　滞留罐；3　冷凝器；4—分离圆筒；5—压碎机；6—萃取器；7—压滤机；8—水洗罐；9　产品干燥器

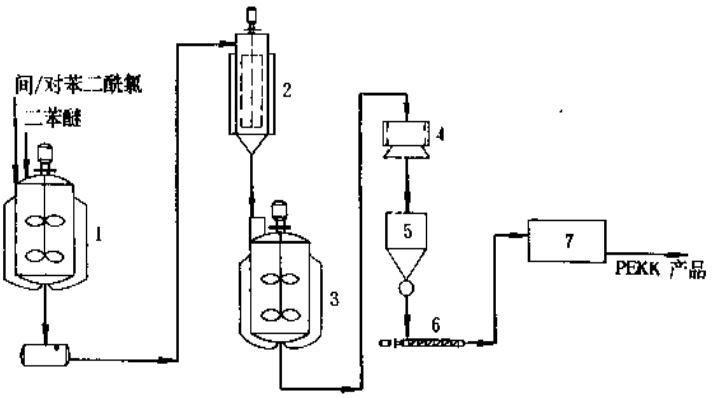
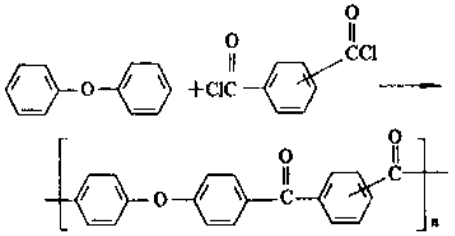


图 1.7 PEKK 生产流程

1—反应器；2—蒸发器；3—沉淀器；4—离心机；5—滤饼缓冲器；6 输送机；7—干燥器

的 PEK、DuPont 的 PEKK 及 Hoechst 的 PEEKK 均采用此法制备。

亲电取代法合成聚芳醚酮的典型品种是 PEKK，所用单体为二苯醚和对（间）苯二甲酰氯，二者都是已工业化的大宗化工原料，因此可大大降低聚合物的成本，有利于工业化的实现。其反应式如下：

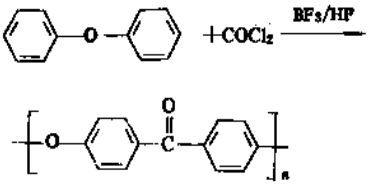


反应常采用的 Friedel-Crafs 催化剂，是 BF_3、$AlCl_3$ 等 Lewis 酸。若用 BF_3 催化剂，则需采用 HF 作溶剂。虽然此法可以制得热稳定性好，分子量高的聚醚酮酮，但由于 HF 腐蚀性强、毒性大、设备要求苛刻，故限制了其进一步发展。图 1.7 是一个以三氟化硼作催化剂，氟化氢作溶剂，由二苯醚和对(间)苯二酰氯进行 Friedel-Crafts 缩聚反应生产 PEKK 的流程。

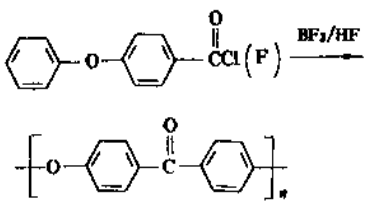
缩聚反应在一带搅拌的耐腐蚀高压釜中进行。将二苯醚和酰氯加到反应器中，反应器冷却至－80℃，加入无水氟化氢和三氟化硼，将混合物加热至－20℃，搅拌 2h 后进一步加温，在室温下保持 4h，副产物氯化氢及一些三氟化硼致冷后至贮槽，再经蒸馏分离。含氟化氢和三氟化硼的聚合物溶液进入蒸发器，蒸出三氟化硼/氟化氢混合物，冷凝后与再生的三氟化硼混合，至循环系统再利用。熔融聚合物通过一管内分散器送入沉淀器。粉末聚合物与沉淀器中的甲醇混合，而后至离心器离心分离，用再循环的甲醇清洗滤饼。聚合物滤饼通过输送机输送至干燥系统，干燥后得粉末状 PEKK，经包装得成品。

V. Jansons[1.64]等发现了在三氯化铝/二氯甲烷催化溶剂体系中加入 Lewis 碱，可顺利地制得高分子量的线性聚芳醚酮，因此受到高度的重视，被认为是一种很有工业化前景的方法。Lewis 碱与三氯化铝形成的复合物对聚合物起到增溶作用，使聚合始终处于均相反应，有利于获得高分子量的聚合物。据称 Lewis 碱还能抑制在邻、间位上的支化、交联等副反应，使聚合物的对位线性排列比例增加，热稳定性和熔体流动性提高。因为二氯乙烷或二氯甲烷等溶剂在较高的反应温度和较长的反应时间下，有可能与酰基正离子发生竞争反应，在芳醚的对位或邻位烷基化，从而引起线性聚芳醚酮的支化和交联，因此，为减少这些副反应的发生，特别是对于活性比较大的单体，聚合反应应在低温条件下进行，通常将其控制在－40～30℃。起始聚合温度应处于－10℃以下，待达到一定分子量后，再慢慢提高温度，但最高温度不应超过 30℃，否则会引起严重的支化和交联。由于催化剂用量大，残留的催化剂（如三氯化铝）会对树脂的热稳定性带来极大的危害，所以必须在后处理时，用醇、酸、酰胺等溶剂反复洗涤，使铝含量降至 30ppm 以下[1.65]。

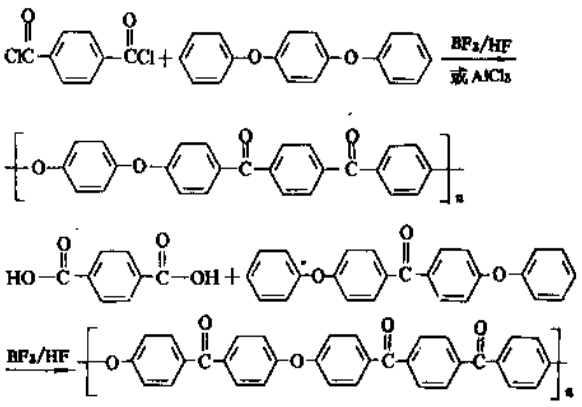
用亲电取代法合成 PEK 时的单体为二苯醚与光气，反应式如下：



也可用 4-苯基甲酰氯（氟）单体均缩聚制备，反应式如下：



PEEKK 和 PEKEKK 的亲电取代合成反应式分别如下[1.66]：



1.2.3. 改 性

和其它工程塑料一样，聚芳醚酮正朝着共聚、合金化、掺混、复合化等改性方向发展。

(1) 共聚 利用和聚醚砜无规共聚方法可提高聚芳醚酮的玻璃化温度，进而提高其使用温度，但尚处于试验阶段；原因是当聚芳醚酮含量小于75%时，结晶消失，共聚物耐溶剂性下降。另外，共聚物高温熔融加工时砜基易分解。

(2) 合金化 PEEK 纯树脂价格昂贵，成型加工的流动性在较低温度下仍不理想，作为耐热性聚合物，T_g 稍偏低，正通过合金化加以解决。PEEK 可以与 PSF（聚砜）、PEI（聚亚乙基亚胺）、PES（聚醚砜）等非结晶性高玻璃化温度的树脂混炼，制成有较高玻璃化温度的合金。例如，PEEK 与 PEI 按 50/50（重量比）共混后，合金的玻璃化温度达 180℃，比 PEEK 高 37℃，此时 PEEK 的绝对结晶度和结晶速度降低，但结晶未消失，所以 PEEK 的加入可增加 PEI 的耐溶剂性。聚芳醚酮不同品种之间，也可以相互配合组成塑料合金，如 PEEK 和 PEK 等可根据它们的醚、酮的不同比例，通过共混来调整 T_m 和 T_g。PEEK 的流动性差，可与 PPS 等树脂共混改进之。又如日本住友化学工业公司以 PEEK 为基础与其它高性能树脂进行共混制成高级塑料合金スミプロイ SK1660，是用 30%玻璃纤维增强后的合金，在不改变 PEEK 力学性能、耐化学品性和耐老化性的前提下，大幅度改善了成型加工性[1.67~1.69]，并降低了成本。

(3) 掺混 聚芳醚酮的各生产公司除供应纯树脂外，还生产各种填料掺混的树脂料，以提高性能（见表 1.19），扩大应用范围。

英国 ICI 公司正在销售 Victrex PEEK 纯树脂。掺混玻璃纤维的品种有 450GL20，450GL30（分别掺混 20%和 30%玻璃纤维），掺混碳纤维 30%的品种有 450CA30。ICI 公司 1991 年推出新品种 150FP 为滚塑级，成本低，主要用于生产大型耐高温中空制品[1.70]。

表 1.19 30%短切碳纤维掺混的 PEEK 的力学性能[1.57]

性 质	数值	与纯树脂相比的增加率，%
弯曲模量，GPa		
23℃	13.0	355
200℃	5.0	1000
拉伸强度，MPa		
23℃	208	226
200℃	66	550
剪切强度（23℃），MPa	95	0
断裂伸长，%	1.3	−97
冲击强度（缺口），J/m	85	2.5
热变形温度，℃	315	225

BASF 公司工业化的 Ultrapek（PEKEEK）掺混品种除掺混玻璃纤维的 KR4177G4（20%玻璃纤维）及 KR4177G6（30%玻璃纤维）外，还有 20%和 30%无机物增强级 KR4177M4 及 KR4177M6，用于有各向同性收缩和光滑表面制品[1.71]。

Hoechst 公司的 Hostatec（PEEKK）掺混玻璃纤维（30%）和碳纤维（30%）的牌号为 X925 和 X935，此外还有具有低摩擦系数用作轴承材料的轴承级 I（X941）、轴承级 II（X942）[1.60]。

将 PEEK 的粉料均匀分散在玻璃纤维或碳纤维束（或织物、毡）中，然后经过熔融热压制成所谓的预浸料（prepreg）是一种先进的高性能复合材料，它可以很方便的进一步加工成各种制品。ICI 公司以 68%连续碳纤维束和 PEEK 复合制造的预浸料 APC-2 是 PEEK 改性成功的一种产品，它用独特的制造工艺使 PEEK 和碳纤维产生极佳的界面相容效应，孔隙率极低，只有 0.1%。因此，碳纤维的全部性能都能转移到复合材料上。APC-2/AS4 预浸料的典型力学性能见表 1.20。

表 1.20 APC-2/AS4 预浸料的力学性能

（纤维体积含量 61%）

性 能	数 值
拉伸强度（0°），MPa	2130
拉伸模量（0°），GPa	134
压缩强度（0°），MPa	1880
压缩模量（0°），GPa	121
弯曲强度（90°），MPa	137
弯曲模量（90°），GPa	8.9

1.2.4. 加工方法

聚芳醚酮虽然具有较高的熔点，但由于它具有高温（360~430℃）流动性能好和热分解温度很高（>520℃）

的特点，因此可以采用与其它结晶性热塑性树脂相同的加工方法进行挤出成型、模压成型、吹塑成型、熔融纺丝，旋转成型、粉末喷涂等，并很易于进行多种二次加工。

(1) 加工特性　PEEK 熔体粘度与温度的关系及熔体粘度与剪切应力的关系分别见图 1.8 和图 1.9。由图可见，PEEK 熔体粘度在 380℃以上时对温度的依赖性变小，但对压力的依赖性却比较大，因此增加压力有利于提高熔体的流动性。在剪切速率为 1000s^{-1}时，温度从 360 至 400℃，其熔体粘度从 480 至 350Pa·s。可见当成型温度在 370～400℃之间有着较为理想的成型加工性能[1.56]。PEKEKK 在聚芳醚酮中熔点最高，合适的加工温度则为 420～450℃。

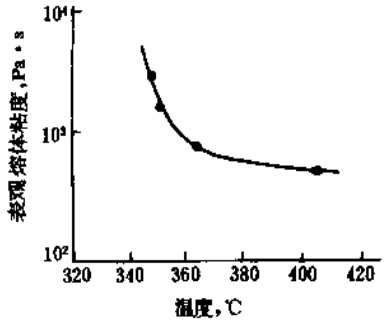


图 1.8　PEEK 熔体粘度与温度的关系

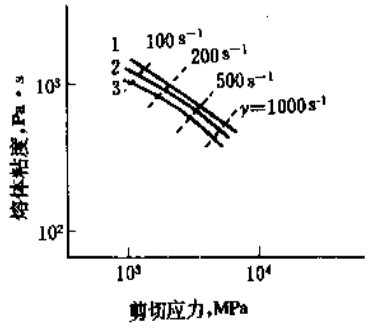


图 1.9　PEEK450G 熔体粘度与剪切应力及剪切速率 (γ) 的关系

1—360℃；2—380℃；3—400℃

(2) 注射成型　成型前，物料一般需进行预干燥，干燥条件为 150℃下 3h。加工时料筒温度需控制在 350～400℃。PEEK 是结晶性聚合物，只有在成型时使其充分结晶化，才能得到优良性能的制品。当模具温度控制在 150～170℃时，可以得到不透明的浅灰色制品，此时相应的结晶度约 35%，但如采用冷模具，则得到半透明的棕色制品（结晶度约 0～5%）。因此，如成型过程不能采用较高的模具温度，则应对制品进行后处理，以提高结晶度。处理条件一般为 200℃，1h 或 300℃ 2min。

PEEK 的注射成型，用普通的注射成型机就可满足要求。但对大型、薄壁及复杂制品，则应选用高长径比 (>20) 和短压缩段 (3) 的螺杆。表 1.21 为 PEEK 注射成型条件的举例。

表 1.21　PEEK 注射成型的工艺条件[1.67]

项　目	纯树脂		玻璃纤维填充	碳纤维填充
	1	2		
料筒温度,℃				
后　部	380	350	350	370
中　部	380	370	365	390
前　部	380	360	370	390
机　头	390	385	380	390
模具温度,℃	150	160	150	140～160
注射压力, MPa	13.8	12.8		
注射时间, s	10	8	15	10
冷却时间, s	40	15	15	20

(3) 挤出成型　PEEK 可以通过挤出成型制备薄膜、单丝、棒材、型材、管材等制品。挤出可在通常的挤出设备上进行。表 1.22 例举了 PEEK 挤出成型的工艺条件。要注意的是，当制备直径大于 6.3cm 的大型制件时，内层和表面会由于结晶速率不同产生很大的内应力而使制品开裂。通过高温退火 (300℃，数小时) 的办法可以适当予以补救。

表 1.22　PEEK 挤出成型的工艺条件

项　目	数　值
螺杆直径, mm	45
螺杆长径比	20
机身温度,℃	
后　部	350
中　部 I	350
中　部 II	365
前　部	370
口模温度,℃	365

(4) 其它加工方法　PEEK 还可进行模压、吹塑、旋转成型、真空成型、喷涂等加工。由于尚未有一种有机溶剂能完全溶解 PEEK，因此无法进行溶液涂覆，但可采用粉末喷涂方法进行涂覆。

(5) 二次加工　作为二次加工可以采用机械加工、粘接、超声波焊接、电镀、溅射等广泛的加工手段。

PEEK 可用各种环氧、异氰酸酯和有机硅胶粘剂粘合。为提高粘合强度，制件表面可用铬酸处理、机械磨削、等离子处理等方法进行预处理[1.57]。

1.2.5. 规格和分析方法

ICI 公司 Victrex PEEK 树脂中几种主要牌号的规格见表 1.23。

表 1.23 PEEK 树脂规格[1.31]

项 目	测试方法 ASTM	450G	450 GL20	450 GL30	450 CA30
密度,g/cm³		1.32	1.43	1.49	1.44
颜 色		灰	棕褐色	棕黑色	黑
玻璃纤维含量 %			20	30	30 (碳纤维)
标准结晶度 %		35	35	35	35
吸水性(23℃, 24h),%	D570	0.5		0.11	0.06
拉伸强度 (23℃,5mm/min),MPa	D638	92	123	157	207
弯曲强度 (23℃),MPa	D790	170	192	233	318
弯曲模量 (23℃),GPa	D790	3.66	6.66	10.31	13
悬臂梁法冲击强度(23℃),J/m	D256				
缺口		83	86	96	85
无缺口		不断	673	725	749
热变形温度 (1.82MPa),℃	D696	160	285	315	315

聚芳醚酮树脂力学性能测定按表 1.23 中所示的标准方法进行。树脂分子量大小通常以特性粘度来表征，其测定是将聚合物（约 0.1g）溶于浓硫酸中，在 25℃下进行[1.64]。T_m，T_g 可用差示扫描量热法（DSC）进行。共混物的微观结构可先用氧化锇染色后，再在扫描电镜下观察。

1.2.6. 毒性和安全[1.57]

PEEK 在正常的储存条件下是惰性聚合物，当处理市售的配合物粒料时，不会有危害的粉尘出现。但当处理粉料或其它会产生粉尘的情况时，就必须要严格注意，以防粉尘的累积。空气粉尘控制阈值（TLV）是 10mg/m³（或 1×10^6 颗粒/m³）。

1.2.7. 经济概况

80 年代末世界上已有五大公司生产聚芳醚酮，其生产情况见表 1.24[1.51]。

表 1.24 聚芳醚酮生产厂家

公 司	产 品	厂 址	商品名	备 注
Amoco (UCC)	PEEK	美国 Ohio 州 Marietta	Kadel	1988 年工业化
ICI	PEK	英国 Hillhouse	Victrex	1000t/a,PEK/PEEK 工厂
ICI	PEKK	英国 Hillhouse	Victrex	1000t/a,PEK/PEEK 工厂
BASF	PEKEKK		Ultrapek	Raychem 公司技术
Du Pont	PEKK		Arotone	
Hoechst	PEK、PEEKK		Hostatec	

美国聚芳醚酮 1987 年的需求量为 66t(145klb)预计 1997 年将增加到 318t(700 klb)，其用途分配见表 1.25[1.51]。日本 1992 年 PEEK 需求量为 90t，预计至 1995 年和 2000 年将分别增至 160t 和 400t[1.72]。

表 1.25 美国聚芳醚酮树脂的用途分配，t(klb)

应用领域	1987 年	1992 年①	1997 年①
电子/电气	34(75)	81.6(180)	200(440)
运输	6.8 (15)	16(35)	34(75)
工业用途	3.2(7)	5.4(12)	9(20)
其它(涂料、复合材料等)	22(48)	42(93)	75(165)
总计	66(145)	145(320)	318(700)

① 预测值。

PEEK 树脂的生产成本在很大程度上取决于原料二氟二苯甲酮的价格。1991 年 PEEK 纯树脂的售价为 55～77US $/kg (25～35US $/lb)[1.72]。由于价格高使其在民用领域的应用大大受到限制。

1.2.8. 用 途[1.58～1.61]

聚芳醚酮由于其优越的耐热性、耐化学性、力学性能、电性能以及其易加工性，几乎可用于每一个工业领域，包括航空、航天、电子、汽车、核能、医疗用品、办公用品、化工等方面。

(1) 航空、航天工业 用碳纤维、玻璃纤维增强的

聚芳醚酮材料可用于飞机和飞船的机舱、门把手、操纵杆、发动机零件和直升飞机的尾翼等。

ICI 公司生产的 APC-2 复合材料，比通用的环氧树脂复合材料破坏韧性高 10 倍以上，能在宇宙空间站、飞机机翼等大型构件及其它制品方面取代环氧树脂。另外，ICI 公司将玻璃纤维掺混的 PEEK 用注射成型法制成火箭点火器管，代替以往制造成本高的金属材料，适用在猛烈的点火升空环境中。

1990 年起，美国联邦航空管理局要求对飞机内部用材料按规定方法进行测定，其释热量(HR)应低于 65kJ。现在飞机制造使用的许多高分子材料，如 ABS、聚碳酸酯、酚醛树脂和环氧树脂都不能达到这一数值，而 PEEKK 则可满足此要求。

(2) 电子工业

a. 电线电缆包覆　大部分耐热工程塑料都用于电线、电缆包覆，但由于刚性大或高温下化学性能不够稳定，而限制了它们的使用。聚芳醚酮则柔性和耐化学性极佳，并有可贵的耐燃阻燃性，在不受力的条件下能在 250℃以上长期使用，因而得到了广泛的应用。用聚芳醚酮包覆的电线可用于航空、船舶、油田、核电站等领域。

b. 高温接线柱、接线板　由于聚芳醚酮具有优异的耐焊锡性，在 240℃以下电气绝缘性良好，因此被用于高温接线柱、电缆插头、接线盒、高温接插件、电池外壳等方面。

c. 电机绝缘材料　经拉伸的聚芳醚酮薄膜具有与聚酰亚胺同等水平的强度和耐热性，且其吸湿性小，高温下电气绝缘性优良，因此可用作电机中 H 级乃至 C 级的绝缘材料，还可用以制造双层、多层挠性印刷线路板。

(3) 汽车工业　在汽车制造中，早已使用聚芳醚酮作齿轮密封片、齿轮支撑座、轴衬的粉末涂料（改善无润滑运转性能）、轮胎内压传感器壳。一种玻璃纤维增强的 PEEKK 制造的气门弹簧座已在汽车上应用。PEEKK 的相对密度小，可大大减小气门弹簧座的惯性力，因此，仅提高转速就能增加发动机的输出功率。

(4) 机械设备

a. 利用聚芳醚酮的耐磨性、耐化学品性、耐温性可制造各种轴承座、超离心机、复印机上的分离爪、半导体制造用耐高温酸及碱的清洗夹具，以及代替金属制造各种耐热、强韧的纺织和造纸工业的机械部件等。

b. 利用聚芳醚酮的耐热水性可制造热水泵、化学泵的泵体和叶轮等零件、蒸汽阀门、锅炉 pH 计的护套、工业用咖啡加工机的煮沸器等。

(5) 其它　PEEK 通过挤出成型制成的高强度单丝可制成化工设备中的滤材，吹塑制品可用作装运核废料的容器。PAEK 与碳纤维的复合材料可作人体的植入假体。日本半导体工业使用 PEEK 制的管道输送超纯介质，进入到介质中的离子和有机杂质远少于通常采用的聚氯乙烯、聚丙烯和聚偏二氟乙烯管道。

2. 聚氧化乙烯

聚氧化乙烯（polyethylene oxide，简称 PEO）又称聚环氧乙烷，是一种结晶性、热塑性的水溶性聚合物。和大多数聚合物不同，聚氧化乙烯树脂工业产品的分子量可以在很大的范围内变动。分子量 200～20000 的产品通常称为聚乙二醇(polyethylene glycol)，它们是粘性液体或蜡状固体；分子量 1×10^5～5×10^6 的称为聚氧化乙烯，也即本节中所要讨论的，它们是白色可流动粉末，分子结构式如下：

$$\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}$$

[25322-68-3]

此类树脂的分子量很高，活性端基的浓度较低，所以没有明显的端基活性。由于聚氧化乙烯存在 C—O—C 键，因此，具有聚醚树脂通常具有的柔顺性，并且因大量氧原子存在于主键上，故可和电子受体或某些无机电解质形成缔合络合物。此外，通过氢键的形成，又使其成为一种水溶性聚合物。这些结构特点是构成聚氧化乙烯多种多样用途的基本因素。

聚氧化乙烯的单体是氧化乙烯，也即环氧乙烷。首次报道氧化乙烯聚合反应的时间可上溯至一个世纪以前。1859 年 Lourenco 首先描述了聚乙二醇的合成[2.1,2.2]。几乎与此同时，Wurtz 也报道了将氧化乙烯加热几周后得到低分子量的聚合物[2.3]。1933 年 Staudinger 和 Lohmann 采用钙、锶、锌等催化剂，经过 60 天至 2 年的长时间聚合，得到了分子量为 1×10^5 以上的聚合物[2.4]。其后不少研究者对聚合催化剂进行了大量的改进，但仍然是停留在实验室制备阶段。直至 1958 年，美国联碳公司 (Union Carbide Co.) 才以碳酸锶之类高活性催化剂为基础实现了工业化生产，制得分子量可高达 1×10^6 以上的产品，商品牌号为 Polyox。其后，日本的明成化学公司和製鉄化学公司也分别以 Alkox 和 PEO 的牌号生产聚氧化乙烯，这是世界上的三家大生产厂[2.5]。80 年代初世界总生产能力约每年 9kt[2.6]。

中国广州市化工研究所[2.7]，化工部上海化工研究院[2.8]等都有分子量 (2～3) $\times10^6$ 的聚氧化乙烯的产品供应。

2.1. 物理性质

聚氧化乙烯为白色水溶性的热塑性材料。分子量 10^5～10^7 的聚氧化乙烯具有高度有序结构，呈结晶态，熔点 65±2℃。能完全溶于水，可溶于部分有机溶剂，溶液粘度高。高分子量的聚氧化乙烯有絮凝作用。

2.1.1. 结晶性

结晶态的聚氧化乙烯聚合物链中，每一个长为

1.93nm（19.3Å）的纤维等同周期含有7个CH_2CH_2O结构单元[2.9]。聚氧化乙烯的单斜晶胞衍射图表明其含有4条分子链 $a=0.796$nm（7.96Å）、$b=1.311$nm（13.11Å）、$c=1.939$nm（19.39Å）和 $\beta=124°48'$。这些链是两面角对称，有两条折叠轴，一条通过氧原子，另一条二等分碳-碳键[2.10]围绕O—CH_2、CH_2—CH_2、和CH_2—O键内旋转的构象分别是反式、邻位交叉式(gauche)和反式。红外研究表明，聚合物结晶中的氧原子处于非对称构型。由于这样排列的原因，分子间的偶极力沿着螺旋线轴的方向；平均有15个单体单元被包含在一个重复单元中。通过X射线衍射、红外和拉曼光谱等方法测定，聚氧化乙烯的分子构象如图2.1所示，图中●代表亚甲基，○代表氧原子[2.11]。

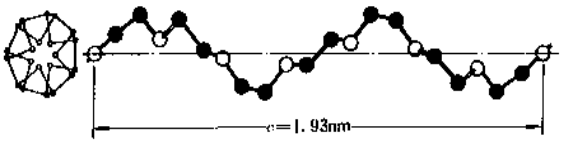


图2.1　聚氧化乙烯分子构象图

高分子量聚氧化乙烯晶体是球形结构，如将其熔铸膜适当退火就会产生层状结构。

聚氧化乙烯树脂的密度实际测定为1.15～1.26g/cm³，说明其晶体结构中含有大量空隙。因按晶胞尺寸计算，其结晶密度(20℃)应为1.33g/cm³，熔体密度(20℃)为1.13g/cm³。

聚氧化乙烯的玻璃化温度（T_g）与分子量大小有关。当分子量为6000时，T_g最高值为－17℃，此时树脂结晶度最高。分子量再增大，会因分子链的缠结而使结晶度降低[2.10]。

2.1.2.　水溶性及水溶液性质

室温下，聚氧化乙烯可以和水以任何比例互溶。分子量为10^6左右的树脂水溶液在浓度低于1%（重量）时就出现拉丝性能。浓度为20%（重量）时，溶液为非粘性的弹性凝胶。当高于此浓度时，溶液就变为坚韧的、橡胶状的水塑性聚合物。

(1) 粘度及影响因素　聚氧化乙烯水溶液的粘度主要取决于溶液的浓度、树脂分子量、溶液温度、溶液中无机盐的浓度以及剪切速率等因素。

a. 浓度和分子量的影响　聚氧化乙烯水溶液的粘度一般都比较大，且随树脂浓度的增大而增大。这种依存关系随分子量的增加更趋明显。浓度和分子量对粘度的综合效应见图2.2。图中表明粘度为浓度和分子量的函数。

聚氧化乙烯水溶液特性粘度$[\eta]$和分子量M的关系可用Mark-Houwink公式来表示：

$$[\eta]=KM^{\alpha}$$

在水中，35℃时 $[\eta]=6.4\times10^{-5}M^{0.82}$

在水中，45℃时 $[\eta]=6.9\times10^{-6}M^{0.91}$

在水中，这些关系式在分子量为10^4～10^7的范围内适用[2.11]。

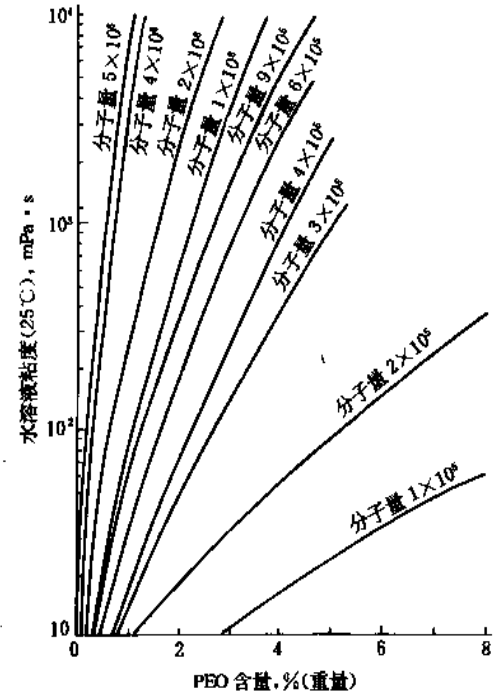


图2.2　聚氧化乙烯水溶液粘度与浓度及分子量的关系

b. 温度的影响　聚氧化乙烯水溶液的粘度受温度的影响很大，当温度从10℃增至90℃时，溶液粘度可减少一个数量级（见图2.3）。

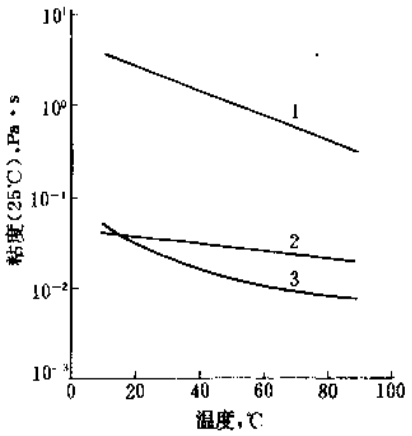


图2.3　温度对聚氧化乙烯水溶液粘度的影响

1—Polyox WSR 301（$M_w=4\times10^6$）1.0%（重量）溶液；
2—Polyox WSR-205（$M_w=6\times10^5$）1.0%（重量）溶液；
3—Polyox WSR-N-10（$M_w=1\times10^5$）5.0%（重量）溶液

表 2.1　聚氧化乙烯的溶解性能

溶　剂	100℃			加热溶解并在室温(25℃)放置 1h 后的外观	沉淀点(冷却),℃		加热溶解的温度,℃
	溶解速率(完全溶解的时间),h	颜　色	粘　度		树脂浓度,%		
					0.5	2	
水	<1	清亮	稠	澄清,稠	<0		>25
乙腈	<1	清亮	稠	溶解,澄清,稠	<0		>25
二氯乙烷	<1	清亮	中等	溶解,澄清,中等	<0		>25
三氯乙烷	<1	清亮	稀	溶解,澄清,稀	<0		>25
四氯化碳	<1	混浊	稀	溶解,澄清,稀	3	<0	>25
二氯甲烷	<1	清亮	稠	溶解,澄清,中等	20	<0	>25
苯	<1	清亮	稠	溶解,澄清,中等	3		>25
异丙醇(91%)	<1	清亮	稠	溶解,澄清,非常稠	3		>25
二甲基甲酰胺	<1	清亮	中等	溶解,澄清,中等	13		>25
甲醇(无水)	2～3	清亮	稠	溶解,澄清,稠	20		>25
丙酮	1～2	清亮	稀	溶解,澄清,稀	22	20	>35
苯甲醚	<1	清亮	稠	溶解,澄清,稠	0	0	>40
1,4-二噁烷	<1	清亮	稀	溶解,澄清,稀	4(胶冻)		>40
乙二胺	<1	黄色	稠	不透明,凝胶	26		>40
乙醇(无水)	3～4	清亮	中等	不透明,沉淀	31		>45
异丙醇(无水)	4～5	清亮	中等	坚硬的不透明凝胶	37		>50
乙二醇	不溶(8h)						
二甘醇	不溶(8h)						
甘油	不溶(8h)						

c. 无机盐的影响　聚氧化乙烯水溶液中加入无机盐会降低浊点以及粘度。浊点随无机盐浓度的增加几乎呈线性关系下降[2.6]。

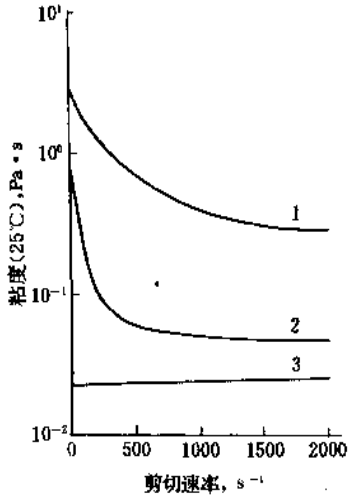


图 2.4　剪切速率对 Polyox 溶液粘度的影响

1　Polyox WSR-N-3000($M_w=4\times10^5$)5.0%(重量)溶液;
2—Polyox WSR 301($M_w=4\times10^6$)1.0%(重量)溶液;
3—Polyox WSR-N-10($M_w=1\times10^5$)5.0%(重量)溶液

d. 剪切作用的影响　较高浓度的聚氧化烯水溶液属于假塑性流体。浓度大于 5%的溶液具高弹性。1～3%水溶液的流动试验证明了这种假塑性的存在及溶液粘度很大程度上取决于剪切力的现象。溶液粘度是剪切力的函数。切变速率增加时，溶液粘度很快下降。见图 2.4[2.5]。

由图 2.4 也可看出，不同分子量的聚氧化乙烯对剪切的敏感程度也不同。随着分子量的降低，水溶液的假塑性程度降低。当分子量为 1×10^5 左右时，已近似牛顿流体。很高的切变速率会导致分子链的不可逆降解断裂，分子量越高的聚合物越容易发生切变降解。因此，如欲得到较高粘度的溶液，就必须注意避免剧烈的高速搅拌。

(2) 拉丝性　0.1%浓度的高分子量聚氧化乙烯水溶液就有很高的拉丝性能，可用玻璃棒浸入溶液中，以一定的速度向上提出液面，测出丝的长度，以表示拉丝性能的高低。分子量小的树脂溶液，当其浓度为百分之几以上时，也表现出相当的拉丝性能。

(3) 絮凝性　高分子量聚氧化乙烯对悬浮于水中的固体细颗粒有很好的絮凝作用，分子量越高，其絮凝性越好。

(4) 减阻性　把聚氧化乙烯溶液加到流体管道中可以降低流体湍流的摩擦阻力，即使浓度极低也特别有效。PEO 的降阻能力随其浓度的增加而增大，当加料量少时，分子量越大者，其降阻能力也越大，但当加料量达到一定程度后，分子量就几乎对减阻性能无影响[2.9]。

此外，流动速率也影响 PEO 的降阻率，流速增高，聚合物的降阻能力下降[2.9]。

2.1.3. 非水溶液的性质

聚氧化乙烯可以溶解在多种通用有机溶剂中，如乙腈、苯甲醚、氯仿、二氯乙烷、二甲基甲酰胺等，但不溶于脂肪烃、二甘醇、乙二醇和甘油。虽然室温下它们在芳烃中的溶解度较低，但在升高温度后就能溶解于苯和二甲苯中。Powell 和 Bailey 报道了不同温度下，高分子量（M_w 约为 2×10^6）的聚氧化乙烯在不同溶剂中的溶解特性。表 2.1 列出了聚氧化乙烯的溶解速率、溶液外观及沉淀温度等[2.9]。

2.1.4. 固态树脂的性质

（1）物理及力学性能　聚氧乙烯树脂的熔点列于表 2.2[2.11]，可见在分子量小于 15000 时，其熔点随分子量的增加而增高。分子量大于 15000 后，熔点趋于稳定。

表 2.2　聚氧乙烯的熔点，℃

近似分子量	熔　点
300	−15～−8
400	4～8
600	20～25
1000	37～40
1450	43～46
3350	54～58
4600	57～61
8000	60～63
14000	61～67
3×10^5	62～65
2×10^6	62～65

聚氧化乙烯树脂的力学性能随分子量而变化，见表 2.3[2.6]。

表 2.3　聚氧化乙烯树脂的力学性能

牌　号	平均分子量×10^4	屈服点		拉伸强度 MPa	永久变形 %
		拉伸强度，MPa	伸长率 %		
PEO-8	100～170	8.24	10～20	14.73～17.62	1000
PEO-15	300～400	8.43	10～20	19.65～21.57	960
PEO-18	400～500	10.84	10～20	20.59～21.61	920

（2）热塑性　聚氧化乙烯具有可延伸性，当温度高于树脂的熔点（63～65℃）时，高分子量的聚氧化乙烯成为热塑性物质。其熔体粘度与分子量大小成正比，而与温度变化几乎无关。对于极高分子量的聚合物，即使在温度高于熔点 100～150℃的情况下，仍显示非常高的粘度，熔融粘度可超过 10kPa·s（10^5P）。而分子量为（5～6）$\times10^5$ 的中高分子量聚氧乙烯，此时熔融粘度约为 10～10^2Pa·s，这种树脂通常适用于热塑性加工工艺。分子量与熔融粘度的关系见图 2.5[2.6]。

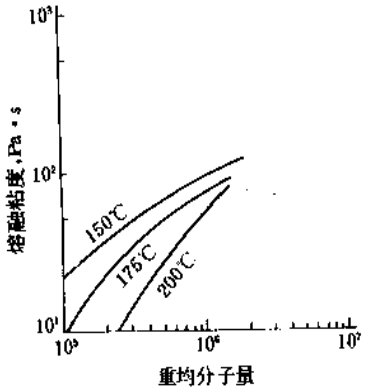


图 2.5　聚氧化乙烯熔融粘度与分子量的关系

高分子量聚氧化乙烯可以用通常的热塑性树脂加工设备经模塑、挤出、压延等工艺进行加工。如通过吹塑或挤出可制成薄膜。聚氧化乙烯薄膜可溶于水，它具有一定的强度，有可挠曲性和热封性，还可以在薄膜中加入填料。聚氧化乙烯薄膜的典型物理及力学性能列于表 2.4[2.10]。

表 2.4　聚氧化乙烯薄膜的典型物理及力学性能

项　目	数　值
相对密度	1.20
拉伸强度（纵向/横向），MPa	16/13
正割模量（纵向/横向），MPa	290/480
伸长率（纵向/横向），%	550/650
撕裂强度（纵向/横向），N/m	10×10^4/24×10^4
50%破坏时的落镖冲击强度 N/m	8×10^4
在水中的松弛时间，s	15
透氧性（24h，101kPa），$cm^3\cdot\mu m/cm^2$	1690
熔点，℃	67
热封能力	其佳，相当于低密度聚乙烯
热封温度，℃	71～107
耐冷裂温度，℃	−46

有时需要在树脂中加入增塑剂或其它热塑性树脂，一方面便于加工，另一方面也使聚氧化乙烯具有良好的复合性能。

（3）吸湿性　聚氧化乙烯虽然易溶于水，但和其它水溶性树脂相比，其吸湿性非常低，这是由于结晶度高之故。相对湿度低于 85%时，吸湿性很低，当相对湿度至 90～95%时，其吸湿性才有所提高。图 2.6 是 30℃下

放置3d后的吸湿度[2.6]。图中CMC为羧甲基纤维素，PVA为聚乙烯醇。

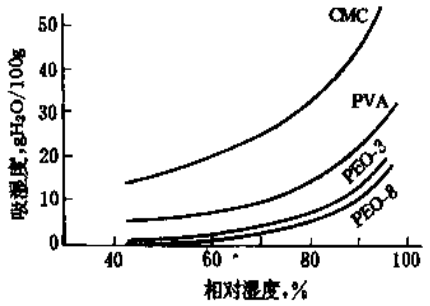


图2.6　几种水溶性树脂的吸湿度

(4) 与其它树脂的相容性　聚氧化乙烯和许多化合物有较好的混容性(见表2.5)[2.9]，从而为聚氧化乙烯的改性提供了有利条件。

表2.5　聚氧化乙烯和其它树脂的相容性

树脂名称	聚氧化乙烯与其它树脂的比例	相容性
ABS	1∶9	部分相容
聚氯乙烯	1∶9	部分相容
低密度聚乙烯	1∶9	相容
高密度聚乙烯	1∶9	部分相容
聚乙二醇400	1∶3	不相容
聚乙二醇1500	9∶1	相容
聚乙二醇2025	1∶3	不相容
聚甲基丙烯酸甲酯	1∶9	部分相容
聚丙烯	1∶9	部分相容
聚苯乙烯	1∶9	部分相容
氯乙烯-醋酸乙烯共聚物	1∶9	相容

2.2.　化学性质

2.2.1.　络合性

聚氧化乙烯可以和很多物质生成缔合络合物。这是因为聚氧化乙烯有醚氧非共用电子对，对氢键有很强的亲合力，它可以和许多作为电子接受体的有机低分子化合物、聚合物及某些无机电解质形成缔合络合物。可形成络合物的化合物示例于表2.6[2.5]。所形成的络合物的性质明显地不同于原来的任何一种物质的性质[2.12~2.14]，包括熔点、热稳定性和沉淀物的形态等。如聚氧化乙烯的结晶熔点约65℃，但它和聚丙烯酸络合物的结晶熔点都超过250℃。玻璃化温度和硬度则因两者比例不同而不同。又如聚氧乙烯和明胶或酚醛树脂等络合可改变聚氧乙烯薄膜的拉伸强度和加工性能；和丹宁酸、二氯苯、卤素等络合可改变其粘接性能和控制释放的能力，和卤化钾等无机盐络合可改变电荷粘度效应。

表2.6　可与聚氧化乙烯形成络合物的化合物

有机化合物	无机化合物
聚丙烯酸	氟化铵、氟化钠
聚甲基丙烯酸	溴、碘
马来酸酐与丙烯酸共聚物	汞、钾和铷的卤化物
儿茶酚丹宁	硫氰酸铵、硫氰酸钾
α-萘酚	
三羟甲基酚	
酚醛树脂	
尿素、硫脲	
明胶	

聚氧化乙烯和聚丙烯酸的络合物是其络合效应最典型的例子。当这两种树脂的水溶液混合时，立即形成白色沉淀。用此方法可以鉴别极低浓度的聚氧化乙烯水溶液，例如在浓度为0.2～40ppm的聚氧化乙烯中加入聚丙烯酸，则能形成白色不溶络合物，然后可用比浊法测定。此缔合反应与pH值有关，当pH<4时，溶液中出现白色络合物沉淀，pH>12时，也有白色沉淀，但不是络合物，而是聚氧化乙烯。pH越小，缔合作用越明显。聚氧化乙烯和聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸、尿素等都是按一定的化学计量比例关系形成络合物的。

控制生成上述络合物一种方法是在聚氧化乙烯和聚丙烯酸的混合溶液中加入丙酮、甲乙酮或二噁烷等。如此，络合物就不会沉淀出来，但经加热把丙酮等驱出后，又会生成沉淀。另一种控制方法是将该络合物溶于碱的水溶液，但加酸后又会重新沉淀。

聚氧化乙烯可与碘或溴生成可溶于水的络合物，该络合物具有杀菌性。聚氧化乙烯也可和尿素或硫脲形成高熔点的水溶性产品。

聚氧化乙烯可与无机电解质缔合，例如，高分子量的聚氧化乙烯在室温下不溶于甲醇，但却很容易溶在含有0.5%(重量)碘化钾的甲醇溶液中。这一盐化效应可阻止聚合物在非溶剂中析出。

2.2.2.　氧化性

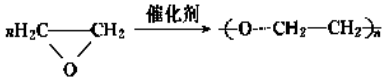
聚氧化乙烯由于分子链上存在大量的醚键，因此很容易受到氧的攻击而发生降解。高温加工时，由于氧化降解会使熔体粘度随时间而迅速下降。处于室温下的聚氧化乙烯水溶液也会发生氧化降解现象。某些重金属离子(如Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}等)、氧化剂(如高锰酸盐、过硫酸盐)、氯强酸和紫外线都会加速氧化降解的进程。

抑制氧化降解的方法是添加抗氧化的稳定剂，如吩

噻嗪，3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯（防老剂BHT），丁基化羟基丁甲醚（防老剂BHA）等，用量为0.01～0.5%（重量）。抗氧化剂的加入也可增加紫外线稳定剂如水杨酸酯类的作用。在水溶液中加入5～10%（重量）的无水异丙醇、乙醇、乙二醇或丙二醇，或加入锰离子使之在溶液中的浓度为10^{-5}～10^{-2}%（重量）时，也可起到稳定剂的作用[2.10,2.11]。

2.3. 制备和加工方法

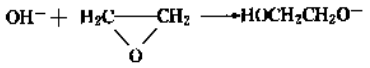
聚氧化乙烯可以由环氧乙烷在催化剂作用下开环聚合制得，反应式如下：



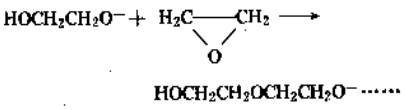
根据所用催化体系的不同，可以得到分子量不同的聚合物。当聚合度n为300以下时，为液状或蜡状的聚乙二醇，当$n>300$，则为固体的聚氧化乙烯。文献中有关环氧乙烷聚合的催化体系报道很多，但真正有工业价值的较少。

2.3.1. 聚合机理

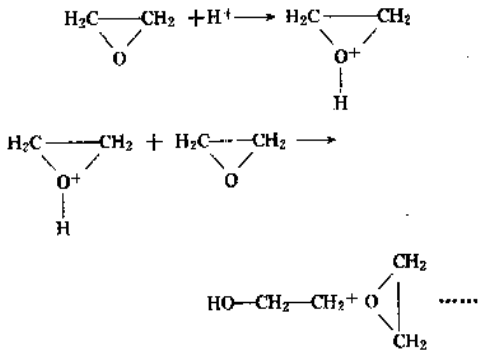
环氧乙烷开环聚合除不能用自由基引发外，其它如阴离子聚合，阳离子聚合及配位阴离子的方法都可进行。典型的阴离子聚合催化剂是碱，其反应过程可表述如下：



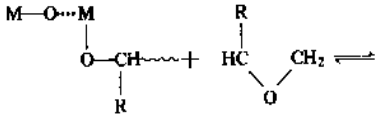
然后此反应活性中心与单体不断反应形成聚合物，反应式如下：



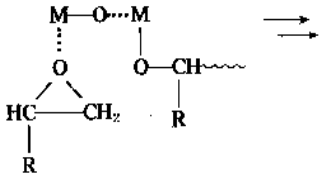
阳离子聚合用Lewis酸引发，反应式如下：



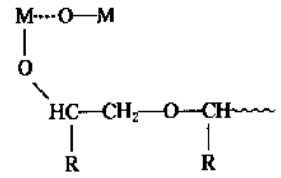
阴离子和阳离子聚合通常得到的分子量比较低，如欲制备高分子量的聚氧化乙烯主要用配位阴离子聚合方法。配位阴离子聚合催化剂一般含有金属-氧-金属的结构，这显然是一种包含双金属原子的聚合机理。Kohler等提出配位阴离子聚合在增长阶段的过程如下式所示（式中M代表金属）[2.9]：



(2.1)



(2.2)



(2.3)

其中，(2.1)为刚加成一个环氧乙烷分子的过渡态，R可为H—，CH_3—或Ph—。(2.1)⇌(2.2)代表单体与催化活性种的配位反应；配位的单体发生旋转，并发生电荷转移，活性种上的氧原子带部分负电荷，而环氧化物的伯碳上带部分正电荷，然后电子重排，单体分子加成到增长的链上得(2.3)。

环氧乙烷在多相催化剂上的聚合机理至今尚未完全清楚，Matkova用红外光谱对环氧乙烷在氧化物和氢氧化物的表面上的反应进行了研究，认为聚合可分4步进行：(1) 环氧乙烷单体物理吸附到催化剂表面；(2) 打断碳氧键进行开环聚合；(3) 逐步形成高分子，并被化学吸附在催化剂表面；(4) 高分子链的增长。

2.3.2. 催化剂体系

可用于环氧乙烷聚合的催化剂在文献中报道很多，归纳起来主要有烷基铝化合物，烷氧基铝化合物，烷基锌化合物，二价金属的酰胺或六氨合物和碱土金属的碳酸盐，氧化物等。但真正有工业意义的并不多，其中比较好的催化剂有三乙基铝-乙酰丙酮-水[2.16a,b]，二乙基锌-水[2.16a,b,c]三异丁基铝-磷酸-Lewis碱[2.17]，碳酸锶[2.18]六氨合钙-乙腈[2.19]等。它们一般可以得到分子量大于1×10^6的聚合物，聚合收率大于70%。中国的沈之荃等研制了三异丁基铝-有机铵的磷酸盐-水催化体系制得了分子量为2.09×10^6的聚氧化乙烯，并取得了专利[2.20]。这些催化剂用于聚合时，通常以惰性溶剂如己烷、甲苯等作聚合介质。

2.3.3. 制备方法

工业上制备高分子量聚氧化乙烯的方法多属一般性报道[2.9,2.10]。报道中都采用多相催化剂的聚合体系，以提高催化效率。例如据联碳公司一专利披露，采用二乙基锌分散在二氧化硅上的非均相催化剂使环氧乙烷在已烷中于30℃反应，可以得到分子量6.5×10⁶的产物，催化效率为21kg PEO/mol Zn[2.16e]。

实验室规模制备聚氧化乙烯的报道相对较多，例如，用活性碳酸锶[2.21a]，改性二丁基锌，氨基钙和三氯化铁-氧化丙烯的复合催化剂[2.21b]的制备方法等。如在氮气氛下将15ml无水甲苯和15g氧化乙烯装入耐压容器中，接着再加入1ml甲醇改性的二丁基锌甲苯溶液，在90℃聚合24h，沉淀、分离、干燥后得白色固体聚合物。转化率约50～70%，聚合物在乙腈中的比浓粘度为1.8～3.3[2.21b]。

2.3.4. 加工方法

聚氧化乙烯树脂和其它热塑性聚合物一样可以在通常的热塑性塑料加工设备上采用挤出，模塑和压延等加工工艺以制备薄膜、片材或其它成型品。有的厂家还提供添加有合适增塑剂的预混料，可以防止应力开裂和挤出压力升高。由聚氧化乙烯树脂制成的薄膜和片材料具有热封性，通过拉伸取向也可制得高强度制品[2.22]。

2.4. 规格和测定方法

2.4.1. 规　格

聚氧化乙烯最主要的质量控制指标是分子量范围以及与分子量有关的树脂的水溶液粘度。其它指标项目通常还有湿含量、粒度及粒度大小分布、残余催化剂含量等。表2.7列出的是美国联合碳化物公司产品Polyox牌号的规格[2.10]。表2.8为日本製鉄化学公司商品PEO的分子量范围[2.6]。

2.4.2. 测定方法

(1) 分子量　聚氧化乙烯分子量通常是先测定水溶液的特性粘度值，然后再由公式计算。但是在测定时必须注意到聚合物溶液对于氧化的敏感性以及由于剪切力所造成的降解。有报道采用高速凝胶过滤法已可成功地将高分子量聚氧化乙烯分级，并提供窄分子量分布的树脂用作凝胶渗透色谱法测定分子量的标样[2.23]。

(2) 水溶液粘度　水溶液的粘度可用旋转式粘度(如Brookfield粘度计)来进行。将聚合物与2-丙醇混合呈淤浆状，然后加水连续地搅拌使聚合物溶解，注意避免发生聚合物因剪切而降解。测定时的容量、重量、搅拌速度甚至搅拌桨的形状和位置均有规定，旋转粘度计转轴的形状及转速也有特定的标准[2.10]。

表2.7　Polyox树脂规格

牌　号	分子量近似值	标称树脂浓度%(重量)	Brookfield粘度计		粘度(25℃) Pa·s
			轴号	转速 r/min	
混凝剂	5×10⁶	1.0	2	2	5500min
WSR-301	4×10⁶	1.0	1	2	1650～5000
WSR-N-60K	2×10⁶	2.0	3	10	2000～4000
WSR-N-12K	1×10⁶	2.0	1	10	400～800
WSR-1105	9×10⁵	5.0	2	2	8800～17600
WSR-205	6×10⁵	5.0	2	2	4500～8800
WSR-N-3000	4×10⁵	5.0	1	2	2250～3350
WSR-N-750	3×10⁵	5.0	1	10	600～1200
WSR N-80	2×10⁵	5.0	1	50	65～115
WSR-N-10	1×10⁵	5.0	1	50	12～50

表2.8　日本製鉄化学公司商品聚氧化乙烯分子量范围

平均分子量×10⁴	水溶液		商品牌号
	浓度,%	粘度,Pa·s	
16～20	5	0.045～0.1	PEO-1
50～70	3	0.25～0.66	PEO-3
100～170	2	0.7～2.5	PEO-8
300～400	1	1.1～1.7	PEO-15
400～500	0.5	0.28～0.4	PEO-18

(3) 聚氧化乙烯溶液浓度的测定　聚丙烯酸和聚氧化乙烯反应可形成一种不溶于水的缔合物，可用以测定聚氧化乙烯稀水溶液的浓度。测定时，先用浊度法测出沉淀物的浓度，再通过标样的标定值换算成聚氧化乙烯的浓度。此法适用于树脂浓度范围为0.2～0.4ppm的溶液，浓溶液需稀释到此范围内才能测定[2.10]。

2.5. 毒性和安全

研究表明，分子量1×10⁵到1×10⁷的聚氧化乙烯树脂口服毒性很低，它们很难被肠胃吸收。树脂对人体皮肤也几乎无刺激性。以5%(重量)的树脂水溶液充满兔子眼睛时，只引起很轻微的眼睛刺激。树脂浓度为250～2000ppm时，50d内对鱼、蟹、虾等的死亡速率几乎无影响。试验表明，干树脂和树脂水溶液均是低毒，使用操作都非常安全。

聚氧化乙烯广泛应用于食品、药物及化妆品等领域，美国联邦食品和药物管理局(FDA)条例中确认了该树脂在食品及食品包装方面的应用，并列出了Polyox树脂应用的有关条例[2.5]。美国联碳公司的Polyox树脂也被美国环境保护署批准作为农药配方中不受限制的惰性组分，一直可用到农作物收割之时。

WSR-N 和 WSR 系列的 Polyox 树脂分子量都很大，为 (1～40) ×10⁵，它们在代谢过程中不会断链，通过 2 年多的喂食及代谢研究，结果证明树脂无毒。

2.6. 用 途

由于聚氧化乙烯低毒并具有完全的水溶性、优异的溶液流变性、与有机溶剂的络合作用、低灰分和热塑性等，因此用途甚广，现分述如下。

(1) 医药业

a. 接触镜用液 眼睛的接触镜即隐形眼镜。聚氧化乙烯水溶液是一种假塑性液体，利用其粘度对剪切速率的敏感性可作接触镜用液。并且由于细菌不易在 PEO 上生长所以接触液能保持无菌[2.24]。

b. 假牙固定剂 由于聚氧化乙烯的无毒性和成胶性，可用之为假牙固定剂的组分之一[2.25]。将高分子量的聚氧化乙烯树脂和天然树胶、填料等相混合，制得的固定剂不仅可固定假牙，而且还可在假牙和口腔之间起到缓冲作用。又由于聚氧化乙烯的生物惰性，也有助于减少令人不愉快的气味和味道。

c. 可控缓释药物 将 PEO 的水溶液涂敷于药丸的外层，可以控制药丸内成分在体内的扩散速度，以提高药物的效率。此类商品目前已在医药工业上广泛应用[2.26,2.27]。

(2) 造纸及印刷业

a. 造纸助剂 由于聚氧化乙烯是一种很好的絮凝剂，在用木质造纸时，加入适量聚氧化乙烯，可提高填料、颜料和纤维的滞留率及回收率，并可获得较纯净的回收水。利用聚氧化乙烯的增稠性和湿粘性，可用作毛巾纸或卫生纸纸端与芯棒的粘接以及卷纸时纸的末端与轴的粘接，便于运输包装[2.28～2.30]，还可作为纸张的抗静电剂。

b. 印刷油墨添加剂 利用聚氧化乙烯的流变性，可在油墨使用中得到平滑、均匀的印刷品。而非水印刷油墨可以用聚氧化乙烯和聚丙烯酸的缔合络合物微胶囊化，用之生产干燥有流动性的粉末作为“无碳”复写纸[2.31]。

(3) 采油和采矿业 采油工业中，在钻井泥浆里加入聚氧化乙烯可以增稠和润滑，提高泥浆质量，控制在井壁界面处流体的流失，防止酸和生物对井壁的侵蚀。在钻高渗透性油层时，用聚氧化乙烯的水溶液可以避免油层的堵塞和有价值流体的流失。采用高分子量聚氧化乙烯制成的高粘度注入液可以把油层深处残存的油挤压出来，提高油田产量，还可避免注入液渗入油层。掺入聚氧乙烯的泥浆可作为其它工程的预处理材料[2.32～2.34]。

在采矿工业中，聚氧化乙烯主要用于洗矿和矿物的浮选，洗煤时可用低浓度的聚氧化乙烯溶液将煤中的悬浮物很快沉降下来，絮凝液可以循环使用。一般认为聚氧化乙烯的絮凝能力优于聚丙烯酰胺。在湿法冶金工艺中，采用高分子量的聚氧化乙烯溶液可以很容易地将高岭土、活性白土等粘土物质絮凝分离[2.10]。在提纯金属的工艺过程中，用聚氧化乙烯可以有效地除去溶解的二氧化硅。

此外，聚氧化乙烯和矿物表面的络合作用有助于润湿矿物表面并提高其润滑性及流动性。

(4) 轻工和纺织业

a. 日用品的添加剂 聚氧化乙烯溶液可用作皮肤清洗剂，例如洗涤剂、洗手皂等，会使皮肤产生柔软、光滑的感觉，溶液的浓度可以很低，约 0.05%[2.35]。此外聚氧化乙烯可作为牙膏的一个组分，而得到光滑稳定的牙膏。它还可作为剃须膏的组分，可在面部形成一层薄膜，实现不产生泡沫的剃须[2.36]。

b. 卫生用品 将聚氧化乙烯经交联处理后能成为吸水性从几十倍到数百倍的聚合物，这种吸水性树脂可用于妇女用卫生巾和婴儿尿布。

c. 食品工业助剂 由于聚氧化乙烯溶液具有增稠性和假塑性，仅用百万分之几的含量就足以达到稳定泡沫的效果，因此在麦芽饮料如啤酒工业中很为有用[2.37]。

d. 织物处理剂 在聚酯、聚酰胺、聚烯烃类树脂进行熔融纺丝时，加入聚氧化乙烯可改进纤维的抗静电性和染色性[2.38]。

(5) 建材业 高分子量聚氧化乙烯在建材方面主要用作分散剂，用于玻璃纤维增强的混凝土混合物。此外如在水泥料浆中添加 0.2～0.4% 的高分子量 PEO，能使浆料中的水分保留在固体颗粒之间，大大提高其可输送性[2.39]。并且在水泥拌和时添加少量 PEO 水溶液可以抑制粉尘的飞扬，改善生产环境[2.40]。高分子量 PEO 也用作在水下使用水泥的添加剂[2.41]。

(6) 市政建设方面 利用高分子量聚氧化乙烯的减低流体阻力的特性，在消防水管系统中添加少量的 PEO 树脂 (30～100ppm) 可使水管中摩擦阻力降低多达 80% 左右。从而可用较小直径的水管达到较大直径水管的作用，并可使水的射程增加，有利于远距离物体及高层建筑的灭火。联碳公司供应商品牌号为 Vcar 的快速水添加剂就是以 PEO 为主要成分的产品[2.42]。

聚氧化乙烯降低流体阻力的性能也可用于解决城市污水过载排放的问题。加少量 PEO 树脂 (约 200ppm) 到污水管线中可提高排放能力 50～100%[2.43]。

如果在一高压射流系统中添加适当浓度的高分子量 PEO，就会产生内聚的象针状似的高速射流，这种射流可用来切割一些半软的物体，例如纸板、皮革、橡胶、织物以及部分固化的石棉刹车片[2.44]。

(7) 农业 用中等分子量 (4～6) ×10⁵ 的聚氧化乙烯树脂可加工成热塑性薄膜，再在两张薄膜之间夹上种子而成薄膜种子带。将种子带播下去后，土壤中的水溶

解了水溶性薄膜，种子就开始发芽，这样可得到均匀分布无需间苗的作物。此类种子带已有商品出售，牌号为Evenseed[2.45]。

交联聚氧化乙烯可以吸收自身重量5～100倍的水，这种水在需要时又可释放出来。利用此特性可用作植物的土壤保水剂，在干燥条件下可大大提高植物的成活率[2.6]。

一些农药、杀虫剂、除草剂等有毒性的物品也可以用水溶性的PEO薄膜封装，以使运输、处理时更为安全。

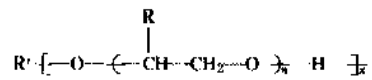
利用聚氧化乙烯的假塑性流变性质可以控制飘流的添加剂，在喷晒农药及除草剂时可防止形成过细的雾滴而飘流损失[2.10]。

(8) 高分子材料加工业　聚氧化乙烯除在合成纤维加工中用作抗静电剂的组分外，在其它高分子材料加工中也有不少应用。例如，将PEO作为分散剂加到热塑性树脂中一起混炼，然后用水处理，就可以制得粒径只有18μm的树脂颗粒[2.46]。在丁苯橡胶等合成橡胶加工时加入PEO可以防止生胶和辊筒之间的粘结[2.47]。利用聚氧化乙烯和酚醛树脂之间能形成络合物的性质，将6%的分子量6×10^5的PEO水溶液与等量的线性酚醛树脂混合就可制得粘结性能很好的水溶性快干胶粘剂[2.48]。此外，由于聚氧化乙烯具有假塑性因此可以作增稠剂，以提高涂料的切变粘度，从而形成均匀平滑的漆膜。

(9) 其它　聚氧化乙烯由于其独特的性能在各种精细化学品上的应用越来越广。例如，还可作抑制尘土的防尘剂[2.49]、可重复使用的化学冰袋[2.50]、喷印墨水的稳定剂[2.51]、定型发胶的添加剂[2.52]、还可用以制造能释放头发定型剂的梳子[2.53]、卫生间水箱的抗冻剂[2.54]等等。

3. 1,2-环氧丙烷聚合物

在本章中所讨论的1,2-环氧丙烷聚合物(1,2-propylene oxide polymers)，主要是聚环氧丙烷以及环氧丙烷和环氧乙烷的共聚醚。其化学通式可表示为：



其中R^1是表示起始剂分子，R表示为CH_3或H，$x=2\sim8$，取决于起始剂分子的官能度。这些产品在50年代问世，主要用于聚氨酯工业，因此1,2-环氧丙烷聚合物产品的发展和聚氨酯工业的发展密切相关，而且多集中于世界几家大厂商生产[3.1]。

由于聚氨酯材料性能多样，可以制成弹性体或硬塑料，也可以制成密度为1200kg/m³的制品，或密度很低的泡沫体(密度可低到6kg/m³)，因此要求生产不同型号的聚醚多元醇来满足聚氨酯工业的需要。一般聚醚多元醇工业产品的平均分子量为200～1000，官能度(每个分子上的羟基数)为2～8，可根据聚氨酯制品要求的性能加以选择。根据不同的聚氨酯制品，通常聚醚多元醇可分类为软泡沫体用聚醚、硬泡沫体用聚醚和弹性体用聚醚等。制造硬泡沫体的聚醚要求有较高的支链度，通常要选用分子量较低(<1200)和平均官能度较高(>3)的聚醚多元醇。制造软泡沫体和弹性体要选用高分子量(2000～10000)和低官能度(2～3)的聚醚多元醇，为了达到提高聚醚多元醇的活性，改善组合料的相容性，提高泡沫体的强度或者降低生产硬泡沫体用聚醚多元醇的粘度等目的，常常用不同的形式在聚环氧丙烷中引入聚环氧乙烷。通常环氧乙烷在其中不超过20%(重量)。

聚醚多元醇通常是用多元醇为起始剂，在氢氧化钾催化下使环氧丙烷开环聚合而制得。聚醚二元醇通常用丙二醇和一缩丙二醇为起始剂，聚醚三元醇则可以用1,2,6-己三醇，三羟甲基丙烷或者丙三醇等为起始剂。聚醚多元醇可以用含多个活性氢的化合物，如山梨醇、二亚乙基三胺、季戊四醇、乙二胺或蔗糖等作为起始剂。

3.1. 物理和化学性质

1,2-环氧烷烃聚合物的物理性质受聚合时选用起始剂的官能度，环氧丙烷和环氧乙烷的配比，以及产品分子量等因素的影响[3.2,3.3]。大多数工业品为无色透明液体，吸湿而不易挥发，在50℃时的蒸气压低于10kPa(100mbar)。闪点和燃点分别高于100℃和300℃。某些物理性质指标，如相对密度、折光指数和热容等对于官能度、分子量以及环氧乙烷相对用量的改变并不敏感。密度一般为1.0～1.1g/cm³。不论用甘油还是用水作起始剂，当量为1000的环氧丙烷聚合物的折光指数非常接近于1.450。当羟基当量为150时，三官能度和两官能度聚醚多元醇的折光指数分别为1.455和1.444。增加环氧乙烷的相对含量可使其折光指数略有提高，加入10～15%环氧乙烷后，折光指数也仅仅提高了0.003。

但是聚醚多元醇的另外一些重要物理性质，如粘度和溶解性能等确随官能度、分子量以及环氧乙烷相对含量的变化而有很大的差异。由于聚醚多元醇的极性和亲水性随羟基和环氧乙烷含量的增加而提高，所以聚醚在水中的溶解度将随所用起始剂的官能度和环氧乙烷相对用量的增加而提高，随分子量的增加而降低。通常环氧丙烷聚醚多元醇可以溶于芳烃、卤代烃、醇、酮和酯类等有机溶剂中。羟基当量为1000的环氧丙烷聚醚可以和已烷相混溶，但分子量很小而羟基含量又高的聚醚不溶于非极性的烷烃，但可以在较低温度下和任何比例的水相混溶[3.4]。毫无疑问，引入环氧乙烷将增加环氧丙烷聚合物在水中的溶解度以及水在其中的溶解度。环氧丙烷聚醚二元醇和水在26.9℃时的混合热强烈地依赖于聚醚的分子量，当分子量低于2000左右时，混合热是负值，但在较高分子量时，混合热就可能是正值[3.5]。环氧丙烷聚醚多元醇，特别是用环氧乙烷封端的聚醚加水后，由

于水和醚键之间形成氢键引起粘度的明显上升并有生成凝胶的倾向[3.6]。随着温度的提高，由于氢键被破坏而使分子亲水性降低，从而也降低了水在这些聚醚多元醇中的溶解度。

环氧丙烷聚醚二元醇的粘度随分子量的增加而上升。但是，当用多官能度的起始剂时，就会出现粘度随羟基当量增加而下降到一最低值，然后再上升的现象，而且在羟基当量相同时，聚醚多元醇的粘度明显高于聚醚二元醇的粘度[3.7]。

制造聚氨酯硬泡沫体时，为了达到较高的交联程度使之有较好的强度，要求使用官能度较高而分子量较低的聚醚多元醇，但这些聚醚的粘度很高，流动性差因而生产泡沫体比较困难。为了使聚醚多元醇既能有适当的流动性易于填满复杂形状的模具，又能得到力学性能和尺寸稳定性良好的泡沫体，很多时候可以采用多种聚醚多元醇的混合料为原料进行发泡。在聚氨酯工业中常用的某些典型聚醚多元醇的技术指标列于表 3.1 中[3.8]。

聚醚多元醇的化学性质主要取决于聚醚链和羟基。由于醚链具有优良的水解稳定性，即使在酸和碱存在时也不易被水解，只有在高温和浓的强酸作用下才发生裂解[3.9]。但氧对醚链的影响不容忽视，特别在温度较高时氧化速度将明显加快。醚链被氧化后可生成过氧化物、酸、醛和酯。通常在生产过程中要加入 0.05～0.5%的抗氧剂（如二特丁基对甲苯酚）防止被氧化。由于羟基的存在，聚醚多元醇可以进行脂肪族醇的典型反应，其中最重要的是和异氰酸酯反应生成聚氨酯（见聚氨酯）。反

表 3.1　典型聚醚的理化性能

	聚醚类型					
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
起始剂	丙二醇	三羟甲基丙烷	三羟基丙烷	蔗糖 丙二醇	胺	甘油
环氧烷烃	环氧丙烷	环氧乙烷 环氧丙烷	环氧丙烷	环氧丙烷	环氧丙烷	环氧丙烷
平均分子量	2000±100	4800±300	440±35	860±60	3750±200	3000±200
表观性质	无色透明至略黄，低粘度液体	无色透明至略黄，低粘度液体	无色透明至略黄，低粘度液体	黄色至棕色透明，粘性液体	微黄透明，低粘性液体	无色透明至略黄，低粘度液体
羟值，mg KOH/g	56±3	35±2	380±25	380±25	60±3	56±3
羟基含量，%	1.6～1.8	1.00～1.13	10.7～12.6	10.7～12.3	1.7～1.9	1.6～1.8
酸值，mg KOH/g	<0.1	<0.1	<0.5	<0.15	<0.8	<0.1
粘度(25℃) mPa·s	250～350	750～900	600～700	11000～15000	580～720	450～500
含水量，%	<0.1	<0.1	<0.15	<0.15	<0.1	<0.1
pH 值	6.5～8.0	6.5～8.0	6.0～7.5	6.5～8.0	8.6～9.6	6.5～8.0
色度 (DIN 53404)	<35	<50	<70	<15 (ASTM D1209)	<10 (ASTM D1209)	<40
折射率 n_D^{20}	约 1.4502	约 1.4552	约 1.4590	约 1.4685	约 1.4526	约 1.4535
密度(20℃) g/cm³	约 1.00	约 1.02	约 1.03	约 1.1	约 1.00	约 1.01
闪点，℃ (DIN 51758)	>100	>100	>100	>100	>100	>100
燃点，℃ (DIN 51794)	370	390	370	410	400	390
平均比热容 J/(g·K)	2.0	2.0	2.1	2.0	2.3	2.0
热导率 W/(m·K)	0.15	0.15	0.17	0.16	0.16	0.14
灰分，%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
不饱和度，meq/g	<0.004	<0.06	<0.005	<0.005	<0.04	0.04
过氧化合物 (按 H_2O_2 计算)	<8ppm	<8ppm	<20ppm	<15ppm		<8ppm

应式如下：

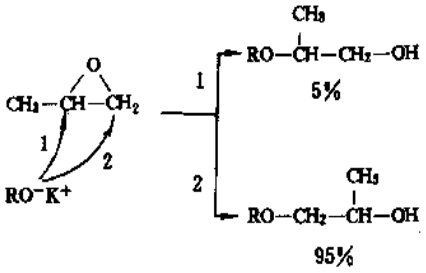
$$HO—R—OH+OCN—R'—CNO \longrightarrow$$

聚醚多元醇　异氰酸酯

$$\text{—}O—R—CONHR'NHCO\text{—}_n$$

聚氨酯

在反应体系中，端羟基的浓度和活性将影响该化学反应。显然，端羟基的浓度随它所连接的聚醚分子量的增高而下降，而其活性则取决于它是伯羟基还是仲羟基，因为与异氰酸酯反应时，伯羟基比仲羟基的反应活性约快3倍[3.10]。当用碱催化使环氧丙烷聚合时，根据其反应机理[3.11]，亲核试剂优先进攻空间位阻较小的位置，使绝大多数反应(95%)按下式的路线2进行。因此，生成的端羟基绝大多数是仲羟基，反应式如下：



当环氧乙烷存在时，由于亲核试剂 RO^- 进攻环氧乙烷而生成的端羟基应该是伯羟基，因此通过在聚环氧丙烷多元醇的长链分子末端加上5～20%的环氧乙烷可调节伯、仲羟基的比例来满足聚氨酯工业的需要，这就造成市场上出现含不同伯羟基比例的聚醚产品。在有些产品中，伯羟基的含量可能高达羟基总含量的90%。因此，环氧乙烷在聚醚分子中的含量和位置，对聚醚多元醇的活性将有很大影响。聚醚多元醇的活性还与某些微量化合物和官能团有关。例如，只要存在百万分之几的过氧化氢，就可以与辛酸亚锡反应而破坏有机锡催化剂，致使聚醚多元醇降低活性[3.12]。此外，少量酸或碱的存在同样会影响聚醚多元醇与异氰酸酯的反应活性[3.13]。

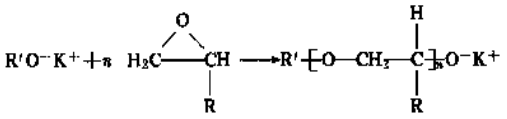
在生成聚氨酯的化学反应中，另一个要考虑的重要因素是聚醚多元醇的官能度，它对聚氨酯生成过程中体系粘度的增长速度有很大影响[3.14]。特别对用官能度为2～3的聚醚多元醇生产软泡沫体和弹性体时，这种影响更为明显。此外，还要考虑环氧丙烷在碱催化聚合时的一个副反应，那就是环氧丙烷在碱存在时进行消去反应而重排成丙烯醇，最后形成有不饱和端基的单羟基聚醚[3.15]，这种副反应将影响聚醚多元醇的分子量和官能度。而且这种单羟基聚醚在制备聚氨酯时将消耗异氰酸酯而不能形成聚合物网络，因此这种副反应是有害的。在制备硬泡沫体时，由于选用聚环氧丙烷短链分子为原料，这种副反应就显得不很重要。但是对于制备弹性体、软泡沫体和涂料用的较高分子量的聚醚多元醇，这种副反应的影响显得特别严重，单羟基的副产品可以达到20～30%（摩尔）。由于不饱和程度随反应温度、催化剂浓度和反应器中金属表面相对面积的提高而增大[3.16,3.17]，因此，必须经过周密考虑选择和控制反应条件，使这种副反应尽量减少。

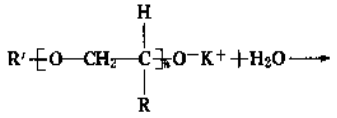
3.2. 制备方法

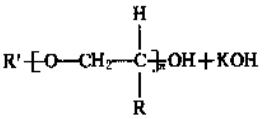
3.2.1. 环氧丙烷的聚合

环氧丙烷可以用不同的催化剂引发聚合，根据它们的反应机理可以分成3类：(1) 阴离子型（碱催化）；(2) 阳离子型（酸催化）；(3) 配位重排。见聚合机理和方法。每一类催化剂的聚合过程不同，生成的聚合物的结构和性能亦各不相同。工业上几乎全部采用碱催化剂引发，环氧丙烷通过开环逐步加成到起始剂上进行聚合。通过选用不同的起始剂可制备不同结构的聚醚多元醇来满足聚氨酯工业的需要。最常用的碱催化剂是氢氧化钾，用量为物料量的0.1～1%，通常先用起始剂和氢氧化钾混合，经过脱水制成无水醇钾。少量水的存在会降低最终产物的官能度，因此除水就十分重要。此外，为了使起始剂保持适当的粘度和较低的聚合速度，通常要控制氢氧化钾的用量使每10～50个羟基只有一个钾离子。环氧丙烷在一定温度下（>80℃）分步加入起始剂溶液中即可开环聚合，反应式如下：

$$R'OH+KOH \longrightarrow R'—O^-K^+ + H_2O\uparrow$$







由于环氧丙烷和环氧乙烷的三元环有相当大的张力，在聚合过程中会剧烈放热，每公斤环氧乙烷和环氧丙烷在聚合时分别放出2100kJ和1500kJ热量，因此必须十分小心地控制反应的进行[3.18]。

在世界范围内环氧丙烷聚醚几乎都采用不连续的分批生产工艺。通常用10～90m³容积的碳钢或不锈钢压力釜作为反应器，反应釜上装有搅拌器和压力自动释放装置，同时要求具有高效加热和冷却的能力。为了防止聚醚在高温下被氧化，在生产过程中应避免氧的存在。整个生产过程虽然可以在一个反应釜中完成，但大多数工厂采用多釜生产工艺，在各个反应器中完成制备起始剂、

开环聚合和产品纯化3个主要过程。其典型工艺流程如图3.1所示。

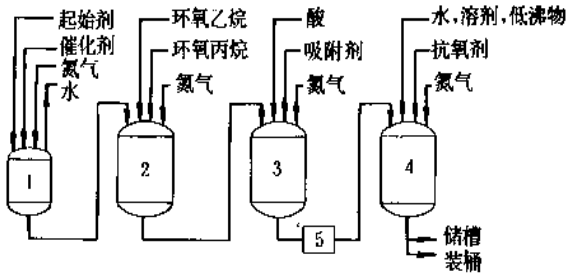


图3.1 环氧丙烷聚合物的典型生产工艺流程图
1—制备醇化物装置；2—反应釜；3—去催化剂装置；4—后处理装置；5—过滤器

(1) 醇化物的制备 醇化物的制备包括适量的起始剂和催化剂的混合，以及起始剂溶液的充分脱水制取醇化物。用多釜工艺生产时，将制取的醇化物转移到另一个反应器中进行加成聚合。

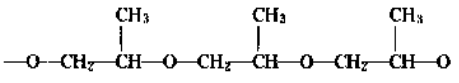
(2) 环氧烷烃的加成聚合 加成聚合反应釜带有搅拌器，要便于加热和冷却，并连接真空系统和氮气管道。控制加成反应在80～170℃之间完成。正常情况下聚合在液相中进行，反应釜的压力控制在0.80MPa以下。在反应过程中环氧烷烃用连续加料方法加入反应器中。根据不同产品的要求，加料可以在1～20h内完成。反应过程中聚醚多元醇的分子量和反应器中产物的体积逐渐增大。通常对于制造硬泡沫体用的低分子量聚醚，最后产品与醇化物溶液的累积体积比约为3∶1。但是对于制造软泡沫体用的高分子量聚醚，这种体积比可以高达80∶1。当累积体积比大于10∶1时，因为搅拌和在反应初期时散热的困难，就难以采用单釜生产工艺。因此，通常在制备高分子量聚醚时，加成反应分两阶段进行。在第一阶段醇化物和环氧烷烃反应生成中等分子量聚醚，贮藏在贮槽中。然后再将这种中间产品部分返回到反应釜中进一步聚合，或者把全部中间产品转移到第二个更大的反应釜中完成聚合。这个容积更大的反应器可以用一个与泵相连接的循环回路以及通过外换热器来满足充分散热的要求。在加成聚合过程中，反应釜中的物料是聚醚以及未反应原料的混合物，其中环氧丙烷的比例可能相当高。这种比例取决于反应温度、压力和聚醚分子量。如果冷却系统失灵，会导致反应物温度的迅速升高，造成部分在液相中的环氧丙烷沸腾而增高反应釜内的压力。为了防止这种潜在的危险，在聚合釜上必须安装压力自动释放系统。另外在环氧丙烷加料完毕后，必须放置一段时间，等待它消耗完全。聚醚多元醇的连续生产工艺虽然也有所报道[3.19]，但尚未在工业上产生重要价值。

意大利普利斯公司的生产工艺采用汽液接触反应器，反应速度比搅拌式快3～4倍，可得到分子量达6000的聚醚产品。

(3) 产品的纯化 通常在加聚反应结束后，要除去未反应的残留环氧烷烃，然后再中和或除尽碱催化剂。由于氢氧化钾的存在会使聚醚多元醇和异氰酸酯的反应难以控制，还会使制造聚氨酯泡沫体所用的有机硅表面活性剂发生降解，所以产品的纯化十分重要。

最常用的除去残余催化剂的方法是加吸附剂或者加酸中和[3.20]。有专利表明[3.21]，纯化方法对保证聚醚质量和降低成本有很大影响。最简单的纯化方法是用硅酸镁或硅酸铝等吸附剂处理聚醚；但由于过滤得到的吸附剂滤饼中会保留部分产品而降低产率，同时丢弃这些滤饼还会造成严重的环境污染，因此必须采用从滤饼中回收聚醚产品以及吸附剂的再活化技术[3.22]。用酸中和的方法亦很简便，可以用油酸[3.23]、醋酸或甲酸[3.24]、柠檬酸等有机酸，也可以用磷酸[3.25]、硫酸[3.26]、盐酸等无机酸。如果中和后生成的碱金属盐不溶于聚醚，需过滤除去，如果可溶于聚醚，这种聚醚将由于盐的催化作用而增加和异氰酸酯的反应活性。制造硬泡沫体的聚醚对碱金属残余含量的要求较低，有时可直接使用中和后的聚醚；即使不能直接使用，也只要把钾钠离子处理到含量低于100ppm，即能满足要求。但是在许多其它应用中不允许聚醚中存在可溶性金属盐，必须进一步处理。制造软泡沫体或和异氰酸酯制备预聚体所用的聚醚，对纯度要求很高，钾钠离子的含量要处理到含量小于5ppm。用离子交换树脂除去残余催化剂虽然非常有效，但成本较高。此外也还有用其它处理方法的报道，例如：用溶剂萃取法直接除去碱金属催化剂[3.27]，但最常用的仍然是先中和再除盐的工艺。另外也有专利介绍可以用氯化氢将钾催化剂转变成氯化钾[3.28]或用二氧化碳将其转变成碳酸盐等方法。

环氧丙烷开环聚合后生成羟基封端的聚醚，由于甲基的存在造成结构上的不对称。因此单体排列有几种不同的结构。亲核进攻可以发生在环氧丙烷的伯碳原子上(尾部)，也可以发生在仲碳原子上(头部)，造成聚合物主链中有头-头、头-尾、尾-尾相连三种可能。在碱催化聚合时，由于优先攻击尾部的伯碳原子，因此聚环氧丙烷多元醇的工业产品主要是由头-尾相连(90%)的重复单元链组成[3.29]，如下式：



另外亦有少量的头-头相连(5%)和尾-尾相连(5%)的链结构。

由于环氧丙烷有一个手性碳和两个光学活性异构体，进一步造成了结构上的复杂性。根据立体构型可形

成全同立构，间同立构和无规立构等排列方式。环氧丙烷的工业产物是外消旋混合物（dl），但在实验室中已合成出纯的右旋和左旋的环氧丙烷，并且研究了它们的聚合反应，利用纯的异构体和特殊的催化剂可以生成立体等规聚合物[3.30]。由于聚环氧丙烷多元醇商品是无规结构，即使分子量相当高时仍然是一种粘性液体，在−20～−50℃低温范围内仍然可以流动。聚环氧丙烷多元醇的分子量分布较窄，这是因为环氧丙烷的加成速度随分子量的增加而降低，阻碍了高分子量产物的形成，使得分子量比较均匀。

除氢氧化钾以外，还有许多试剂可以作为环氧丙烷聚合的催化剂。氢氧化钠是常用的一种，但它会使产物含有较多的不饱和端基。用不同的碱金属氢氧化物作催化剂时，生成聚醚的不饱和度似乎随金属离子的增加而减少。和氢氧化钾相比，用氢氧化铯作催化剂时，可获得不饱和端基少得多的产物，但由于成本高而未被工业上采用。冠醚[3.31]和环氧乙烷的六聚体与氢氧化钾共用可以增加反应速度和降低不饱和度[3.32]。添加四丁基硫酸氢铵也可以有同样的效果。这些添加剂可以和钾阳离子形成络合物而增加烷氧阴离子的活性。另外象三乙胺等叔胺都可以作为催化剂用于制备聚醚多元醇[3.33]，特别是生产硬泡沫体用的聚醚多元醇。

环氧丙烷也可以用酸作催化剂，如用三氟化硼那样的路易斯酸。酸催化的聚合反应机理与碱催化不同，反应过程中将有鎓离子中间体生成，使碳原子容易接受环氧化合物的弱亲核性氧的进攻而逐步使链增长[3.34]。由于反应机理不同，通过酸催化聚合得到的聚醚多元醇所含伯羟基和仲羟基的端基数几乎相等。但是酸催化容易引起某些副反应[3.35]，所以在工业上环氧丙烷一般都不用酸催化剂进行聚合。但它可以用于某些其它单体的聚合，如三氯环氧丁烷[3.36]，环氧氯丙烷[3.37]和四氢呋喃等的聚合。

环氧丙烷也可以用配位催化剂进行聚合，如$FeCl_3$，有机铝化合物和水或乙酰丙酮的复合物可以使环氧丙烷聚合生成高分子量的聚合物，这些产品由于分子量过高而不适用于聚氨酯工业。但在工业上曾经用配位催化剂生产聚环氧氯丙烷弹性体[3.38]以及含少量烯丙基缩水甘油醚的高分子量聚环氧丙烷的共聚物[3.39]。

3.2.2. 环氧丙烷与环氧乙烷的共聚合

由于在聚醚多元醇中导入一定的环氧乙烷单元有明显的优点（可导入伯羟基端基而增加与异氰酸酯的反应活性），所以在聚氨酯工业中常常采用环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物。这种高活性聚醚对于用反应性成型工艺制造聚氨酯弹性体和软泡沫体特别重要。环氧乙烷也可以在非端基位置，从而改善聚醚多元醇和其它组合料的相容性，非常适用于软泡沫体的生产。环氧乙烷偶尔也用于生产硬泡沫体用的聚醚多元醇，达到降低粘度的目的。一般环氧乙烷的用量不超过聚醚总量的20%。

环氧丙烷/环氧乙烷共聚物可分为3类，它们是：

（1）环氧乙烷处在聚合物的端基的两嵌段共聚物，$RO(CH_2CHCH_3O)_n(CH_2CH_2O)_mH$，这类产物的制备方法是先通过起始剂和环氧丙烷反应，然后再和环氧乙烷反应。

（2）环氧乙烷链段处在共聚物中间的三嵌段共聚物，$RO(CH_2CHCH_3O)_n(CH_2CH_2O)_m(CH_2CHCH_3O)_pH$，这类聚合物的制备要经过3步：先通过起始剂和环氧丙烷反应，然后加入环氧乙烷，最后再加环氧丙烷进行聚合。

环氧乙烷很容易开环聚合，由于没有甲基取代基所以不会像环氧丙烷那样，在聚合时发生消去反应而形成不饱和端基，所以在碱催化下可以制备高分子量的聚合物。同时，由于分子链具有对称性而形成高度有序的结构，容易结晶。分子量为6000的聚环氧乙烷树脂的结晶度最高。当分子量达10^5～10^7时，聚合物为白色粉末，熔点为62～67℃。

环氧乙烷开环聚合后新产生的端基必然是伯羟基，它的活性比仲羟基高，这是工业上考虑用环氧乙烷共聚物的主要原因。要合成这种末端为环氧乙烷的聚醚多元醇，必须先使起始剂和环氧丙烷反应生成中间产物，然后再进一步与环氧乙烷反应。在环氧乙烷封端的过程中，每加上一个环氧乙烷就会发生一个伯羟基。由于它比仲羟基有更大的活性，因此容易进一步和环氧乙烷加成而形成较长的分子链段。环氧乙烷并非平均分布在所有的分子链上，并且这种共聚物的分子量分布较宽。

伯羟基及仲羟基加成的相对速度和反应条件有关[3.40]，因此，在制备过程中要控制反应条件使有利于生成伯羟基。最基本的措施是在开始加入环氧乙烷前应该尽量保持反应器中没有残余的环氧丙烷单体。此外，环氧乙烷加入的速度快，有利于生成伯羟基含量高的聚醚多元醇。在加入环氧乙烷前，增加催化剂的浓度，也可以明显地增加伯羟基的含量[3.41]。

环氧乙烷封端的聚环氧丙烷多元醇通常在室温是清澈而透明的液体，但随环氧乙烷链段长度的增加，聚醚多元醇的透明性将逐渐消失。通常当环氧乙烷含量达20～25%时（随纯度特别是含水量的不同而变化）聚醚多元醇就变混浊。当环氧乙烷链段进一步增长，通常到环氧乙烷含量达30%时，由于环氧乙烷链单元之间的相互作用，使聚醚多元醇发生胶凝，最后在室温固化成白色蜡状物。

（3）环氧乙烷和环氧丙烷混合后进行聚合而生成的“混合嵌段”共聚物。这类聚合物的分子链中的环氧乙烷和环氧丙烷链节并非完全是无规分布，用先混合后再聚合的方法制备的聚醚多元醇，当环氧乙烷含量<50%时，仍然主要是仲羟基封端[3.42]。这种聚醚多元醇并未提高

活性，但由于环氧乙烷的引入可以改善它在其它组合料中的溶解性能。

3.3. 主要品种

在市场上有许多不同品种的聚醚，根据其最终用途大致可分成几大类，现分述如下。

3.3.1. 制造聚氨酯软泡沫体用聚醚

聚氨酯软泡沫体的生产工艺有平顶发泡、热固化模压成型和冷固化模压成型三种，不同的生产工艺对聚醚有不同的要求。

平顶发泡采用连续生产块状泡沫工艺（宽度可达2.2m，高度可达1.25m，每分钟产量可达750kg），然后再把泡沫体切成所需要的形状。早期平顶发泡采用两步法。从1958年发现有机锡催化剂和有机硅匀泡剂后，很快被一步法所代替。第一个用于一步法平顶发泡工艺的是分子量为3000的环氧丙烷聚醚三元醇。到1965年发现有少量伯羟基的环氧丙烷和环氧乙烷的共聚醚具有更高的活性，使用于一步法平顶发泡可以提高聚氨酯软泡沫体的强度。当环氧乙烷单元占整个聚醚重量的10%时，效果最好[3.43]。在平顶发泡生产工艺中优先选用分子量为3500左右的活性聚醚三元醇，羟值48mg KOH/g。但在欧洲有使用羟值为42mg KOH/g、分子量为4000的聚醚多元醇的趋势[3.44]。提高分子量的目的是为了降低异氰酸酯的用量而降低成本，但存在泡沫边皮增多的缺点[3.45]。

为了提高泡沫体的拉伸强度，在生产中常常要配合使用不同官能度的聚醚多元醇[3.46]。为此，可用聚醚二元醇和三元醇按要求比例混合；或者用二元醇和三元醇的混合物作为起始剂，例如用甘油和丙二醇的混合物，也可以用如蔗糖[3.46]和山梨醇等高官能度的起始剂和大量二元醇混合而达到所需要的平均官能度。关于平顶发泡用聚醚的详细讨论可参考文献[3.47]。

热固化模压工艺是将反应产物加入一个热模中，密封后放在150～200℃的烘房中固化12～20min，然后脱模。用这种工艺可制造固化非常充分的泡沫制件。该工艺要求用活性较高的聚醚多元醇，通常采用分子量为3000左右的聚醚三元醇，端基用环氧乙烷封端，伯羟基的含量可达到60%左右。1984年在欧洲（主要是法国）用热固化模压工艺生产汽车座垫泡沫体达39kt。但是，由于冷固化模压工艺生产高回弹泡沫技术的迅速发展，热固化模压工艺已有逐步被淘汰的趋势。

从70年代开始，冷固化模压工艺迅速发展，用这种工艺制造的聚氨酯泡沫体密度较高并有较好的回弹性，更适合于作座垫材料。冷固化工艺生产高回弹泡沫体，通常选用环氧乙烷封端的聚环氧丙烷三元醇，系用甘油或三羟甲基丙烷作起始剂，分子量范围为4500（羟值为37mg KOH/g）到7000（羟值为24mg KOH/g）[3.48]，环氧乙烷的含量通常为聚醚总重量的13～18%，伯羟端基达80%。

3.3.2. 制造聚氨酯弹性体用聚醚

聚氨酯弹性体是一种由聚醚或聚酯多元醇组成连续相，由扩链剂和异氰酸酯组成硬段微区的嵌段共聚物。用聚四氢呋喃和聚酯为原料制成的弹性体虽然物理性能很好，但前者成本较高，后者耐水性较差，所以仍然有相当大量的环氧丙烷聚合物用于制造聚氨酯弹性体，特别是用于反应性注射成型工艺（RIM）制造各种不同用途的弹性体制件，如汽车保险杠，密封条，面板和驾驶方向盘以及微孔鞋底等。

第一代RIM弹性体采用乙二醇为扩链剂，由普通聚醚多元醇和不同量的液化4,4′二异氰酸酯二苯基甲烷（MDI）反应而制成。这里所用的聚醚通常是官能度为2～3，由环氧乙烷封端的分子量范围为2000～6000的环氧丙烷聚醚多元醇。在研究这种以乙二醇为扩链剂的体系时发现，RIM弹性体的物理性能随微相分离程度的提高而改善[3.49]。提高环氧丙烷聚醚的分子量，降低环氧乙烷的含量将有利于相分离程度的提高。在专利中介绍了一种新的聚醚多元醇[3.50]。它们是先把三元醇起始剂的两个羟基保护起来，使环氧烷烃聚合到所需要的分子量，然后再恢复被保护的羟基而制成，例如用丙酮可以先把三羟甲基丙烷中的两个羟基保护起来。

这种聚醚多元醇可以和其它扩链剂并用于RIM工艺制造弹性体，但尚未在工业制品中大量采用。

第二代RIM技术中一直采用二乙基甲苯二胺（DETDA）作为胺扩链剂，在这种胺扩链剂体系中开始采用普通的环氧乙烷封端聚醚。后来的研究结果表明封端环氧乙烷聚醚链段的长度对弹性体的性能有重大影响，在聚醚中环氧乙烷的含量为17%时其加工性能最好，在3350～6750范围内改变分子量对体系的加工性能和弹性体产品的性能都影响不大[3.51]。进一步的研究表明，如果把环氧乙烷封端的环氧丙烷聚合物和含有15～60%（重量）环氧乙烷内嵌段的环氧丙烷封端的聚醚混合使用可以提高体系的流动性，并使弹性体产品具有很好的强度[3.52]。由于汽车工业对于所用弹性体的吸水性有一定要求（不能高于产品重量的5%），因此在最终产品中环氧乙烷的含量不能超过14%。

3.3.3. 制造聚氨酯硬泡沫体用聚醚

聚氨酯硬泡沫体是一种高效的隔热材料，特别在制造冰箱和建筑工业中被大量应用[3.53]。制造聚氨酯硬泡沫体所用的聚醚和制造软泡沫体所用者不同，它们具有官能度高、羟值高、流动性好等特点。由于每个起始剂分子上的活性氢平均只有0.5～2个环氧丙烷分子，因

此，起始剂在聚醚中占有很大比重，对聚氨酯产品的性质有重要影响。通常很少用环氧乙烷封端的方法达到提高活性和降低粘度的目的。用不足量的环氧丙烷和起始剂反应可以使聚醚仍然保留未参加反应的氨基或伯羟基[3.54]。聚氨酯硬泡沫体用聚醚的生产比较简单。因为环氧丙烷用量少，聚合反应过程中体积增大比例不高，因此可以在一个反应釜中完成聚合过程。制造硬泡沫体用聚醚对碱催化剂残余量的要求也比较低，这样，就降低了对后处理工艺的要求，有时甚至可允许聚醚不经过中和而直接使用。

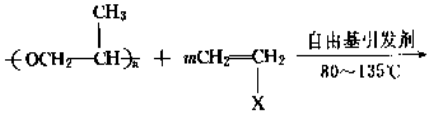
在硬泡沫体用聚醚的工业生产中有许多物质被选用为起始剂，如碳水化合物，特别是蔗糖、淀粉及其衍生物，由于它们价廉并来源丰富，而被广泛选用。但是可以还原费林溶液的还原性糖不能直接用作起始剂，因为它们在环氧丙烷碱催化加成过程中会分解和焦化，因此，还原性糖要转换成非还原性形式，如葡萄糖要经氢化转变为山梨醇，或者经甲基化转变成甲基葡糖苷。蔗糖是一种来源丰富，价格低廉，羟基官能度高的非还原性糖，是生产硬泡沫体用聚醚多元醇工业中用得最多的起始剂。这种用糖类为起始剂的聚醚还可以使聚氨酯硬泡沫体具有不易烧焦的特点。K. C. Frisch 等在一篇综述中详细介绍了蔗糖在聚氨酯工业中的应用[3.55]。

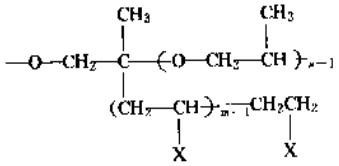
早期，许多制造硬泡沫体的聚醚都是以脂肪族多元醇为起始剂，这些产品在工业上仍有重要地位，特别是它们和粘度高的以蔗糖、山梨醇等为起始剂的聚醚多元醇混用，可以降低粘度和提高流动性，在制造冰箱工业中被大量采用。以胺为起始剂的聚醚本身具有和异氰酸酯反应的催化活性，和其它多元醇混合后可以用于连续层压法生产聚氨酯硬泡沫体夹心保温板，以及聚氨酯的喷射成型。这种以胺为起始剂的聚醚，通常通过环氧丙烷和氨基的加成反应而制造。但是曼尼期碱（Mannich base）多元醇是通过苯酚、甲醛和二乙醇胺的缩合反应而生成的。原则上用一份苯酚就可以合成一个七官能度的分子，但考虑到多元醇的粘度，工业上一般控制官能度在3～5。这种起始剂和环氧丙烷反应，首先发生在酚羟基上，然后再发生在伯羟基上，通常由于环氧丙烷用量较少，所以生成的聚醚仍含有大量的伯羟基，这种聚醚多元醇特别适用于在气温较低时进行喷射成型。

3.3.4. 改性聚醚

（1）聚合物为分散相的改性聚醚　70年代初期，含有填料的聚醚开始显示其重要性，并已被广泛采用以提高软泡沫体的硬度和负荷性能。虽然也可以用无机填料，但更重要的是采用某种单体在聚醚中现场聚合而生成的有机分散相。主要有以下3类：

a. 烯类聚合物为分散相的改性聚醚　此系选择丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和氯乙烯等单体在聚醚中现场聚合生成烯类聚合物而改性的聚醚。这种改性聚醚中，除了聚醚多元醇和聚合物分散相外，还包含第3种十分重要的组分，即聚醚和乙烯类单体按如下方式反应而生成的接枝共聚物[3.56]：





这种组分的浓度很低，但对保持分散相的稳定十分重要。并非所有烯基单体都适用于制造改性聚醚，烯类聚合物和多元醇的相容性以及能否生成需要量的接枝共聚物是能否得到满意产品的关键。丙烯腈是一类合适的单体[3.57]，第一个烯类聚合物改性的聚醚多元醇即含有5～20%的丙烯腈分散相。但是这种聚醚存在粘度高，储藏稳定性差，有异味，制成的泡沫体容易变色等缺点。后来采用不同种类烯类单体进行共聚而制备改性聚醚，很大程度上避免了原有的缺点。商品中最重要的是丙烯腈和苯乙烯共聚物改性的聚醚[3.58]，市场上亦有丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯共聚物改性的商品[3.59]。用偏二氯乙烯[3.60]、氯乙烯[3.61]、磷酸酯[3.61～3.63]可以制造耐燃性能良好的泡沫体，但还未大规模商品化。80年代发现丙烯腈和苯乙烯共聚物改性的聚醚不能符合某些防火指标[3.64]，主要原因是丙烯腈的含量[3.65]；但采用简单的增加苯乙烯减少丙烯腈含量的办法会造成分散相的不稳定（苯乙烯不能接枝到醚链上），因此又开发了一种制造聚苯乙烯改性聚醚的技术，即先通过马来酸酐和聚醚上的某些羟基反应，使生成含有双键的聚醚多元醇[3.65～3.67]，这些双键在与苯乙烯聚合时就成为接枝点，因此可制成稳定的聚苯乙烯改性聚醚[3.66]，这类产品已经商品化，据称可以提高泡沫体的耐火性能。

b. 聚脲为分散相的改性聚醚　这类聚醚是通过二异氰酸酯或多异氰酸酯和二胺经过现场聚合而生成的含有聚脲分散相的聚醚多元醇。同时，该体系中还可发生异氰酸酯先和聚醚多元醇反应，然后再和二胺聚合，生成由氨基甲酸酯连接的聚醚和聚脲的嵌段共聚物。调控该两种反应的相对速度是能否使产品令人满意的关键。基本的要求是固体聚合物总量中要含有2～5%的嵌段共聚物。羟基和氨基的相对活性、所用异氰酸酯的摩尔比以及反应条件都会影响两种反应间的平衡。德国拜耳公司选择联氨或者酰肼和甲苯二异氰酸酯进行反应并用连续法生成商品[3.67～3.69]。该工艺将胺和部分聚醚多元

醇混在一起，其余的聚醚多元醇和异氰酸酯混合，然后控制一定的速度分别连续加料到一个反应室中，发生快速放热反应。典型的以聚脲为分散相的改性聚醚固含量为20%，粒子平均粒径为1μm。

c. 聚氨酯为分散相的改性聚醚　这类聚醚与聚脲改性聚醚十分相似，仅仅是用烷醇胺代替乙二胺和异氰酸酯进行现场聚合[3.70]。被优先选用的烷醇胺是三乙醇胺[3.71]，用它可以和甲苯二异氰酸酯或者4,4′-二异氰酸酯二苯基甲烷反应。由于三乙醇胺中的羟基和异氰酸酯的反应活性比制造聚脲改性聚醚时所用的氨基低，所以要用二丁基二月桂酸锡或辛酸亚锡等催化剂。据报道这种聚合物分散相的含量可高达80%[3.72]。

(2) 氨基封端聚醚　许多公司都有专利报道他们把聚醚多元醇的端羟基转变为氨基的技术[3.73~3.81]。在众多的使端羟基转化为端氨基的方法中，用NH_3/H_2进行催化还原和与4-氨基苯甲酸反应制备氨基封端聚醚已在工业生产中取得成功，前者以Ni/Cu/Cr为催化剂，于250℃、20MPa压力下进行；后者在溶剂中于230℃及催化剂存在下进行。

利用氨气和氢气还原的方法制备分子量为200～6000的氨基封端的环氧丙烷聚醚二胺或三胺早已商品化，原先其主要用途是环氧树脂的固化剂[3.82]。由于伯胺和异氰酸酯的反应很快而不易控制，许多年来氨基封端聚醚在聚氨酯工业中的应用受到限制。80年代以来，随RIM工艺的发展，控制快速反应的技术逐步完善，开始采用少量低分子量的氨基封端聚醚作为扩链剂而用于该工艺中[3.83]，并且随着高速RIM机的出现，使氨基封端聚醚和异氰酸酯反应生产聚氨酯弹性体成为可能。例如：可用高分子量的氨基封端聚醚和扩链剂芳香二胺混合，然后在RIM机中和异氰酸酯反应而生成聚脲弹性体[3.84,3.85]。这种工艺称为聚脲RIM工艺。由于它具有生产周期短，容易脱模，产品耐湿性提高，便于涂漆等优点，引起了人们很大的兴趣[3.86,3.87]，同时也促进了氨基封端聚醚的商品化生产。

3.4. 规格和分析测试方法

聚醚多元醇质量的优劣以及是否稳定对聚氨酯产品质量的影响至关重要，因此必须建立一个严格的质量标准。1989年由中国国家技术监督局发布的GB 12008.1～12008.6—89中国国家标准中列出4种聚醚多元醇产品的质量指标以及测定方法[3.88]。其具体指标见表3.2及3.3。

表3.2 聚醚多元醇的外观要求

型号	优等品	一等品
220 330	清澈透明，无悬浮物	
6205 6305	清澈透明，无悬浮物	稻草黄色，无悬浮物

其测定方法为：色度用铂-钴法，羟值用酯化法，酸值用酸碱滴定法，水分用卡尔·费休法，钠、钾用火焰光度法，不饱和值用乙酸汞法。粘度则以旋转粘度计测定，pH值以pH计测定。其它如ASTM标准[3.89]，联邦德国工业标准DIN53240、53402、53015、51777及53404等也规定了测试方法。此外，V. P. Bolka等总结了测定高聚物中羟基浓度的方法[3.90]，其中介绍了两种快速测定技术，一种是用咪唑为催化剂，可以使反应在15min内完成[3.91]，另一种方法是利用近红外反射光谱分析技术[3.92]。聚醚多元醇中伯、仲羟基的比例，以及环氧乙烷的含量均可以用核磁共振技术（NMR）进行分析[3.93~3.96]。

3.5. 贮运、毒性和安全

聚醚多元醇一般贮存于钢制储罐中，存放温度不能

表3.3 聚醚多元醇的理化性能指标

指标名称	型号							
	220		330		6205		6305	
	优等品	一等品	优等品	一等品	优等品	一等品	优等品	一等品
色度号 ≤	50	300	50	300	150		150	
羟值，mg KOH/g	54.0～58.0	53.0～59.0	54.0～58.0	53.0～59.0	470～500	470～510	480～510	480～510
酸值，mg KOH/g ≤	0.05	0.10	0.05	0.15	0.05	0.10	0.05	0.10
水分，% ≤	0.06	0.10	0.08	0.10	0.08	0.10	0.10	0.10
粘度（25℃），mPa·s	280～320	260～370	450～550	445～595	800～1 000		3 000～5 000	5 000～7 000
钠、钾含量，ppm ≤	5	20	5	20	100		50	
不饱和值，mol/kg ≤	0.05	0.08	0.05	0.07	0.07			
pH值	5.5～7.5	5.5～7.5	5.5～7.5	5.5～7.5	5.5～7.5		5.5～7.5	

注：粘度可根据用户要求确定。

超过70℃。要注意防止吸湿和被氧化，最好在贮存时能充氮气保护。产品装桶后在通风干燥的仓库内室温贮存，贮存期为半年。半年后，各项指标经复验合格，仍可继续使用。运输时可贮存在镀锌铁桶中，包装桶盖严格密封并有外封盖。也可以贮存在不锈钢制成的汽车油槽、火车油槽和船用油槽中，按照一般规定不需要按危险品进行管理。但在运输中要严防雨淋和沾污。

聚醚多元醇特别是中性的高分子量产品，毒性很低，对皮肤、眼睛和粘膜都没有刺激性，所以在接触时不需要采取特殊的预防措施。只有在接触含氨基的聚醚时，由于它们能引起眼睛和皮肤的发炎，所以要戴上眼镜和手套。聚醚多元醇难于生物降解，要定期监测环境防止它对地面和水源的污染。

3.6. 经济概况和用途

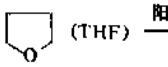
1,2-环氧烷烃聚合物主要用于聚氨酯工业，此外，还可以用作表面活性剂(见表面活性剂和洗涤剂)，消泡剂，润滑剂，液压系统用的液体，润肤剂和药物辅助剂等。根据1985年的统计，全世界聚氨酯产量已达3.5Mt，由于其中90%需要用聚醚多元醇为原料，因此，就需要年产1.75Mt聚醚多元醇与之配套。全世界有8家最大的生产厂商(Dow, Bayer, BASF, Union Carbide, Olin, Shell, Arco和ICI)年生产能力达2Mt，占全世界生产能力的80%[3.1]。1990年全世界聚氨酯消费量为5.21Mt，预计年增长率将稳定在4～5%。1995年消费量将达到6Mt[3.95]，1990年全世界聚醚多元醇的产量约2.8Mt，预计到1995年全世界年产量将超过3Mt。

中国生产聚醚多元醇的工厂已有近20家，装置能力为10kt/a以上的有5家。其中4个厂是引进装置，总装置能力为70kt/a。装置能力为1kt/a以上的有8家，全部是国内自己开发的技术，其总装置能力为34kt/a。另外还有若干生产能力在1kt/a以下的小厂。合计总生产能力为110kt/a。1993年实际生产产品超过60kt，90%以上用于聚氨酯工业，其中用于制造软泡沫体者约40kt，制造硬泡沫体者约10kt。90年代初每年仍需进口约50kt。由于国内聚氨酯工业的蓬勃发展，聚醚多元醇的市场前景良好，一直属于紧俏产品，连年来价格上扬。1991年平均价格为9000～9500元/t，1992年平均价格为9500～10000元/t，1993年上涨到11500～12000元/t。预计到1994年中国聚醚多元醇的生产能力将达到170kt/a，到1996年将达250kt/a。

4. 聚四氢呋喃

4.1. 概　述[4.1~4.4]

单体四氢呋喃(tetrahydrofuran，简称THF)是4个亚甲基与氧连成环醚的俗称，学名为1,4-环氧丁烷(1,4-epoxybutane或tetramethylene oxide)。在通常情况下单体是稳定的，为重要的有机溶剂，可进行阳离子聚合形成聚四氢呋喃(polytetrahydrofuran，简称PTHF)[24979-97-3, 26913-43-9]，见式(4.1)。或称为聚(氧化四亚甲基)，英文为poly(tetra-methylene oxide)。如果聚醚链的两端为羟基则也常称作聚丁二醇(polybutylene glycol或缩写为PTMG)。



(4.1)

THF分子中氧原子的未成键电子对与相邻碳上氢原子电子云相斥，导致氧原子的价电子按sp^3杂化，键角接近四面体，氧原子扭出平面呈21°角(见图4.1)[4.5]。环张力主要是由氢原子间相互斥力而成，其值不大，约为23.4kJ/mol(5.6kcal/mol)，聚合自由能ΔG_p^0只为$-8.4\sim-3.4$kJ/mol($-2\sim-0.8$kcal/mol)。

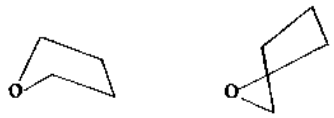


图4.1　THF单体的两种可能构象图
(信封式及半椅式)

关于阳离子聚合反应，对乙烯类单体的研究已有多年历史，其活性中心为正碳离子，反应活性高，即使在低温，反应速度也极快，且伴随许多副反应，给反应机理的定量研究带来困难。而THF聚合时，活性中心为氧鎓离子，活性远低于正碳离子，聚合平稳，且易形成无终止反应和无链转移反应的活性链聚合，因之文献上对THF聚合研究报道相当多，借以了解阳离子聚合与开环聚合的共同特点与规律性。

早在30年代后期，德国Meerwein由THF制得聚四氢呋喃，但一直到60年代以后，由于发现可用为橡胶材料，特别是在制备弹性体时，PTHF是很好的软段材料，而引起人们的重视，从而开展了深入的研究，并在产量上得到较快的增长。

按式(4.1)制得的聚丁二醇(PTMG)，其主链是由碳链及醚键组成，柔顺性好(分子量大于2000时易结晶的情况除外)，在工业上用为软段原料与聚氨酯或聚酯进行嵌段共聚制备弹性体。由于这样的软链段不含有不饱和键(与丁苯嵌段橡胶的聚丁二烯链段相比)，因此有较好的耐老化性能；又由于不含有酯键(与聚酯型嵌段聚氨酯相比)，而有较好的耐水解性能，在各种脂肪族聚醚中以PTMG制得的嵌段产物的力学性能最佳[4.1]。1981年美国PTMG年耗量约为27kt[4.3]，1990年日本年耗量达4.5kt[4.6]。

美国杜邦公司供应分子量为650、1000、2000及2900 4个规格的PTMG[4.1]（商品名为Teracol；美国Quaker Oats公司商品名为QO Polymeg），应用最多的是分子量1000及2000两种。分子量为1000者与甲苯二异氰酸酯（TDI）反应制成耐磨，耐油，低温性能好、强度高的Lycra橡胶（杜邦公司的商品名），用作轮胎，合成革，电缆等；与对苯二甲酸二甲酯及丁二醇制成嵌段聚醚聚酯弹性材料（杜邦公司商品名为Hytrel），用作蛇形管，传送带，压簧材料及软管等。分子量为2000者与亚甲基双（4-苯基）二异氰酸酯（MDI）可制成聚氨酯弹力纤维（以肼或丙二胺为扩链剂），称为氨伦（Spandex），其强度大，而回弹性接近天然橡胶。用乙二胺扩链制得的Biomer（美国Ethicon公司产品）或用10%聚甲基硅氧烷与嵌段聚氨酯进行接枝制得的Arcothane（美国Avco-Everett公司产品）是具有较好的抗凝血性的弹性材料[4.7]，因可用以制人造器官部件而引起人们的重视。用分子量为2000的PTMG制成可熔融纺丝的嵌段聚醚聚酯具有优良的回弹性，但低于10℃时弹性变差[4.8a]。

以THF与环氧丙烷（PO）共聚醚代替PTMG制嵌段共聚物，可降低成本，且室温为液体易于操作，为工业采用[4.8b]。

4.2. 性　质

4.2.1. 物理性质

随分子量的增大，PTHF由室温时的粘稠液体变为蜡状固体。分子量为2000或更高时易结晶，其结晶度可为24～80%，取决于制备方法，分子量及温度。其结晶在红外光谱的1000cm^{-1}处有一锐而强的特征吸收峰[4.1]，可用以鉴别PTHF的结晶性。PTHF的主要物理性质见表4.1。

表4.1　PTHF的主要物理性质

性　质	数　值	文　献
熔点，℃	43	[4.9,4.10]
	58～60	[4.3]
玻璃化温度(T_g)，℃	−86	[4.9,4.10]
密度，g/cm^3		
无定形(25℃)	0.975	[4.9]
结晶(25℃)	1.07～1.08	[4.3]
折射率（20℃）	1.48	[4.3]
溶度参数 δ_p，(J/cm^3)$^{1/2}$	17.3～17.6	[4.11]
晶胞参数(取向)		
a，nm	0.548～0.561	[4.12～4.14]
b，nm	0.873～0.892	[4.12～4.14]
c，nm	1.207～1.225	[4.12～4.14]
β，度	134.2～134.5	[4.12～4.14]

PTHF的醚键，使其在极性溶剂中有较好的溶解性，而脂肪烃，如戊烷、己烷、石油醚等则为其非溶剂。不同分子量的PTHF溶解性不同。苯、甲苯、氯仿、四氯化碳、硝基甲烷、THF、乙酸乙酯以及液态二氧化硫等均为其溶剂。分子量较低的PTHF还可溶于乙醚、异丙醇及丙酮中。其分子量可用Mark-Houwink方程（$[\eta]=KM^{\alpha}$，其中$[\eta]$为特性粘度，M为分子量）测定，常数K及α值见表4.2。分子量也可用端羟基滴定法测定。

表4.2　Mark-Houwink方程的K及α值

溶　剂	T，℃	K，ml/g	α	M	测定方法	文献
苯	20	25.9×10^{-3}	0.82	$(0.075\sim1.28)\times10^4$	VPO①	[4.15]
	20	25×10^{-3}	0.82	低	OS②	[4.16]
	25	26.2×10^{-3}	0.80	$(0.08\sim2.5)\times10^4$	端基法	[4.3]
	30	13.1×10^{-3}	0.60	$(3.5\sim110)\times10^4$	光散射	[4.17]
甲苯	28	25.1×10^{-3}	0.78	$(3.2\sim11.8)\times10^4$	OS	[4.18]
	30	27.3×10^{-3}	0.81	$(0.12\sim0.94)\times10^4$	VPO	[4.15]
	30	23.6×10^{-3}	0.777	$(0.18\sim1.26)\times10^4$	OS	[4.19]
环己烷	30	176×10^{-3}	0.54	$(3.5\sim110)\times10^4$	光散射	[4.17]
异丙醇	44.6	231×10^{-3}	0.50	$(3.8\sim21.0)\times10^4$	OS	[4.20]
丁酮	25	210×10^{-3}	0.5	$(1.7\sim150)\times10^4$	光散射	[4.21]

① 蒸汽压渗透法。

② 渗透压法。

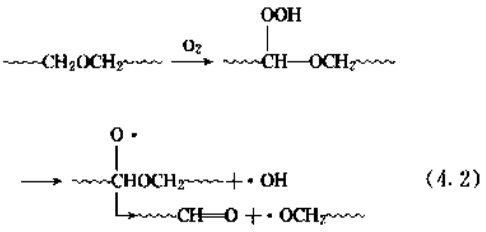
4.2.2. 化学性质

PTHF 可以制成具有不同端基如羟基或氨基等具有不同反应活性官能团的远螯聚醚[4.22]。这些端基可进行化学转换，如与二异氰酸酯反应形成具有异氰酸酯端基聚醚等，也可直接用于环氧树脂的固化等反应。

双端为羟基的 PTMG 是最重要的聚四氢呋喃工业产品。用以制聚氨酯弹性体的反应通常是分两步进行。先将分子量为 1000 或 2000 的 PTMG 与过量的芳香族二异氰酸酯反应，生成异氰酸酯封端的线型预聚物。然后用丁二醇扩链，而得嵌段聚醚聚氨酯热塑性弹性体。如用肼或二元胺扩链可制成氨纶弹力纤维。

双端为羟基的 PTMG 还用以制备热塑性嵌段聚醚聚酯弹性体，是由 55%(重量)的分子量为 1000 的 PTMG 与对苯二甲酸二甲酯及丁二醇制备的。双端为氨基的聚四氢呋喃，可为二异氰酸酯进行扩链，制成聚脲弹性体，具有高回弹性，耐磨损等许多优异性能[4.3]。双端氨基 PTHF 还可用为环氧树脂的固化剂，对金属、玻璃纤维有高的粘合性，且具有弹性及抗水解性。

PTHF 是由许多醚键组成，对碱稳定，但对酸稳定性差，且易发生热氧降解反应，见式 (4.2)[4.23]。



(4.2)

在 150℃以上长时间加热可使 PTHF 完全降解。其在真空中降解活化能为 189kJ/mol[4.23]，与聚环氧丙烷 (PPO) 的 193kJ/mol 相近，而低于聚烯烃类的 251～293kJ/mol。在空气中降解活化能只有 122kJ/mol。为防止降解反应的进行，可加入抗氧剂如对苯二酚等，可在 120～150℃仍具有高的抗氧能力[4.3]。PTHF 的苯溶液在加热的情况下粘度不断下降[4.23]，但若加入 0.5% (重量) 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚，粘度只在开始时稍有降低，而后保持不变。

在真空高能离子辐射情况下，PTHF 可同时发生降解与交联反应，二者比例为 0.37，同时放出氢及痕量的其它气体[4.24]。

PTHF 也可进行硫化或为过氧化物所固化，而提高其力学性能[4.25,4.26]，例如，在 300%拉伸时，模量可达 82.7～103.4GPa[4.2]。

4.3. 制备方法

单体的制备见呋喃及其衍生物。

4.3.1. 单体的性质

单体 THF 的物理性质见表 4.3[4.1,4.2]。

表 4.3 THF 的物理性质

项　　目	数　　值
沸点，℃	66
凝固点，℃	−108.5
蒸气压，kPa (Torr)	
−15℃	3.40 (25.5)
0℃	7.52 (56.4)
20℃	19.1 (143)
50℃	61.2 (459)
相对密度	
20℃	0.888
30℃	0.878
折射率 n_D^{20}	1.4073
蒸发热，J/g	410.7
燃烧热，MJ/kg	34.6
比热容 (20℃)，J/ (g·K)	1.97
空气中燃烧下限 (25℃)，% (体积)	2
自燃点，℃	321
闪火点，℃	−14.5
溶解性	溶于水及有机溶剂中

THF 对碱及稀酸稳定，在贮存或蒸馏时，易吸水及生成过氧化物，常加酚类，如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚为抗氧化剂。使用时需经纯化。水分可用分子筛除去，使其含量下降到 0.002% (重量) 以下。过氧化物可用氯化亚铜，氢氧化钠，氢化钙或氢化锂铝等除去。蒸馏纯化时不要蒸干，以防过氧化物发生爆炸。THF 可进行开环聚合，水解开环，环取代等反应。

4.3.2. 聚合反应

(1) THF 开环聚合的热力学特征　THF 聚合自由能 (ΔG_p^0) 负值不大，聚合趋势较小，只能进行阳离子聚合，且为平衡反应。当达到平衡时，关系式如下：

$$T=\frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0+R\ln[M]_e}$$

其中 $[M]_e$ 为温度 T(K)达平衡时单体的浓度(mol/L)；ΔH_p^0 及 ΔS_p^0 分别为在标准条件下聚合时热焓(kJ/mol)及熵[J/(mol·K)]的变化；R 为气体常数[J/(mol·K)]。当温度变化范围不大时，ΔH_p^0 可视为常数，以 ΔH_p 代 ΔH_p^0。

由 $[M]_e$ 可求得达平衡的聚合最高收率。Dreyfuss 等人通过实验证实了由上式计算所得不同温度下聚合最高收率的可信性[4.27]。不同温度下的 $[M]_e$ 值可由文献查得[4.28]。应注意的是 $[M]_e$ 值与起始浓度及所用溶剂种类

有关[4.1]。单体起始浓度低或所用溶剂与亲核性单体之间作用力较强都会导致 $[M]_e$ 值增高。对此，Ivin 等人给出了热力学的解释[4.20]。在作理论研究中应注意 $[M]_e$ 的准确运用，否则会导致错误的结果。

在上式中当温度固定，则 $[M]_e$ 固定，如反应体系以惰性溶剂稀释，则必导致聚合平衡收率降低，如在30℃，THF 本体聚合最高收率可达72%，若以62.5%（体积）THF-二氯甲烷进行溶液聚合则收率只为27%，故欲得较高收率，应作本体聚合。

(2) 链引发反应　可引发 THF 聚合的阳离子引发体系较多，概括如下：

a. 质子酸（HY）其反应式见式（4.3）。

$$HY+O\square \rightleftharpoons HO^{+}\square \cdot Y^{-} \xrightarrow[\text{引发(慢)}]{THF}$$

$$HO(CH_2)_4O^{+}\square \xrightarrow{THF} \text{聚合} \qquad (4.3)$$

式中 Y^- 为抗衡离子（counterion），其亲核性不能强于 OSO_3H^-，否则会与氧鎓盐形成稳定的共价键[4.30]，而使后者失活。因之，能引发 THF 聚合的 HY 的酸性应强于浓硫酸。HY 的酸性有如下的次序：

$$H_2SO_4<HClO_4<H_2SO_4\cdot SO_3<CF_3SO_3H[4.31]$$

$$H_2SO_4<HBF_4<HSbCl_6<HPF_6<HAsF_6\sim HSbF_6[4.6]$$

b. X^+Y^-　该引发体系的反应式见式（4.4）。

$$X^+Y^- + O\square \longrightarrow X-O^{+}\square \cdot Y^{-} \xrightarrow{THF} \text{聚合} \qquad (4.4)$$

式中 X^+ 可为羰基阳离子（$-C^+=O$）或正碳离子（$\begin{matrix}\diagdown\\ -C^+\\ \diagup\end{matrix}$）。除作严格动力学研究需事先制备 X^+Y^-（如 $CH_3C(=O)ClO_4$）外[4.32]，常是用活泼有机卤化物或有机酰卤化物与银盐（如 $AgPF_6$，$AgClO_4$ 等）反应而就地形成引发体系。其它盐类除汞盐外，效果均较差[4.33]，卤化物的活性次序为：

乙酰氯>对二酰氯>苯甲酰氯>>溴丙烯[4.34]

c. 就地形成质子酸　$Ph_3C^+Y^-$ 由于其阳离子空阻大，不能直接与 THF 结合，而是首先夺氢，形成质子酸（4.1），再引发聚合，见式（4.5）（4.6）。

$$Ph_3C^+SbCl_6^- + O\square \xrightarrow{THF} Ph_3CH + \left[O^{+}H\cdots O\square\right]\cdot SbCl_6^- \quad (4.1)$$

$$+ \left[\square O \text{ 或 } O\square\right] \qquad (4.5)$$

$$(4.1) + THF \longrightarrow HO(CH_2)_4O^{+}\square \cdot SbF_6^- \xrightarrow{THF} \text{聚合} \qquad (4.6)$$

属这类引发体系的还有 $PhN_2^+PF_6^-$，$NO^+PF_6^-$，$NO_2^+PF_6^-$ 等[4.1]。

d. 路易斯酸　常用的有 BF_3 [用量需在5%（摩尔）以上][4.35]，PF_5[4.15]，$SbCl_5$[4.36]等。如以 MX_n 表示之，则引发机理见式（4.7）。

$$O\square \cdot MX_n + O\square \longrightarrow O^{+}(CH_2)_4OMX_n^{-}\square O\cdot MX_n \longrightarrow$$

$$O^{+}(CH_2)_4O(CH_2)_4OMX_{n-1}\cdot[MX_{n+1}]^- \qquad (4.7)$$

为增加引发活性，常加入少量水、醇、卤代烷、酰卤化物等共引发剂，以 RX_1 表示，其反应如式（4.8）。但由于生成 R^+ 的平衡浓度一般较低，未反应的 RX_1 会引起链转移反应，导致聚合产物分子量不高。

$$MX_n + RX_1 \rightleftharpoons R^+(MX_nX_1)^- \xrightarrow{THF} \text{聚合} \qquad (4.8)$$

以少量开环趋势大的三元或四元环醚（称为促进剂）代替共引发剂，可加快反应链的形成，提高引发效率，如以 $BF_3\cdot OEt_2$ 与环氧氯丙烷（ECH）引发体系，其引发机理见式（4.9）。

$$BF_3\cdot OEt_2 + O\square \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} BF_3\cdot O\square + Et_2O$$

$$BF_3\cdot O\square \xrightarrow{ECH} BF_3^-OCHCH_2O^{+}\square \quad (CH_2Cl)$$

$$\xrightarrow[THF]{BF_3\cdot OEt_2} F_2BOCHCH_2O(CH_2)_4O^{+}\square\cdot BF_4^- \quad (CH_2Cl)$$

$$\xrightarrow{THF} \text{聚合} \qquad (4.9)$$

加入的 $BF_3\cdot OEt_2$ 可很快并几乎全部地转化成为 $BF_3\cdot THF$，因之用 $BF_3\cdot OEt_2$ 与用 $BF_3\cdot THF$ 引发聚合可得相同结果[4.37]。作为促进剂，促进能力的顺序为：

ECH>环氧丙烷（PO）～环氧乙烷（EO）[4.38,4.39]

BF_3-ECH 体系的引发效率约为 BF_3-PO 或 BF_3-EO 体系的2～5倍。

e. 光引发体系[4.1]　在光照下不稳定的多芳环硫、卤或硒阳离子可分解成质子酸，若其酸性强于浓硫酸则可引发 THF 聚合，如 Ar_3S^+，Ar_2X^+ 或 Ar_3Se^+（Ar 为芳基）等。见式4.10。

$$Ph_2Br^+\cdot PF_6^- \xrightarrow{h\nu} [Ph_2Br^+\cdot PF_6^-]^* \longrightarrow$$

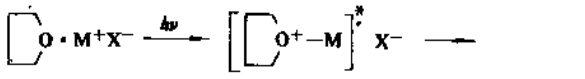
$$PhBr^+ + PF_6^- + Ph\cdot$$

$$\downarrow THF \qquad (4.10)$$

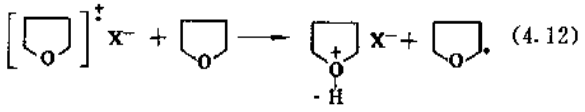
$$PhBr^+H + PF_6^- + O\square\cdot$$

金属强酸盐经光照形成阳离子，也可引发聚合，见

式（4.11）、（4.12）。

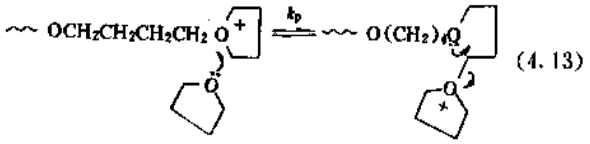


(4.11)



(4.12)

（3）链增长反应　链增长反应按式（4.13）进行，为可逆反应。氧鎓环的存在可由^{1}H-NMR证实[4.40]。



(4.13)

由式（4.13）式得如下的动力学关系：

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p[P^*]\{[M]-[M]_e\}$$

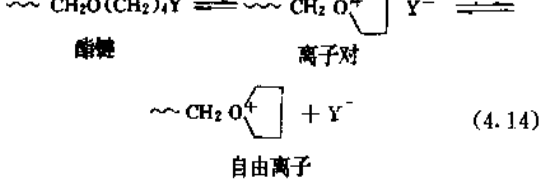
$$\ln\frac{[M]_{t_1}-[M]_e}{[M]_{t_2}-[M]_e}=k_p\int_{t_1}^{t_2}[P^*]dt$$

式中$[M]_{t_1}$，$[M]_{t_2}$及$[M]_e$分别为在t_1，t_2及平衡时单体浓度；$[P^*]$为增长链浓度。

由上式测得$[P^*]$值[4.51~4.54]，即可得k_p值（见表4.4）。与乙烯类单体自由基聚合相比，k_p值约低3个数量级，说明THF聚合链是慢慢长大的，因而THF聚合可归为逐步聚合，但按其聚合机理则又可归为链型聚合。

从表4.4的Ⅰ类数据来看，尽管所用引发体系不同，k_p值只在较小范围内变动，通常可视为5×10^{-3}L/(mol·s)[4.41]。这是因为尽管引发体系不同，增长反应都按（4.13）式进行，因而速度相近。

Ⅱ类引发体系的k_p值明显低于Ⅰ类，可由下列平衡解释。见式（4.14）。



(4.14)

链增长反应活性中心可以是活性共价酯键，离子对或自由离子3种形式，共增长反应速度常数分别为k_p^c、$k_p^\perp$及k_p^+。实测结果是$k_p^+\approx k_p^\perp\approx10^2\sim10^3k_p^c$[4.45]。

抗衡离子亲核性愈强，链端结成活性低的酯键比例愈高，导致总k_p值下降。抗衡离子亲核次序为ClO_4^->FSO_3^->$CF_3SO_3^-$[4.46]，故出现表4.4中Ⅱ类k_p值的大小次序。对Ⅰ类引发体系（都属络合型抗衡离子）由NMR观察不到酯键的形成[4.45,4.46]。而对离子对与自由离子其增长速度常数相近，因而有总k_p值不随引发体系而变的结果。加大介质极性，对Ⅱ类，由于离子键增多，总的k_p值加大；但对Ⅰ类，则由于溶剂化，使k_p值下降。

表4.4　THF聚合的k_p值①

分类	引发体系	$k_p\times10^3$, L/(mol·s)	文献
Ⅰ	BF_3-ECH	4.4	[4.42]
	$SnCl_4$-ECH	6.8	[4.42]
	$EtAlCl_3$-ECH	7.8	[4.42]
	$AlEt_3$-H_2O-ECH	6.6	[4.42]
	$AlEt_3$-H_2O-PO	6.0	[4.42]
	$Et_3O^+BF_4^-$	3.6	[4.42]
Ⅱ	$EtOSO_2F$	0.66	[4.43]
	$EtOSO_2Cl$	1.4	[4.43]
	$EtOSO_2CF_3$	1.7	[4.43]
	AB②-$AgClO_4$	0.32	[4.44]
	SC③-$AgClO_4$	0.38	[4.44]

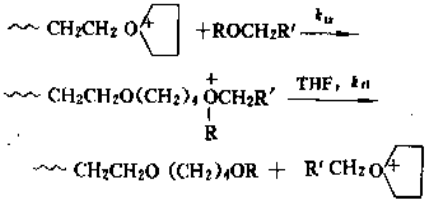
① 0℃，本体或在极性与THF相近的二氯甲烷中聚合。

② AB—溴丙烯。

③ SC—癸二酰氯。

有关$k_p^+\approx k_p^\perp$的阐述可见文献[4.5，4.47]。

（4）链转移与链终止反应　聚合增长链可与杂质或少量添加物，如醚、醇、水等发生转移反应，见式（4.15）。



(4.15)

向乙醚链转移反应速度常数$k_{tr}=4.2\times10^{-5}$L/(mol·s)(35℃)[4.48]约低于k_p值（表4.4）两个数量级。转移后形成的无张力氧鎓离子稳定性较高，不进行增长反应，称为冬眠链（dormant）。尽管再引发反应速度常数(k_n)较大，$k_n\approx35k_{tr}$，但由于冬眠链浓度低，再引发需一定的时间。如加入链转移剂量大，或加碱性物（如胺类）或加亲核性强的抗衡离子（如PhO^-）则导致终止反应。

聚合链是由多个醚键组成，可引起链转移反应，随转化率增高，向链的转移反应机会增多，导致产物分子

量分布加宽。高转化率时接近增长反应平衡则是加宽的另一原因。最终可达 $\overline{M}_w/\overline{M}_n \doteq 2$[4.49]。欲得狭分布产物，聚合转化率应控制在10%以下[4.28]。

增长链还可向抗衡离子转移或发生终止反应。络合型抗衡离子稳定性与几何因素（卤原子大，稳定性差）、中心原子的电子结构及亲电性有关。其次序见式(4.16)。

$$AsF_6^- \sim SbF_6^- > PF_6^- > SbCl_6^- > BF_4^- > FeCl_4^-,\ AlCl_4^-,\ SnCl_5^- \qquad (4.16)$$

非络合型抗衡离子一般而言较稳定，如以 ClO_4^-，$CF_3SO_3^-$ 为抗衡离子时，在50℃聚合未观察到链转移或终止反应[4.50,4.22]。

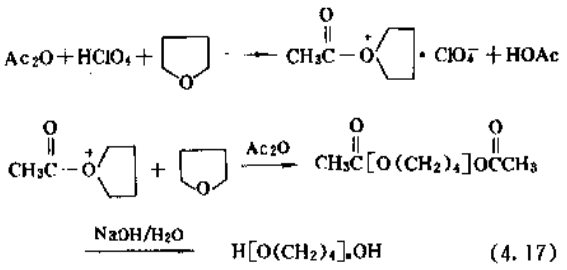
(5) 阳离子"活性"链及其应用[4.4]　阴离子聚合时常呈"活性"聚合，具备以下特征：a. 无链终止反应；b. 无向单体链转移反应；c. 引发是快速反应。由之形成的产物具有分子量窄分布的特点。但THF阳离子聚合则常只能满足a及b，而不能满足c，即形成不终止也不转移的增长链，称为"活性"链或长寿命链，其分子量分布稍宽。THF形成"活性"链的条件，除要求体系中无杂质及低温外，还要选用稳定性高的抗衡离子。常用的抗衡离子为 ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$ 以及式（4.16）中 BF_4^- 以左的抗衡离子。

"活性"链鉴别方法较多[4.51~4.54]，常用的有：a. 测产物 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值，如在1.2以下则为"活性"聚合；b. 由产物分子量随转化率的增高而呈线性增长可验证聚合反应无链终止及链转移性质。

超强酸酯如三氟甲基磺酸酯[4.43]、酰氯-银盐[4.54]、对氯苯重氮六氟化磷盐[4.28]以及1,3-二氧杂戊环氧鎓盐[4.55]等可使THF聚合成单端阳离子活性链。$(CF_3SO_2)_2O$、$(FSO_2)_2O$[4.22]及二酰氯-银盐[4.50]等可制得双端阳离子"活性"链；而苯三甲酰氯或苯四甲酰氯与银盐则可制得三或四端阳离子"活性"链[4.56]。应用THF阳离子"活性"链可以制备具有反应活性官能团的聚醚、远螯聚醚以及多种嵌段共聚物[4.1,4.53,4.57,4.58]。

4.3.3. 聚丁二醇的工业制备

工业生产的聚丁二醇(PTMG)主要用作嵌段聚醚聚氨酯或嵌段聚醚聚酯的原料，要求其两端为羟基，分子量应在600～3000，并可控制，主要是分子量为1000及2000两个规格；大都用醋酸酐-高氯酸引发体系[4.59]，在聚合过程中，增长链端的氧鎓阳离子与醋酐或体系中生成的醋酸发生链转移反应，而生成稳定的乙酰封端的聚合链(可借此控制产物的分子量)。醋酐用量约为THF投料量的20%，聚合温度为10～20℃。制得的乙酰封端的中间产物，再在约0.5*N*碱-乙醇溶液中回流加热2～3h进行水解，使端基转变为羟基[4.3]。见式（4.17）。

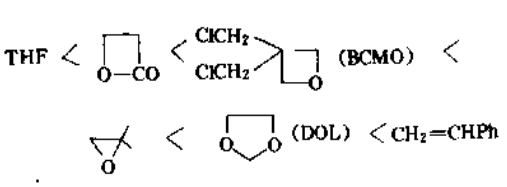


此法的缺点在于流程繁，对设备腐蚀强及醋酐耗量高。此外据报道，尚有0.5～1.0%的乙酰氧基残留在产物中[4.60]。80年代美国杜邦公司研究用Nafion(含氟烷基磺酸型离子交换树脂）代替高氯酸以减少废酸处理，此外尚需加醋酸，用醋酸与醋酐的比值控制产物的分子量[4.3]。

此外还可用发烟硫酸为引发剂，无需经水解，可一步制成PTMG，分子量约为1000[4.6,4.61]。对分子量为2000者，需在引发体系中加少量高氯酸。此法缺点为腐蚀性强。还有用 FSO_3H 为引发剂者[4.62]。为降低腐蚀性可用 BF_3-ECH 引发体系，但不足之处在于约有30%羟基为仲羟基，其反应活性低于伯羟基。如用EO代替ECH，制得产物为伯羟端基，然而收率偏低，分子量不易控制[4.63]。

4.3.4. 共聚合反应与共聚醚

阳离子共聚合情况较自由基共聚合复杂，常难预言两种单体可否共聚。但可大致归纳出如下规律性，即由于氧鎓阳离子或正碳离子都可使THF聚合，而THF聚合过程中形成的氧鎓离子却不能使乙烯类单体聚合，因之，二单体能否共聚可由二单体在共聚过程中形成活性中心的相似性进行判断；如按活性中心的正碳离子成分多少次序排列单体，得下式[4.63]。二单体距离近者易共聚，远者难共聚。



THF可与DOL共聚(以 FSO_3^- 为抗衡离子)，但与烯类单体只发现可与环戊二烯共聚[4.64]。THF易与EO，PO等环醚类单体共聚，其竞聚率值（见表4.5）与所用的引发体系有关[4.65,4.66]。

THF-PO共聚醚是制备嵌段聚醚氨酯的重要原料。将PO引入到聚丁二醇链中既可破坏后者的易结晶性，且可使之在室温下保持液态，便于输送、转移等；又由于PO的价格远低于THF，共聚醚可降低成本。共聚醚中

PO含量为40%时可完全破坏共聚醚的结晶性[4.72]。工业制备[4.73]通常是将THF与催化剂三氟化硼-乙醚络合物(约为THF重量的6%)及起始剂二元醇(用量可按下式计算)混合，于0～10℃下滴加THF半量的PO(以摩尔数计)，加完后继续搅拌反应3～5h，加2倍体积的水，以硫酸氢钠中和，分去水层，于不超过120℃下减压脱水，得粘稠共聚醚产物。反应中所加二元醇因曾认为是作为开始端引入聚合链，而称为起始剂[4.74]，其用量增大，产物分子量降低。后经^{13}C-NMR研究认为二元醇是作为链转移剂而引入链中的[4.75]。

表4.5　THF(M_1)与环醚类单体(M_2)共聚合竞聚率(r)

M_2	引发体系	温度℃	r_1	r_2	文献
EO	BF_3	0	2.2	0.08	[4.67]
PO	$BF_3 \cdot OEt_2$/二元醇①	0	0.1～0.6	1.3～1.8	[4.68]
PO	Ac②-$AgClO_4$	0	0.8±0.2	0.08±0.03	[4.66]
PO	BF_3 · THF		0.50	0.05	[4.66]
ECH	$BF_3 \cdot OEt_2$/ECH	0	3.85±0.05	0.00±0.05	[4.69]
ECH	BF_3/ECH	20	2.5	0.25	[4.70]
EHMA③	$BF_3 \cdot OEt_2$	0	2.5	0.25	[4.71]

① 在$C_2H_4Cl_2$中。
② 己二酰氯。
③ 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

起始剂用量的计算式如下。

$$m_1=\frac{P \cdot M_2(m_2-m_{H_2O})}{M-M_1}-m_{H_2O}$$

式中　m_1——起始剂摩尔数；
m_2——THF与PO总摩尔数；
m_{H_2O}——所含水的摩尔数；
P——共聚反应收率；
M——产物的理论分子量；
M_1——起始剂分子量；
M_2——THF与PO的算术平均分子量。

也有用五氯化锑代替三氟化硼-乙醚催化剂的[4.73]。该两种催化体系制得的共聚醚，含仲醇端基较多(约70%)，其反应活性低于伯醇端基，尤对酯化反应，影响显著。改用发烟硫酸-高氯酸引发，可使产物中伯醇端基含量显著提高(达65～70%)[4.9,4.75]。缺点在于酸腐蚀性强，废酸不易处理。

4.4. 规格和测试方法

常用的PTMG为平均分子量1000及2000两种，以美国Quaker Oats公司产品的典型性能列为表4.6[4.1]。

表4.6　Polymeg性能规格

性　能		Polymeg1000	Polymeg2000
分子量		1000±50	2000±1000
羟值，mg KOH/g		107～118	53～59
酸值，mg KOH/g	<	0.05	0.05
水分，%	<	0.03	0.03
挥发分，%	<	0.1	0.1
APHA色度	<	90	90
过氧化物(活泼氧)，%		0.000	0.000
不饱和值，meq/g		0.0011	0.0010
灰分，ppm		10	10
Ca，ppm		3	3
Fe，ppm		0.3	0.3
皂化值，mg KOH/g		0.00	0.00
熔点，℃		38	38
固化点，℃		19	22
沸点，℃	>	204	204
闪点，℃	>	260	260

酸值的测试方法是在苯-乙醇混合液[1∶1(体积)]中，用0.02N氢氧化钠-乙醇溶液滴定测得[4.76]。羟值是在醋酸酐-吡啶[1∶4(体积)]溶液中，于95～100℃回流1h，冷后用0.05N氢氧化钠水溶液滴定[4.76]。端基法测定的平均分子量($\overline{M}_{OH}$)，可按下式计算。

$$\overline{M}_{OH}=56.1\times f\times 1000/(\text{羟值}+\text{酸值})$$

式中　f——链末端羟基数，此处应为2。

4.5. 贮运、毒性和安全

4.5.1. 贮　运

PTMG吸水性强，因之需在氮气保护下密封储存。强酸与高温可导致降解，应防止。但由于PTMG在室温下凝固，因之，使用前需加热熔化。基于上述考虑，小量样品可装入严密盖紧的铁桶中；而大量产物则装入保温罐车中。铁桶封装的样品，在使用前应置于66～71℃条件下加热24h，使之熔化。后保存在32～49℃下备用，以防重新凝固。加热熔化时，切勿使表皮温度超过93℃。尽管PTMG中常加有稳定剂，但长时间受热会耗尽稳定剂，而使产品颜色加深，以及过氧化物含量与酸值增高。加热高于210～220℃导致热解，并可生成THF，其闪点只为-14.5℃。在输送熔融态的PTMG时，除非在炎热的夏季，否则所有输送管道都应加热，保温，以防止凝固，堵塞管道。

4.5.2. 毒性和安全

单体 THF 的毒性为长时间与其蒸气接触可导致麻醉、恶心、头晕、头痛等症状。但吸入新鲜空气，症状即可消除。THF 可使皮肤脱脂，对眼睛有刺激性，溅入眼中应立即用水清洗。病理实验表明，接触高浓度 THF 蒸气，对动物肺、心、肝、胃及其它机体无明显损害。美国职业安全与健康管理局规定 THF 的临界极限值(TLV)为 200ppm。THF 不得服用。

PTMG 为非易燃品，毒性试验表明其毒性是低的(见表 4.7)。杜邦公司对老鼠试验指出，致死量为大于 11000mg/kg 体重。对猪的皮肤试验，只有轻微的刺激性，而无过敏现象。

表 4.7 Polymeg 的毒性试验结果

试　　验	Polymeg1000	Polymeg2000
口服 LD_{50}（白鼠），mg/kg	18830	>34000
皮下 LD_{50}（兔），mg/kg	>10250	>10250
眼刺激性（兔）	最低刺激	最低刺激
皮肤刺激性（兔）	最低刺激	最低刺激
限量值	无	无

4.6. 经济概况和用途

美国杜邦公司已建有 5kt/a 规模的生产能力，产品主要内销。Quaker Oats 公司也有年产数千吨的工厂，产品对外销售[4.2]。美国 1981 年年耗量为 27kt。

日本生产厂家有保土谷化学公司及三菱化成公司，1990 年统计，年耗量为 4.5kt。在中国尚无稳定工业产品，年需量约为百吨级，主要靠进口。

用 PTMG 制成的热塑性嵌段聚醚聚氨酯或嵌段聚醚聚酯具有高的力学性能、弹性及蒸气透过性，作为弹性材料已有广泛应用（参见 4.1. 及 4.2.2.）。纯化后的聚四氢呋喃经美国食品和药物管理局(FDA)批准作为粘合剂或制成聚氨酯弹性材料可用在与干食品直接接触的包装上。

高分子量的 PTHF 尚未找到广泛的工业应用，曾建议用为提高抗冲击强度的改进剂，如与氯化聚氯乙烯共混制备高抗冲击树脂[4.77]。以及与顺丁橡胶共混制作高尔夫球[4.78]。

5. 氯化聚醚

氯化聚醚 (chlorinated polyether)，学名聚 [3,3-双(氯甲基) 丁氧环]，英文名 poly [3,3-bis (chloromethyl) oxetane]，[25323-58-4，26917-50-0]，其分子式为：$+CH_2C(CH_2Cl)_2CH_2O+_n$。于 1955 年，A. C. Farthing 发表了关于 3,3-双（氯甲基）丁氧环开环聚合制取氯化聚醚的研究报告以后[5.1]，在本世纪 50 年代末，氯化聚醚即以具有良好的力学综合性能、电性能、耐化学腐蚀性的耐热热塑性高分子材料出现在工程塑料市场上。1959 年，美国 Hercules Inc.（原名 Hercules Powder）首家生产并销售氯化聚醚树脂，商品名为“Penton”，70 年代产量曾达 7 kt/a。美国 Monsanto 公司也曾生产氯化聚醚，商品名为“Arachlor”。由于其在化学工业、机电工业、医疗卫生及国防工业等行业的突出的应用效果，使之很快成为引人注目的新型工程塑料。

中国于 60 年代初即开始对氯化聚醚的单体合成及聚合工艺进行了研究，并于 1965 年开展了工业生产的技术开发，在市场应用方面也取得了可喜的成绩。

但是，至 80 年代中期，国外氯化聚醚的生产出现了紧缩的趋势，中国的工业生产和市场应用也遇到了一些困难。其原因估计有二：其一是各种塑料品种之间竞争激烈，氯化聚醚在性能/成本比方面，不能占有明显的优势；其二是氯化聚醚的制造技术（包括单体制备和聚合工艺）较为复杂，工艺要求较为严格，这种生产技术的难度，也限制了它的发展。

纵然如此，氯化聚醚仍不失为优良的工程塑料之一，在某些特殊场合，仍然能够发挥其独特的作用。直至 90 年代，仍不断有研究报道及专利发表[5.2~5.13]。

5.1. 结构与性能

(1) 不同侧基氯化聚醚的熔融特性　聚 [3,3-双(氯甲基) 丁氧环] 是结晶聚合物，具有明晰的可高达 180℃的熔点，这是由于其主链两侧有对称的极性的氯甲基。若将氯甲基侧基以其它基团取代，聚合物的熔点和结晶状态会发生很大的变化[5.14]。例如，在主链上季碳原子的两侧代之以柔性的无极性的烷基、烷氧基等，可使其熔点下降；如果侧基的对称性被破坏，其熔点也显著下降。若两侧取代以极性更强的羟甲基，因其分子间力增大，聚合物的熔点可高达 280℃以上。此外，若将氯甲基侧基中的氯换为其它卤原子，则聚合物的熔点将随着卤原子与碳原子的共有结合半径的增大而提高[5.15]。

聚 [3,3-双 (氯甲基) 丁氧环] 的熔融粘度与温度的关系见图 5.1，熔融粘度与剪切速率的关系可见文献 [5.16，5.17]。

聚 [3,3-双（氯甲基）丁氧环] 的玻璃化温度为 7.5℃，低于许多常见的热塑性树脂，这可能是由于其主链上醚键的柔韧性以及分子良好的对称性和氯甲基侧基较小、没有位阻效应所致[5.18]。

(2) 结晶构型及其转变　氯化聚醚有两种结晶构型：α 型和 β 型。在一定的条件下，还存在 α 型和 β 型的混合型结晶。

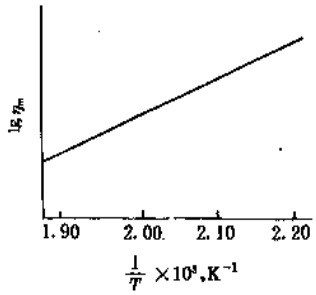


图 5.1　聚 [3,3-双（氯甲基）丁氧环] 的熔融粘度与温度的关系

氯化聚醚的X射线衍射图显示：将熔融（200℃下）的氯化聚醚在120～150℃范围内恒温冷却处理，可得到α型结晶。该种结晶很稳定，只有在完全熔融后才能转变为其它构型。它是长方体结晶，每个晶胞由4个单体结构组成，其结晶参数为：$a=0.816nm$（8.16Å），$b=1.785nm$（17.85Å），$c=0.482nm$（4.82Å）。当熔融的氯化聚醚在100℃以下冷却处理时，可得到β型结晶。β型结晶在120℃以下是稳定的，但加温到130～150℃以上，可逐渐地转变为α型结晶。它是单斜晶体，$a=1.142nm$（11.42Å），$b=0.706nm$（7.06Å），$c=0.482nm$（4.82Å），每个单元晶胞由2个单体结构组成。将熔融的氯化聚醚在105～120℃冷却处理，可得到α型和β型的混合结晶。α型的结晶度大于β型，在没有取向的情况下，β型的结晶度通常在35%以下。在氯化聚醚的红外光谱图上，1325cm^{-1}为α型结晶的特征吸收峰，而β型为1315cm^{-1}，无定形为1027cm^{-1}[5.19,5.20]。

氯化聚醚的结晶速率在结晶聚合物中属于较慢的一种。其结晶速度在110～130℃时出现最大值[5.21]。

（3）力学性能、热性能和电性能　氯化聚醚有比较均衡的力学性能，与通用热塑性工程塑料比较，除冲击强度稍低外，其它性能均与其它工程塑料相当。表5.1为Hercules Inc. 产品Penton的主要性能。

作为氯化聚醚的性能特征，以下各点具有突出意义：

a. 分子链结构的对称性使其除表现出具有较高的熔点和结晶性之外，还表现为极低的吸水性和透气性，而且在温度交变和潮湿的情况下，仍能保持良好的力学性能和电性能。

b. 在不太高的负荷下及比较宽的温度范围内，具有相当满意的抗蠕变特性，如在140℃、6.87MPa（70kg/cm^2）的负荷下，经4000h，其蠕变量<5%。

c. 力学性能与其结晶构型和结晶度有关，α型结晶的强度高于β型。结晶度增大，其拉伸强度、弯曲强度、压缩强度和硬度增加，但伸长率及冲击强度下降。

d. 长期工作温度为120℃，在没有氧化介质与低负荷情况下，尚可在130～140℃下短期工作，但其耐低温性不佳，在－40℃以下呈现一定的脆性。

表 5.1　Penton 的主要性能

性　能	测试方法 ASTM	数　值
相对密度	D 792	1.4
模塑收缩率，%	D 955	0.6
吸水率，%	D 570	0.01
拉伸强度，MPa	D 638	
23℃		40
100℃		25
－10℃		70
拉伸弹性模量，GPa	D 638	
23℃		1.1
100℃		0.63
－10℃		5.6
伸长率，%	D 638	
23℃		130
100℃		200～250
－10℃		20
弯曲强度，MPa	D 790	72～78
弯曲弹性模量，MPa	D 790	910
悬臂梁冲击强度，kJ/m^2	D 758	
无缺口，23℃		>50
－15℃		15
－40℃		14.5
缺　口，23℃		2.1
－15℃		1.6
－40℃		1.6
洛氏硬度	D 785	100
压缩强度，MPa	D 695	62
熔点，℃		178～182
软化点，℃	D 1525	165
热变形温度，℃	D 648	
1.86MPa		99
4.6MPa		141
马丁耐热，℃		72
线膨胀系数，K^{-1}	D 696	
23～100℃		14.8×10^{-5}
0～23℃		11.9×10^{-5}
－35～0℃		9×10^{-5}
热导率，W/（m·K）	C 177	0.131
燃烧性	D 635	自熄
摩擦系数		0.35
摩痕宽度，mm		4.22
体积电阻率，Ω·cm	D 257	6.0×10^{15}～2.6×10^{16}
表面电阻率，Ω	D 257	1.6×10^{15}～6.4×10^{15}
介电常数（60Hz）	D 150	3.1～3.3
介电损耗角正切（60Hz）	D 150	1.1×10^{-2}

e. 有优良的耐磨性及高度的尺寸稳定性，故适用于精密成型，制作精密零件。

f. 在潮湿状态下的优良介电性能特别引人注目，为多数高分子绝缘材料所不及。

(4) 化学稳定性 氯化聚醚是结晶聚合物，且其链结构中的醚键高度稳定，故具有卓越的化学稳定性。这是氯化聚醚的突出特性。其化学耐蚀性仅次于聚四氟乙烯，但其易于成型加工，故占有很大的优势。

氯化聚醚对醇类、醚类、酮类、羧酸等有机溶剂，都有很强的抗蚀性，只有很少的几种强极性溶剂，在加温下才能使之溶解或溶胀。在50℃以上能溶于环己酮，100℃以上能溶于邻二氯苯、硝基苯、吡啶、四氢呋喃、乙二醇二醋酸酯、三甲基环己烯酮和二甘醇乙醚醋酸酯，能溶于沸点以上的芳香烃、氯代烃、醋酸酯和乙二胺。浓硫酸（98%以上）、浓硝酸、铬酸与硫酸的混合液、双氧水、液氯、溴、浓氯磺酸、高氯酸、氢氟酸（100%）、三氯氧磷、液态二氧化硫、一氯化硫可使氯化聚醚受腐蚀。

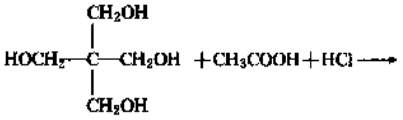
(5) 降解与老化 氯化聚醚结构中，在氯甲基相邻的碳原子上没有氢原子存在，故不易脱去氯化氢而降解。但在300℃以上，经氧化后，在分子链上形成 ~~R—C(=O)—H、~~R—C(=O)—OH 及 ~~R—C(=O)—O—CH₂~~ 等（与其链端可能含有—CH_2OH 基团有关），并分解放出大量的HCl、CH_3Cl、CO_2、CO及C_2H_4，使氯化聚醚的氯含量降低，氧含量增高，这是一种热氧降解[5.22]。

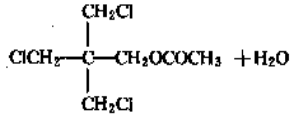
氯化聚醚的抗热老化性能优于许多热塑性树脂。如在120℃热老化时，初期由于氯化聚醚的结晶度的增加而使其拉伸强度有一定程度的提高（约10%）；在300h后，试样表面才出现轻度粉化，拉伸强度及伸长率稍有下降；至500h后逐渐稳定，此时，其拉伸强度仍保持约90%，伸长率保持70%，而介电性能在老化过程中，几乎没有变化。

氯化聚醚不耐辐射老化。

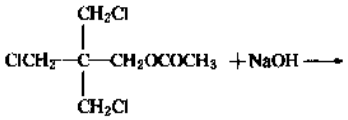
5.2. 生产方法

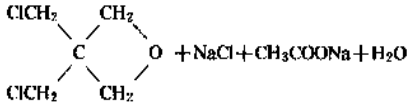
氯化聚醚由3,3-双（氯甲基）丁氧烷 [78-71-7] 开环聚合而制得。3,3-双（氯甲基）丁氧烷的合成及开环聚合，通过如下的反应进行：首先以季戊四醇与醋酸及氯化氢反应，合成三氯季戊醇单醋酸酯，反应式如下：



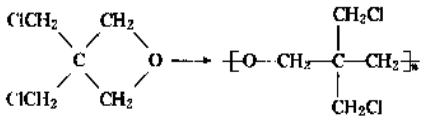


三氯季戊醇单醋酸酯，可与碱进行闭环反应，而生成3,3-双（氯甲基）丁氧环，反应式如下：





3,3-双（氯甲基）丁氧环在催化剂的存在下，开环聚合成为线型高分子聚合物，反应如下式：



此即为氯化聚醚树脂。

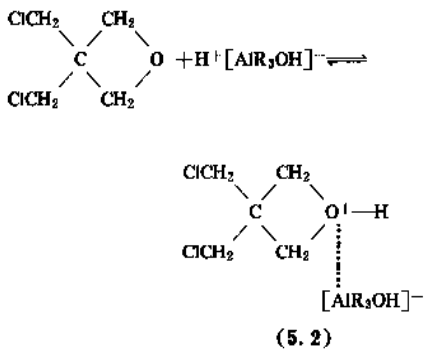
5.2.1. 聚合机理

3,3-双（氯甲基）丁氧烷的聚合属阳离子聚合（见聚合机理和方法），其反应过程为链引发、链增长、链终止及链转移，现分述如下。

链引发 在3,3-双（氯甲基）丁氧环的存在下，催化剂（如烷基铝）与水作用，生成伯朗斯特（Bronsted）酸（5.1）：

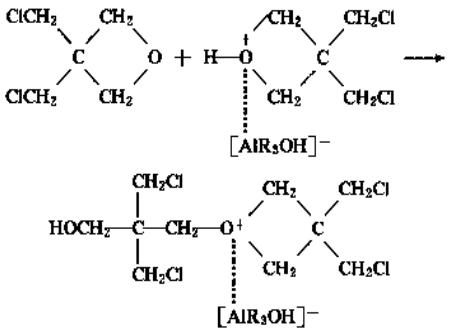
$$AlR_3+H_2O \rightleftharpoons H^+[AlR_3OH]^- \quad (5.1)$$

与路易斯酸相似，(5.1)中的质子与3,3-双(氯甲基)丁氧环中氧原子的未配对电子对之一，以配价的方式相结合而生成正离子，并借静电与负离子紧密结合，生成(5.2)，如下式：



(5.2)

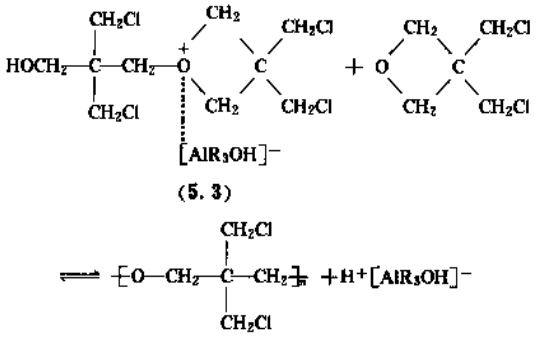
生成的(5.2)在过量的3,3-双(氯甲基)丁氧环存在下，使3,3-双(氯甲基)丁氧环开环生成(5.3)，这是一种真正具有活性的中间产物，反应如下式：



(5.3)

这种中间产物引发了3,3-双(氯甲基)丁氧环的阳离子开环聚合反应。

链增长　在(5.3)的引发下,3,3-双(氯甲基)丁氧环开环聚合,生成氯化聚醚。反应式如下:



(5.3)

由链增长而形成线型高分子化合物是一种双分子反应过程。

链终止及链转移　在增长的高分子链中,由于3,3-双(氯甲基)丁氧环结构中的氯甲基侧基位于链的主干上,致使链的柔软性降低,因而不能形成相对小的环,故其链终止反应为单分子反应。其次,聚合体系中存在的水、溶剂及醚等类杂质,对(5.3)具有亲核作用,由此既可能发生链的转移反应,亦可使链增长终止。因而水及杂质含量的增加,可使聚合物的分子量下降。

5.2.2.　生产方法

在氯化聚醚的研制及工业开发过程中,出现了许多不同的方法及工艺路线[5.23~5.39]。从催化体系上可分为:三氟化硼及其络合物催化体系,有机铝化合物催化体系,其它催化体系和辐射聚合。从聚合方法上可分为:本体聚合法和溶液聚合法。从生产工艺上可分为:间歇法和连续法。

由于3,3-双(氯甲基)丁氧环的开环聚合是一种放热的阳离子型聚合反应,其反应热约为83.7kJ/mol(20kcal/mol)[5.40],故其聚合工艺的关键技术是如何控制生产过程中反应热的释放,并有一个适当的反应速度,在这种反应速度之下能够制取高分子量的、性能优良的产物。从工业化的要求出发,多数采用烷基铝(或其倍半物)为催化体系,在聚合方法上,多采用浓溶液聚合或本体聚合。中国对氯化聚醚的工业开发,采用以三异丁基铝为催化剂、以氯苯为溶剂的浓溶液连续聚合生产工艺,并已实现工业规模的生产。此外,以单螺杆或双螺杆反应器实现本体连续聚合工艺的工业生产,也获得满意的结果[5.41,5.42]。

以下对工业生产氯化聚醚树脂的主要方法,即溶液聚合法和本体聚合法,作一简要的叙述。

(1) 溶液聚合　以溶液聚合制取氯化聚醚的工艺开发最早,最初采用低温溶液聚合,以$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$为催化剂,但此法因反应时间长、聚合收率过低,故已被淘汰。后来开发了常温乃至高温的溶液聚合工艺,在工业上已被实际应用。如以氯苯为溶剂,以三异丁基铝(也可用三乙基铝及其倍半物)为催化剂,可用间歇聚合工艺或连续聚合工艺实施。溶液聚合法工艺操作比较稳定,聚合物的分子量较高,也易于控制,因而产品质量也较稳定。

以氯苯为溶剂的聚合工艺参数,主要为:

原料配比:单体与氯苯的体积比为1∶2,三异丁基铝用量为10~15mmol/L

聚合温度:第一阶段　120~140℃(预聚)
第二阶段　155~165℃(聚合)
(此反应为放热反应,故物料的最高温升可达到170~185℃)

聚合时间(以连续工艺为例):预聚区,20min;聚合区,13min(加料速度为20L/min)

聚合转化率:82%左右

氯苯法的生产工艺流程见图5.2。

(2) 本体聚合　用本体聚合方法生产氯化聚醚树脂的主要目的是避免使用溶剂,从而不需溶剂回收装置,可简化生产工艺、提高生产效率。当然,由于氯化聚醚的生产过程中,有大量的聚合热产生,故增加了对本体聚合反应的控制难度。其中,最敏感的因素是催化剂的种类及其用量的控制以及聚合反应温度的调节。当催化剂浓度变化时,聚合反应速度时常有显著的差别[5.22]。

从工业生产实践的效果看,实施本体聚合工艺是完

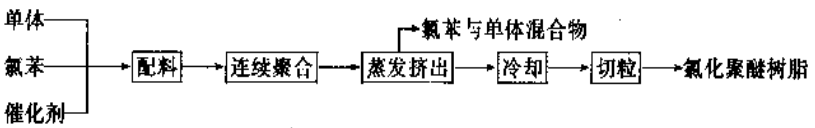


图5.2　氯苯法生产工艺流程

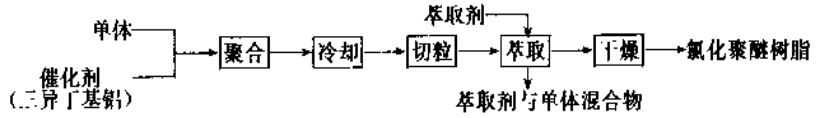


图 5.3 本体法生产工艺流程

全可能的。其特点是投资少，成本低，而产品的分子量也较稳定（聚合物的分子量比溶液聚合法略低），只是生产中操作要求较为严格。

本体聚合法的工艺参数举例如下：

催化剂三异丁基铝用量：以单体重量计，为 450～800ppm

聚合温度：180℃（物料内最高温升＜240℃）

反应时间（以连续本体聚合工艺为例）：100min（即进料速度约为 2.25L/h 的停留时间）

聚合转化率：80%左右

本体法的生产工艺流程见图 5.3。

影响 3,3-双（氯甲基）丁氧环阳离子开环聚合反应的因素包括催化剂的作用、单体中杂质的影响、聚合温度、溶剂和稀释剂的作用以及水含量控制和系统气氛中氧含量的影响等[5.22]。

5.3. 加工和应用

氯化聚醚能够容易地采用通用的成型加工方法（如注射成型、挤出成型、压制成型等）获得质量优良的加工制品，这是因为氯化聚醚有良好的热稳定性、适宜的加工熔体粘度、吸水率极小和模塑收缩率稳定所决定的。但是，氯化聚醚是结晶聚合物，而制品的结晶度和结晶构型的控制对制品的性能有较大的影响，因此，在注射成型时，对模具温度要加以控制。氯化聚醚在成型过程中产生的应力可在室温下自行消除，无需进行热处理。

氯化聚醚还可进行机械加工、焊接、粘接、喷涂（溶液喷涂、悬浮液喷涂、流化床浸涂、火焰喷涂等）。

氯化聚醚在加工过程中，还可进行着色，也可加入某些添加剂，如增塑剂及增加耐磨性的二硫化钼等。

氯化聚醚可应用于化学工业、制药工业、机械工业、电子工业等许多部门。例如可作为 120℃以下的耐腐蚀材料（化工容器、反应器、管道、泵、阀门等）以及仪器仪表的精密传动件、齿轮和在潮湿及腐蚀环境下的电器部件等。

参考文献

[1.1] US 3306874(1967), Hay, A. S. (General Electric Co).

[1.2] Kramer, M., *Appl. Polym. Symp.*, **15**, 227(1981).

[1.3] *Chemical Week*, **137**(22), 81(1985).

[1.4] 高梅器，工程塑料应用，**4**, 55(1990)。

[1.5] プラスチックス，**38**(1), 122(1987).

[1.6] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, p. 594, 1982.

[1.7] White, D. M., *Macromol.*, **12**, 1008(1979).

[1.8] Pepper, D. C., Barrales-Rienda, J. M., *Polymer Letters*, **4**, 939(1966).

[1.9] Hay, A. S. et al., in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2nd ed., vol. 10, p. 92, Interscience Publishers, New York, 1966.

[1.10] US 4140675(1979), White, D. M. (General Electric Co.).

[1.11] Finkbeiner, H. L., Toothaker, A. M., *J. Org. Chem.*, **33**, 4347(1968).

[1.12a] Facter, A. et al., *J. Org. Chem.*, **35**, 57(1970).

[1.12b] Facter, A., *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **7**, 363(1969).

[1.13a] US 3965069(1976), Olander, W. K. (General Electric Co.).

[1.13b] US 3573257 (1971), Nakashio, S., Nakagawa, I. (Sumitomo Chemical Co.).

[1.14] Hay, A. S., *J. Polym. Sci.*, **58**, 581(1962).

[1.15] 岡本武彦，後藤栄三，化学装置，**27**(3), 68(1985).

[1.16] US 3544515 (1970), Katchman, A., Cooper, G. D. (General Electric Co.).

[1.17] US 4477650(1984), Mobley, D. P. (General Electric Co.).

[1.18] US 3544516(1970), Cooper, G. D., Bennett, J. G. (General Electric Co.).

[1.19] US 4071500 (1978), Cooper, G. D., Florgan, D. E. (General Electric Co.).

[1.20] US 3730944(1973), Bennett, J. G., Katchman, A. (General Electric Co.)

[1.21] US 3923738(1975), Van Sorge, B. J. (General Electric Co.).

[1.22] US 3257358(1966), Stamatoff, G. S. (Du Pont).

[1.23] White, D. M., *Polym. Prepr.*, **15**, 210(1974).

[1.24] US 3236807(1966), Stamatoff, G. S. (Du Pont).

[1.25] US 3431238(1969), Borman, W. (General Electric Co.).

[1.26] Beeson, J. H., Pecsar, R. E., *Anal. Chem.*, **41**, 1678 (1969).

[1.27] McNeills, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1074(1968).

[1.28] US 3749693(1978), Cooper, G. D. (General Electric Co.).

[1.29] Brewer, G. W., "Modern Plastics Encyclopedia, 1985～1986", p. 34, McGray Hill Inc., New York, 1986.

[1.30] Macknight, W. J., Karasz, P. E., Fried, J. R., in Paul, D. R. (ed.), "Polymer Blends", vol. 1, p. 185, Academic Press, New York, 1978.

[1.31] 张先知编著,《树脂牌号手册》,第1版,469页,轻工业出版社,北京,1988年。
[1.32] 邱汉平编著,《常用工程塑料实用手册》,第1版,154页,上海科学技术出版社,上海,1988年。
[1.33] 石安富、龚云表编著,《工程塑料》,第1版,211页,上海科学技术出版社,上海,1986年。
[1.34] Brzozinski, J. et al., *Plaste Kaut.*, **15**(6), 403(1968).
[1.35] Barrales-Rienda, J. M., *An. Quim.*, **66** (9~10), 767 (1970).
[1.36] Dindoin, V. L. et al., *Plast Massy*, (1), 66(1973).
[1.37] Wiley, R. H., *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **9**(1), 129(1971).
[1.38] Wite, D. M., *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.*, *Div.*, *Polym. Chem.*, **13**(1), 373(1972).
[1.39] Penczek, I., Bialy, J., *Polimery*, **14**(10), 496(1969).
[1.40] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", 1979 edition, p. 621, p. 709, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1980.
[1.41] プラスチックス, **43**(6), 58(1992).
[1.42] *Mod. Plast. Intern.*, **23**(1), 51(1993).
[1.43] 王强、黄嘉,化工新型材料,**21**(7),9(1993)。
[1.44] US 3065205(1962), Bonner, W. H. (Du Pont).
[1.45] GB 971227(1964), Goodman, I., McIntyre, J. E., Russel, W. (ICI).
[1.46] Iwakura, Y., Uno, K., Takiguchi, T., *J. polym. Sci.*, *A*-1., **6**, 3345(1968).
[1.47] US 3442857(1969), Mark, B. M. et al. (Du Pont).
[1.48] Jonson, R. N., Farnhan, E. G., Clendining, R. A., Hale, W. F., Merriam, C. N., *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **5**, 2375 (1967).
[1.49] Attwood, T. E., Dawson, P. C., Freeman, J. L., Hoy, L. R., Rose, J. B., Staniland, P. A., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **20**(1), 191(1979).
[1.50] *Plast. Tech.*, **34**(13), 14(1988).
[1.51] 张同薇,化工新型材料,**19**(8),22(1990)。
[1.52] Limper, A., *Kunststoffe*, **80**(10), 26(1990).
[1.53] 郑玉斌、于笑梅、吴忠文,《全国高分子学术报告论文集》,120页,武汉,1987年。
[1.54] CN 871004232(1988),金晓明、刘克静(长春应用化学研究所)。
[1.55] 宋才生、蔡明中、周丽云,《全国高分子学术报告会论文集》,216页,218页,长春,1992年。
[1.56] 程秀红、江璐霞、蔡兴贤,工程塑料应用,**1**,46(1988)。
[1.57] Rennie, M., in Mark, H. F. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 3rd ed., vol. 12, p. 313, Interscience Publishers, New York, 1989.
[1.58] 安田武夫,工業材料,**38**(3),107(1990).
[1.59] Münstedt, H., Zeiner, H., *Kunststoffe*, **79**(10), 993 (1989).
[1.60] Lücke, A., *Kunststoffe*, **80**(10), 1154(1990).
[1.61] 飯田浩,工業材料,**31**(6),31(1983).
[1.62] 斐藤照夫,工業材料,**30**(9),32(1982).
[1.63] US 4320224 (1982), Rose, J., Staniland, P. (ICI Americans, Inc.).
[1.64] WO 84/03891(1984), Viktors, J., Carl, G. H. (Ray Chem. Corp.).
[1.65] Olah, G. A., "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. I, p. 125, Interscience Publishers, New York, 1963.
[1.66] 孙永周,塑料工业,**2**,25(1990)。
[1.67] *Plastics Age*, **10**, 81(1981).
[1.68] 山中千秋,高分子,**38**(9),890(1989).
[1.69] 铃木诚二,プラスチックス,**41**(1),129(1990).
[1.70] *Plastics Engineering*, **47**(2), 10(1990).
[1.71] *Plastics Technology*, **36**(5), 70(1990).
[1.72] Kataoka, S., "Workshop on Thermally Stable Polymers Proceeding", p. 65, Daejon, Korea, 1992.
[2.1] Lourenco, A., *Compt. Rend.*, **49**, 619(1859).
[2.2] Lourenco, A., *Ann. Chim. Phys.*, **67**, 257(1863).
[2.3] Wurtz, A., *Compt. Rend.*, **49**, 813(1859).
[2.4] Staudinger, H., Lohman, H., *Ann. Chim.*, **505**, 41 (1933).
[2.5] Daridson, R. L., "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", pp. 19-2~33, Mc Graw-Hill, New York, 1982.
[2.6] 严瑞瑄等编,《水溶性聚合物》,195页,化学工业出版社,北京,1988年。
[2.7] 广东化工,**2**,64(1990)。
[2.8] 化学工业部科学技术情报研究所,《国内精细化工产品手册》,382页,北京,1992年。
[2.9] Bailey, F. E. Jr., Koleske, J. V., "Poly (ethylene oxide)", p. 105, Academic Press, NewYork, 1976.
[2.10] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 616~626, 1982.
[2.11] Stone, F. W., Stratta, J. J., "Ethylene Oxide Polymers", in Bikales, N. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 6, pp. 103~145, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
[2.12] Smith, K. L. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1361(1959).
[2.13] Baker, G. E., Ronsanto, H. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **32**, 249(1955).
[2.14] Bailey, F. E. Jr., Brance, H. G., *J. Polym. Sci.*, **49**, 397 (1961).
[2.15a] Miller, R. A., Price, C. C., *J. Polym. Sci.*, **34**, 161 (1959).
[2.15b] Vendenberg, E. J., *J. Polym. Sci.*, *A* 1, **7**, 525(1969).
[2.16a] Bailey, F. E. Jr. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 8(1958).
[2.16b] EP 239973 (1987), Reichle, W. T. (Union Carbide Corp.).
[2.16c] US 4667013 (1987), Reichle, W. T. (Union Carbide Corp.)
[2.17] Yasuji, K. et al., *J. Polym. Sci.*, *A*-1, **13**, 2837(1975).
[2.18] Hill, F. N. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5(1958).
[2.19] US 3062755(1962), Bailey, F. E. Jr. et al. (Union

Carbide Corp.).
[2.20] CN 85104956(1986),沈之荃、张一峰(浙江大学)。
[2.21a] Sorenson,W. R.,Campbell,T. W.,"Preparative Methods of Polymer Chemistry",p. 248,Interscience Pub.,Inc.,New York,1961.
[2.21b] N. G. 盖洛德著,洪啸吟、冯汉保译,《高分子合成》,第三卷,78页,科学出版社,北京,1977年。
[2.22] Union Carbide Corp.,"Thermoplastic Processing, Technical Bulletin F-43343",1972.
[2.23] Kato,Y. et al.,*J. Chromatogr.*,**190**,297(1980).
[2.24] GB 1340516(1973),Rankin,B. F. (Burton Parsons Chemical,Inc.).
[2.25] US 2978812(1961),Rosenthal,M. W.,Cohen,H. A. (Block Drug Co.).
[2.26] EP 467488(1992),Baker,R. W. et al. (Wellcome Foundation Ltd.).
[2.27] DD 297767(1992),Buecheter,M. et al. (Bayer A-G).
[2.28] US 3006872(1961),Benedict,D. B.,White,D. Q. (Union Carbide Corp.).
[2.29] US 4070236(1978),Carrad,J. P.,Pummer,H. (Sandoz Ltd.).
[2.30] Pelton,R. H. et al.,*Sven. Papperstidn.*,9-1980,**83**,251 (1980).
[2.31] US 4014833(1977),Story,A. L. (Owens-Illinois, Inc.).
[2.32] US 3946811 (1976),Norton,C. J.,Falk,D. D. (Marathon Oil Co.).
[2.33] US 4009755 (1977),Sandiford,B. B. (Union Oil Company of California).
[2.34] US 4247405(1981),Wier,D. R. (Phillips Petroleum Co.).
[2.35] Osipow,L.,Berger,L. D.,*Drug Cosmet. Ind.*,**82**(2),166 (1958).
[2.36] US 3811349(1974),Jennings,J. W..
[2.37] US 2942979,2942980 (1960),Segel,E.,Wye,E. J. (J. E. Siebel Sons'Company Inc.).
[2.38] JP-Kokai 61-28013 (1986),Ban,K. et al. (Toyobo Co.).
[2.39] JP-Kokai 60-251159 (1985),Tsada,Kenji (Daicel Chemical Co.).
[2.40] JP-Kokai 61-31335(1986),Tazawa,Y. et al. (Kajima Co.).
[2.41] JP-kokai 60-155559(1985),Takemoto,T. et al. (Toa Gosei Chemical Co.).
[2.42] Union Carbide Corp.,"Technical Bulletin,F-44029A", New York,1975.
[2.43] US 4242098(1980),Braun,D. B. et al. (Union Carbide Corp.).
[2.44] US 3568926(1971),Bowles,R. E. (Bowles Engineering Corp.).
[2.45] US 3999358 (1976),Lewis,P. A. (Union Carbide Corp.).
[2.46] JP-Kokai 60-195128(1985),Kushibiki,N. (Showa Denko K. K.).
[2.47] JP-Kokai 60-203649 (1985),Harada,K.,Hattori,D. (Seiko Chemical Co.).
[2.48] US 3125544 (1964),Winslow,A. E. (Union Carbide Corp.).
[2.49] DD 292145 (1991),Richter,H. J.,Koch,B. (Buna A-G).
[2.50] US 3783872 (1974),King,P. A. (Unionk Carbide Corp.).
[2.51] JP-Kokai 03-258870(1991),Shirota,K. et al. (Canon K. K.).
[2.52] WO 91 15186(1991),Wells,R. L. et al. (Procter and Gamble Co.).
[2.53] Faucher,J. A.,Rosen,M. R.,*Cosmet. Toiletries*,**92**,35 (1977).
[2.54] JP-Kokai 60-242855(1985),Akimoto,Shinichi(Nippon Oils and Fats Co.).
[3.1] Anon.,*European Chemical News*,(Oct. 21),8(1985).
[3.2] Gaylord,N. G. (ed.),"Polyethers,Part 1,Polyalkylene Oxides and Other Polyether",p. 169,Interscience(John Wiley & Sons Inc.)New York,1963.
[3.3] Oertel,G.,(ed.),"Polyurethanes Handbook",p. 52, Hanser,Munich,1985.
[3.4] 同[3.2],p. 226.
[3.5] Lakhanpla,M. L.,Singh,H. G.,Singh,H.,Charma, S. C.,*Ind. J. Chem.*,**6**,95(1968).
[3.6] Schmolka,I. R.,Bacon,L. R.,*J. Am. Oil Chem. Soc.*,**44**, 559(1967).
[3.7] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 18,p. 636,1982.
[3.8] 同[3.3],p. 51.
[3.9] Patai,S.,"The Chemistry of the Ether Linkage",p. 84, Interscience,New York,1967.
[3.10] Case,L. C.,Rent,N. H.,*Polym. Lett.*,**2**,417(1964).
[3.11] Parker,R. E.,Isaacs,N. S.,*Chem. Rev.*,**59**,737(1959).
[3.12] 同[3.7],p. 637.
[3.13] US 4129718 (Dec. 12,1978),Muzzio,J. A. (BASF-Wyandatts).
[3.14] Waszeciak,P. H.,Nadeau,H. G.,Sayigh,A. A. R., *J. Am. Chem. Soc.*,*Polym. Prep.*,**9**,1587(1968).
[3.15] Simons,D. M.,Verbanc,J. J.,*J. Polym. Sci.*,**44**,303 (1960).
[3.16] Christianson,L. R.,Dheming,M.,Ochoa,E. L.,*J. Cell. Plast.*,**13**,111(1977).
[3.17] Dege,G. J.,Harris,R. L.,Mackenzie,J. S.,*J. Am. Chem. Soc.*,**81**,3374(1956).
[3.18] 同[3.3],p. 45.
[3.19a] Anon.,*European Chemical News*,(March 12),24(1979).

[3.19b] Anon. ,*Chem. Eng.* ,(Apr. 9),51(1979).
[3.20] 同[3.7],p. 633.
[3.21] US 4029879(Jun. 14,1979),Muzzio,J. A. (BASF).
[3.22] US 4122035 (Oct. 24,1978),Cislo,C. C. (BASF).
[3.23] US 4110268(Aug. 29,1978),Longley,K. D. ,Harke, R. (Witco).
[3.24] US 4521548(Jun. 4,1985),Christen, J. D. , Taylor, H. B. (Dow).
[3.25] US 4507475(Feb. 9,1984), Straeble, W. , Danni, R. ,Marx,M. (BASF).
[3.26] GB 870457(Jun. 14,1961),Campbell, J. , Hayward, E. J. (Shell).
[3.27] US 3823145(July. 9,1974),Louvar, J. E. , Nichols, N. S. (BASF).
[3.28] DE OS 2220723(Nov. 8,1973), Gehm, R. , Vogt, H. C. (BASF).
[3.29] Case,L. C. ,Rent,N. H. ,*Polym. Lett.* ,2,417(1964).
[3.30] Price,C. C. , Osgan, M. J. ,*Am. Chem. Soc.* , 78, 4787 (1956).
[3.31] US 3686225(Aug. 22,1972), Charles, J. P. , Selem. N. J. (Du Pont).
[3.32] US 3760005(Sep. 18,1973), Exner, J. H. , Sheetz, D. P. ,Steiner,E. C. (Dow).
[3.33] US 4446313(May 1,1984), Dix, P. , Pogany, G. A. , Sangha,P. (Shell).
[3.34] Vanenberg, E. J. (ed.), "ACS Symposium Series 6 Polyether",p. 1,ASC,Washington,D. C. ,1975.
[3.35] Plesch, P. H. (ed.), "The Chemistry of Cationic Polymerisation",p. 403,Pergamon Press,Oxford,1963.
[3.36] Pitts,J. J. ,Fuzesi,S. ,Anrews,W. R. ,*J. Cell. Plast.* , 8(5),274(1972).
[3.37] GB 1402039 (Aug. 6,1975),Walsaevens,R. ,Lesceux, G. (Solvay).
[3.38] Stellar, K. E. , in Ferrigno, T. H. (ed.), "Rigid Plastic Foams",2nd ed. ,chap. 9,Reinhold,New York,1967.
[3.39] 同[3.7],vol. 8,p. 568,1982.
[3.40] Powell,G. ,Puig,J. E. ,Van Leuwen, B. G. , *J. Cell. Plast.* ,8(2),90(1972).
[3.41] US 4440705(Apr. 3,1984),Nissen,D. , Straehle, W. , Max,M. (BASF).
[3.42] 同[3.3],p. 46.
[3.43] Lowe,A. J. ,Chandley,E. F. ,Leigh,H. W. ,Molinario, L. ,*J. Cell. Plast.* ,1(1),121(1965).
[3.44] Consoli,S. , Pernice,R. , Rosso,G. ,Tavan,M. ,*J. Cell. Plast.* ,17(4),207(1981).
[3.45] Woods,G. ,"Flexible Polyurethane Foams,Chemistry and Technology",p. 82,Applied Science,London,1982.
[3.46] GB 1467954. (Mar. 23,1977),Carroll,W. G. ,Hugnes, J. ,Woods,G. (ICI).
[3.47] Duffy,R. D. ,Whitman,R. D. ,*J. Cell. Plast.* ,14(3), 161(1978).
[3.48] Hill,B. G. ,*Chemtech.* ,(Oct.). 613(1973).
[3.49] Kojima,H. ,Nishimura,H. , Funaki, M. , *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.* ,31(2),109(1981).
[3.50] EP 141253(May 15,1985),Hoy,K. L. ,Taylor,G. A. (Union Carbide).
[3.51] Markous,R. A. ,*J. Cell. Plast.* ,21(5),326(1985).
[3.52] US 4379105(Apr. 5,1983),Taylor,R. P. ,Phillips, B. A. (Mobay).
[3.53] Green,W. ,Jeffs,G. M. F. ,Sparrow,D. J. ,*Plast. Rubber Int.* ,9(5),30(1984).
[3.54] GB 1002272,(Aug. 25,1965),(Jefferson).
[3.55] Frisch,K. C. ,Kresta, J. E. , "An Overview of Sugars in Urethanes,ACS Symposium Series", p. 41, American Chemical Society,Washington,D. C. ,1976.
[3.56] Kuryla, W. C. , Critchfield, F. E. , Platt, L. W. , Stamberger,P. ,*J. Cell. Plast.* ,2,84(1966).
[3.57] Critchfield,F. E. ,Koleske, J. V. , Priest, D. C. , *Rubber Chem. Technol.* ,45,1467(1972).
[3.58] US 4104236 (Aug. 1,1978), Simroth, D. W. (Union Carbide).
[3.59] GB 1477333(Jun. 22,1977),Caroll,W. G. ,Hughes,J. (ICI).
[3.60] US 3655553 (Apr. 11, 1972), De Wald, R. C. (Firestone).
[3.61] US 3925506(Oct. 9,1975), Hwa, J. C. H. , Jin, J. H. (Staufier).
[3.62] GB 1482213(Aug. 10,1977),Carrol,W. G. ,Hughes,J. , Kerrigan,V. (ICI).
[3.63] US 4028434(Jun. 7,1977), Konter, W. , Witte, J. (Bayer).
[3.64] Damant, G. H. , "Proc. Urethane Tech. 86 Conf. ", p. 77,London,1986.
[3.65] Ramolow,G. G. ,Heyman,D. A. ,Grace,O. M. ,*J. Cell. Plast.* ,19(4),237(1983).
[3.66] Heyman,D. A. ,Grace,O. M. ,*J. Cell. Plast.* ,21(2),237 (1985).
[3.67] GB 1044267(Sep. 28,1966),Leverkusen,E. M. (Bayer).
[3.68] Spilter,K. G. ,Lindsey,J. J. ,*J. Cell. Plast.* ,17(1),43 (1981).
[3.69] GB 1453258 (Oct. 20,1976),Konig,K. ,Dietrich,M. (Bayer).
[3.70] Pickin,K. ,*Urethanes Technol.* ,(June),23(1984).
[3.71] GB 2072204(Sep. 30,1981), Rowlands, J. P. (Sydney E. M'Caw).
[3.72] EP 79 115(May 18,1983), Carrol, W. G. , Fariey, P. (ICI).
[3.73] GB 1033912(Jun. 22,1966),Leverkusen,R. S. ,Bayer, O. ,Leverkusen,E. M. (Bayer).
[3.74] US 3236895(Feb. 22,1966),Lee,J. M. ,Winfrey,J. C.

(Dow).
[3.75] GB 994900(Jun. 10,1965),(Union Carbide).
[3.76] US 2388439(May 26,1959),Simons,D. M. (Du Pont).
[3.77] GB 920475(Mar. 6,1963),Muller, E., Bayer, O., Petersen,S. (Bayer).
[3.78] EP 97290,97298,97299(Jan. 4.1984),Rasshofer,W., Dietrich,D.,Fauss,R. (Bayer).
[3.79] GB 1104209(Feb. 21,1968),Heydkamp,W., Muller, E.,Wilms,H. (Bayer).
[3.80] US 4169206(Sep. 25,1979), Mazanek, J., Blahak, J. (Bayer).
[3.81] US 4537945(Aug. 27,1985), Otani, K., Yamada, Y. (Toyo Tire and Rubber).
[3.82] "Epoxy Curing Agents and Accelerators, Jeffamine Polyoxypropylamines", Texaco Chemical Company, Bellair. Texas.
[3.83] EP 33498(May 26,1981),Vanderhider,J. A.,Lancaster, G. M. (Dow).
[3.84] EP 81701(Jun. 9,1983),Weber,C.,Wirtz,H.,Seel, K. (Bayer).
[3.85] US 4448904 (May 15, 1984), Dominguez, R. J. G. (Texaco).
[3.86] Vander,J. A., Evans, J. O., Schrott, B. D., "Automation — The Next Revolution in the Reaction Injection Moulding Process", in "SAE Technical Paper Series, 860513", presented at Int. Congr. Exposition, Detroit, Mich.,Feb. 24～28,1986.
[3.87] Ghoussaini,N. N.,Fowler,R. H.,"Reinforced Polyureas, High Temperature Performance and Dimensional Stability", in "SAE Technical Paper Series, 860515", presented at Int. Congr. Exposition, Detroit, Mich., Feb. 24～28,1986.
[3.88] GB 12008.1～12008.6－89。
[3.89] "1982 Annual Book of ASTM Standands", part 36, pp. 636～659,ASTM,1982.
[3.90] Bolka,V. P.,Grischchenke,V. K.,*Acta Polym.*,**38**(9),45 (1985).
[3.91] Caney,M. A., Welions, S. L., Elder, D. K., *J. Cell. Plast.*,**20**(1),42(1984).
[3.92] Truley,P. A.,Pietrantonio,A., *J. Cell. Plast.*, **20**(4), 274(1984).
[3.93] Carey,M. A.,Turley,P. A.,"Measurements of Polymerized Ethylene Oxide in Polyether Polyols",in "Proc. SPI Annual Technical/Marketing Conf.",p. 214,Reno,Nev., October 23～25,1985.
[3.94] Budd,M. S.,*Anal. Chem.*,**34**,1343(1962).
[3.95] Le Bas,C. L.,Turley,P. A.,*J. Cell. Plast.*, **20**(3), 194 (1984).
[3.96] 李明,塑料工业,(6),9(1992)。
[4.1] Dreyfuss, P., "Poly (tetrahydrofuran)", pp. 8～45, pp. 161～219, pp. 235～272, Gordon Breach Sci. Publ., New York,1982.
[4.2] Dreyfuss,P.,Dreyfuss,M. P.,in Mark, H., Gaylord, N. G. (eds), "Encyclopedia of Polym. Sci. and Tech.", vol. 13,pp. 670～691,Wiley,New York,1970.
[4.3] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 18,pp. 645～670,1982.
[4.4] 张鸿志,高分子通报,(4),38～47(1989)。
[4.5] Penczek,S.,Kubisa,P.,Matyzewski,K.,*Adv. Polym. Sci.*,**3**,3～5(1980).
[4.6] 化学工業日報社,"11897の化学商品",p. 672, 化学工業日報社,東京,1992.
[4.7] Bruck,S. D.,*Chemtech*,**7**,240(1977).
[4.8a] 张鸿志、董修智、冯新德,高分子通讯,119(1978)。
[4.8b] 张鸿志、高国贞、王英、冯新德,高分子通讯,430 (1981)。
[4.9] Trick,G. S.,Ryan,J. M.,*J. Polym. Sci.*,**C18**,93(1967).
[4.10] Wetton,R. E.,Williams, G., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2132(1965).
[4.11] Huglin,M. B.,Pass,D. J.,*J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 473 (1968).
[4.12] Imada,K.,Miyakama,T.,Chatani,Y., Tadakoro, H., Murabashi,S.,*Makromol. Chem.*,**83**,113(1965).
[4.13] Kobayashi,S.,Murakami,K.,Chatami, Y., Tadakoro, H.,*J. Polym. Sci.*,*Polym. Lett. Ed.*,**14**,591(1976).
[4.14] Cesari,M.,Perego,G.,Mazzei,A.,*Makromol. Chem.*,**83**, 106(1965).
[4.15] Sims,D.,*Makromol. Chem.*,**98**,235(1966).
[4.16] Huglin,M. B.,Whiteburst, D. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**,1889(1968).
[4.17] Kurata, M., Uttiyama, H., Kamada, K., *Makromol. Chem.*,**88**,281(1965).
[4.18] Ali, S. M., Huglin, M. B., *Makromol. Chem.* **84**, 117 (1965).
[4.19] Ofstead,E. A.,*ACS Polym. Prep.*,**6**,674(1965).
[4.20] Evans,J. M.,Huglin,M. B., *Makromol. Chem.*, **127**, 141 (1969).
[4.21] Makletsova, N. V., Epel'baum,I. V.,Rozenberg,B. A., Lyudvig,E. B.,*Polym. Sci.*,*USSR*,**7**,73(1965).
[4.22] Smith,S.,Hubin,A. J., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A7**, 1399(1973).
[4.23] Davis,A.,Golden,J. H.,*Makromol. Chem.*,**81**,38(1965).
[4.24] Golden,J. H.,*Makromol. Chem.*,**81**,51(1965).
[4.25] GB 1006316(1965),(Goodyear Tire & Rubber Co.).
[4.26] GB 1001345(1965),(Goodyear Tire & Rubber Co.).
[4.27] Dreyfuss,M. P.,Dreyfuss, P., *J. Polym. Sci.*, *A*-**1**,**4**, 2179(1966).
[4.28] Croucher,T. C.,Wetton,R. E.,*Polymer*,**17**,205(1976).
[4.29] Ivin,K. J.,Leonard,J.,*Eur. Polym. J.*,**6**,331(1970).
[4.30] Burrows,R. C.,*Polym. Prep.*,**6**(2),600(1965).
[4.31] 张鸿志、冯新德,高分子通讯,325(1981)。

[4.32] Masuda,T. ,Higashimura,T. ,*J. Macromol. Sci. ,Chem.* , **A5**,550(1971).

[4.33] Eckstein,Y. ,Dreyfuss,P. ,*J. Inorg. Nucl. Chem.* ,**43**,23 (1981).

[4.34] 张鸿志、张玉林、冯新德,高分子通讯,74(1982)。

[4.35] Burrows,R. C. ,Crowe,B. F. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**6**,465 (1962).

[4.36] Ludvig, E. B. , Rozenberg, B. A. , Zuereva, T. M. , Cantmakher,A. R. ,Medvedev,S. S. ,*Vysokomol. Soed.* ,**7**, 269(1965).

[4.37] 张阿方、张鸿志、杨惠昌、冯新德,科学通报,**2**,111 (1990)。

[4.38] 张鸿志、冯建荣、冯新德,高分子通讯,384(1986)。

[4.39] 张鸿志、冯建荣、张书杰、张阿方、冯新德,高分子通讯,463(1987)。

[4.40] Matyjaszewski,K. ,Penczek, S. , *J. Polym. Sci.* , *Polym. Chem. Ed.* ,**12**,1905(1974).

[4.41] Yamashita,Y. , Matsui,H. , Hattori,G. , Kozawa,S. , Hirota,M. ,*Makromol. Chem.* ,**142**,183(1971).

[4.42] Saegusa,T. ,*J. Macromol. Sci. ,Chem.* ,**A6**,997(1972).

[4.43] Kobayashi,S. ,Saegusa,T. ,Tanaka,Y. ,*Bull. Chem. Soc. Jap.* ,**46**,3220(1973).

[4.44] 张鸿志、冯新德,高分子通讯,325(1981)。

[4.45] Matyjaszewski, K. , Kubisa,P. , Penczek. S. , *J. Polym. Sci.* ,*Polym. Chem. Ed.* ,**13**,763(1975).

[4.46] Matyjaszewski, K. , Penczek, S. , *J. Polym. Sci.* , *Polym. Chem. Ed.* ,**12**,1905(1974)。

[4.47] Saegusa,T. ,Kobayashi,S. , *J. Polym. Sci.* , *Polym. Symp.* , **56**,241(1976).

[4.48] Saegusa, T. , Kimura, Y. , Fujii, H. , Kobayashi, S. , *Macromol.* ,**6**,657(1973).

[4.49] Rosenberg, B. A. , Ludvig, E. B. , Gantmakher, A. R. , Medvedev,S. S. ,*J. Polym. Sci.* ,**C16**,1917(1967).

[4.50] 张鸿志、董嘉扬、王彦乐、曾宪森、冯新德,高分子通讯,258(1985)。

[4.51] Saegusa,T. ,Matsumoto,S. ,*J. Macromol. Sci. ,Chem.* **A4**, 873(1970).

[4.52] Zhang,H. ,Feng,X. ,Fu,J. ,Yang,H. ,*Makromol. Chem.* , **189**,293(1988).

[4.53] Brzezinska,K. , Chwialkowska,W. , Kubisa, P. , Matyjaszewski, K. , Penczek, S. , *Macromol. Chem.* , **178**, 2491 (1977).

[4.54] 张鸿志、李秉明、冯新德,高分子通讯,251(1980)。

[4.55] Matyjaszewski,K. ,Slomkowski,S. ,Penczek,S. ,*J. Polym. Sci.* ,*Polym. Chem. Ed.* ,**17**,69(1979).

[4.56] Franta,E. , Reibel,L. , Lehmann, J. , Penczek, S. , *J. Polym. Sci.* ,*Polym. Symp.* ,**56**,139(1976).

[4.57] Tseng, S. S. , Zhang, H. Z. , Feng, X. D. , *Polym. Bull. (Berlin)*,**8**,219(1982).

[4.58] 张鸿志、张志毅、冯新德,高分子学报,(2),230 (1989)。

[4.59] 荘野利之,辻野孝,八浜義和,工業化学雑誌,**61**,1348 (1958).

[4.60] JP 32200(1973),Kodama,K. et al. (Takeda Chem. Ind. , Ltd.).

[4.61] Matsuda,K. ,*Chemtech*,**4**,744(1974).

[4.62] Pruckmayr,G. ,Wu,T. K. ,*Macromol.* ,**11**,662(1978).

[4.63] Johnston,P. R. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**9**,461(1965).

[4.64] US 3435015(1969), Kuntz, I. et al. (Esso Res. Eng. Co.).

[4.65] Alvarez,E. J. ,Hornof, V. , Blanchard, L. P. , *J. Polym. Sci.* ,*A-1*,**10**,1895(1972).

[4.66] 张鸿志、孟宪胜、冯新德,高分子通讯,467(1985)。

[4.67] Price,C. C. ,Spector,R. ,Tumolo,A. L. ,*J. Polym. Sci.* , *A-1*,**5**,407(1967).

[4.68] Saegusa, T. , Ueshima, T. , Imai, H. , Furukawa, J. , *Makromol. Chem.* ,**79**,221(1964).

[4.69] 酒井,石井,工業化学,**62**,413(1959).

[4.70] Cas,L. C. ,Rent,N. H. ,*Polym. Lett.* ,**2**,417(1964).

[4.71] Price,C. C. ,Akkapeddi,M. K. ,De Bonna,B. T. ,Furie, B. C. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**94**,3964(1972).

[4.72] Palyutkin, G. M. , Okuneva, A. G. , Vasilev, B. V. , Tarakanov,O. G. ,*Plast. Massy(Russ.)*,**7**,67(1973).

[4.73] 南京塑料厂,《环氧化物合成聚醚》,90～97页,石油化学工业出版社,北京,1974年。

[4.74] Dickinson,I. A. ,*J. Polym. Sci.* ,**58**,857(1962).

[4.75] Mockel,V. D. ,Bethea,T. W. ,Futamura,S. ,*Polymer*,**20**, 65(1979).

[4.76] 张鸿志、董利明、孟宪胜、冯新德,高分子通讯,397 (1985)。

[4.77] US 3463834(1969),Dreyfuss,P. (B. F. Goodrich Co.).

[4.78] US 3373123(1968),Brice,C. H. (Uniroyal Inc.).

[5.1] Farthing,A. C. ,*J. Chem. Soc.* ,3648(1955).

[5.2] SU 1502579(1989),Tolstikov,G. A. ,Sangalov,Yu. A. , Kravchenko,I. V. ,Seleznev,A. I. ,Astanin,A. V. et al. ; *CA*,**112**,56974u(1990).

[5.3] SU 1528619(1989),Zabukas,V. ,Titok,V. N. ,Osipov, V. D. ,Kudinov,V. V. ,*CA*,**112**,181605a(1990).

[5.4] Shangin,Y. A. ,*Khim. Tekhnol.* ,**32**(12),88～91(1989); *CA*,**113**,24912b(1990).

[5.5] Fay,J. J. ,Murphy,C. J. ,Sperling,L. H. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**40**(7～8),1379～1390(1990);*CA*,**113**,79440b (1990).

[5.6] JP 1278529(1989),Endo Takeshi,Kishimoto,Masaaki (Cemedine Co.);*CA*,**113**,212899b(1990).

[5.7] Baranovskii,V. M. ,Cherenkov,A. V. ,Kestelman,V. N. , *Plaste Kautsch.* , **37**(9), 299～303(1990); *CA*, **113**, 212981x(1990).

[5.8] Guo Qipeng, *Makromol. Chem.* , **191** (11), 2639～45 (1990);*CA*,**113**,232500t(1990).

[5.9] SU 1611904(1990),Pesetskii,S. S. ,Polosmak,N. D. , Kaplan,M. B. ,Slutskii,S. S. ,Malinin,L. N. ,Kulakova, A. E. ,Starzhinskii,V. E. , Kovzelev, V. I. , Diment, B. I. ;*CA*,**115**,73017p(1991).

[5.10] Baranovskii,V. M. ,Cherokov,A. V. ,Kulandina,A. N. , Kestelman, V. N. , *Plaste Kautsch.* , **38**(6), 195～200 (1991);*CA*,**115**,93687k(1991).

[5.11] Crivello,J. V. ,Fan,M. , *J. Polym. Sci. , Part A, Polym. Chem.* ,**29**(13),1853～63(1991);*CA*,**116**,42109m (1992).

[5.12] Barkan,A. I. ,Rebenko,N. N. ,Rodchenko,D. A. ,*Zashch. Polimerov Met.* , **24**, 31 ～ 3 (1990); *CA*, **116**, 237398n (1992).

[5.13] Baranovskii,V. M. ,Cherenkov,A. V. ,Kestelman,V. N. , Tantsura, T. P. , Zelenev, Yu, V. , *J. Therm. Anal.* , **37** (10),2301～11(1991);*CA*,116,256708e(1992).

[5.14] Farthing,A. C. ,*J. Appl. Chem.* ,**8**(3),186(1958).

[5.15] 神原周，篠野昌弘，工業化学雑誌，**61** (7)，904～909 (1958).

[5.16] Connelly,F. S. ,*Polymer Processing*,**60**(49),49(1964).

[5.17] Bauman,G. F. ,Steingiser,S. , *J. Polymer Sci. , Part A*,**1**, 3395～3406(1963).

[5.18] 神原周，篠野昌弘，工業化学雑誌，**62**(2)，290～295 (1959).

[5.19] Hatano,M. ,Kambara,S. ,*J. Appl. Polymer Sci.* , V1, 232 (1962).

[5.20] 王正熙编著，《聚合物红外光谱分析和鉴定》，141 页，四川大学出版社，成都，1989 年。

[5.21] Jnone,M. ,*J. Polymer Sci.* ,**61**(172),343(1962).

[5.22] 晨光化工研究院编著，《氯化聚醚》，53～67 页，燃料化学工业出版社，北京，1972 年。

[5.23] BP 723777(1955),Farthing,A. C. .

[5.24] US 2722520(1955),Hules,G. E. .

[5.25] BP 758450(1956),(Hercules Powder Co.).

[5.26] 神原周，工業化学雑誌，**60**(12)，1585～1588(1957).

[5.27] BP 769116(1957),(Hercules Powder Co.).

[5.28] US 2947722(1960),Boardmen,H. .

[5.29] 特許公報 昭 38—1244(1963)，西川礼二.

[5.30] BP 819407(1959),(Hercules Powder Co.).

[5.31] 特許公報 昭 39～22600(1964)，古川淳二.

[5.32] 特許公報 昭 40—9976(1965)，古川淳二.

[5.33] BP 858789(1961),(Hercules Powder Co.).

[5.34] Penczek,I. ,*Die Makromol. Chem.* ,**100**,156～166(1967).

[5.35] Donald,B. M. ,*Amer. Chem. Soc. ,Polymer Chem. ,Preprints*, **6**(2),613～618(1965).

[5.36] Okamura,S. ,*J. Polymer Sci.* ,**58**,925～953(1962).

[5.37] 化学と工業，**14**，782(1961).

[5.38] Химия и технология полимеров,**9**,3～29(1965).

[5.39] 特許公報 昭 43—8829(1968)，高倉孝一.

[5.40] Smith,W. M. ,"Manufacture of Plastics",vol. 1,p. 536, Reinhold Pub. Corp. ,New York,1964.

[5.41] 晨光化工研究院，塑料工业，(1)，1～9(1974)。

[5.42] 晨光化工研究院，塑料工业，(3)，18～23(1978)。

jumi xiangjiao

聚醚橡胶 Polyether Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

jushuanghuan'gengxi ji xiangguan juhewu

聚双环庚烯及相关聚合物　Poly（bicycloheptene）and Related Polymers

娄成玉　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 199
2. **2-降冰片烯**…… 199
2.1. 分子结构…… 199
2.2. 物理性质…… 200
2.3. 化学性质…… 200
2.3.1. 氧化反应…… 200
2.3.2. 卤化反应…… 200
2.3.3. 酯化反应…… 201
2.3.4. 聚合反应…… 201
2.3.5. 其它反应…… 201
3. **聚降冰片烯橡胶**…… 201
3.1. 分子结构与性质…… 201
3.2. 催化剂体系…… 202
3.2.1. 齐格勒-纳塔催化剂体系 …… 202
3.2.2. 贵金属氯化物催化剂体系…… 203
3.3. 工业合成方法…… 203
3.4. 加工应用…… 203
3.4.1. 加工方法…… 203
3.4.2. 主要应用…… 204
4. **2-降冰片烯衍生物**…… 204
4.1. 种类与性质…… 204
4.2. 合成方法…… 205
5. **2-降冰片烯的相关聚合物**…… 206
5.1. 5-烷基-2-降冰片烯聚合物 …… 206
5.2. 5-甲酸酯或5,6-二甲酸酯-2-降冰片烯聚合物…… 207
5.3. 聚2,5-降冰片二烯 …… 207
5.4. DMON聚合物 …… 208
5.5. 5-亚乙基-2-降冰片烯和双环戊二烯聚合物…… 209
5.6. 其它聚合物…… 209
参考文献…… 210

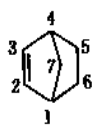
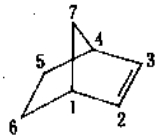
1. 概　述

双环[2.2.1]-2-庚烯，通常也称2-降冰片烯(2-norbornene)，是一种重要的烯烃，主要用作降冰片烯橡胶的单体和其它有机化工的原料。2-降冰片烯还可以形成许多含有烷基、亚烷基、芳基、卤素、氨基、氰基、羧酸酯基等各种取代基的衍生物。以这些衍生物为单体聚合得到含有降冰片烯成分的相关聚合物是一些具有特殊性能和用途的新型合成橡胶或合成树脂。2,5-降冰片二烯也是2-降冰片烯的一种衍生物，通过不同的聚合方法可制备出有意义的高性能新型聚合物材料。

目前，对2-降冰片烯及其衍生物的学术研究已取得许多有价值的结果，但是在工业实践方面则是一个有待全面开发的崭新的领域。可以预见，作为未来的新型高分子合成材料，聚降冰片烯及其相关聚合物有着广阔的发展前景。

2. 2-降冰片烯

2.1. 分子结构

2-降冰片烯分子式 C_7H_{10}，结构式  或 ，其骨架结构由一个带亚甲基桥的六元环组成，2,3-碳原子间为双键。其立体构型有内桥环式(endo-form)和外环式(exo-form)两种异构体。在通常

情况下2-降冰片烯以内桥环式存在，外环式只是在其它因素作用下才可以形成。2-降冰片烯的2,3-、5-或5,6-位置可引入各种取代基，形成相应的衍生物。衍生物在立体构型上亦有内桥环式和外环式两种异构体。

2.2. 物理性质

2-降冰片烯在外观上为白色结晶性固体，内桥环式有典型的樟脑气味，外环式气味则较轻。各种异构体均溶于脂肪烃、环烷烃、芳香烃、卤代烃、醇、醚、酮类等溶剂中，微溶于水。2-降冰片烯晶体在空气中有较大的挥发性，人嗅到后有馨香之感，无毒，但在高浓度环境中亦不宜持久。2-降冰片烯对老鼠经口半数致死量 LD_{50} 为12.1（10.9～13.4）g/kg体重。2-降冰片烯属易燃性物质。2-降冰片烯在空气中容易变质，宜贮藏在隔绝空气、避水和低温环境中。表1为2-降冰片烯的物理常数。

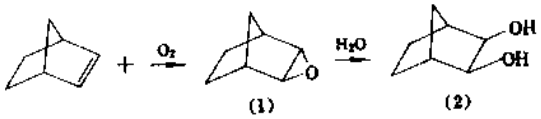
表1 2-降冰片烯的物理常数

项　　目	数　　值
分子式	C_7H_{10}
分子量	94.15
密度（20℃），g/cm³	0.950
沸点（101.325KPa），℃	95～96
熔点，℃	47
折射率 n_D^{20}	1.4475
溶解度参数（25℃），$(J/cm^3)^{1/2}$	18.9
比热容，J/（g·K）	1.38
蒸发热，J/g	400.4
生成热，J/g	968.7
生成自由能，kJ/g	2.165

2.3. 化学性质

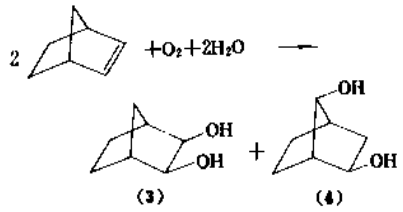
2.3.1. 氧化反应

2-降冰片烯2,3双键比较活泼，于常温下可与空气中氧发生缓慢的自动氧化反应。首先生成中间产物2,3-环氧化合物(1)，再在微量水分作用下水解为 *exo-cis*-2,3-二醇（2）：



(1)　　(2)

在氧化剂存在下，于常温下2-降冰片烯与氧、水反应可发生Wagner-Meerwein分子重排，生成 *exo-cis*-2,3-二醇（3）或与 *exo-cis*-2,7-二醇（4）的混合物：



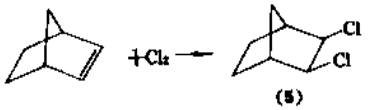
(3)　　(4)

作为氧化剂的物质主要有：OsO_4（以吡啶或乙醚为溶剂）、XeO_3（以含水叔丁醇为溶剂）、间氯过氧苯甲酸（水溶液）、叠氮苯、苦基（2,4,6-三硝基苯基）叠氮化合物、苯基腈氧化合物、Cr^{+6}（水溶液）和 Ag^{+1}（水溶液）等。

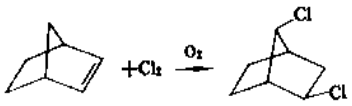
在酸性氧化物 SeO_2 存在下，于70℃叔丁醇溶剂中2-降冰片烯与过氧化氢 H_2O_2 反应，首先生成离子型中间产物，再经Wagner-Meerwein分子重排，最终生成 *exo-cis*-2,7-二醇。

2.3.2. 卤化反应

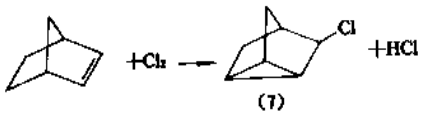
2-降冰片烯于常温下可直接与氯反应，生成相应的含氯化合物，但依反应类型不同，反应产物亦不同。通过自由基反应，生成 *exo-cis*-2,3-二氯降冰片烷（5），当用氧抑制自由基反应时，则生成 *exo-cis*-2,7-二氯降冰片烷（6）。通过缓慢的离子反应，生成2,6-二氯化合物经分子重排脱氯化氢，最后得到3-氯三环[2.2.1.0]庚烷或称3-氯-原三环烯（3-chlorononortriclene）（7）：



(5)

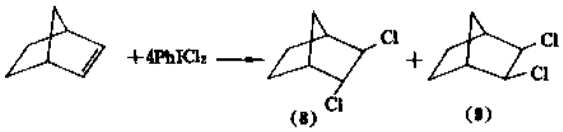


(6)

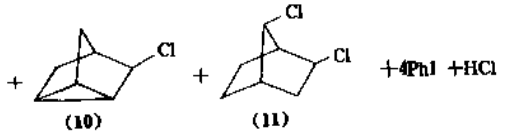


(7)

2-降冰片烯与含卤素化合物如二氯碘苯（$PhICl_2$）于−20～80℃反应数分钟至数小时，生成多种结构的相应含氯化合物：



(8)　　(9)



(10)　　(11)

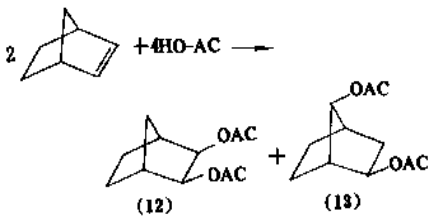
其中，形成反式 2,3-二氯降冰片烷(8)，*exo-cis*-2,3-二氯降冰片烷(9)为自由基反应，而 *exo*-2-*syn*-7-二氯降冰片烷(11)是在自由基反应(8)、(9)受到氧的抑制后形成的，形成 3-氯-原三环烯(10)为离子型反应。以上各种产物的比例取决于具体的温度、时间、氧存在与否和其它因素的影响。表 2 示出了反应条件与产物结构的关系。

表 2　反应条件对生成物结构的影响举例

反应条件	温度 ℃	时间 h	生成物(8)%	生成物(9)%	生成物(10)%	生成物(11)%
隔绝空气，不避光	−20	5	77.3	22.7	0	0
氧气，不避光	0	47	7.0	2.0	79.0	12.0
隔绝空气，黑暗	0	>196	0	0	0	0
氧气，黑暗	40	222	33.0	16.0	35.0	16.0
氧气，水，黑暗	40	>96	37.0	12.0	44.0	7.0
过氧化苯甲酰，不避光	78	0.04	67.0	33.0	0	0
对苯二酚，不避光	40	1.5	73.0	29.7	0	0

2.3.3.　酯化反应

以 SeO_2 为催化剂，在高压釜中于 150℃将 2-氯降冰片烯与乙酸反应 10h，生成 *exo-cis*-2,3-氯降冰片烷二乙酸酯(12)和 *exo-cis*-2,7-降冰片烷二乙酸酯(13)的混合物，其收率分别为 25%和 15%：

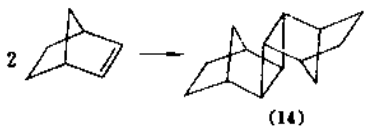


(12)　(13)

2.3.4.　聚合反应

2-降冰片烯在催化剂作用下发生聚合反应，生成高分子量的聚合物，其中反式开环聚合物是一种新型的合成橡胶。

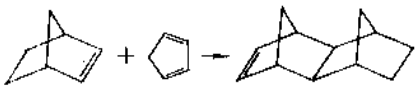
2-降冰片烯还可以发生光化作用生成二聚体，主要产物为外反外式结构(14)：



(14)

2.3.5.　其它反应

2-降冰片烯与环戊二烯(CPD)发生 Diels-Alder 反应，生成 1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘(DMON)(15)：



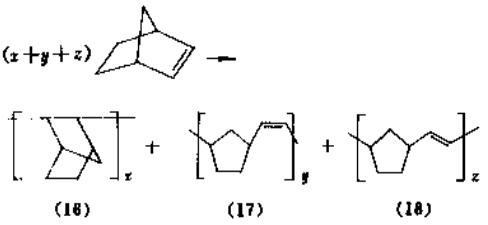
(15)

DMON 的开环聚合物是一种有特殊性能的合成树脂，T_g=200℃，但在−200℃以下仍然具有良好的冲击强度。

3.　聚降冰片烯橡胶

3.1.　分子结构与性质

在一定的催化剂体系和条件下，2-降冰片烯发生聚合反应，可生成 3 种类型的聚合物，即乙烯基型(16)、顺式开环型(17)和反式开环型(18)：



(16)　(17)　(18)

其中反式开环型是有意义的弹性体即聚降冰片烯橡胶(PNR)。

PNR 生胶为白色多孔状粉末固体。商品 PNR 通常有 4 种类型：粉末型、充油型、母粒型和共混型。粉末型即纯生胶；充油型为填充一定数量填充油的充油橡胶；母粒型为添加配合剂制得的自由流动型颗粒；共混型为与其它橡胶共混的并用橡胶。以上 PNR 的各种型式分别适用于不同的用途和加工方式。表 3 为 PNR 纯粹生胶的典型性质，表 4 为法国煤化学公司(CdF Chimie)生产的商品 PNR“Norsorx”的类型与特征。

纯 PNR 在常温下处于玻璃态，不能直接用作橡胶。当用作橡胶时必须预先降低其 T_g，其方法是向 PNR 中添加大量的填充油。填充油有芳香烃油、环烷烃油、石蜡烃油。添加 100～300 份的上述填充油，PNR 的 T_g 可降低至−20～−60℃，但仍然保持良好的弹性和其它性质。图 1 为 PNR 的 T_g 与填充油添加量的关系。PNR 对填充油有很高的容量，最高可填充 500 份。含有填充油的 PNR，门尼粘度也随之降低，因而易于加工。图 2 为石蜡烃填充油添加量对 PNR 门尼粘度的影响。

表 3　PNR 生胶的典型性质

项　　目	数　　值
外观	白色多孔粉末状固体
粒度,mm	0.1～1.0
挥发分,%(重量)	<0.5
灰分,%(重量)	<0.2
分子量(重均)	>200×10⁴
表观密度(25℃),g/cm³	0.35
密度(25℃),g/cm³	0.977
T_g,℃	32
折射率 n_D^{20}	1.534
溶解度参数(25℃),(J/cm³)$^{1/2}$	19.8
比热容,J/(g·K)	2.09
热导率,W/(m·K)	0.285
生成(聚合)热,J/g	218
热分解温度,℃	201～202
溶解性	溶于石蜡烃,环烷烃和芳香烃
贮藏期,月	12

表 4　商品 PNR"Norsorex"的特征

牌　　号	类　　型	物理形态
Norsorex N	粉末型(纯生胶)	粉末固体
Norsorex 150NA	充油型(150 份环烷烃油)	压块
Norsorex 150AR	充油型(150 份芳香烃油)	压块
Norsorex 80NA	充油型(80 份环烷烃油)	压块
Norsorex 80AR	充油型(80 份芳香油)	压块
Norsorex NA/25EP	共混型(150NA/EPDM=75/25)	压块

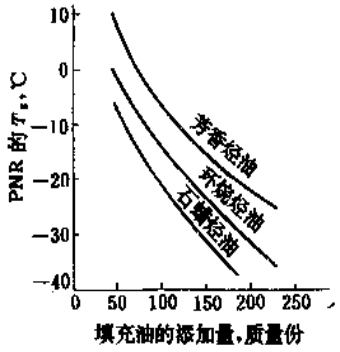


图 1　PNR 的 T_g 与填充油添加量的关系

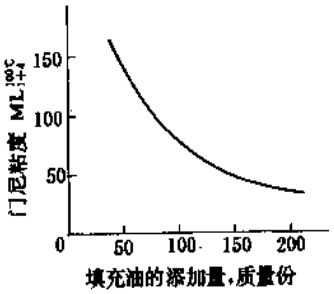


图 2　PNR 的门尼粘度与石蜡烃填充油添加量的关系

3.2.　催化剂体系

3.2.1.　齐格勒-纳塔催化剂体系

可使 2-降冰片烯发生聚合反应的催化剂主要是一些由 Ti，Mo，W，V 等的氯化合物和烷基铝化合物组成的催化剂体系。对制备 PNR 则要求催化剂有高的反式开环聚合的选择性和活性。表 5 为一些代表性的 Ziegler-Natta 型催化剂体系与聚合物结构举例。从表 5 数据可以看出，对制备 PNR 以 $TiCl_4$ 体系较佳，但 Al/Ti 摩尔比对所得聚合物结构有着重要的影响。当 Al/Ti>2 时，主要为反式开环结构，Al/Ti<2 时，主要为乙烯基型结构。$MoCl_5$ 和 WCl_6 体系则得到反式和顺式开环结构的混合物。进一步的研究表明，以 $TiCl_3$ 代替 $TiCl_4$，则催化体系的活性较低，但对聚合物结构的影响不大。以 VCl_4 代替 $TiCl_4$，则只能得到低分子量的反式开环聚合物，且活性亦较低。

表 5　Ziegler-Natta 型催化剂体系举例

过渡金属化合物 T	有机金属化合物 M	金属原子比 M/T	开环聚合物 %		乙烯基型聚合物 %	
			顺式	反式	2,3	2,7
$TiCl_4$	AlR_3	2.5/1		约 100		
$TiCl_4$	$LiAlR_4$	2.5/1		约 100		
$MoCl_5$	AlR_3	3/1	约 100			
WCl_6	SnR_4	2/1	74	26		
WCl_6	$AlRCl_2$	4/1	52	48		
$MoCl_5$	$AlRCl_2$	1/1	38	62		
$TiCl_4$	AlR_3	1/1			约 100	
$TiCl_4$	$AlRCl_2$	1/1				约 100

关于聚合反应机理，W. L. Truett 以 $TiCl_4$-$LiAl(C_7H_{15})_4$（四庚基锂铝）催化剂进行的 2-降冰片烯聚合反应为例，当 Al/Ti=2.5 时，其聚合反应机理示意见图 3。催化剂络合物 RTiX 与 2-降冰片烯的双键配位，并使烯烃分子受到活化，进而发生开环聚合生成高分子量的反式开环聚合物。在此条件下发生环内单键的开裂而不发

生双键开裂易位，是由于2-降冰片烯为高环张力(83.68kJ/mol)的环烯烃，受到活化后极易发生开环。

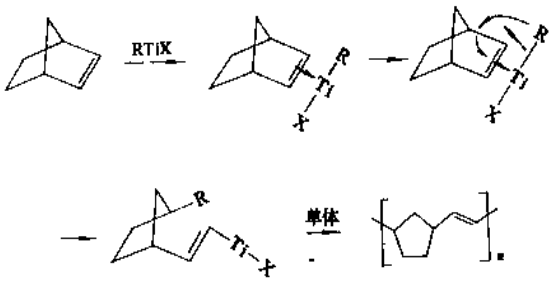


图3　PNR的配位阴离子聚合反应机理示意图

3.2.2.　贵金属氯化物催化剂体系

贵金属Ru、Os、Ir、W、Mo、Pd、Re、Ta、Nb、V和Zr等的一些氯化合物是2-降冰片烯聚合的另一种催化剂体系，同配位阴离子型催化剂体系一样，生成的聚合物亦有乙烯基型、顺式开环型和反式开环型3种类型。表6为催化剂种类对聚合物结构的影响举例。从表6中数据得知，各种催化剂对聚合物结构的选择性呈现较大的差别。对制备PNR，以$RuCl_3$、$IrCl_3$、$MoCl_5$效果较佳。表6中各种催化剂的单体转化率：$RuCl_3$、$IrCl_3$、$OsCl_3$、WCl_6、$ReCl_5$为50～80%，其它为5～20%。

表6　贵金属氯化物催化剂体系举例

催化剂	聚合温度 ℃	开环聚合物,%		乙烯基型聚合物,%	
		顺式	反式	2,3	2,7
$RuCl_3$	72～90	11	89		
$IrCl_3$	90～114	25	75		
$OsCl_3$	58～90	50	50		
WCl_6	50	20	54	26	
$MoCl_5$	50	10	70	20	
$ReCl_5$	50	49	23	28	
$PbCl_2$	340～350			约100	
$ZrCl_4$	50			约100	
VCl_4	50			约100	
$NbCl_5$	50	9		91	
$TaCl_5$	50	9		91	

为提高2-降冰片烯开环聚合的能力，可向催化剂中添加少量水、乙醇等添加剂，收到良好的效果。乙醇也可以作为聚合溶剂，尤其对$RuCl_3$、$IrCl_3$和$OsCl_3$体系更为适宜。在此，乙醇起着引发反应的作用，它可将Ru^{+3}、Ir^{+3}和Os^{+3}还原为具有聚合活性的低价态Ru^{+2}、Ir^{+2}和Os^{+2}。

关于聚合反应机理，以$MoCl_5$-CCl_4聚合体系为例，2-降冰片烯的聚合反应是按阳离子开环聚合机理进行的。其聚合反应机理示意见图4。首先$MoCl_5$在极性溶剂CCl_4中解离出正、负离子，继而攻击环烯烃分子内的双键并使之开环聚合生成高分子量的反式开环聚合物。

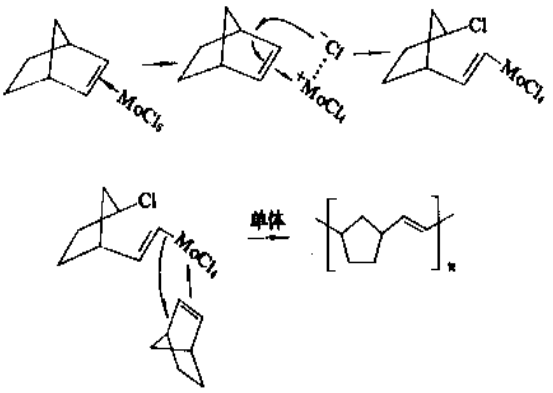


图4　PNR的阳离子开环聚合反应机理示意图

3.3.　工业合成方法

单体：工业上，2-降冰片烯是以乙烯和环戊二烯为原料于高温高压条件下通过Diels-Alder加成反应合成。

催化剂：如前所述，可使2-降冰片烯发生开环聚合并形成反式结构的催化剂种类有多种，但在工业上具有实际应用价值的则为数不多。其中以$RuCl_3$最为常用，其次是$TiCl_4$-$Al(C_2H_5)_3$。当用$RuCl_3$时，常以乙醇为添加剂，催化剂组分配比$RuCl_3$/乙醇=1:(0.1～0.5)(摩尔)。

聚合方法：主要为溶液聚合法，所用溶剂主要有芳香烃（甲苯）、卤代烃（四氯化碳）、环烷烃（环己烷）、脂肪烃（己烷）等。其中以甲苯最为常用。

聚合反应条件：对$RuCl_3$催化剂，典型的条件是聚合压力为常压，聚合温度不高于单体沸点（95～96℃），最好为70～80℃，聚合时间为2～3h，对$TiCl_4$-$Al(C_2H_5)_3$催化剂，温度不宜高于50℃，最好0～20℃，其它条件与$RuCl_3$体系相同。

聚合后的处理：同其它烯烃橡胶一样，聚合反应液要经过单体脱除、催化剂脱除、凝聚、脱水、和干燥等工艺过程得到产品。但PNR在常温下处于玻璃态且分子量极高，物理形态为硬质粉末固体，因此，脱水和干燥不宜采用通常的螺旋挤压方法，而适于离心脱水热风(沸腾床)方法干燥，这与氯化聚乙烯橡胶的脱水干燥方法相似。

3.4.　加工应用

3.4.1.　加工方法

PNR的加工方法与其类型有关，具体特点如下：

(1) 充油型和共混型可用通常的开炼机或密炼机混

炼，混炼胶料可压延成型或挤出成型。混炼和成型条件与其它橡胶相近。硫化方法有加压平板硫化、高压釜蒸汽硫化、连续热空气硫化、盐浴硫化和微波硫化等。

(2) 母粒型采用注射成型、连续热空气硫化、盐浴硫化和微波硫化。典型的注射成型条件：螺杆温度120～140℃，口型温度180～200℃，机筒温度80～90℃。

(3) 粉末型采用冷态混合法，这是PNR的一种专门的作业方法。首先在室温条件下将橡胶粉末与填充油在容器中搅拌混合，使成为流动性好的均匀混合物，然后在室内自然放置一昼夜，得到透明溶胀状颗粒物。其后以此颗粒物为原料按通常的加工程序制成硫化胶制品。

PNR的配合体系有以下特点：

(1) 用各种炭黑如高耐磨炉黑、快压出炉黑、热裂法炭黑等为补强剂，用陶土、碳酸钙等为填充剂。

(2) 硫化体系有硫黄-促进剂体系和有机过氧化物体系。前者主要用来制备低硬度制品，后者主要制备低压缩变形制品。

(3) 促进剂主要有CBS，亦可用TMTD、DTDM和ETU等。

(4) 为改善PNR硫化胶的耐臭氧性能，向配合体系中添加1.5份微晶石蜡和5～6份防老剂IPPD可收到良好的效果。

表7为PNR的典型配方及硫化胶主要性能举例。

表7 PNR的典型配方及硫化胶性能举例，重量份

项　　目	1	2	3	4
PNR(纯生胶)	100	100	100	100
高耐磨炭黑			50	20
热裂法炭黑	100	180		
环烷油	200	200		
石蜡油			75	100
芳香油			75	100
ZnO	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂IPPD	5	5	5	5
微晶石蜡	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂CBS	5	5	5	5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化条件(加压平板,155℃,min)	16	15.5	10	9
硫化胶性能：				
拉伸强度,MPa	13	14	15	18
断裂伸长率,%	570	440	430	350
硬度(邵尔A)	20	30	50	60

3.4.2. 主要应用

在橡胶制品工业中，PNR是一种用途广泛的新型弹性体材料，其中许多特殊用途是不可缺少和不可替换的，主要应用有：

(1) 低硬度低压缩变形和高强度制品。主要用作汽车、船舶、飞机、电器、建筑和机械的密封材料，印刷、印染和造纸的胶辊的外层胶，传送装置的隔离层等。

(2) 防震减震和阻尼性制品。主要用作汽车、铁路、船舶、电器、建筑、体育、桥梁的防震减震和阻尼材料；动力装置的减轻噪音材料。

(3) 高效油品吸收材料。粉末型PNR具有极强的吸收油品如石蜡烃油、环烷烃油、芳香烃油和植物油的能力。因此，可用作大型油缸的吸油剂，也可用作其它油品污染的地面清净剂。

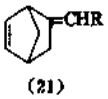
4. 2-降冰片烯衍生物

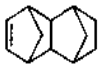
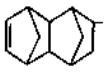
4.1. 种类与性质

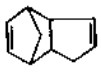
从结构上分类，2-降冰片烯衍生物主要有含有双键和不含有双键的衍生物两种类型。

含有双键的衍生物是2-降冰片烯位置-5或位置-5,6结构变化的产物，它们主要有：

(1) 5-取代或5,6-二取代-2-降冰片烯，其通式分别为  (19)， (20)，式中X_1或X_2=烷基、烯基、芳基、卤原子、卤烷基、氰基、羧酸基、羧酸酯基等，X_1与X_2相同或不同。

(2) 5-亚烷基-2-降冰片烯，通式为  (21)，式中R=H、$-CH_3$、$-C_2H_5$等。

(3) DMON (1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘)和3-烷基-DMON，结构式分别为  (22)， (23)，式中R=$-CH_3$、$-C_2H_5$、$-i-C_4H_9$等。

(4) 双环戊二烯，结构式为  (24)。

(5) 2,5-降冰片烯，结构式为  (25)。

以上各种衍生物从结构型式上可以看作是位置-5或位置-5,6结构变化而构成的新物质。但除个别

(DMON)外它们并非 2-降冰片烯与有关化合物直接反应生成的，而是通过其它化合物的加成反应得到的。

不含有双键的 2-降冰片烯衍生物主要有由 2-降冰片烯氧化生成的 2,3 或 2,7-二醇降冰片烷，由氯化反应生成的 2,3 或 2,7-二氯降冰片烷，由酯化反应生成的 2,3 或 2,7-降冰片烷二羧酸酯和其它 2,3 或 2,7 位置的衍生物。这些衍生物都是 2-降冰片烯直接反应得到的。

2-降冰片烯衍生物化学性质活泼。含有双键的衍生物在一定的催化剂和反应条件下可发生乙烯基型聚合或开环聚合，生成相应的含有降冰片烯成分的相关聚合物。不含双键的衍生物可发生开环聚合反应，生成含有相应取代基的聚合物。

表 8　2-降冰片烯衍生物的物理常数

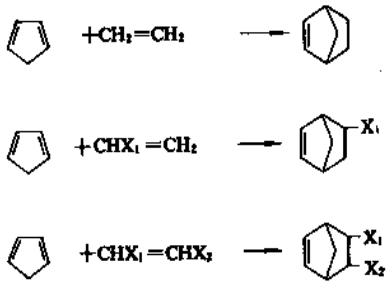
名　称	物　理　常　数	
5 甲基-2-降冰片烯	沸点(760mmHg)	116～117℃
	(760mmHg)	115.9～116.3℃
	密度(20℃)	0.8651g/cm³
	n_D^{20}	1.4615 或 1.4598
5-氯甲基-2-降冰片烯	沸点(11～12mmHg)	55～56℃
5-氯亚乙基 2 降冰片烯	沸点(2mmHg)	44～45℃
	n_D^{25}	1.5116
5-亚甲基-6-氯甲基-2-降冰片烯	沸点(2mmHg)	40～41℃
	n_D^{25}	1.5081
5 亚乙基-2-降冰片烯	沸点(760mmHg)	147.6℃
	n_D^{20}	1.4909
5-乙烯基-2-降冰片烯	沸点(760mmHg)	141.1℃
	n_D^{20}	1.4808
5-环己烯基-2-降冰片烯	沸点(760mmHg)	129.0℃
exo-cis-2,7- 二醇降冰片烷	沸点(10mmHg)	128～132℃
	(11mmHg)	130～134℃
	n_D^{20}	1.4626
	n_D^{25}	1.4620
endo-双环戊二烯	沸点(760mmHg)	170℃
	密度(17.5℃)	1.012g/cm³
	n_D^{20}	1.51047
	熔点	32.5℃
exo-双环戊二烯	沸点(763mmHg)	171～173℃
	密度(33℃)	0.9346g/cm³
	n_D^{25}	1.5070
	熔点	19.5℃
DMON	沸点(10mmHg)	92～96℃
3-甲基-DMON	沸点(7mmHg)	75～100℃
	n_D^{21}	1.517
3-异丁基-DMON	沸点(11mmHg)	125～127℃

注：1mmHg=133.322Pa。

有关各种 2-降冰片烯衍生物的物理常数及其它物理性质的报道甚少，表 8 为部分性能数据。

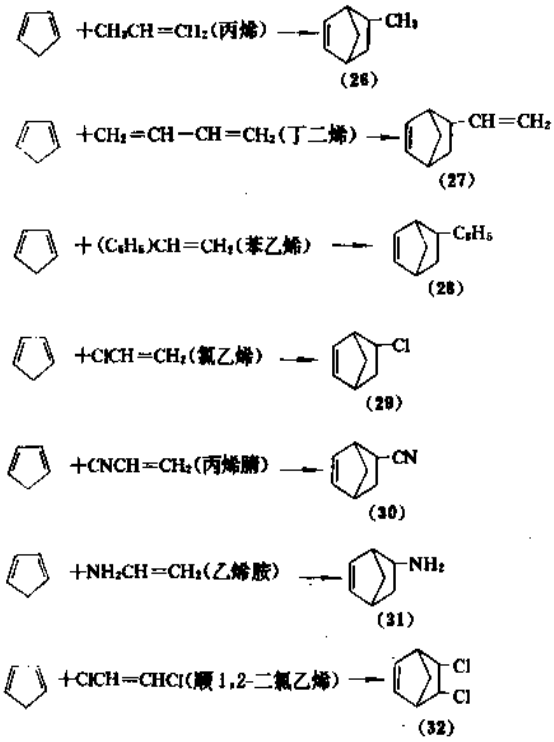
4.2.　合成方法

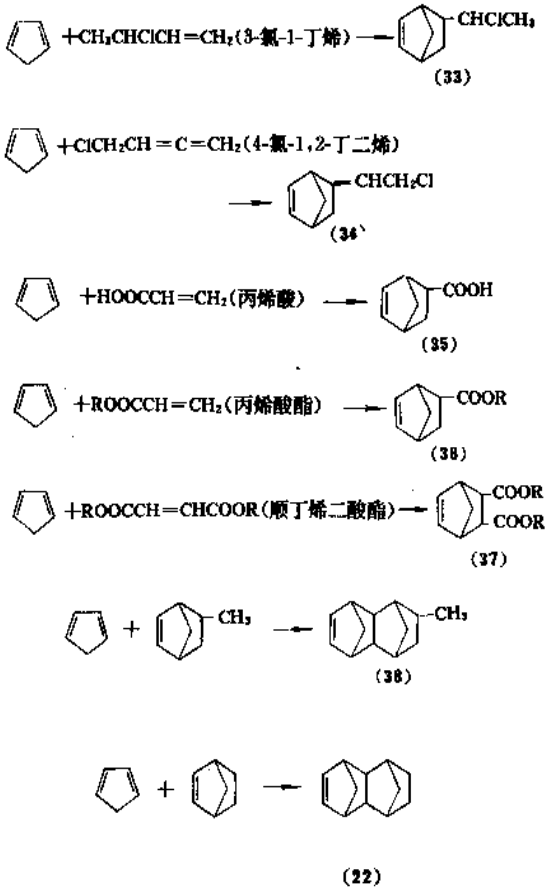
以环戊二烯（CPD）与乙烯、α-取代乙烯、α,β-二取代乙烯为原料在高压釜中于高温高压条件下通过 Deils-Alder 加成反应，可分别得到 2-降冰片烯、5-取代-2-降冰片烯、5,6-二取代-2-降冰片烯。反应通式如下：



式中 X_1 和 X_2 相同或不同，为烷基、烯基、芳基、氯原子、卤烷基、氰基、氨基、羧酸酯基等。CPD 与 2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯通过 Diels-Alder 反应可合成 DMON、3-甲基-DMON。以上反应中原料 CPD 由双环戊二烯（DCPD）裂解得到。

以下为代表性的有实际意义的衍生物（26）～（38）和（22）的合成反应举例：





在以上2-降冰片烯的衍生物中，其中一些再经特定的反应，可得到进一步的衍生物。如5-乙烯基-2-降冰片烯在碱金属催化剂（碱金属锂、钠、钾载于活性氧化铝或硅酸盐上）作用下异构化为5-亚乙基-2-降冰片烯（欧美称为5-乙叉-2-降冰片烯），5-氯-2-降冰片烯在碱性物质中脱氯化氢得到2,5-降冰片二烯。5-氯乙烷基-2-降冰片烯在碱性物质（如二甲基亚砜、有机胺）中脱氯化氢，可得到5-亚乙基-2-降冰片烯。

关于上述Diels-Alder加成反应条件，总的范围是：温度100～300℃，压力0.1～20MPa（表压），时间1～24h，CPD对另一种原料的摩尔比为1∶(1～10)。对于常温下为液体的反应物料，则借助于氮气增压。每一种2-降冰片烯衍生物的合成条件，因具体反应对象而异。反应可在本体中亦可在溶液中进行，所用溶剂主要有己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、氯仿、四氯化碳等。反应中以少量路易斯酸为催化剂可提高反应速度，加入少量阻聚剂氢醌或特丁基邻苯二酚可减少齐聚物或其它树脂状聚合物的生成量。表9为2-降冰片烯及其一些重要衍生物的合成条件举例。

2-降冰片烯及其衍生物工业合成的主要设备有高压釜、DCPD裂解炉、反应产物分离或分馏装置等。以合成5-甲基-2-降冰片烯为例，其设备与工艺流程如图5所示。

表9　2-降冰片烯及其衍生物的合成条件举例

主产物	原材料	温度℃	压力MPa	时间h	原料摩尔比
2-降冰片烯	CPD+乙烯	280	14	4	1∶5
5-甲基-2-降冰片烯	CPD+丙烯	200	6	2	1∶1.5
5-乙烯基-2-降冰片烯	CPD+1,4-丁二烯	180	3	2	1∶1
5-氯亚乙基-2-降冰片烯	CPD+4-氯-1.2-丁二烯	200	1	3	1∶1.15
5-氯乙烷基-2-降冰片烯	CPD+3-氯-1-丁烯	250	0.5	1.5	1∶1.15
DMON	CPD+2-降冰片烯	180	0.5	12	1∶5
3-甲基-DMON	CPD+丙烯	250	4	5	1∶1.4
5-丁基-DMON	CPD+1-己烯	250	0.5	5	1∶3

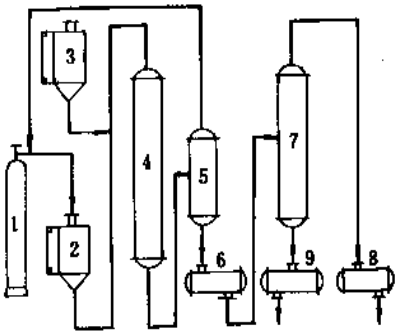


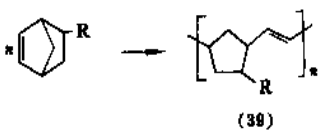
图5　5-甲基-2-降冰片烯合成工艺流程示意图

1—丙烯钢瓶；2—丙烯计量罐；3—双环戊二烯计量罐；4—高压釜（反应器）；5—分离器；6—冷凝液接收器；7—精馏塔；8—5-甲基-2-降冰片烯接收器；9—副产物接收器

5. 2-降冰片烯的相关聚合物

5.1. 5-烷基-2-降冰片烯聚合物

5-烷基-2-降冰片烯在$RuCl_3$（添加少量H_2O）为催化剂，于本体或溶剂甲苯中发生开环聚合，生成反式开环聚合物（39）：



(39)

聚合反应条件：温度90～110℃，时间3～24h，$RuCl_3$用量为单体的0.1～1.0%（摩尔），$RuCl_3/H_2O=1/3$（摩尔）。在此条件下，含有不同取代基的5-烷基-2-降冰片烯

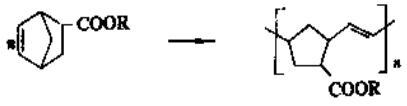
之间或与2-降冰片烯之间也可发生共聚合生成反式开环共聚物。均聚物和共聚物 T_g 随烷基的结构和碳原子数的不同呈规律性变化。对正构烷基，当R在 C_2～C_{10} 范围内，T_g 随碳原子数的增加而降低。表10为一些均聚物和共聚物的 T_g 值。

表10　5-烷基-2-降冰片烯聚合物的 T_g

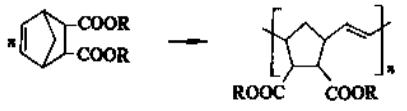
取代基R	T_g，℃	取代基R	T_g，℃
甲基		正辛基	−38
乙基		正癸基	−41
正丙基	10	异丁基	40
正丁基	9	5-正戊基-2-降冰片烯-2-降冰片烯[54%(摩尔)]共聚物	15
正戊基	−12	5-正辛基-2-降冰片烯-5-月桂基-2-降冰片烯[50%(摩尔)]共聚物	−50
正己基	−17		

5.2.　5-甲酸酯或5,6-二甲酸酯-2-降冰片烯聚合物

以 $RuCl_3$（添加剂水或乙醇或乙醚）为催化剂，于本体或溶剂甲苯中，5-甲酸酯-2-降冰片烯（简称单酯）或5,6-二甲酸酯-2-降冰片烯（简称双酯）发生开环聚合，生成相应的反式开环聚合物（40）和（41）：



(40)



(41)

聚合反应条件：常压，90～110℃，1～24h，$RuCl_3$ 对单体的用量比为0～1.0%（摩尔），$RuCl_3$/添加剂＝1/3（摩尔）。在此条件下，单酯与双酯之间，单酯或双酯与2-降冰片烯或5-烷基-2-降冰片烯之间也可发生开环聚合，生成相应的反式开环共聚物。

以上均聚物或共聚物，当取代基为 C_2～C_{12} 的正构烷基时，其 T_g 呈规律性变化。在单酯均聚物中，以正辛基酯为最低（−53℃），其后呈上升趋势。在双酯共聚物中，以正壬基酯为最低（−88℃）其后亦呈上升趋势。在单酯或双酯共聚物中，T_g 随双酯比例的提高而降低。表11、表12分别为单酯和双酯的均聚物、单酯和双酯共聚物的 T_g。

表11　单酯和双酯均聚物的 T_g

单酯聚合物		双酯聚合物	
取代基R	T_g，℃	取代基R	T_g，℃
乙基	14	正丁基	−18
正丙基	7	正戊基	−35
正丁基	−18	正己基	−65
正戊基	−19	正庚基	−83
正己基	−26	正辛基	−85
正庚基	−43	正壬基	−88
正辛基	−53	正癸基	−70
正癸基	−45		
正月桂(十二烷)基	−45		

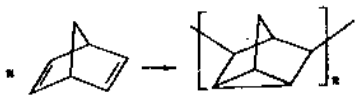
表12　单酯和双酯共聚物的 T_g

共聚物(M_1-M_2)	组成，M_1 %(摩尔)	T_g，℃
2-降冰片烯-5,6-二甲酸庚酯-2-降冰片烯	88	−16
	60	−43
	45	−55
5-甲基-2-降冰片烯-5-甲酸正丁酯-2-降冰片烯	78	11
	60	−5
	56	−28
5-甲基-2-降冰片烯-5,6-二甲酸正丁酯-2-降冰片烯	56	−28
	28	−35
	16	−84

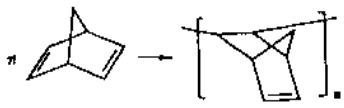
单酯或双酯均聚物和共聚物是新型的高性能的合成橡胶。在炭黑配合、硫黄-促进剂硫化体系下，硫化胶具有高的拉伸强度（15～30MPa）高的断裂伸长率（300～700%）和宽的硬度（邵A30～80）范围。硫化胶还有极好的耐油性，在烃类溶剂中体积膨胀率为0.5%以下，优于丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶。

5.3.　聚2,5-降冰片二烯

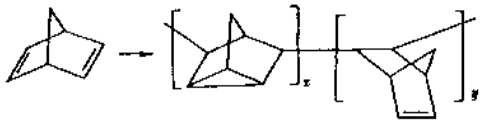
在阳离子型催化剂 $AlCl_3$（添加剂乙醚）存在下，于卤烷溶剂中，2,5-降冰片二烯发生阳离子型聚合，主要生成2,6或3,5-原三环烯均聚物（42），也可生成乙烯基型均聚物（43）或（42）与（43）的共聚物（44）：



(42)

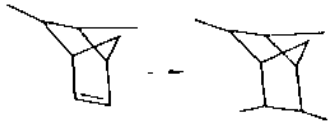


(43)



(44)

在一定的条件下，聚合物（43）和（44）中剩余双键亦可发生开裂，形成分子链间的交联结构（45），即不溶于溶剂的凝胶（Gel），这是一种有害的结构物：



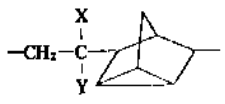
(45)

聚合物（42）的软化点约300℃，是一种新型高透明度的光学材料；（43）和（44）分别为不希望有的橡胶状和低软化点的树脂状物质。聚合反应中各种聚合物的含量取决于聚合条件，其中以温度影响最大。表13为聚合反应条件对聚合物的影响。实验结果表明，聚合温度在−78～0℃较为适宜，温度过低，单体反应活性也随之降低，对聚合物收率不利。

表13 聚合条件对聚合物结构的影响

聚合条件	1	2	3	4
温度，℃	−123	−78	0	40
溶剂	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl	C_2H_5Cl
单体浓度，mol/L	1.39	1.39	1.39	0.688
催化剂($AlCl_3$)浓度，mol/L	0.191	0.151	0.151	0.161
添加剂(乙醚)用量，ml/L	14	4.5	4.0	6.0
反应时间，min	37	25	29	4
聚合物收率，%(单体)	17.2	42.0	71.0	30.2
苯可溶部分，%(聚合物)	100	72.5	34.5	59
可溶部分平均分子量($\overline{M}_w$)	5510	8676	3676	2976

在偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰等自由基引发剂作用下，于卤代烃或芳烃中2,5-降冰片烯二烯可发生自由基型聚合，生成2,6或3,5-原三环烯均聚物、乙烯基型均聚物或二者的共聚物。2,5-降冰片二烯（M_1）可与具有通式为$CH_2=C(X)(Y)$的1-取代或1,1-二取代乙烯单体（M_2）发生共聚合，生成跨环（transannular copolymers），其结构为（46）：



(46)

式中当X=H，Y=Cl时，M_2为氯乙烯；X=Cl，Y=Cl，时，M_2为1,1-二氯乙烯；X=H，Y=CN时，M_2为丙烯腈，X=H，Y=COOR时，M_2为丙烯酸酯，X=CH_3，Y=COOR时，M_2为甲基丙烯酸酯。在共聚合反应中单体M_2要比M_1聚合活性为大，因此，为制备一定组成的跨环共聚物，单体混合物中M_2只需较小的比例。图6示出了当M_2为1,1-二氯乙烯时，共聚物组成与单体配比的关系。跨环共聚物是一种高强度，高耐冲击性的热塑性合成树脂。

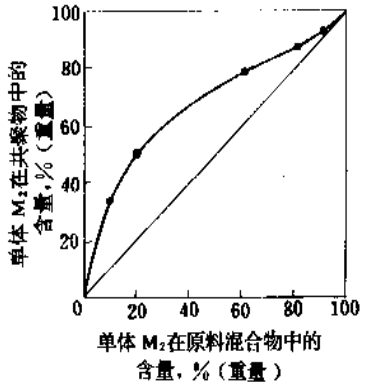
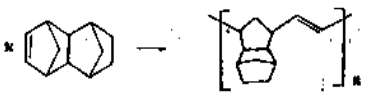


图6 共聚物组成与单体比例的关系

5.4. DMON聚合物

在$RuCl_3 \cdot 3H_2O$、$IrCl_3$、$PdCl_2$、$PtCl_2$、$PtCl_4$、$Ru(NO_3)_3$、$Ru(Ac)_3$（Ac：乙酰丙酮）等阳离子型催化剂存在下，以苯或正丁醇为溶剂，在90～110℃，3～5h聚合条件下，DMON发生开环聚合，生成反式开环聚合物（47）：



(47)

其中以催化剂$RuCl_3 \cdot H_2O$和$IrCl_3$聚合所得聚合物的收率最高，达到84～98%，其它催化剂为3～6%。

在与上述完全相同的催化剂与反应条件下，3-烷基-DMON、DMON与3-烷基-DMON、DMON或3-烷基-DMON与2-降冰片烯或3-烷基-2-降冰片烯发生开环聚合，生成相应的反式开环均聚物或共聚物。

DMON均聚物为非晶性无定形白色粉末固体，分子量$\overline{M}_w$=0.2～2×10⁶，T_g=190～205℃。在高温下有很高的拉伸强度，在低温下有很高的冲击强度。DMON共聚物的T_g与其它性质，与分子链中单体单元相对组成有关，其规律性是T_g随DMON比例的提高而增高，表14和表15分别为DMON均聚物的力学性质和DMON共聚物

T_g 举例。

表 14　DMON 均聚物的动力学性质

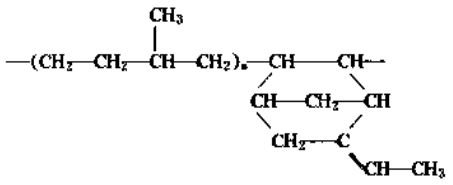
温度，℃	模量，MPa	拉伸强度，MPa	冲击强度，kN/m
20	1274.0	80.4	40
60	1176.0	73.5	
100	980.0	49.0	55
−196			36

表 15　DMON 共聚物的 T_g

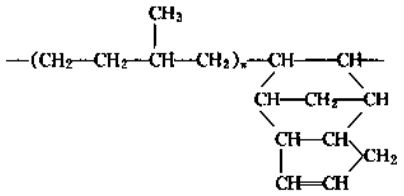
共聚物组成	DMON，%（重量）	T_g，℃
DMON 3 甲基-DMON	60	175～180
DMON-2-降冰片烯	85.7	167
	60.2	109
	38.0	71
	29.8	61
DMON-5-甲基-2-降冰片烯	94	180
	85	165
	75	140～145
	73	120
	55	103
	50	100
3-甲基-DMON-2-降冰片烯	85	157
	80	150
3-甲基-DMON-5-甲基-2-降冰片烯	82.5	118

5.5.　5-亚乙基-2-降冰片烯和双环戊二烯聚合物

5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和双环戊二烯(DCPD)是三元乙丙橡胶(EPDM)的第三单体。EPDM 是乙烯，丙烯和少量第三单体的共聚物，目前，工业上，商品 EPDM 有 3 种类型：ENB-EPDM、DCPD-EPDM 和 1,4-HD(己二烯)-EPDM。ENB-EPDM 和 DCPD-EPDM 的结构分别为(48)、(49)。



(48)

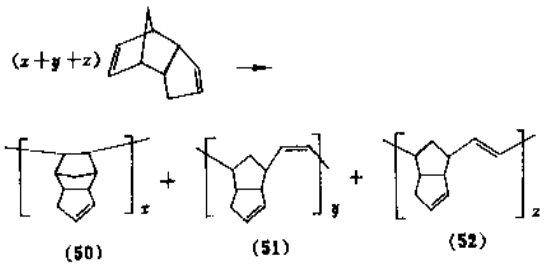


(49)

EPDM 的工业合成方法有两种，即溶液聚合法和悬浮聚合法。前者，以乙烯、丙烯和第三单体为原料，以 $VOCl_3$-$Al(C_2H_5)_2Cl$ 为催化剂，以 $Cl_3CCOOC_2H_5$(三氯醋酸乙酯)为添加剂，以氢为分子量调节剂，以己烷为溶剂，于温度−10～60℃，压力 0.5～2.0MPa，时间 1～3h 条件下共聚合反应合成。后者，在液态丙烯中合成，丙烯既是单体也是反应介质。

EPDM 有极好的低温性质，T_g=−50～−70℃，相对密度（25℃）为 0.865～0.870，是烃类橡胶中密度最小者。EPDM 可用硫黄-促进剂硫化体系，亦可用有机过氧化物硫化体系硫化，前者硫化速度 ENB-EPDM＞DCPD-EPDM，后者二者相近。EPDM 硫化胶具有较好的物理机械性能。拉伸强度 15～25MPa，断裂伸长率 300～500%，永久变形 5～20%，硬度（邵 A）40～80。EPDM 分子链主链为饱和结构，因此，呈现出卓越的耐候性、耐臭氧性、耐热性、耐化学腐蚀性等许多宝贵性质，但耐油(烃)性差，粘性差。EPDM 主要用于电线电缆、汽车部件、建筑防水材料、聚合物改性等方面。

DCPD 还可单独聚合生成均聚物。在 $MoCl_5$、WCl_6、$ReCl_5$等贵金属氯化物催化剂或 $TiCl_4$-$Al(C_2H_5)_3$ 等 Zigler-Natta型催化剂存在下，以四氯化碳或庚烷为溶剂，在温度 50℃，时间 4～10h 聚合条件下聚合，生成乙烯基型聚合物（50）、顺式开环聚集合物（51）、和反式开环聚合物（52）：



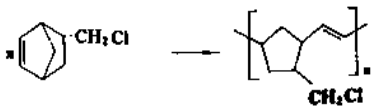
(50)　(51)　(52)

以上各种聚合物都是新型的高分子合成材料，其中反式开环聚合物的分解温度高达 400℃，其它在 150～350℃。它们的用途还有待进一步研究。

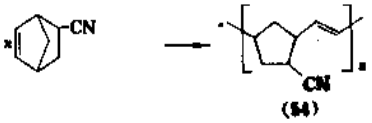
5.6.　其它聚合物

以 $RuCl_3$ 或 $OsCl_3$ 或 $IrCl_3$ 为或催化剂，以乙醇为溶剂，在常压 80℃，4～7h 聚合条件下，5-氯-甲基-2-降冰

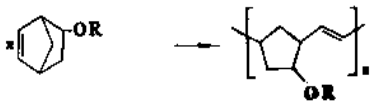
片烯、5-氰基-2-降冰片烯发生开环聚合，生成反式开环聚合物。5-烷氧基-2-降冰片烯在与5-烷基-2-降冰片烯相同的聚合条件下发生开环聚合，生成反式开环聚合物。以上各种聚合物的结构分别为（53）、（54）和（55）。



（53）



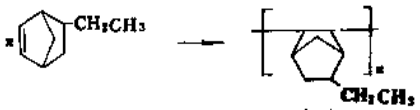
（54）



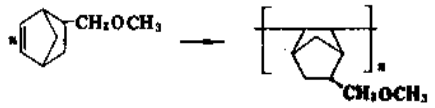
（55）

5-氯甲基-2-降冰片烯聚合物的软化点为45～70℃，5-正丁氧基-2-降冰片烯聚合物 T_g 为－9℃，5-异丁氧基-2-降冰片烯聚合物 T_g 为30℃，5-异辛氧基-2-降冰片烯聚合物 T_g 为38℃。

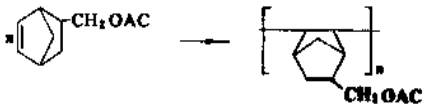
含有—CH_2OH、—CH_2OCH_3、—CH_2OAc 和—COOH 的5-取代2-降冰片烯，以 $PdCl_2$ 为催化剂，分别于95℃×6h、110℃×3h、95℃×3.5h 和95℃×7h 聚合条件下，发生乙烯基型或反式开环型聚合，生成相应的聚合物。它们的结构分别为（56）、（57）、（58）和（59）。



（56）



（57）



（58）



（59）

聚合物（58）～（59）的分子量分别为2130、2310、2870和2830；热分解温度分别为320～330℃、225～235℃、200～225℃和335～345℃。5-甲酸基-2-降冰片烯可由环戊二烯与丙烯酸在环已烷中回流制得，其中 *endo* 型75%、*exo* 型25%。

参考文献

[1] 永井 仁，日本ゴム協会誌，51，745（1978）.

[2] Schacklford, S. A. et al., *J. Org. Chem.*, 40, 1869 (1975).

[3] Sonoda, N. et al., *Bull. Chem. Soc. Jappan*, 38, 958 (1965).

[4] Tammer, D. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8665 (1973).

[5] Brown, H. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8665 (1973).

[6] Javaid, K. A. et al., *Bull Chem. Soc. Jappan*, 42, 2056 (1965).

[7] Salomon, R. G. et al., *Tetrahedron Lett*, 27, 2528 (1973).

[8] US 3557072 (1971).

[9] 日本特許公報 昭46—14910（1971）.

[10] Stein, R. F. et al., *J. Elastm. & Plas.*, 10, 150 (1978).

[11] Truett, W. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2337 (1960).

[12] Oshika, T. et al., *Bull Chem. Soc. Jappan*, 41, 211 (1968).

[13] US 4020021 (1977).

[14] US 3676390 (1972).

[15] FR 2265774 (1976).

[16] 特許公報 昭51—115557（1976）.

[17] 特許公報 昭52—21027（1977）.

[18] Ivin, K. J. et al., *Makromol. Chem.*, 178, 1545 (1977).

[19] US 4320239 (1982).

[20] Мехтиев, С. Д. и др., *Азерб. Хим. Журн.*, (2), 36 (1986).

[21] Беликова, Н. А. и др., *Жур. Орг. Хим.*, 32 (9), 2942 (1962).

[22] Мехтиев, С. Д. и др., *А. С.* 927793 *СССР//Б. С.*, (18), 123 (1982).

[23] Schultz, R. G., *J. Polymer Sci.*, B4, 541 (1966).

[24] Ivin, K. J. et al., *Polymer*, 21, 436 (1980).

[25] US 3347944 (1967).

[26] 土田 韶一，小川 雅彌，石油学会誌，15（3），189；15（4），294（1972）.

[27] 娄成玉，化学通报，（7），31～37（1982）。

[28] Мамедов, М. А. и др., *Нефтехимия*, 31, 350 (1991).

[29] Michelotti, F. W., *J. Polymer. Sci.*, A3, 895 (1965).

[30] 特許公報 昭47—35800（1972）.

[31] 特許公報 昭48—35960（1973）.

[32] Kennedy, J. P. et al., *Polymer*, 6, 133 (1965).

[32] Zutty, N. L., *J. Polymer Sci.*, A1, 2231 (1963).

[33] 娄成玉，《乙丙橡胶的合成与加工工艺》，28～57页，94～178页，化学工业出版社，北京，1982年。

[34] 娄成玉，见刘大华主编《合成橡胶工业手册·第九章·乙丙橡胶》，化学工业出版社，北京，1991年。

[35] 娄成玉，合成橡胶工业，4 (4)，221 (1989)。

[36] Hofmann, W., "Rubber Technology Handbook", pp. 126～128, Oxford University Press, New York, 1989.

[37] Saltman, W. M. (ed.), "The Stereo Rubber", chapt. 6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

[38] Bhowmick, A. K. et al., "Handbook of Elastomers —— New Developments & Technology", chapt. 23, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.

jusifuyixi he qita hanfujuhewu

聚四氟乙烯和其它含氟聚合物　Polytetrafluoroethylene and Other Fluoropolymer

肖绪佩　上海有机氟材料研究所（1.，3.）
李明武　北京塑料研究所（2.）
段仲懿　上海有机氟材料研究所（4.，6.）
韦昌佩　上海曙光化工厂（5.）
陈祥俭　上海曙光化工厂（5.）
章云祥　上海有机氟材料研究所（7.）
吕春秋　上海有机氟材料研究所（8.）
倪家生　浙江省化工研究院（9.）
张荣馀　中国科学院上海有机化学研究所（10.）

1. **总论**…… 215
2. **聚四氟乙烯**…… 215
2.1. 概述…… 215
2.2. 单体…… 216
2.2.1. 单体制法…… 216
2.2.2. 四氟乙烯的性质…… 216
2.2.3. 用途…… 216
2.2.4. 安全和工业卫生…… 217
2.3. 生产方法…… 217
2.3.1. 悬浮聚合法…… 217
2.3.2. 分散聚合法…… 217
2.3.3. 填充树脂…… 218
2.4. 性能…… 218
2.4.1. 聚合物的基本性质…… 218
2.4.2. 化学性质…… 219
2.4.3. 力学性能…… 219
2.4.4. 电学性能…… 219
2.4.5. 表面性能…… 219
2.4.6. 热性能…… 220
2.5. 加工方法…… 220
2.5.1. 悬浮树脂的加工方法…… 220
2.5.2. 分散树脂的加工方法…… 223
2.5.3. 聚四氟乙烯的二次加工…… 226
2.5.4. 聚四氟乙烯制品的增强与复合…… 226
2.5.5. 聚四氟乙烯的共混改性…… 226
2.6. 成型加工条件对聚四氟乙烯结构和性能的影响…… 227
2.7. 用途…… 228
2.7.1. 用作防腐材料…… 228
2.7.2. 用作耐腐蚀密封材料…… 228
2.7.3. 在承受载荷方面的应用…… 229
2.7.4. 在电子电气工业的应用…… 229
2.7.5. 在防粘方面的应用…… 229
2.7.6. 在其它方面的应用…… 230
2.8. 毒性与安全…… 230
2.9. 产品规格和测试方法…… 230
2.10. 经济概况…… 230
2.11. 聚四氟乙烯的树脂牌号简述…… 231
3. **聚全氟乙丙烯**…… 232
3.1. 概述…… 232
3.2. 单体…… 233
3.2.1. 四氟乙烯…… 233
3.2.2. 六氟丙烯…… 233
3.3. 生产方法…… 234
3.3.1. 共聚反应…… 234
3.3.2. 端基处理…… 234
3.4. 结构与性能…… 235
3.4.1. 结构…… 235
3.4.2. 性能…… 235
3.5. 成型加工…… 238

3.5.1. 成型用原料的性能和特点…… 238
3.5.2. 挤塑成型…… 238
3.5.3. 压缩模塑…… 239
3.5.4. 传递模塑…… 239
3.5.5. 分散液加工…… 239
3.6. 测试方法与标准…… 239
3.7. 毒性与安全…… 239
3.8. 应用…… 239
3.9. 经济概况…… 240
4. 四氟乙烯-全氟乙烯基醚共聚物 …… 240
4.1. 概述…… 240
4.2. 结构与性能…… 240
4.2.1. 结构…… 240
4.2.2. 物理性质和热稳定性…… 241
4.2.3. 化学性质…… 241
4.2.4. 电性能…… 242
4.2.5. 光学性能和耐辐照性能…… 242
4.2.6. 磨耗和摩擦性能…… 242
4.2.7. 低温性能…… 242
4.3. 生产方法…… 242
4.3.1. 单体制备…… 242
4.3.2. 聚合方法…… 242
4.4. 加工和应用…… 243
4.4.1. 加工方法…… 243
4.4.2. 用途…… 243
4.5. 毒性与安全…… 243
5. 聚三氟氯乙烯…… 243
5.1. 概述…… 243
5.2. 单体三氟氯乙烯…… 244
5.3. 聚三氟氯乙烯的性质…… 244
5.4. 制备…… 245
5.5. 成型加工…… 245
5.6. 喷涂…… 246
5.7. 毒性与安全…… 246
5.8. 用途…… 246
5.9. 共聚物…… 246
5.9.1. 氟树脂 23-19 …… 246
5.9.2. 氟树脂 23-14 …… 246
5.9.3. 乙烯-三氟氯乙烯共聚物 …… 246
5.9.4. 共混物及填充型聚三氟氯乙烯…… 246
5.9.5. 聚三氟氯乙烯塑料合金…… 246
6. 乙烯-三氟氯乙烯共聚物 …… 247
6.1. 概述…… 247
6.2. 结构与性能…… 247
6.2.1. 分子结构和晶体结构…… 247
6.2.2. 物理性质…… 247
6.2.3. 热性能和力学性能…… 248
6.2.4. 电性能…… 248
6.2.5. 化学性质…… 248
6.2.6. 其它性能…… 248
6.3. 生产方法…… 248
6.3.1. 单体制备…… 248
6.3.2. 聚合方法…… 248
6.4. 加工和应用…… 249
6.4.1. 加工方法…… 249
6.4.2. 用途…… 249
7. 乙烯-四氟乙烯共聚物 …… 249
7.1. 概述…… 249
7.2. 制备方法…… 250
7.3. 性质…… 250
7.3.1. 物理和力学性能…… 250
7.3.2. 热性能…… 251
7.3.3. 玻璃纤维增强的乙烯-四氟乙烯共聚物的摩擦和轴承耐磨性…… 252
7.3.4. 电性能…… 252
7.3.5. 耐化学试剂及水解稳定性…… 252
7.3.6. 辐照影响和耐候性…… 252
7.3.7. 真空除气和透气性…… 253
7.4. 加工…… 253
7.5. 结语…… 253
8. 聚偏氟乙烯…… 254
8.1. 概述…… 254
8.2. 单体…… 255
8.3. 聚合反应…… 255
8.4. 聚合物…… 256
8.4.1. 性质…… 256
8.4.2. 成型加工…… 258
8.4.3. 毒性与安全…… 258
8.4.4. 用途…… 259
8.4.5. 产品标准…… 259
8.5. 经济概况…… 259
9. 聚氟乙烯…… 260
9.1. 概述…… 260
9.2. 结构与性能…… 260
9.2.1. 分子结构…… 260
9.2.2. 聚合物性能…… 261
9.3. 单体…… 261
9.3.1. 性质…… 261
9.3.2. 制备…… 261
9.4. 聚合过程…… 262
9.4.1. 聚合反应…… 262
9.4.2. 影响聚合的因素…… 262
9.4.3. 聚合方法…… 262
9.5. 聚合物改性…… 263

9.5.1. 共聚…… 263
9.5.2. 共混…… 263
9.5.3. 高分子反应…… 263
9.6. 成型加工…… 263
9.6.1. 加工性能…… 263
9.6.2. 薄膜的成型加工…… 263
9.6.3. 涂层的成型加工…… 263
9.7. 规格、性能及测试方法…… 264
9.8. 应用…… 266
9.8.1. 保护薄膜的应用…… 266
9.8.2. 脱模薄膜的应用…… 266
9.8.3. 表面保护涂层的应用…… 266
9.9. 经济概况…… 266
10. 氟烷氧基磷氮烯聚合物…… 266
10.1. 合成方法…… 266
10.1.1. 六氯环三磷氮烯的制备…… 267
10.1.2. 聚二氯磷氮烯的制备…… 267
10.1.3. 氟烷氧基磷氮烯聚合物的制备…… 267
10.2. 性能…… 268
10.3. 加工…… 269
10.4. 应用…… 270
11. 含氟弹性体…… 270
参考文献…… 270
基本参考文献…… 281

1. 总 论

含氟聚合物是指碳链上的氢原子被氟或氟、氯原子全部或部分取代的一类聚合物。

聚四氟乙烯是含氟聚合物中产量最大、应用面最广的品种。它分子结构简单、完全对称、无支链、线性好，氟碳键的键能高，因而决定了聚四氟乙烯为高结晶度、耐高低温、不吸水、不粘、低摩擦系数优异的介电性能和耐化学腐蚀。

含氟聚合物是20世纪40年代为军事目的而开发的高分子材料，二次大战后进一步推广成民用，使含氟聚合物得到了更大的发展，应用领域迅速扩展，40年来，含氟聚合物已形成了较完整的产品系列，有了近10个品种。至今世界含氟聚合物的需求仍以5%的比率增高，年产量达60kt。

我国的含氟聚合物是50年代末进行开发的，随着经济的发展也有了不少的进展，虽然已成功地研制了不少品种，但生产量最大的还是聚四氟乙烯。预计近年来将会突破万吨。

含氟聚合物具有许多其它合成树脂所没有的优异性能，特别是综合了耐热、耐化学和介电性能3方面的优异性能，使之不仅是高新技术所必须的材料，同时也成为我们日常生活中不可缺少的一部分。随着国民经济的发展，其在化工、机械、电子和建筑各行业的应用逐渐增多，显示了它的远大的应用前景。

在含氟聚合物中，最早开发并得到应用的是聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯二种。随后又研制了具有聚四氟乙烯同样性能，加工方便的聚全氟乙丙烯以及四氟乙烯共聚改性品种。另一方面还开发了聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等聚合物，特别是聚偏氟乙烯近年来发展迅速，目前已成为仅次于聚四氟乙烯的含氟聚合物第二大品种。

根据结构和性能，含氟聚合物可以分成两大类：第一类是全氟代聚合物，如聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯和四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物，它们分子中的氢完全被氟取代；第二类是部分氟代的聚合物，如聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯和乙烯与四氟乙烯、三氟氯乙烯的共聚物，它们的分子中还保留有氢、氯等其它原子。第一类含氟聚合物由于单一的氟碳键和氟原子对碳碳键的屏障，显示了优异的耐热性、耐化学性和介电性能，同样，氟原子的包围，使分子间作用力小、表面能低，因而又显示了独特的不粘性和润滑性。第二类树脂由于存在有键能低于氟碳键的碳氢键、碳氯键，故耐热性、耐化学性逊于第一类氟树脂，同时还表现有不同的介电性能，然而不同原子的存在使分子极化程度提高，分子间作用力增大，表现出坚硬、强度大、耐冲击、耐切割等优异的机械性能。二类含氟聚合物由于氟原子取代程度的不同，造成了结构上的差异，也带来了不同的性能特点。虽然二类含氟聚合物性能各异，但是它们都保持了含氟聚合物的基本综合性能，在应用中又发挥了它们各自的特点，因此都是发展国民经济不可缺少的材料。

2. 聚四氟乙烯

2.1. 概 述

聚四氟乙烯(poly tetra fluoro ethylene，简称PTFE或F_4)为全氟化直链高聚物，结构式为$\leftarrow CF_2-CF_2\rightarrow_n$，由四氟乙烯单体(TFE)聚合制得，其聚合方法包括本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合方法等，以后两种为主要方法。

1938年，杜邦公司的R. J. Plunkett在研究氟烷的致冷剂时，发现了聚四氟乙烯，其商业化生产起始于1947年[1,2]。聚四氟乙烯表观呈透明或不透明，原料多为粉末状或分散液，具有极高的分子量，为高结晶度热塑

性材料。PTFE 熔点为 327℃，但在熔点以上为透明状态，几乎不流动。由于其构成中的强氟碳键，使其具有较高的热稳定性和优异的介电性能，最佳的耐化学腐蚀性（能耐王水，故有“塑料王”之称），及在较宽的温度范围内的低摩擦系数等特殊性能[2.2]。

由于 PTFE 的化学惰性及其极高的分子量，PTFE 为非熔流材料，不能用通用的塑料加工方法进行加工，从而产生了大量的适合 PTFE 加工生产的工艺技术。悬浮聚合的 PTFE 常采用粉末冶金的改进工艺进行加工；乳液聚合的 PTFE 凝聚分散物常用冷挤出工艺加工，稳定的分散液常采用乳液加工工艺进行加工。

国外 PTFE 的主要生产商有：美国 Du Pont 公司（Teflon），英国 ICI 公司（Fluon），日本大金工业（ダイキン工業）公司，德国 Hochst 公司（Hostaflon），美国 Allied Chemical 公司（Halon），意大利 Montecatini 公司（Algoflon），法国 Ugine Kuhlmann 公司（Soreflon），美国 Pennsalt Chemicals 公司（Tetran）及前苏联（Фтолопласт-4）。树脂牌号见表 20。

中国氟塑料的研制始于 1958 年，当时由中国科学院和清华大学等单位进行了实验，于 1964 年在上海鸿源化工厂投产。目前中国用悬浮法生产 PTFE 的单位有上海电化厂、济南化工厂、阜新 611 厂，上海有机氟材料所，晨光化工研究院二分厂等[2.3]。

2.2. 单 体

2.2.1. 单体制法

PTFE 单体四氟乙烯（TFE）首先由 O. Ruff 和 O. Bretschneider 于 1933 年在电火花炉中分解四氟甲烷（CF_4）而制得[2.4]。

TFE 单体制法可主要分为 5 类：

（1）氟氯甲烷脱卤化氢

$$2CHClF_2 \xrightarrow{600\sim800℃} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

$$2CHF_3 \xrightarrow{1000℃} CF_2{=}CF_2 + 2HF$$

（2）四氟二氯乙烯脱氯

$$CClF_2 \cdot CClF_2 + Zn \xrightarrow{醇} CF_2{=}CF_2 + ZnCl_2$$

$$CClF_2 \cdot CClF_2 + H_2 \xrightarrow{700℃} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

（3）三氟乙酸钠脱二氧化碳

$$2CF_3COONa \xrightarrow[NaOH]{225℃} CF_2{=}CF_2 + 2CO_2 + 2NaF$$

（4）各种元素的氟化物和碳的反应

$$CF_4,\ SiF_4\ 等 \xrightarrow{电弧光} CF_2{=}CF_2$$

（5）PTFE 的热分解

$$+CF_2-CF_2+_n \xrightarrow[\triangle]{} nCF_2{=}CF_2$$

其中（1）法为 TFE 工业生产的主要方法，（5）法为实验室制备 TFE 最方便的方法，其可得到收率达 97% 的纯 TFE 单体[2.5,2.6]。

四氟乙烯单体的工业制备过程包括以下步骤：

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

$$CH_4 + 3Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + 3HCl$$

$$CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$$

$$2CHClF_2 \xrightarrow{600\sim800℃} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

二氟一氯甲烷的热解为非催化气相反应，以无充填流通的方式，常压或减压下在惰性材料如铂、银、碳等制成的反应管中进行，在 590～900℃下收率可达 95%，反应温度越高、接触时间越长，分解率就越大，而压力越高，分解率就越小。同时还会产生很多种少量的高沸点和低沸点副产物，如六氟丙烯、全氟环丁烷，1-氯-1，1，2，2-四氟乙烷，2-氯-1，1，1，2，3，3-六氟丙烯及少量但剧毒的全氟异丁烯 [$CF_2{=}C(CF_3)_2$]。

在二氟氯甲烷的热解反应中使用稀释剂如水蒸汽来达到减压的目的较为有效[2.7,2.8]，该法转化率高，高沸点副产物少而利于 TFE 的提纯。TFE 纯化后，为防止在存贮过程中发生聚合，常加入阻聚剂，大多数萜类化合物如 α-蒎烯和萜烯 B 等都是有效的阻聚剂[29]。

2.2.2. 四氟乙烯的性质

常温下，四氟乙烯（TFE）为无色、无味、无嗅和相对无毒的气体，表 1 列出了 TFE 的物理性质，通常以液态贮存（在－20℃时其蒸气压为 1MPa），然而，在高于其临界温度 33℃和低于其临界压力 3.94MPa 时，TFE 常发生聚合，反应放出大量的热。

TFE 可发生烯烃的典型反应——加成反应，在空气中燃烧生成四氟化碳、氟化碳酰和二氧化碳；控制反应条件，TFE 可加氧生成环氧化物 CF_2-CF_2（O），或爆炸性的聚过氧化物；TFE 可与醇钠盐反应生成二氟乙烯醚（$RO-CF{=}CF_2$）；臭氧与 TFE 的反应伴有化学荧光产生；在 600℃ 下，TFE 二聚为全氟环丁烷，$\ulcorner CF_2CF_2CF_2CF_2 \urcorner$，随着接触时间的增加，可形成全氟异丁烯 $CF_2{=}C(CF_3)_2$。气-液色谱和气固色谱都可被用来极有效地确定单体的纯度，而 TFE 的红外光谱很复杂，不能用作检测目的。

2.2.3. 用 途

TFE 除被用于聚合多种 PTFE 均聚物外，还被用做

表1　TFE的物理性质[2.10]

性　能	数　值	参考文献
分子量	100.2	
沸点(0.1MPa),℃	−76.3	[2.11]
冰点,℃	−142.5	[2.11]
液态密度(t℃),g/ml		
$-100<t<-40$	$1.202-4.14\times10^{-3}t$	[2.11]
$-40<t<8$	$1.1507-6.935\times10^{-3}t$	[2.11]
	$1.1507-3.76\times10^{-5}t^2$	
$8<t<30$	$1.1325-2.904\times10^{-3}t$	[2.11]
	$1.1325-2.556\times10^{-4}t^2$	
蒸气压 p(7K),kPa		
$196.85<T<273.15$	$\lg P=6.4593-875.14/T$	[2.11]
$273.15<T<306.45$	$\lg P=6.4289-866.84/T$	[2.11]
临界温度,℃	33.3	[2.11]
临界压力,MPa	392	[2.11]
临界密度,g/ml	0.58	[2.11]
介电常数(28℃)		
0.101MPa	1.0017	[2.11]
0.858MPa	1.015	[2.11]
热导率(30℃),mW/(m·K)	15.5	[2.11]
理想气体生成热 ΔH(25℃),kJ/mol	−635.5	[2.12]
TFE聚合至固态PTFE的聚合热 ΔH(25℃),kJ/mol	−172.0	[2.13]
空气中燃烧极限(101.3kPa),%(体积)	14～43	

大量其它聚合物的共聚单体,TFE可与之共聚的单体有六氟丙烯、乙烯、全氟化醚、异丁烯、丙烯等,有时还被用做聚合第三组分。TFE也被用来制造低分子量氟碳烷和氟化碳酰油类,还用做制备六氟丙烯以及全氟化的醚和其它一些预聚物的原材料。

2.2.4.　安全和工业卫生

在隔绝空气的情况下,TFE可发生剧烈的歧化反应,生成碳和四氟化碳,同时放出与黑色炸药相当的能量。由于这种反应是热诱发的,故必须避免传输TFE的设备中存在热点。TFE与空气混合可发生燃烧,其燃烧极限为11～60%(体积),该混合物具有爆炸性。TFE在适当的阻聚稳定剂存在下可用钢瓶贮存,气态下其中的氧气含量不得超过10ppm。尽管TFE相对无毒,在高温下其可能被其它的剧毒氟碳烷所污染。

2.3.　生产方法[2.2]

TFE只有聚合为具有极高分子量的PTFE,才能达到各种理想的性能,低分子量PTFE由于强度低,不能满足最终的应用需要。

TFE的聚合大体可分为本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合3类。本体聚合如TFE的气体或液体用γ-射线进行辐射来制备,前者得到细分散粉末,后者得到均一的固体材料。悬浮聚合和乳液聚合都是在水溶性自由基引发剂存在下通过溶液聚合来制备PTFE,此两种聚合方法为工业上通常采用的PTFE制备方法,都是以单釜间歇聚合的方式进行,前者得到悬浮聚合PTFE树脂,后者得到凝聚分散物,即通常提到的粉末状PTFE树脂和PTFE分散液。

2.3.1.　悬浮聚合法

悬浮聚合以过硫酸铵之类的无机过氧化物为自由基引发剂,或者用过硫酸盐、亚硫酸氢钠,硫酸亚铁的氧化还原体系来引发,在脱氧的无离子水介质中进行[2.14,2.15]。逐渐加入活化剂盐酸,聚合温度保持在10～15℃。为操作安全,同时也为了减少聚合物在釜壁或搅拌器上的粘结,一般在60.8～405.3kPa下进行聚合。为减少上述粘壁现象,还要加入缓冲剂,使pH值维持在6.5～9.5。一般采用KH_2PO_4、Na_2HPO_4、K_2HPO_4、$Na_2B_4O_7$等。聚合体系中还加入铜离子以加快反应速度,使反应热及时扩散,并做到连续生产,聚合物为白色纤维状树脂。

对于悬浮聚合的PTFE树脂,将聚合产物过滤,清洗、干燥后包装备用。PTFE具有强烈的静电作用,须防止微量灰尘和有机杂质的混入,以免影响树脂及制品质量。这种树脂的平均粒径为150～250μm,用于模压及挤压;把这种树脂经气流粉碎成平均粒径为25～50μm的树脂,这种软细粉表观密度小,适宜于成型薄壁制品、薄膜填充制品及填充四氟乙烯制品。若把悬浮产物经预烧结,然后粉碎,可得硬而滚动性好的树脂,这种树脂适宜于用柱塞挤压工艺挤出薄壁制品。若把悬浮产物和适当的非离子型表面活性剂一同放入无离子水中,在一定温度下进行搅拌,可以得到流动性好的树脂,适于用自动模压工艺成型小型制品或用柱塞挤压工艺成型厚壁制品。

2.3.2.　分散聚合法

乳液聚合以含氟的表面活化剂为乳化剂,以液体石蜡或氟氯油为分散稳定剂的水介质中,在过硫酸盐,过氧化氢等无机过氧化物和有机过氧化物引发剂引发下进行[2.16]。全氟辛酸铵、2,2,ω-三氢全氟戊醇的磷酸酯或ω-氢全氟壬酸钾都可用做分散剂。如果用过硫酸盐引发,在60℃进行聚合;用过氧化二琥珀酸引发,则在85～99℃进行聚合。聚合压力一般为2.75MPa。在蒸馏水中聚合而成的悬浮粒子为球状,疏水、带负电的粒子,粒径在0.2～0.4μm,浓度为14～30%。乳液聚合物的质量和加工性能不仅取决于聚合物的分子量和分子量分布,而且在很大程度上受初级粒子形状,大小分布的影响。聚合时,通过控制乳化剂的加入量和时间,使形成的聚合物粒子始终

在适当的乳化剂的包围下，将预先聚合好的分散液加入聚合体系作为种子，单体在种子上继续聚合；这样，随着反应的进行，粒子不断增大，但粒子数目没有增加，运用这种方法可得到适当大而均匀的球状 PTFE 树脂。

对乳液聚合的 PTFE 树脂，可用电渗析法浓缩分散液，也可通过加热来浓缩分散液[2.17]。加热浓缩法是利用聚氧乙烷醚类水溶性好，加热到浊点以上的温度时具有分层作用，能将 PTFE 粒子带到下层，达到浓缩的目的。

另一种处理 PTFE 分散液的方法是凝聚。将 PTFE 分散液用无离子水稀释，放入带有推进式搅拌器的反应釜中进行机械搅拌凝聚，直到树脂脱水而全部上浮为止，然后将浮在水上的树脂用无离子水进行清洗、过滤，在100～150℃干燥后备用。可用于糊膏挤压成型。上述树脂经辐射降解可制得低分子量树脂。

对于分散聚合的水分散液，其中的粒子平均粒径依聚合过程和最终应用的不同而不同，最常用的分散液中粒子的平均粒径为0.2μm；为保持分散液稳定而不分层，需在聚合分散液中加入非离子型或阴离子型表面活性剂。经过电渗析法、蒸发法或热浓缩法处理后，稳定分散液中 PTFE 固含量可达60%(重量)。这种分散液还可以加入其它化学助剂进行改性。

2.3.3. 填充树脂

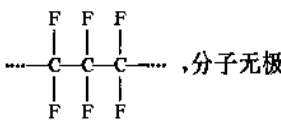
一系列助剂可用于填混在悬浮树脂、粉末状分散树脂和分散液形式的 PTFE 聚合物中来改进 PTFE 制品的性能。常用的填料有如玻璃纤维、石墨、石棉和金属粉末等。填料可直接混入到 PTFE 树脂中，也可在共凝聚过程中同时进行以获得填充好的均匀的粉末状树脂。

2.4. 性 能

2.4.1. 聚合物的基本性质

PTFE 是白色有蜡状感觉的热塑性塑料，具有高度的结晶性(92～98%)，熔点为327℃，在熔点以上为透明状态，几乎不流动，为非熔流性材料。PTFE 不被通常的化学药品侵蚀，仅被高温、高压下的元素氟和熔融的碱金属所作用。PTFE 摩擦系数小，不吸水，不粘，不燃，耐气候性好，使用温度范围广，介电性能优异。PTFE 的分子结构决定了其具有这些特性。

PTFE 为全氟化直链结构，分子结构式为



，分子无极性，C—F 键和 C—C 键的键能分别为466kJ/mol 和372kJ/mol，其中 C—F 键能是所有化学单键中最高的。氟原子的范德华半径为0.135nm (1.35Å)，导致 PTFE 在晶态中采用螺旋构型，由于氟原子的范德华半径较大而引起不成键氟原子之间所具有的排斥力较大，使得全氟乙烷 $CF_3—CF_3$ 中转动势垒(16.7kJ/mol)较大，所以其揉曲性较小，使 PTFE 具有很高的熔点和高的熔融粘度。此外，氟原子的半径数值，使连接碳原子上的氟原子恰好能够和扭转约17°的第3个碳原子上的氟原子紧靠着，这种紧密的连接和靠拢，正好把 C—C 主链覆盖起来，从而使 PTFE 耐化学腐蚀。聚四氟乙烯的末端基在采用亚硫酸氢盐作引发剂时为磺酸基，在采用过硫酸盐做引发剂时，则所得 PTFE 中含羧基。

由于 PTFE 不溶于任何常规溶剂，故不能用常用的分子量测定方法确定其分子量，而采用标准相对密度法(S.S.G.)和差动热分析法(DSC 法)。

标准相对密度法是用 ASTMD 1457—75所示的一定热处理条件下成型 PTFE 试片，测定它的标准相对密度。公式如下：

$$S.S.G. = 2.612 - 0.058\lg\overline{M}_n$$

用以上公式计算出 PTFE 的数均分子量[2.18]。得到的 PTFE 数均分子量在8.88×10^6与3.17×10^7之间。聚合物的标准相对密度和数均分子量的关系是经过同位素示踪末端基法、熔融粘度和在高温的溶液粘度法校正的。

差动热分析法利用热分析手段准确地测定 PTFE 在熔融和结晶时的热效应，并以结晶热为基准，建立数均分子量 $\overline{M}$ 和结晶热 ΔH_c 之间的关系：

$$\overline{M}_n = 2.1\times10^{10}\Delta H_c^{-5.16}$$

此式适用范围：$\overline{M}_n$ 为5.2×10^6～4.5×10^7。用此法测定的 PTFE 的 $\overline{M}_n$ 在0.18×10^6～1.48×10^7之间[2.19]。

PTFE 为高结晶度材料，其结晶度的测定方法有 X 射线衍射法，红外光谱法、核磁共振法和密度测量法等，其中以 X 射线衍射法最为常用。图1示出了无规 PTFE 的 X 射线(CuK_α)衍射图[2.2]。

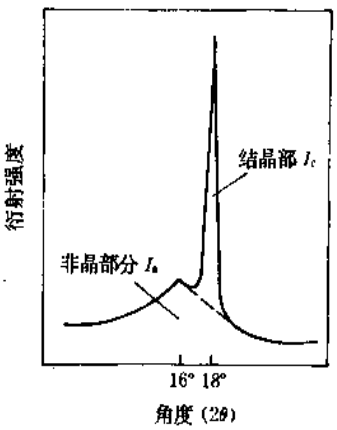


图 1 无规聚四氟乙烯的 X 射线(CuK_α)衍射图

由图可见，非晶峰的中心位置为$2\theta=16°$，结晶峰的

中心位置为$2\theta=18°$，且结晶部分和非晶部分的图形部分重合，量出结晶和非晶部分的面积，用以下公式求出PTFE的结晶度[2.20]：

$$C=\frac{100I_c}{I_c+KI_a},\quad \%$$

$K=0.66$，I_c为结晶部分面积，I_a为非晶部分面积。

用电镜观察PTFE的断裂面，样品经380℃烧结后缓慢冷却，再用液氮急冷断裂取样，研究表明PTFE晶体是先由平行排列的折叠链形成片晶，再由片晶堆积而成的带状多晶聚集体。PTFE晶体的形态与熔体的冷却速度直接有关，冷却速度快，结晶度减小；冷却速度慢，结晶度增大。

2.4.2. 化学性质

聚四氟乙烯具有优异的耐化学腐蚀性，浓酸、浓碱、强氧化剂即使在高温下也不能对其起作用，除全氟烷烃和全氟氯烷烃对PTFE有轻微的溶胀现象外，酮类、醚类等有机溶剂均不能对其起作用。即使能对其起作用的熔融态的碱，三氟化氯和元素氟，也只在高温高压下作用才显著。但成型后的PTFE制品内含有微孔，有利于流体的透过和渗透。

PTFE热裂解可得到单体和同系物，质谱的研究表明显著热分解的起始温度为440℃，在540℃时达到高峰。分解反应为一级反应。同样，在高能射线作用下，PTFE在室温和空气中可发生辐射裂解反应。但在真空中或在氮气保护下，较高的辐射温度和适当的辐射剂量下，可发生PTFE的辐射交联反应，可在某些方面大大提高其性能。

2.4.3. 力学性能

PTFE的力学性能受加工条件的影响比较大，如成型压力、烧结时间和温度、冷却速率、孔隙含量及结晶度等，表2示出PTFE树脂典型的机械性能。

PTFE的蠕变和应力松弛性质受温度、时间、负荷等因素的影响，从内因说又和结晶度、分子量有关，PTFE最佳刚性所对应的结晶度为75～80%，高于该结晶度则耐蠕变性随结晶度的增加而减小。蠕变的增加可能是由于较短的聚合物链存在。PTFE的应力应变测量表明该材料有高的延展性，其应力与应变响应是偏离线性粘弹行为的[2.21]。

2.4.4. 电学性能

PTFE中的氟原子在分子链上对称且分布均匀，分子不带极性，故具有良好的介电性能（见表3）。PTFE介电常数很小，在－40～250℃的温度范围内，5Hz～10GHz频率范围内稳定在2.1左右；其介电损耗正切值也很小，为10^{-4}～10^{-5}数量级。常温时PTFE具有较高的体积电阻率，即使是在200℃的高温下，体积电阻率ρ_v也高达$10^{16}\Omega\cdot cm$；其清洁表面的表面电阻率ρ_s也很高，高温下表面电阻仍可达$10^{-15}\Omega$。PTFE的介电强度值较高且随温度的升高而渐渐降低；在长时间击穿的情况下，产生电晕后，施加电压时间越长，介电强度越小。PTFE在电弧作用下分解为不导电的低分子量氟碳化合物气体。

表2　PTFE典型力学性能[2.10]

性　　能	树　脂①	粉状树脂	ASTM测试法
拉伸强度(23℃),MPa	7～28	17.5～24.5	D638—61T
断裂伸长率(23℃),%	100～200	300～600	D638—61T
挠曲强度(23℃),MPa	无断裂		D790—61
挠曲模量(23℃),MPa	350～630	280～630	D747—61T
冲击强度,J/m			
21℃	106.7		D256—56
24℃	160		
77℃	>320		
洛氏硬度D	50～60	50～65	D1706—59T
压应力,MPa			
23℃,变形1%	4.2		D695—52T
23℃,残余变形1%	7.0		D695—52T
线膨胀系数(23～60℃) 1/℃	12×10^{-5}		D696—44
热导率(4.6mm) W/(m·K)	0.24		Cenco-Fitch
负荷下变形,%			
26℃,6.86MPa,24h		2.4	D621—59
26℃,13.72MPa,24h	15		
吸水率,%	<0.01	<0.01	D570—54T
燃烧性	不燃		D635—56T
对抛光磨块的静摩擦系数	0.05～0.08		

① 悬浮聚合法树脂。

表3　PTFE的电性能[2.10]

性　　能	悬浮树脂	分散树脂	ASTM测试方法
介电强度(短时,2mm),V/mm	23600	23600	D149—55T
耐电弧性,s	>300	>300	D495—55T
体积电阻率,Ω·cm	$>10^{18}$	$>10^{18}$	D257—57T
表面电阻率,Ω	$>10^{16}$		D257—57T
介电常数(60～2×10^9Hz)	2.1	2.1	D150—59T
介质损耗角正切(60～2×10^9Hz)	0.0003		D15—59T

2.4.5. 表面性能[2.2]

PTFE分子中主链上碳原子被由氟原子组成的外壳包围着，组成一个完整的圆柱体，这种结构使分子与分子间的吸引力变得微弱，且分子具有螺旋结构，这样，分

子之间很易滑动，因而PTFE的摩擦系数在所有高聚物中几乎是最低的。PTFE的摩擦系数与滑动速度V和负荷P有关，当PV值超过一定范围时，磨耗会变得很大，故在实际应用中对PV值均有一定的限定。

PTFE难以被普通的液体所润湿，其临界表面张力为1.85×10^{-2}N/m (18.5dyn/cm)，其接触角为104°，是各种材料中最大的，故具有很小的润湿性，与其它物质的粘附性也很小。

2.4.6. 热性能

PTFE的比热容在0℃时为963J/(g·K)，在50℃时为1047J/(g·K)，热导率为0.25W/(m·K)，线膨胀系数为0.5×10^{-4}/℃ (100℃)，0.8×10^{-4}/℃ (250℃)，2.3×10^{-4}/℃ (250～300℃)[2.12]。根据动态力学测量，一般把130℃时PTFE无定形松弛的转变看作其真实的玻璃化转变。PTFE熔点为327℃，为非熔流性热塑性材料。PTFE的结晶情况因冷却条件和分子量的不同而不同。

PTFE在－70℃～－80℃保持柔软，其薄膜在－100℃仍软，在－200℃低温下仍保持韧性，但在液态空气中发脆。无负载下在250℃时可保持尺寸稳定性，有负载下则发生蠕变。在300℃时由于空气的氧化，会发生轻微变脆。PTFE的分解温度在400℃以上，但温度升高至360℃时往往引起分子链断裂，使分子量降低。最高连续使用温度为260℃。

真空中热解PTFE，可获得纯度极高的TFE单体。PTFE无燃烧性。

2.5. 加工方法[2.2]

2.5.1. 悬浮树脂的加工方法

PTFE的熔点为327℃，然而其熔融粘度很大，即使是在380℃高温下熔融粘度仍高达10^{10}Pa·s，比普通热塑性塑料的熔融粘度10^2～10^3Pa·s高几个数量级。另外，聚合物对于在无定形状态下的剪切很敏感，容易产生熔体破裂。因此，PTFE不能采用常规的热塑性塑料的加工工艺，而采用其它的工艺方法成型。其基本步骤包括预成型、烧结和冷却3部分。预成型即是将粉末状PTFE树脂压成具有一定形状的预成型品，烧结即是在其熔点以上使其树脂粒子密集为一均相结构，冷却即是在一定的冷却速度下降温以获取具有所需结晶度的制品。

2.5.1.1. 模压法 模压成型又称压缩模塑，将PTFE树脂填入金属模具的模腔中，加压制成预成型品，然后将该预成型品放入烧结炉中烧结，再加以冷却，从而得到所需形状的PTFE制品。

很多种类的PTFE制品均可采用模压成型的方法，如制造PTFE板、棒、套管、薄膜毛坯、垫片等；制备填充PTFE板、棒、套管、零部件等；制备多孔PTFE板、片、毛坯等。

模压成型设备通常为液压机，压力范围在20～500t之间，视产品投影面积而定，并可调节压缩速度在5～10mm/min。

由于PTFE具有较大的压缩比和收缩率，模压成型所需的模具内腔要比制品大1～4%，模腔的高度要比制品高3.5～6倍。大型制品如板、毛坯，直径大于100mm的棒材等，均采用固定式模具，设有顶出装置；小型制品往往采用移动式模具。室温压制的模具材料多采用45#钢、热处理淬火硬度为R_C40～50。为防止模具生锈，表面可镀硬铬0.01～6.02mm，工作面表面粗糙度为$\sqrt{}^{1.6}$～$\sqrt{}^{0.4}$，配合公差为D_1/d_c3°。对批量较大的PTFE小型零件，若采用自动模压工艺，所需固定式模具要有更高的精度和硬度，且对外型尺寸要求严格的产品，须采用定型措施或二次加工措施，这类模具常选用合金钢，通常采用铬锰钼合金，表面粗糙度为$\sqrt{}^{1.6}$～$\sqrt{}^{0.8}$。

采用一般模塑工艺时多选用悬浮聚合PTFE树脂。对介电性能高的零件，不泄漏的隔膜和密封件、厚度小于2mm的板、薄膜毛坯、填充PTFE、孔隙分布较均匀的小孔径多孔PTFE制品进行模压时，多选用平均粒径为25～50μm的PTFE树脂。采用自动模压工艺生产大批量小型制品时，多选用流动性好的树脂。

PTFE树脂是一种纤维状的粉末，在高于19℃的温度时容易结团，故其贮存和运输应在低于19℃下进行。但由于低温预成型会降低PTFE的物理性能，故在使用前应在22～25℃的环境下放置24h以上。对结块的树脂，需使其松散后方可使用。

在实际应用中，常需在PTFE树脂中加入填充剂以满足不同情况下的使用要求。常用的填充剂有30多种，既有无机材料又有有机材料。无机填充剂包括玻璃纤维、石墨、二硫化钼、二氧化硅、碳纤维、炭黑、锡青铜等；常用的有机填充剂有可溶性聚酰亚胺、聚苯、聚对羟基苯甲酸酯等。

填充剂与PTFE的混合方法有3种，即干法混合、溶剂混合（溶剂多为丙酮或甲醇）和湿法混合。表4列出混合方法对填充PTFE性能的影响。

PTFE制品有时做成多孔性材料，这样需在PTFE树脂中加成孔剂。多孔板和薄片选用无水硫酸钠作为成孔剂，因为其加工性能好、易抽提、使用安全、价格便宜，但吸湿性太大，影响制品性能。PTFE与无水硫酸钠配比在1∶1.4～1∶1.8。

在预成型过程中，加料时应使PTFE树脂或填充混合料均匀地分布在整个模腔内，加料量按以下公式计算：

$$M=V\cdot d$$

式中 M——加料量，g；

V——预成型体积，cm^3；

d——预成型品的相对密度。

表4　干法混合与湿法混合对填充聚四氟乙烯性能的影响[2.2]

配方及混合方法	17%石墨		29%石墨		29%玻璃纤维		20%聚苯	
	干法①	湿法②	干法①	湿法②	干法①	湿法②	干法①	湿法②
拉伸强度⑤，MPa	11.37	11.27	10.49	12.64	8.13	16.37	16.17	14.41，14.31
伸长率⑤，%	90	317		174	104	248	42.6	136，296
冲击强度⑤，kJ/m²	35.0	80.6	96.1	42.3	28.3	62.4	20.4	50.0，103
弯曲强度⑤，MPa	21.27	23.91	20.38	23.42	11.56	18.33	25.87	27.05，24.01
线膨胀系数⑤，10^{-5}/℃	13.5	13.6	13.7	13.8	9.9	13.55		11.8，11.5
硬度（布氏）⑤，MPa	0.47	0.51	0.5	0.552	0.503	0.69		0.64
摩擦系数④	0.15	0.16	0.13	0.16	0.18	0.11	0.16	7.9，6.3
磨耗磨痕④，mm	10.4	8.5	10.5	9.1	5.7	5.0	12	7.9，6.3
压缩强度⑤（10%变形），MPa	159	150	184	156	200	247	238	230
耐腐蚀，%③	+7	+3.21	+10.9	+4.56	+1.77	+0.678		+3.83

① 干法混合选用25～50μm平均粒径的聚四氟乙烯树脂，在室温混合。

② 湿法混合采用机械搅拌法凝聚。

③ 耐腐蚀测试方法为，将样品浸入含27%N_2O_4的HNO_3中，测试样品在浸入前和浸入24h后的重量变化。

④ 磨耗摩擦系数测试条件为：采用M200试验机，对磨件45#钢 R_C 50～59，负荷23kg，线速为0.39m/s，时间3h。

⑤ 其它项目的测试条件均按国家标准。

PTFE树脂的相对密度为2.17，填充PTFE相对密度可依次推算而得。

加料完毕后，压缩时要缓缓加压，不允许冲击式地加压，升压过程中进行2～4次泄压放气或分段保压，使树脂中空气及时逸出。升压到规定压力的2/3时，除去垫块，使预成型品两面挤压，升到规定单位压力后，保压1～10min，使压力传递均匀，将预成型品从模腔中顶出。压机表压计算法如下：

$$P=\frac{S_1P_1}{S}$$

式中　P——压机表压，Pa；

S_1——预成型品截面积，cm^2；

P_1——预成型品单位面积压力，Pa；

S——压机活塞面积，cm^2。

表5列出不同PTFE的预成型压力。

表5　预成型压力，MPa[2.21]

材　　料	一般模压	自动模压
聚四氟乙烯	14.71～29.4	49～68.6
干法混合填充聚四氟乙烯	39.2～59.8	68.6～98.0
湿法混合填充聚四氟乙烯	29.4	
多孔聚四氟乙烯	29.4～39.2	

PTFE的烧法过程由升温、保温、降温3个阶段组成。烧法条件依制品的形状、大小及PTFE品种、填充剂品种及成孔剂品种确定。烧结可在空气中或在氮气保护下进行。

在空气中以自由状态烧结由于其工艺简单方便，生产效率高而被广为采用，其缺点是制品孔隙含量较高，压缩变形较大。

升温过程将预成型品由室温加热到烧结温度，使PTFE由结晶相转变为无定形相，预成型品由不透明转变为透明体。对于大型制品和薄型毛坯，尤其需要采取缓慢的升温方式。在低于300℃时，每小时升温30～40℃；高于300℃时，每小时升温10～20℃。在PTFE结晶速度最快的阶段，温度315～320℃时要保温一定时间以使制品内外温度均匀。中型制品升温速度为60～70℃/h；小型制品可采用100～120℃/h的升温速度或自由升温。

保温的过程是使PTFE结晶完全消失的过程，在保温过程中，PTFE颗粒间界面消失，成为密实的连续整体。平均粒径为150～250μm的悬浮聚合PTFE预成型品的烧结温度为375±5℃，平均粒径为25～50μm的悬浮聚合PTFE预成型品的烧结温度可降为370±5℃，湿法混合填充PTFE预成型品（乳液聚合PTFE树脂）的烧结温度也可降为370±5℃。保温时间依预成型品大小和所选用树脂粒径大小而定，大型制品保温时间一般为5～10h，小型制品如垫片的保温时间仅1h左右。采用细粒径PTFE树脂预成型时，其烧结温度比用粗粒树脂成型可降低5℃。

降温过程是使烧结好的预成型品，从保温温度降至室温的过程，在此过程中，树脂由无定型相转变为结晶相，制品体积收缩。大型制品及薄膜毛坯只能采用缓慢降温的方式，降温速度为12～24℃/h，并在结晶速度最快

的温度范围（315～320℃）保温一段时间，使预成型的内外温度趋于平衡。中型制品降温速度为30～40℃/h，小型制品降低速度可达60～70℃/h。慢速冷却的制品称为不淬火制品，具有结晶度较高，相对密度和收缩率较大，断裂伸长率较高的特点，但拉伸强度较低。快速冷却的制品称为淬火制品，其结晶度小，相对密度和硬度较低，韧性好，透明度较好，制品收缩率较低。淬火制品仅限于薄壁的小型制品。

采用惰性气体保护烧结或在真空中烧结，不但可以提高制品的致密性，提高耐磨及耐蠕变性能，降低制品在负荷下的变形，同时可防止金属填充剂（如铜、钼）的氧化。常用的惰性气体为氮气。

PTFE制品收缩率的大小与预成型压力、烧结温度、冷却速度、树脂类型、颗粒大小填充剂的品种与数量有关。纯PTFE的收缩率为3～4%，填充PTFE的收缩率为0.9～3%。

2.5.1.2. 等压成型法 等压成型法即运用高压流体向可自由改变形状的模具的各部分施加相同压力，迫使这种可变形模具胀大或缩小、进而使放置在可变形模具和金属模壁之间的聚四氟乙烯树脂缓慢而均匀地受压，被压缩成需要形状的预成型品。可变形模具一般采用橡胶袋或乳胶袋。作为压缩介质的高压流体可以是气体也可以是液体，液体由于其较为安全而被广泛采用。等压模压法又称等压压缩成型，或液压成型。PTFE等压模压成型具有设备简单、投产快；模具结构简单、操作方便、制品受压均匀、质量好、节约树脂，以及可制造其它工艺难以制得的大型构件和形状复杂的内衬结构件等特点。运用等压成型法可制造体积较大的PTFE套筒、有底贮槽、半球壳体、大圆板、塔柱、圆管和用于切削大张薄板的大毛坯、方杯等，也可制造整体内衬PTFE复合结构三通、弯头、导流管等形状复杂的制品。

根据可变形模具胀大或缩小及受压的方向，可把等压成型分为外压法和内压法。如果可变形模具随着流体压力的不断增加而慢慢变大，直到把PTFE压实为止，这种方法叫内等压法。如果可变形模具随流体压力的增加而慢慢地缩小，直到压实PTFE，这种方法叫外等压法。此外，如果可变形模具的变化状况与内压法相同，但管配件金属壳体所承受的压力由高压釜内的高压流体承担，力的方向和可变形模具膨大的方向相反，而且由于流体来自同一系统，因此金属壳体内压力和外压力同时升高或同时降低，这样，金属壳体在整个成型过程中不受流体压力的影响，只起固定制品形状的作用，这种方法称为内外等压法。

等压成型法预成型品的烧结同一般压缩成型的预制品相同，但必须考虑等压成型法预成型制品在形状结构上不同于其它工艺制品的特殊性。等压成型制品在成型过程中各部分所受压力相等，所以在烧结法预成型品在各个方向上收缩得较均匀，纵向和横向收缩率相近。

2.5.1.3. 挤压成型法 挤压成型法即将PTFE树脂加入挤压机的料腔中加压，挤入口模使其形成密实的管成棒，然后经烧结、冷却制成具有一定强度的产品。挤压成型的特点在于可连续地成型，是模压成型工艺的连续化。挤压成型一般分为柱塞挤压、螺旋挤压和糊膏挤压成型3类。前两类适用于厚壁产品，后一类用于制造薄壁制品。

(1) 柱塞挤压成型 柱塞挤压成型分立式和卧式两种，一般以立式柱塞挤压工艺较为普遍，适于生产直径为5～50mm的棒、管及异型材料，卧式柱塞挤压只适于生产棒材和管材。

柱塞挤压成型一般采用悬浮聚合PTFE树脂。挤压直径小于15mm的棒及壁厚3～5mm、外径小于100mm的管材时，采用经过预烧结的较硬且流动性好的树脂；挤压口径15～50mm的棒时，可采用未经烧结的流动性好的悬浮聚合PTFE。

柱塞挤压机由柱塞、加料斗和口模（机筒）3部分组成。图2示出PTFE柱塞挤压成型的示意图。

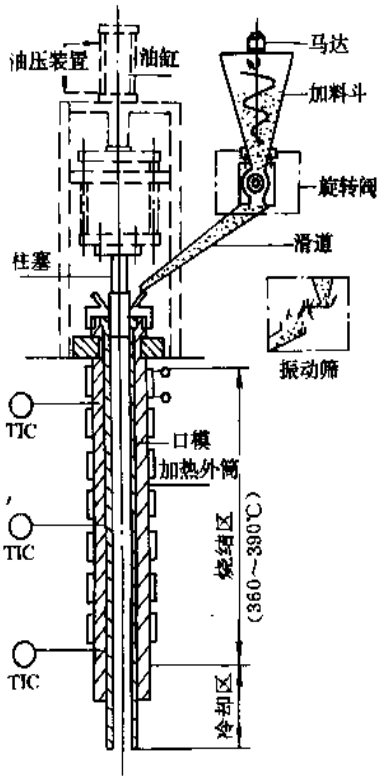


图2 聚四氟乙烯的柱塞挤压成型[2.2]

柱塞往复运动由液压控制，口模是进行成型和烧结的部分，柱塞头部由聚酰亚胺制成。将定量的PTFE树脂压入口模，柱塞的往返运动将树脂压紧成预成型品，一段一段的预成型品由于树脂间的相互摩擦以及树脂与料

筒壁的摩擦产生的阻力，加上预成型品在口模中烧结时体积膨胀产生的阻力，使多段预成型品在压力下烧结与冷却成连续的整体。加料的均匀性、烧结温度的均匀性和有适当的挤出压力是影响柱塞挤出制品质量的3个主要因素。所制得制品的质量可通过测试机械强度(拉伸强度≥19.6MN/m²，伸长率≥30%)而得到检验。

柱塞挤压制品内部残留的应力较大，用它做机加工的精密零件在高温下尺寸变化较大，因此在机械加工前需要进行退火处理，退火条件根据实际应用条件而定，如在200℃环境中使用的制品一般在200℃以上退火。

(2) 螺旋挤压成型　PTFE螺旋挤压与一般热塑性塑料的挤压不同，其设备的机身不加热，螺杆仅起输送和推压树脂的作用，树脂通过一个带有双头螺纹、等螺距等深度的单螺杆挤出机的机头，再进入口模内烧结、冷却，借助反压力装置提供的压力，使PTFE树脂成型为厚壁管、棒及异形材。

螺旋挤压成型一般选用经过预烧结的悬浮聚合PTFE树脂，这种树脂较硬，但流动性好，且水分含量极少，易于加料。将PTFE树脂加入料斗内，借螺杆旋转的推进力将树脂送到机头前，由于分流梭、连接部等部件横截面积缩小而产生的压力，口模模壁阻力和反压力等的作用而使树脂密实，形成管状、棒状或异型材预成型品，然后经过温度不同的加热段进行烧结和冷却。在反压力与模壁阻力的作用下，加上烧结时PTFE体积的膨胀，使PTFE树脂熔结成一个整体。

在挤压过程中烧结温度、螺杆转速和反压力是3个重要参数，对不同规格的制品，不同口模的长径比和不同粒度的树脂需正确选择和灵活的掌握。温度在整个口模上分为预热区、烧结区和冷却区3个阶段，预热区温度基本控制在360～370℃左右，具体温度由口模长径比而定；烧结区温度最高不能超过450℃，制造长或直径大的制品时烧结温度应低些，通过增加停留时间来保证烧透，冷却区温度应低于250℃。增加螺杆转速会引起挤出速度大，口模长径比大时可采用高螺杆转速。反压力通常为0.598～0.784MPa。

2.5.2.　分散树脂的加工方法

2.5.2.1.　糊膏挤压成型　糊膏挤压采用乳液聚合PTFE树脂，其初级粒子直径0.2～0.3μm，PTFE分散液经凝聚后次级粒子直径为500μm左右。这种树脂比表面积较大，吸收有机溶剂后，经剪切力的作用能形成糊膏状（故称糊膏挤压）。物料在有锥度的口模中受到推挤力向前推进，树脂受剪切力的作用而拉伸的纤维，并沿纤维轴取向。这样，预成型品在挤出方向上的强度较大，在垂直于挤出方向上的强度较差。树脂径口模定型后即成预成型品，经干燥除去助挤剂，再经高温烧结，转变为坚韧的制品。糊膏挤压法成型PTFE制品的品种较多，有小口径棒、电线、薄壁管、异型材，生料带、生料棒；PTFE膨体制品如弹性带、膨体管、膨体生料带、膨体纤维及膨体膜等。

乳液聚合PTFE树脂通常以压缩比大小来分类，压缩比较大的树脂用于成型小口径管子与电线绝缘层；压缩比小的用以成型生料带、棒及大、中口径的管子等制品；采用糊膏挤压工艺必须添加助挤剂，否则树脂颗粒间润滑性差，挤压时阻力大，难以挤成纤维状的预成型品。助挤剂通常是易使树脂润湿吸收、易于扩散、不起化学变化、挥发后不残留碳的残余物的有机溶剂。通常挤压薄壁管及小口径棒选用200#或260#溶剂油。树脂和助挤剂的重量比一般为100∶18～25。在配料以前必须将树脂贮存在温度低于19℃的环境中24h以上，以防止树脂结团。配料时称取一定量的树脂和助挤剂，加入密闭的混合机中混合10～20min左右(转速10～15r/min)，然后将混合料在30～35℃下成熟8h以上再行压坯，以使PTFE树脂更均匀、更充分地吸收助挤剂。在压坯过程中，要缓慢升压，并要泄压放气两次，在单位压力为0.39～2.94MPa下保压2min，松压、脱模后即得与挤压机料腔大小相应的毛坯。坯料修边后加入挤压机料筒中，挤压机由柱塞及其传动装置（油压式或螺杆式）、口模、芯棒、干燥和烧结炉组成。挤压速度通常为0.1～20m/min，挤压压力与压缩比、口模锥度、口模长径比及挤出速度有关，一般压缩比为50～1000，口模锥度为20～60°，口模长径比为8～10，挤压时温度保持在22～28℃，口模处最佳温度为50～60℃，口模内表面须光洁以使预成型品表面光滑。挤压的预成型品应在100～250℃下干燥以除去助挤剂，再进入烧结区，烧结温度一般保持在360～390℃，烧结时间根据管壁厚度、直径大小、挤出速度来确定。

采用糊膏挤压工艺，在PTFE树脂中加入颜料可制得彩色PTFE管、带制品；利用低压缩比的PTFE乳液聚合树脂，将挤压的预成型品经双辊压延，除去润滑剂即可制备PTFE生料带，其中助挤剂选用沸程207～257℃的石蜡油，树脂与助挤剂的重量比为100∶(17～20)，压延有室温压延和加热压延两种，加热压延辊筒温度为50～80℃，转速为5～30m/min。图3示出了生料带生产工艺。

糊膏挤压成型的纵向排列成纤维状的预成型品，经干燥除去助剂后，在低于PTFE熔点的温度进行高速拉伸（如10～5000%/s），延伸率通常可达150～1500%，再在高于PTFE熔点的温度下对处于拉伸状态的PTFE半制品进行热处理，可得到孔率40～97%的膨体PTFE膜、管、棒、弹性带等，这类膨体制品被广泛地应用在人工血管、心脏修补膜、分离和过滤膜、密封、电气绝缘、野外用品等方面。

2.5.2.2.　分散液的加工方法　PTFE分散液是平均粒径为0.2～0.3μm，带负电的PTFE树脂悬浮在液态

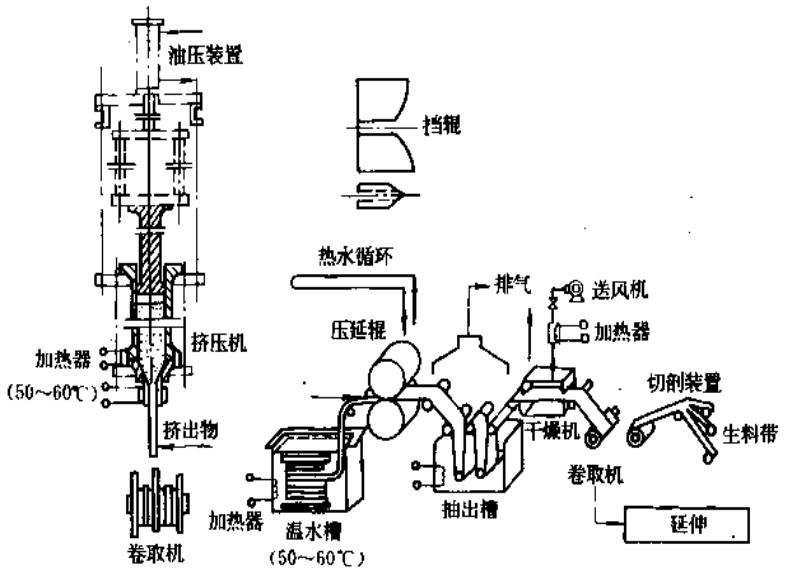


图 3 生料带的成型工艺

水中形成的胶体溶液，粘度为0.015～0.020Pa·s，浓度为60%左右，pH 值9～10。利用 PTFE 分散液可以浸渍纤维和多孔物质，也可通过湿法混合工艺加工制备新型材料，也可以加工涂层，流延薄膜和纤维等。此类工艺通称为 PTFE 分散液加工。

(1) PTFE 分散液浸渍　用 PTFE 分散液浸渍石棉、玻璃纤维、玻璃布、多孔金属等纤维和多孔物质所得制品具有优良的性能，其不吸水、具有良好的不粘性、润滑性与气密性；在高温时仍具有优良的耐化学腐蚀性，且比未浸渍的坯料具有更高的机械强度。

PTFE 浸渍的石棉线主要用于编织圆形或方形的动密封件（盘更），它不会硬化，具有耐化学腐蚀性及容易拆卸等优点，一般采用树脂含量为45%左右的 PTFE 分散液，通常情况下浸渍一次就可以，浸渍后在100℃左右干燥，使动密封件中树脂含量达20～40%。编织成圆的或方的动密封件后，再按上述方法浸渍，然后在室温下用辊筒把树脂压入圆形或方形的动密封件间隙中即得产品。此法可以用 PTFE 分解液浸渍碳纤维，制造碳纤维动密封件。

PTFE 分散液浸渍玻璃纤维，是把玻璃纤维清洗后浸渍在 PTFE 分散液中，干燥后在280～290℃烘焙，然后烧结。若纤维用于编织电线，则在完成编织操作后再进行烧结。

PTFE 浸渍玻璃漆布是一种用途十分广泛的材料，其以玻璃布作基材，用 PTFE 分散液浸渍后经烧结制成。它既具有纯 PTFE 制品的特性同时比纯 PTFE 制品具有更高的机械强度。

在 PTFE 浸渍玻璃漆布的过程中，玻璃布在浸渍树脂之前需经过高温热处理，以除去表面敷有的淀粉或石蜡类浆料，热处理可在电热炉中进行，也可用煤气灼烧，灼烧温度480～500℃。

PTFE 浸渍玻璃布一般需经4道或更多次的浸渍，才

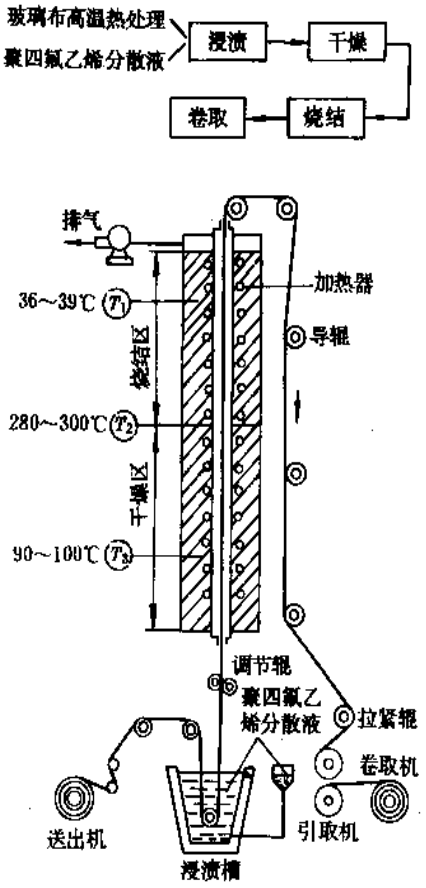


图 4 玻璃布浸渍聚四氟乙烯成型工艺[2-2]

能达到所要求的厚度或胶量，分散液在每道浸渍中固体含量分别为：第1道45%，第2道50%，第3道50%，第4道55%。高温处理过的无碱玻璃布在立式多层浸胶机上反复多次浸渍PTFE分散液后，进行干燥，使PTFE漆布上的水分蒸发逸去，再行烘焙与烧结，烘焙烧结温度260～400℃，此过程除进一步去除润湿剂和PTFE树脂中的低分子物之外，同时使附在玻璃布表面与孔隙中的PTFE树脂成为密集连续的整体，达到PTFE树脂与玻璃布牢固粘合的目的，图4示出PTFE浸渍玻璃布的成型工艺图。

另一种浸渍聚四氟乙烯材料是氟塑料金属，即多孔铜浸渍的PTFE材料，由多孔铜、PTFE和铅组成多层复合材料，形成连续的PTFE润滑膜，以改善界面摩擦条件，并可不断自行补偿磨损。氟塑料金属可以在高低温、真空、干摩擦下正常工作，使用时最大负荷达98MPa，最大线速度达50m/s，最大使用PV值可达24.5MPa·m/s。氟塑料金属可加工成轴承、活塞环、导向套、导轨、球型支撑座等部件，广泛应用于化工、机械、汽车、交通、纺织和电机等行业中。

(2) 湿法混合与填充PTFE树脂　湿法混合即将PTFE分散液和填充剂均匀混合后，使其共凝聚。用此方法制得的制品机械强度较高，耐磨及介电性能较好。但由于乳液聚合树脂热稳定性较差，仅限于制造薄壁小型制品。湿法混合工艺可分为4类，PTFE分散液与填充剂混合后，凝聚混合法之一是加丙酮使其凝聚；之二是用机械搅拌法使其凝聚；之三是用冷冻法使其凝聚；之四是用空气鼓泡法使其凝聚。

(3) PTFE流延薄膜　PTFE流延薄膜，是在一条连续运转的高度抛光的金属带上，持续不断地用流延法进行PTFE分散液涂布，然后将涂布后的PTFE分散液进入高温塔进行焙烘，在水分及表面活性剂完全挥发后再在360～380℃下烧结而制得。

PTFE流延膜表面光滑、柔软，与车削压延薄膜相比，具有薄和无内应力的特点，厚度为0.01～0.02mm，可用作制造电容器的绝缘材料和其它绝缘材料。

(4) PTFE纤维　制造PTFE纤维，一是采用切割拉伸法，即将PTFE薄膜切割成细条拉伸而成；另一种方法就是以化学纤维为载体的湿法纺丝，即使PTFE树脂与化学纤维的混合液经过纺丝头、挤成纤维，然后在高温下进行烧结，化学纤维分解，碳化逸去，得到PTFE纤维。PTFE纤维可编织成动密封件，比石棉动密封件具有更宽的使用温度和更高耐腐蚀性。PTFE织成的布可用于制造人工关节、防护衣、滤布、绝缘材料及包装材料等。

(5) PTFE涂层　PTFE分散液在金属、陶瓷、木材、橡胶、塑料表面形成涂层，使这些材料表面具有防粘、低摩擦系数和防湿的优异性能，从而大大开拓了这些材料的应用范围，并在日常生活中的器皿中得以应用。PTFE涂层大体可分为两种，一种称为漆，即纯四氟乙烯，另一种称为瓷漆，即加有其它热固性树脂及颜料的漆，如在聚醚砜或聚苯硫醚等树脂中加入低分子量的PTFE等。涂层工艺有：静电喷涂、等离子喷涂、浸渍、涂刷等。图5示出涂覆示意图。

由于PTFE与基材粘附不牢固，往往要在基材上喷一层底漆，底漆的主要组成为PTFE分散液、磷酸与三氧

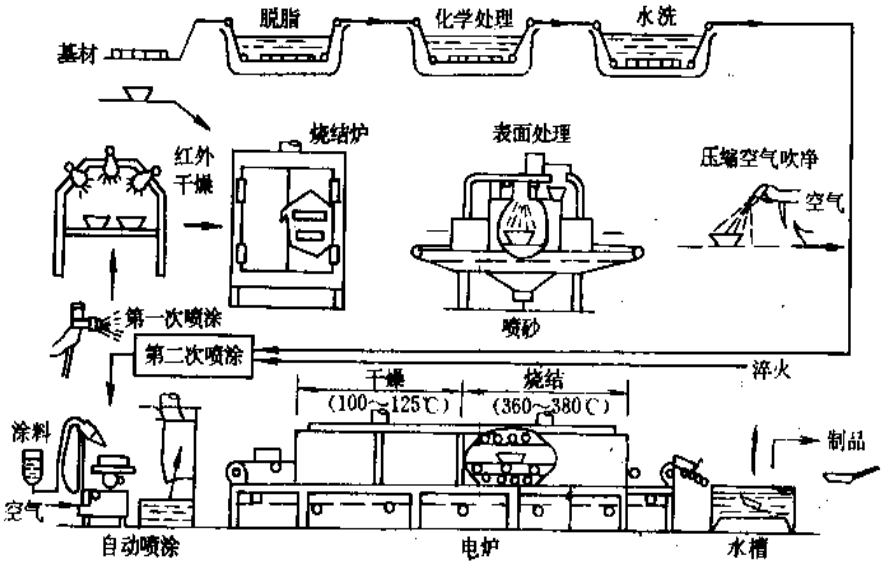


图5　聚四氟乙烯的涂覆[2.2]

化二铬。三氧化二铬与磷酸之比为1:1，其用量为树脂含量的25%左右。将配好的底漆用0.22～0.24MPa压力的压缩空气进行喷涂，然后在低于100℃下缓慢升温使水分挥发，干燥后的工件可在360℃～380℃直接升温进行烧结，淬火后再喷涂浓度40～45%的PTFE分散液，用相同的工艺干燥、烧结即得制品。

2.5.3. 聚四氟乙烯的二次加工

PTFE的二次加工是将烧结过的PTFE板、管等制品再次进行加热、加压或热吹胀，从而制成隔膜、管道的弯头、翻边的管道等具有新用途的制品的工艺。

(1) PTFE螺旋管 PTFE螺旋管又称PTFE挠性软管，因其可挠曲特性，可用做飞机发动机的屏蔽电缆和保护电缆，免受高温油污的影响。成型工艺示意图见图6，采用糊膏挤压薄壁管为管坯，以6～7r/min的速度连续通过一个温度为270～280℃的组合模具，即生产出螺旋波纹管。

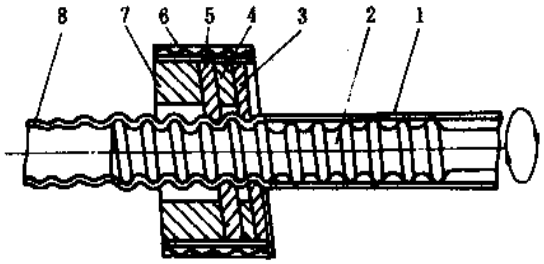


图6 聚四氟乙烯螺旋管成型过程和模具结构示意图
1—聚四氟乙烯管坯；2—模芯；3—等进曲线模片；4—中间垫片；5—整形模片；6—加热元件；7—模座；8—螺旋管

(2) PTFE热收缩管 PTFE热收缩管可广泛用于电机、机械、化工、印刷等部门作为可靠的绝缘材料和防粘材料。采用壁厚均匀，轴向、径向的屈服强度接近的糊膏挤压成型的薄壁管做为管坯，将其一端用斜面密封结构制成特殊的充气接头，把管坯的另一端压扁、对折后再将两层扁管用不锈钢夹子夹紧，然后在管坯外套上金属定型套，放在特殊的加热装置中加热到310℃左右，恒定数十分钟，充以0.196～0.392MPa压力的气体，使管径径向扩张，数秒后在保持内压的情况下将管子迅速用水淬火，即得PTFE热收缩管。其最大收缩率可达75%，拉伸强度≥22.57MPa，伸长率≥350%，介电强度≥50kV/mm，收缩温度>327℃。

(3) PTFE制品的机械加工 PTFE制品的机械加工所使用的机床和工具与加工金属材料的相同，可将烧结过的PTFE板、棒套管等半成品加工成薄膜、套筒、"O"型环及精密尺寸的制品。

PTFE制品的机械加工，一定要在室温19℃以上，最好是22～25℃中进行；烧结后的半成品必须放置24h或进行退火处理，以克服模压和烧结过程中所产生的内应力对尺寸稳定性的影响；工件必须固定牢固，刀具应锐利；加工时应采用冷却液冷却制件和刀具，以保证加工制件不会变形。

(4) PTFE粘接 PTFE不易粘接，很难用普通粘合剂进行直接粘合，若要进行表面粘合，必须对材料表面进行有效的活化处理。方法分3类，一是进行化学处理，即用钠-氨溶液或萘-钠络合物进行处理；二是低温等离子体辉光放电处理；三是采用辐射接枝改变表面性能。表面处理后的PTFE可用通用粘合剂的环氧、酚醛-丁腈、聚氨酯、聚酯等粘合剂进行粘接，用上述粘合剂可以将PTFE与橡胶、钢复合材料及玻璃钢材料等进行粘接。

2.5.4. 聚四氟乙烯制品的增强与复合

PTFE内管经钢丝编织、装头后制成钢丝编织增强PTFE软管，既具有PTFE塑料的优异特性，又具有较高的强度和较好的挠性，在高、低温下经得起脉冲和挠曲疲劳的考验。与橡胶管相比，具有体积小，重量轻、使用温度高、耐老化、保存期长的特点。

另一类PTFE复合材料为PTFE附箔板，其以聚全氟乙丙烯薄膜为粘合层，将铜箔附在PTFE基材上，该复合材料具有较好的介电性能，用做印刷线路板，可缩小仪器体积和重量，其成型工艺为装模（装模次序为铜箔→FEP薄膜→PTFE基板→聚全氟乙丙烯薄膜→铜箔），(350～365℃热压保温35～45min，单位面积压力1.96～4.9MPa)、冷压(在冷压机压力下室温冷却20～25min，单位面积压力2.94～7.85MPa)，出模即可得制品。

2.5.5. 聚四氟乙烯的共混改性

近年来，基本上没有新的氟树脂诞生，人们把力量集中在对氟树脂的改性及共混方面的研究，不断扩大氟塑料的应用范围。如日本开发出一种聚四氟乙烯粉和PFA粉混合起来的粉料，用它制作球阀的密封材料，结果不仅提高了耐用性，而且制品易于热焊接[2.23]。通过添加聚四氟乙烯粉可以改善聚碳酸酯、聚甲醛等工程塑料的摩擦性。国外用聚四氟乙烯和聚氨酯的嵌段共聚物(FPU)制做人工心脏血液泵及血液循环用的弹性材料，分子结构为 $OCNCH_2(CF_2)_4—CH_2NCO$[2.24]。这种材料不仅满足耐久性、弹性、强度和成型方面的要求，而且在与血液接触时既不会使血液变质，也不会破坏血液成分，最重要的是不会形成血栓。还有如密封和浸渍材料用的氟化不饱和亚胺[2.25]，含氟连接基的聚胺-聚酰亚胺[2.26]，氟化聚合物过滤材料[2.27]，以及含氟的聚合物加工助

剂[2.28]用于LLDPE吹膜中防止熔体破裂的产生，还有某些新型的含氟聚合物[2.29]。

对氟塑料的改性研究在我国也取得了一些进展。就聚四氟乙烯而论，我国稀土资源丰富，稀土类填加剂应用于聚四氟乙烯中，可提高聚四氟乙烯的物理机械性能，尤其是其耐磨性和密封性能。目前，氟塑料合金主要有：聚四氟乙烯（PTFE）/聚全氟乙丙烯（FEP）、聚四氟乙烯（PTFE）/聚碳酸酯（PC）、聚四氟乙烯（PTFE）/聚酰亚胺（PI）、聚四氟乙烯（PTFE）/聚氨酯（PU）、聚四氟乙烯/聚甲醛（POM），聚四氟乙烯/聚苯硫醚（PPS）等，这些合金由于氟塑料的存在，其机械性能、耐久性能均得以改善。其中聚四氟乙烯/聚苯硫醚合金用作无油密封材料，用作合金涂料和用作层压材料也见诸于报道[2.30]；将聚四氟乙烯浓缩水分散液与环氧树脂共混后应用于涂敷中，结合了两者的优势性能，简化了涂复工艺流程和加工方法，解决了适合于黑色、有色金属及水泥制品的涂复，大幅度降低了成本，经试用在食品机械上，符合国家食品通用技术条件和部颁规定[2.31]。

2.6. 成型加工条件对聚四氟乙烯结构和性能的影响

成型加工条件包括预成型压力、烧结时间与温度、冷却速度等，在加工中对PTFE制品的结构和性能产生直接的影响。

表6列出了不同类型PTFE制品的分子量、结晶度和相对密度。表7、表8和表9指出不同冷却方式、不同冷却速度和淬火条件对制品性能的影响，可见淬火可提高强度；冷却速度愈快，制品的强度愈大，结晶度和伸长率则变小。表10～表11指出PTFE颗粒小，成型制品的强度和伸长率都大。表12和表13可见，预成型压愈大，制品的拉伸强度和伸长率都大，而收缩率变小。因此，若要求制品强度高，则应采用颗粒小的树脂，预成型压力选用高的，制品烧结后立即淬火。

表6　不同类型树脂的分子量、结晶度和相对密度

树脂类型	相对密度	结晶度%	数均分子量（DSC测定）
分散聚合树脂成型制品	2.235～2.240	68	2.0604×10^6
悬浮聚合树脂成型制品	2.180～2.187	59	6.312×10^7

表7　冷却方式对聚四氟乙烯制品结晶度和性能的影响

性　能	冷却方式		
	不淬火	空气淬火	水中淬火
拉伸强度，MPa	18.14	28.83	30.11
伸长率，%	574	300	300
结晶度，%	74	53	

表8　冷却速度对聚四氟乙烯性能的影响

性　能	冷却速度		
	40℃/h	100℃/h	冰水淬火
长度变化，%	+7.3	+7.8	+9.2
直径变化，%	−3.0	−2.8	−1.5
相对密度	2.17	2.16	2.15
结晶度，%	60	57	52
拉伸强度，MPa	22.56	26.28	28.25
伸长率，%	420	375	335

表9　淬火条件对聚四氟乙烯管低温性能（−55℃）的影响

性　能	拉伸强度 MPa	伸长率（横向） %	结晶度 %
冰水淬火	62.76	119	53
空气淬火	44.23	56	76.4

表10　聚四氟乙烯树脂粒径对制品性能的影响

性　能	树脂平均粒径	
	25～50μm	150～250μm
拉伸强度，MPa	35.21	19.32
伸长率，%	358	296
弯曲强度，MPa	20.10	18.53
压缩强度，MPa	19.52	
摩擦系数	0.13	
磨痕，mm	14.5	

注：1. 试片成型条件：单压为29.42MPa（300kgf/cm²），升降温速度为60～70℃/h，在360℃保温8h。

2. 粒径测试方法：ASTM D1457—46，喷淋剂为酒精，淋速为0.3888 L/min。

表11　预成型压力对聚四氟乙烯制品性能的影响

（树脂平均粒径200～300μm）

预成型压力，MPa	4.90	9.81	19.6	29.42	39.2	49.0	58.8	68.7
拉伸强度，MPa	12.7	14.7	20.6	21.4	22.6	22.6	26.3	22.6
伸长率，%	70	130	178	180	210	218	230	230

表 12 预成型压力对聚四氟乙烯制品性能的影响

(树脂平均粒径25～50μm)

预成型压力,MPa	9.8	14.7	19.6	24.5	29.4	34.3	39.2
拉伸强度,MPa	28.2	30.4	27.3	29.2	27.1	31.9	31.8
伸长率,%	460	487	413	453	447	460	467
收缩率,%	6.7	5.27	4.3	3.4	3.0	2.9	2.4

表 13 预成型压力对填充聚四氟乙烯性能的影响

预成型压力,MPa	29.4	32.2	39.2	44.1	49.0	58.8	68.7
拉伸强度,MPa	14.0	13.8	14.6	14.3	13.7	14.1	14.7
伸长率,%	220	193	247	213	213	247	260
收缩率,%	1.62	1.41	1.34	1.24	1.24	1.20	1.20

注:1.填充聚四氟乙烯配方:20%锡青铜,10%二硫化钼,5%二氧化硅。

2.聚四氟乙烯树脂平均粒径25～50μm。

2.7. 用 途

PTFE 材料由于其优越的性能而被广泛地应用于国防尖端和国民经济各工业部门。

2.7.1. 用作防腐材料

PTFE 管道可以作为输送腐蚀性、粘性液体的管道,也可作为腐蚀性气体的输送管、排气管和蒸汽输送管等。通常为防止 PTFE 管在使用过程中变形,PTFE 管须由玻璃钢和金属管加强,并使用玻璃钢或金属外壳加强的管配件,如三通、弯头、异径管、阀门等做为连接件。管道连接采用 PTFE 管翻边,以法兰压紧办法来密封。金属管内衬 PTFE 管一般属松衬里,而玻璃钢增强的 PTFE 管粘接属紧衬里。

玻璃钢增强 PTFE 管除保持了 PTFE 的优良性能外,还具有玻璃钢的刚性,并且重量轻,安装方便,耐内外腐蚀,耐负压,可被广泛地应用于一般化工生产中。

钢管内衬 PTFE 管具有优良的耐腐蚀性能和良好的刚性,耐冲击、振动和扭曲,已被较广泛地应用于石油、化学工业中输送腐蚀性液体和气体。其使用条件为:温度 −80～+160℃,压力≤1.569MPa,真空范围(瞬时、常温) 53.3kPa。

钢丝编织增强 PTFE 管具有良好的挠曲性、并耐高温、高压。使用时用旋入式金属接头连接,多用于耐高温、高压的耐腐蚀给排料管、蒸汽管道,轧钢耐高压油管、飞机液压系统以及冷气系统的高压与中低压管道等。

聚四氟乙烯螺旋管除具有 PTFE 的优异性能外,还具有较小的曲率半径和较大的挠曲性,多用于陶瓷、石墨、玻璃等低强度管道的连接、或用于管道错位连接,也可用做贮槽和槽车的进料、排料管及导线的挠性套管。

PTFE 材料可用于制造 PTFE 精馏装置和热交换器等化工设备。精馏装置由塔釜、塔柱、热交换器、贮槽、管道、阀门、三通、弯头等组成,用做高纯试剂的提纯装置,能保证得到优质高纯度的单晶硅。PTFE 热交换器具有耐腐蚀性好、耐污性好、体积小、重量轻的特点,可在150℃温度下长期使用,规格有波纹管式、列管式、浸没式、管束式等,已得到普遍应用。作为耐腐蚀材料,PTFE 还以衬里的形式用于釜、槽、塔等化工设备中。

PTFE 波纹伸缩管、阀门等连接件和泵也是化学工业中不可缺少的防腐配套制件。PTFE 波纹伸缩管可吸收因热能冷缩引起的管道长度的变化,并用于连接大而易脆的管道的错位连接,被广泛应用在各种高温、腐蚀环境中。球阀在一般情况下以 PTFE 衬里,阀杆由金属杆与 PTFE 复合而成,密封件多选用 PTFE,使用温度为 −60～160℃,使用压力可达0.98～1.96MPa;隔膜阀中隔膜材料或用纯 PTFE 制成,或用橡胶与 PTFE 复合,或以 PTFE 玻璃漆布与 PTFE 复合而成,隔膜阀多用于计量与控制仪器上。PTFE 衬里泵有离心泵、隔膜泵、柱塞泵三种形式,这类泵可接触强腐蚀介质,但对有固体颗粒或结晶的腐蚀介质则不适应。

PTFE 多孔过滤板、管等做为多孔性过滤材料,主要用于强腐蚀性的固-液、气-液、固-气的分离,尤其适用于过滤强腐蚀性化学介质,净化含有粘性物质的气体。PTFE 膨体膜做为多孔过滤材料,可用做过滤膜、电解隔膜、气体透析膜、油水分离膜等。

实验室中使用 PTFE 烧杯、坩埚、试管、量筒、反应器等可用来处理粘性腐蚀介质及高纯物质。

2.7.2. 用作耐腐蚀密封材料

对于耐腐蚀要求较高,使用温度高于100℃的密封件,多选用 PTFE 或填充 PTFE 密封件。密封件分为静密封和动密封两类,静密封即固定密封,它使用的材料称

为垫片；动密封即运动密封，使用的材料为盘更。

PTFE 静密封的种类、使用温度范围及用途见表14。

表 14　聚四氟乙烯静密封的种类、使用温度范围及用途[2.2]

分　类	材　料	使用温度范围℃	用　途
平面形垫片	聚四氟乙烯	100～120	管道法兰、阀门热交换器设备
	玻纤填充聚四氟乙烯	150	
	碳纤维填充聚四氟乙烯	150～180	
夹层垫片	聚四氟乙烯	150～180	管道法兰，陶瓷、塑料、石墨衬里的设备
缠绕形垫片	聚四氟乙烯	260～280	管道法兰、阀门、热交换器设备
	填充聚四氟乙烯	260～300	
生料带	聚四氟乙烯	260	管道螺丝口密封
弹性带	聚四氟乙烯	200	管道法兰，陶瓷、塑料衬里设备，热交换器阀芯填料

动密封系指在旋转或往复运动时的密封件，这种密封件既要求密封，又要求耐磨、耐腐蚀。生产实践中一般选用软密封、环形密封和带波纹管可伸缩的机械密封3种形式。软密封常为纤维浸渍 PTFE 分散液编织而成，填料亦称编织盘更，具有装配简便、柔软、尺寸通用的特点，但密封气体困难，加 PTFE 垫片可改善密封性。环型密封品种很多，按材料分有纯 PTFE、填充 PTFE、其它耐高温树脂与 PTFE 共混制品，以及 PTFE 与橡胶、石棉、金属复合制品；按密封形式分，可分为非接触式密封（如迷宫式密封）与接触式密封（如活塞环、机械密封、"V"型或"O"型密封环等）。带波纹管可伸缩的泵用机械密封由静环与动环组成，静环采用耐酸陶瓷（当介质为氢氟酸时不用陶瓷）、氮化硅、碳化钨等；动环由具有优良耐磨性的填充 PTFE 与纯 PTFE 波纹管组成，这种机械密封结构尺寸紧凑，安装方便，耐强腐蚀介质，密封性能可靠，具有可减少溶液泄漏损失，减少检修工作，节约机泵配件，降低成本等优点。

2.7.3.　在承受载荷方面的应用

PTFE 具有很低的摩擦系数，且其动摩擦系数和静摩擦系数很接近，是已知固体材料中摩擦系数最低的一种重要材料，而且还具有在低速下摩擦系数随载荷增大而降低的特点，因此被广泛地应用于直接载荷作用方面。此外，为了适应有的设备摩擦部分的不容易加油润滑的要求，可克服润滑油脂为溶剂所溶解，适应耐腐蚀、耐低温轴承的需要，适应于高负荷低转速下难于形成润滑油膜的情况，以及适应造纸、制药、食品、纺织等工业部门避免润滑油沾污产品的要求，PTFE 已成为无油润滑最为理想的轴承材料。

填充 PTFE 轴承已较广泛地应用于化工设备、食品、造纸和纺织机械上。在土木和建筑工程中利用 PTFE 的低摩擦系数和高承载能力的特性，已广泛用作桥梁、隧道、钢结构屋架、大型化工管道、储槽等的支承滑块。多孔铜浸渍 PTFE 是一种具有优异综合性能的耐磨自润滑材料，除可加工成轴承外，还可做为活塞环、导向环、导轨、球型支座等零部件，被广泛应用于化工、机械、汽车、纺织和机电等行业。由 PTFE 纤维、玻璃纤维与其它合成树脂制成的 PTFE 纤维轴承是一种复合材料轴承，适用于低速高负载但温度又不高的情况，用 PTFE 纤维制成的关节轴承已广泛用于农业机械、矿山、冶金、建筑、纺织和化学等工业方面。在无油润滑中用填充 PTFE 作为活塞环、导向环等也很有成效，填充 PTFE 材料作为机床导轨亦已成功地得到应用。

2.7.4.　在电子电气工业的应用

PTFE 塑料已被广泛地应用于电子电气工业，特别适宜于用作高频高温及作为潮湿环境中的绝缘材料。PTFE 漆包线广泛应用于制造微型电机、热电偶、控制装置等，PTFE 电线、电缆已是航空、雷达、电视、火箭等工业不可缺少的材料之一。小口径 PTFE 薄壁管用做绝缘套管；小口径彩色管多用于仪表上作为引出线套管、热收缩管及螺旋管等用途，是电线、热电偶等的优良绝缘保护层，其中热收缩管还可作为固定或把电线作标记用的套管；中型口径 PTFE 管则是作为双水内冷汽轮发电机、定子、转子绝缘引水管和电溶液面计中绝缘套管的好材料；大口径玻璃钢增强 PTFE 管是用作分离六氟化钠电机转子和定子间的隔套材料。PTFE 玻璃漆布、PTFE 玻璃布层压板特别适用于高频、高温方面的绝缘材料，各种不同厚度的 PTFE 漆布，在飞机发动机上作槽绝缘、间匝绝缘、包绕绝缘以及飞机的电缆绝缘之用；由漆布制成的 PTFE 层压板和附箔板则是雷达、电子仪器、电视、计算机、卫星通讯等方面不可缺少的微波材料。PTFE 涂层用于微波调相器的同轴调配器中的内导体及 Z 形活塞上，使之保证在直流状态下呈绝缘，高频状态时呈短路状态。PTFE 螺旋管与钢丝编织增强的 PTFE 薄膜绕包管，用于屏敝电线电缆和保护电线电缆。PTFE 薄膜用以制造电容器、无线电绝缘和衬垫，电缆绝缘、各种仪器中间的绝缘层，以及作为变压器的绝缘材料。

2.7.5.　在防粘方面的应用

PTFE 用于防粘方面的制品，有4种形式：一是以机械加工方法将 PTFE 制成部件，或将 PTFE 薄片安装在基

体上；二是用PTFE分散液或瓷漆喷涂，使PTFE涂层覆盖在基体上；三是PTFE复合玻璃漆布；四是以PTFE热收缩管套于基材上。PTFE防粘性能在纺织、食品、轻工、医药、机械、橡胶和军事工业中都得以广泛的应用。

2.7.6. 在其它方面的应用

PTFE用于医药行业，如在医疗器械方面有PTFE管、瓶、滤纸、滤布等；在医药上膨体PTFE膜用于消毒，过滤血清、病毒和作为注射药的细菌分离；用做人体器官代用品有膨体PTFE人工血管、人工肺透析膜、心脏修补膜等。

PTFE在日常生活中的应用，如膜体PTFE织物与无纺聚芳砜或再与PTFE膜复合制成高温防腐蚀的过滤袋，并可制成防水、透气、保温性好的雨衣、运动衣、登山服、潜水服、消防服、工作服、军装、手套和帐篷等，喷涂PTFE的厨具如锅等。

2.8. 毒性与安全

PTFE生物活性极低，可视为无毒。但在PTFE的成型加工或使用中，如温度超过限度，可引起PTFE的热分解，在无氧存在下，PTFE热分解产物主要为TFE、六氟丙烯、全氟异丁烯、全氟正丁烯和八氟环丁烷；在有氧存在下热分解时还有氟光气产生。其中全氟异丁烯为剧毒，大鼠吸入2.5ppm，2h即全部死亡；氟光气为极毒，动物吸入纯氟光气的半致死浓度为360ppm，在24～48h内死亡。PTFE工业生产或高温热解产生的氟化氢毒性也很大。

在氟树脂的工业生产过程中，操作场地中允许的最高氢氟酸浓度为1mg/L；废水允许的最高排放浓度为10mg/L（按F计）。TFE单体容易发生自聚，放出大量的热，如不能及时逸出则会产生爆炸，故应严格控制四氟乙烯中的含氧量，最好加入阻聚剂以防止暴聚。全氟异丁烯的允许最高浓度为0.006ppm，全氟丙烯的允许最高浓度为0.5ppm，因此在操作现场必须有良好的通风防范措施。

在PTFE成型加工过程中，PTFE在370℃以上温度烧结，经常伴有轻微的热分解。若发生温度失控，则可能发生严重的热分解，直接危及操作人员的健康甚至生命。因此，在有氟树脂粉尘存在的场合，严禁明火；烧结炉、挤压机等高温处理树脂的设备必须有良好的排气装置；热加工设备除自动控温外，必须有自动断电保护装置；烧结炉温度一旦失控，温度过高而发生急剧热分解时，必须立即断电，打开通风，严禁打开炉门；烧结炉炉顶应装有带排气风扇的排气口、炉门上也应装排气风扇；PTFE的机械加工温度不应超过200～230℃；避免吸入PTFE污染的香烟而引起的聚合物烟热症；在填充PTFE制品的混合过程中，应尽量做到密闭化和连续化；另外还应注意PTFE成型生产中助挤剂的安全。

PTFE无燃烧性，但若发生火灾，处于持续高温状态，同样会引发热分解，故在贮藏时应与易燃品隔离存放，发生火灾时进入现场应有防毒装置，可用任何灭火剂来灭火。PTFE的碎屑不应烧掉而应综合利用。

2.9. 产品规格和测试方法

（1）《聚四氟乙烯材料命名》标准 编号GB 5477—85。本标准规定了PTFE材料的命名方法，即根据PTFE树脂的聚合方法、加工方法、特征性能、添加剂种类及含量进行命名。

（2）《通用型模压用聚四氟乙烯树脂》标准 编号UDC 678.743.41；GB 7136—86。本标准适用于以悬浮法聚合并捣碎而成的白色颗粒状PTFE树脂。该树脂可用模压、液压成型工艺制备薄膜、棒、板等制件。

（3）聚四氟乙烯管材专业标准 编号ZBG 33001—85。本标准适用于糊膏挤压法成型的PTFE管材，可作为绝缘及输送流体等导管。

（4）聚四氟乙烯板材专业标准 编号ZBG 33002—85。本标准适用于模压法成型的PTFE板材或将模压法、液压法成型的毛坯再经车削或滚压加工而制得的板材。

（5）聚四氟乙烯棒材专业标准 编号ZBG 33003—85。本标准适用于挤压法或模压法成型的聚四氟乙烯棒材。

（6）聚四氟乙烯薄膜专业标准 编号ZBG 33004—85。本标准适用于模压法成型的毛坯经车削加工制得的PTFE不定向薄膜及由不定向薄膜再压延制得的半定向和定向薄膜。

（7）螺纹密封用PTFE生料带行业标准 编号ZBG 33005—89。本标准适用于螺纹接头密封及接触强氧化剂和化工易燃易爆密封情况下使用的PTFE生料带。

（8）聚四氟乙烯材料的性能测试方法 见2.4.3.节。

（9）悬浮聚合PTFE树脂部颁标准 标准号HGZ 234—78。

（10）分散聚合PTFE树脂部颁标准 标准号HGZ 234—67。

2.10. 经济概况

PTFE的价格比PE、PP、PS或PVC等通用树脂约高10倍，但其具有无与伦比的耐化学腐蚀性和优良的介电性能，使用温度也比其它塑料高得多，因而仍被广泛地应用在大到航天航空、军事工业，小到人们的日用器皿等各个领域中。而且随着PTFE加工办法的日益完善，PTFE填充材料和共混材料的开发研究，PTFE的用途日益得以拓展。

PTFE自1938年问世以来，经过半个世纪的发展，全世界PTFE在1993年的生产能力达55kt/a，占全部氟塑料

生产能力的76%，其余为可热塑加工的氟塑料。化学工业仍是PTFE的最大用户，其次是汽车、机械和电子电器工业。表15列出了各地区PTFE生产能力和消费情况。表16列出西欧PTFE的消费量。

表15　世界各地区PTFE生产能力和消费情况

地区	生产能力			消费量，kt		
	1990年	1991年	1992年	1990年	1991年	1992年
西欧	17	17	17	12	11	11.6
美国	13.5	14	14	14	14	14.4
日本	16	14	14	8	7	5.9
其它	5.5	10	10	8.5	10	5.4
合计	52	55	55	42.5	42	37.3

表16　西欧PTFE消费量分布，t

用途	1990年	1991年	1992年
化工	4100	3900	3900
汽车和机械	2800	2700	2900
电气	1700	1700	1700
其它	2700	2700	2900
合计	11300	11000	11400

1988年，中国氟树脂的生产能力超过了2200t，其中PTFE占93%。近年来随着工业生产的稳步增长，对PTFE的需求量呈迅速增长的趋势，促使国内许多生产厂家扩建生产装置和加大产量。表17列出中国1986～1988年PTFE树脂生产和构成情况，表18列出中国1988年PTFE树脂应用分配情况，表19列出中国1988年PTFE树脂消费构成情况。预计到90年代中期中国PTFE总生产能力将比1988年翻两番。

表17　PTFE树脂生产和构成情况

年份	产量，t	树脂构成，%		
		悬浮PTFE	分散PTFE	分散液
1986年	1638	87.1	10.7	2.2
1987年	1691	84.3	9.8	5.9
1988年	2052	87.96	6.89	5.15

表18　1988年PTFE树脂应用分配情况①

按使用行业划分	消费量 t	构成 %	按使用行业划分	消费量 t	构成 %
化工	119.4	28.2	医药卫生	7.1	1.7
机械	144.0	34	建筑	4.9	1.2
电子电器	46.6	11	科研	6.9	1.6
纺织	21.9	5.2	其它	34.1	8.1
轻工	38.3	9.1	合计	423.2	100

① 19个制品生产企业统计数字，全部制品量约占1980年全国制品总量的92.6%。

表19　1988年PTFE树脂消费构成情况①

制品名称	树脂耗用量，t	构成，%
模压管棒	282.04	30.150
模压板材	56.43	6.153
其它模压制品	63.52	6.925
推挤管棒	18.49	2.016
无油生料带	134.18	14.629
含油生料带	110.74	12.074
填充制品	81.86	8.925
浸渍制品和涂层	16.90	1.843
衬里制品	48.97	5.339
车削板材	26.19	2.855
车削薄膜	66.99	7.304
其它	10.89	1.187
合计	917.20	100

① 24家制品企业的统计数据，其耗费悬浮PTFE树脂635.78t（69.32%），分散PTFE树脂281.42t（30.68%），其中包括进口悬浮树脂46.08t（5.0%），进口分散树脂150.44t（16.4%）。

2.11.　聚四氟乙烯的树脂牌号简述[2.18]

氟树脂的主要商标和制造公司见表20。

表20　F_4树脂的主要商标

商标	制造公司(国别)
Teflon	Du Pont Co.(美)
Fluon	ICI Co.(英)
Algoflon	Montecatini Co.(意)
Soreflon	Ugine-Kuhlmann(法)
Hostaflon TF	Hoechst(德)
ポリフロン(Polyflon)	ダイキン工業株式会社(日)
Tetraflon(Teflon-J)	三井フロロケミカル株式会社(日)
Фторопласт-4	俄罗斯
Фторопласт-4Д(分散)	俄罗斯
氟塑料-4	上海有机氟材料研究所，上海电化厂，济南化工厂(中)

各国生产的聚四氟乙烯树脂通常含有5类，即悬浮树脂模塑粉、分散树脂、分散液和瓷漆涂层、填充树脂及低分子量聚四氟乙烯。

聚四氟乙烯的悬浮树脂通常用于模压成型自动模压

成型、等压成型及挤压成型等；分散树脂则用于糊膏挤压工艺生产出料带、管等；分散液和瓷漆涂层剂被用于一般浸渍和涂层及表面涂漆等；填充树脂所加的填充剂有玻璃纤维、石墨、青铜粉、二硫化钼、碳纤维等，使制品具有耐磨耗、抗压、热传导性好等特性；低分子量聚四氟乙烯可用于做涂料、润滑剂、塑料、橡胶及油墨等。

各国树脂生产厂家一直致力于改善聚四氟乙烯的加工性能，扩大其品种，改性品级，并开发适应加工大型制作、薄壁制品的品级，提高加工自动化程度，提高生产效率。

悬浮树脂除已开发出有造粒品级和预烧结粉末品级外，还开发出有类热塑性聚四氟乙烯，压缩变型降低，抗压强度提高，冷流性能改善，粒子稳定性好，不需后处理就具有良好的流动性，加工性能与制品成型性能显著提高。

分散树脂新品级开发主要围绕改善树脂膏状挤出性能，提高加工小尺寸制作的生产效率，以及提高未烧结挤出物的拉伸强度或烧结制品的强度。制品的透明度等目的。已研究开发了一系列高压缩比品级的聚四氟乙烯分散树脂，适用于加工软管、管子、电线被覆，或加工成聚四氟乙烯多孔体，用做防水透气的衣料、生物医学材料、电绝缘材料、密封材料和过滤材料。

聚四氟乙烯的填充料除选用无机填料外，近年来研究开发了选用耐热有机高分子材料，用于软金属基材设备中耐磨密封材料。

近年来新研制开发的聚四氟乙烯超细粉是低分子量的聚四氟乙烯品级，可作为固体润滑粉，以及塑料、橡胶、涂料、印刷油墨、油类、酯类的填加剂。用于提高耐久性、耐候性、耐热性、抗摩擦性和抗擦伤性，改进不粘性、流动性，降低吸湿性等。

中国聚四氟乙烯树脂的生产目前主要是集中在粗、中粒度的悬浮树脂，细粒度悬浮树脂近年来产量逐渐增加；分散树脂和分散液的生产量约占整个聚四氟乙烯树脂的1/10，其中分散液的生产数量在逐年提高。

3. 聚全氟乙丙烯

3.1. 概 述

聚四氟乙烯具有非常优异的使用性能，但是因其高熔体粘度而使它不能延用通常较方便的熔融加工方法加工，这就促使人们去研究寻找可熔融加工的氟碳聚合物。聚全氟乙丙烯就是采用共聚的方法改进聚四氟乙烯加工性能的可熔融加工的氟碳聚合物。

聚全氟乙丙烯（FEP）是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，是50年代由美国杜邦公司首先研制成功[3.1]，并以Teflon FEP的牌号销售。

表21 聚全氟乙丙烯的品级、特征[3.2]

制造公司	商品名及品级	特 征	用 途
三井·デュポン フロロケミカル [Du Pont]	テフロンFEP [Teflon FEP]		
	100-J100	粒 料	挤塑、注塑成型、电线、管、膜
	140-J140	粒 料	挤塑成型、电线、管、耐应力开裂
	160-J160	粒 料	挤塑、传递模塑成型、衬里、管、高耐应力开裂
	120-J120	分散液	浸渍玻璃纤维布、涂层
	Tefon FFP		
	856-300系列	底 漆	工业用、无机双组份（深灰色）
	856-200系列	瓷 漆	工业用、罩光瓷漆（光亮、绿色）
	853-500系列		工业用（蓝金属色、光亮）
	853-400系列		工业用、罩光瓷漆（灰色）
	Tefon S		
	954-100系列	一次漆	工业用（绿色、黑色）
	954-200系列	一次漆	工业用（绿色、黑色）
	958-200系列	一次漆	工业用（绿色、黑色）
	958-300系列	一次漆	工业用（黑色）
	ラフロンワンコート		
	955-100系列	一次漆	食品工业用（米色）
	959-200系列	一次漆	食品工业用（光亮黑色深巧克力色）

续表

制造公司	商品名及品级	特　征	用　途
ダイキン工業	ネオフロンFEP		
	NP-20	粒　料	MFI 4.8～8.5,挤塑、注塑成型,电线、薄膜、管
	NP-22	粒　料	注塑成型、高速挤塑、电线
	NP-30	粒　料	MFI 2～3.5,挤塑成型、厚壁电线、护套
	NP-40	粒料(高分子量)	MFI 0.8～1.8,挤塑、传递模塑成型、耐应力
	NF-0012-2400	薄　膜	厚度12.5～2400μm
	ND-1	水分散液,固体含量50%(重量)	浸渍玻璃布用
	ND-2	有机溶剂分散液,固体含量20%(重量)	喷涂、流延薄膜
	ND-4	高粘度水分散液,固体含量39%(重量)	喷涂、流延薄膜
	NC-1500	白色粉末	粉末涂料、罩光涂层
	NC-1519	灰白色粉末	粉末涂料、厚膜面涂层
	NC-1529	灰白色粉末	粉末涂料、厚膜面涂层
	NC-1539	灰色粉末	粉末涂料、厚膜面涂层、耐药品性
Hoechgt	Hostaflon FEP		
	6101	粒　料	MFI<1.3,挤塑、传递模塑成型
	6103	粒　料	MFI 2.3～3.2,挤塑成型、电缆绝缘
	6107	粒　料	MFI 6.2～7.2,注塑成型、电缆绝缘
	6100	分散液	浸渍、涂层
上海市有机氟材料研究所	氟塑料		
	460	粒　料	MFI 4～12,挤塑成型、管、电线、电缆
	461	粒　料	MFI 2～4,挤塑成型、电线、电缆,耐应力较好
	462	粒　料	MFI 0.8～2,模塑、传递模塑成型、耐应力优
	463	水分散液,固体含量50%(重量)	喷涂,浸渍塑料薄膜、织物
	464	彩色粒料	MFI 5～12,挤塑成型、电线、电缆管、板、膜

聚全氟乙丙烯树脂具有卓越的电性能、良好的机械性能、优异的热稳定性和化学惰性，除了其长期使用温度比聚四氟乙烯低50℃以外，其它性能均与聚四氟乙烯相仿，同时由于三氟甲基侧链的存在，使聚合物的熔体粘度下降，能用一般熔融加工方法成型。

除了杜邦公司外，日本大金公司也在70年代中期开始生产，商品名为Neaflon。中国也自60年代初开始研制，目前有上海市有机氟材料研究所和济南化工厂两家生产，总生产能力不到百吨。由于两家采用不同的生产工艺，产品的加工性能也有一定的差异。表21列出了国内外主要生产厂的品级与特征。

3.2. 单　体

3.2.1. 四氟乙烯

见本条目2.2.及氟化合物　2. 有机氟化合物。

3.2.2. 六氟丙烯

另见氟化合物　2. 有机氟化合物。

3.2.2.1. 制备　六氟丙烯最初由聚四氟乙烯解聚[3.3,3.4]或1，2，3-三氯丙烷氟化[3.5]而得。聚四氟乙烯在860℃真空下热解得到58%产率的六氟丙烯[3.6]。五氟一氯丙烯的催化氟化[3.7,3.8]，七氟丁酸钠的热分解[3.9]，八氟环丁烷的热解[3.10,3.11]，氟仿和二氟氯乙烯共裂解[3.12]，F_{22}和四氟氯乙烷的共裂解[3.13,3.14]以及六氟氯丙烷或四氟氯乙烷和八氟环丁烷在四氟乙烯存在下共裂解[3.15,3.16]，都可得到六氟丙烯。

迄今为止，工业制备六氟丙烯最重要的工艺路线仍然是由四氟乙烯热解，其研究工作由 Milter 最先提出[3.17]，在镍管中填充石墨片，然后于435～750℃，以10～15s的停留时间将四氟乙烯通入镍管，六氟丙烯的最高产率为42%，其后，Atkinson 等[3.18]用石英管热解，700℃时六氟丙烯的产率为20%，而800℃时产率仅为2.1%，产物中主要是高沸氟碳化合物。四氟乙烯在减压下(750～850℃，3.3～26.6kPa)热解，六氟丙烯的产率为81.5%，此时四氟乙烯的转化率为55.8%[3.19]。四氟乙烯和高沸点氟碳化合物混合物的热解，六氟丙烯的产率颇高[3.20]。

四氟乙烯、八氟环丁烷及其混合物在700～900℃绝热条件下，在至少含有50%过热水蒸汽存在下进行热解，接触时间为0.48s，可得到高产率的六氟丙烯[3.21]。为了预防四氟乙烯自聚，在四氟乙烯中加入3～10%的 F_{22}或

CHF_3，在600～1000℃，3.3kPa到0.5MPa下热解，可防止四氟乙烯自聚，或在反应温度500℃以上，在裂解产物的冷却区导入3～10%的HCl或HF，也有同样的阻聚作用。当裂解温度为780℃，四氟乙烯转化率为75.6%时，六氟丙烯和八氟环丁烷的总产率可达92.2%[3.22,3.23]。采用二氧化碳稀释热解，可使四氟乙烯转化率达60%，六氟丙烯产率大于80%[3.24]。

四氟乙烯及其二聚物在改进的设备上进行热解，也可提高四氟乙烯的转化率[3.25,3.26]。

F_{22}[3.27,3.28]或CHF_3[3.29,3.30]单独进行热解，可同时得到四氟乙烯和六氟丙烯的两个单体，两者的比例可在适当的范围内调节，两者的总产率在80%以上。

由四氟乙烯热解制六氟丙烯的动力学研究见文献[3.31～3.36]。

四氟乙烯热解气的分离一般都用精馏法。六氟丙烯中最有害的杂质是六氟丁炔，可用氨水[3.37]或0.5nm(5Å)分子筛[3.38]除去。六氟丙烯和二氟一氯甲烷所形成的共沸物的分离见四氟乙烯单体的分离部分。三氯氟乙烯杂质用DMF[3.39]、丙酮[3.40]等进行萃取蒸馏。有毒的全氟异丁烯可用$KMnO_4$的水溶液或丙酮水溶液[3.4]或氨氯[3.42]或甲醇、乙醇或丙酮[3.43]吸收除去。

3.2.2.2. 性质 六氟丙烯单体的主要物理性质见表22。

表22 六氟丙烯的物理性质

项目	数据
分子量	150.021
沸点(0.1MPa)，℃	−29.4
冰点，℃	−156.2
临界温度，℃	85
临界压力，kPa	3254
临界密度，g/cm³	0.60
液体密度，g/cm³	
60℃	1.105
20℃	1.332
0℃	1.419
−20℃	1.498
25℃理想气体生成热，kJ/mol	−1078.6
在101kPa空气中的燃烧极限	所有空气和六氟丙烯的混合物都不可燃
燃烧热，kJ/mol	879
毒性LC_{50}(4h)，ppm	3000

六氟丙烯在低于600℃下是热稳定的，高于600℃在真空下可分解成全氟丁烯和全氟异丁烯。不同于四氟乙烯、它不会自聚，因此可稳定地以液相状态储存。六氟丙烯可氧化成六氟环氧丙烷，由于六氟环氧丙烷是多种含氟高分子材料和含氟精细化学品的重要中间体，因此六氟丙烯不仅本身是一个重要的单体，同时也是多种含氟材料的重要原料。

3.3. 生产方法

聚全氟乙丙烯是四氟乙烯与六氟丙烯的无规共聚物。由于六氟丙烯的存在，在聚四氟乙烯的对称主链中引入了三氟甲基侧基，降低了聚合物的熔体粘度，达到方便加工的目的。然而要保持氟聚合物的优良性能，三氟甲基侧链的数目不能过高，通常六氟丙烯含量以20%（重量）以下为宜。

3.3.1. 共聚反应

在1946年由Sauer[3.44]首次进行四氟乙烯与六氟丙烯的共聚，他们采用过硫酸铵作引发剂的水相悬浮聚合方法得到含有20%六氟丙烯的共聚物。Miller则用三氯乙酰过氧化物$(Cl_3CO)_2O_2$作催化剂，在低温下聚合四氟乙烯和六氟丙烯[3.45]。此后，相继出现选用不同引发剂如用重金属氟化物作引发剂的聚合研究[3.46]。然而，在各种聚合工艺中，最适合工业性大规模生产的是用过硫酸盐作引发剂的水相或非水相的分散聚合工艺[3.47,3.48]。

用过硫酸盐引发聚合的聚全氟乙丙烯，由于不稳定端基的存在，在加工受热后有气体放出，在制品中形成气泡而不能应用。杜邦公司通过特殊的后处理消除不稳定因素，减少了气体的放出，提高了制品的质量。然而，后处理工序增加了生产过程复杂性，日本大金公司从聚合工艺着手，期望从聚合体系的调整来提高聚合物的热稳定性。他们采用有机过氧化物作引发剂，消除由过硫酸盐引发带来的不稳定端基[3.49～3.55]，添加分子量调节剂等助剂[3.56,3.57]，使聚合物不仅形成较稳定的端基，而且减少低分子量聚合物的生成，使分子量更均匀，稳定了熔体粘度，改善加工性能。

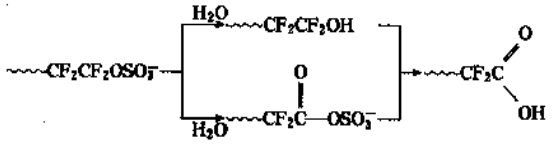
对于分散聚合而言，选择合适的分散剂对加快聚合速度，提高生产效率有不可低估的作用[3.58～3.62]。

3.3.2. 端基处理

以过硫酸盐作引发剂的水相悬浮或分散聚合，聚合物在高温加热时有气体放出，使制品内出现气孔。1959年Bro等[3.63]指出用过硫酸盐引发的—O—O—键对称破裂，生成两自由基。

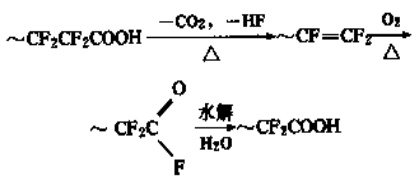
$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{-}$$

引发聚合时，生成～$CF_2CF_2OSO_3$—端基。此端基按下列方式水解生成羧酸端基。



羧酸端基在受热的情况下，放出CO_2、HF、COF等，反

复形成羧酸端基，其反应如下：



反应结果，一方面，CO_2、HF等小分子放出，聚合物分子量逐步下降。另一方面；双键端基又在高温下结合，使分子量增高。这些正是共聚物在加工时放出气体和加工时熔体粘度不稳定原因，也就是说，羧酸端基是共聚物不稳定的根源。

要使聚合物稳定必须使端基稳定化。1960年 Bro 和 Mallouk 等采用高温热处理的办法，去除小分子[3.64,3.65]，随后又有湿热处理[3.66~3.68]，甲醇处理[3.69]和氟化处理[3.70,3.71]等稳定端基的方法。在这些处理方法中以湿热处理最为可行。

所谓湿热处理就是聚合物在少量水的存在下，在高温（260℃或更高温度下）进行热处理，经处理，羧酸端基转变成稳定的$\sim CF_2CF_2H$端基。具有$-CF_2H$端基的共聚物加工时，熔体粘度稳定，制品没有气泡，质量得到保证。

3.4. 结构与性能

3.4.1. 结　构

3.4.1.1. 分子结构　聚全氟乙丙烯是四氟乙烯与六氟丙烯共聚物，它的主链结构与聚四氟乙烯相同，只是由于六氟丙烯的加入，使少量C原子上结合有三氟甲基的侧链。三氟甲基存在的量与共聚物组成有关。共聚物很多性能又被三氟甲基的量，也就是聚合物中六氟丙烯量所左右。

六氟丙烯含量较低（5%以下）的共聚物性能和加工方法与聚四氟乙烯相同。六氟丙烯含量较高（超过25%）的共聚物，虽然加工方便，但热稳定性等主要性能下降。通常，能达到使用要求又加工方便的是六氟丙烯含量在10～20%范围内。

由于四氟乙烯与六氟丙烯的碳原子和氟原子之比相同，元素分析不能测定共聚物组成，共聚物组成测定较有效的方法是红外光谱分析法。

由于六氟丙烯的加入，聚全氟乙丙烯的熔体粘度大大低于聚四氟乙烯，在10^2～10^4Pa·s之间。同样，它不能溶解于普通溶剂，因此分子量的测定只能根据熔体粘度与分子量的关系来测定，通常用熔体流动速率来判断。随着分子量测定技术的发展，对于不能溶解的聚合物有了测定分子量和分子量分布的新技术，对于聚全氟乙丙烯是采用熔体动态流变的方法来测定分子量和分子量分布[3.72~3.74]。

3.4.1.2. 结晶结构　聚全氟乙丙烯的结晶度低于聚四氟乙烯，聚合后的粉料结晶度约70%，制品的结晶度取决于熔体冷却的速度，当熔体以淬火方式快速冷却时，结晶度较小，在40～50%之间，而当熔体慢速冷却至熔点以下时，结晶度在50～57%[3.75]。

进行不同$-CF_3$基含量共聚物的结晶研究，从电子显微镜显示了其与其它结晶高分子一样的球晶结构。通过研究确认了$-CF_3$的引入造成了晶格缺陷。

聚全氟乙丙烯仅有一个一级转变点——熔点，在250～270℃之间。

3.4.2. 性　能

3.4.2.1. 力学性能[3.76]　聚全氟乙丙烯的力学性能与聚四氟乙烯无太大差别，表23给出聚全氟乙丙烯的力学性能[3.77]。

表23　聚全氟乙丙烯力学性能

项　目	测定温度，℃	测定值
拉伸强度，MPa	−196	108.9～119.5
	−78～−60	39～40
	23～25	19～21.8
	200	9.2～4.9
伸长率，%	−196	4～5
	−78～−60	35～40
	23～25	250～330
	200	200～250
屈服强度，MPa	−60	39～40
	23～25	13.4～14.8
	200	3.1～4.9
拉伸模量，MPa	−60	815.5～836.6
	23～25	350
挠曲模量，MPa	23～25	562.4～597.6
冲击强度	25	不断
洛氏硬度	25	12.25

聚全氟乙丙烯的屈服强度和拉伸强度随温度变化很大，当温度高于100℃时，强度小于10MPa，屈服强度小于5MPa；到205℃强度只有2.5MPa，屈服强度几乎降到零。尽管如此，在高温时的强度仍比大多数塑料高。

聚全氟乙丙烯有较好的韧性，在−50℃低温时，抗冲击强度为1.5kJ/m²，在深冷−250℃时仍不完全硬脆，比聚四氟乙烯还好。

聚全氟乙丙烯的抗压缩变形性在室温时比聚四氟乙烯好，而在高于室温时则比聚四氟乙烯差。

3.4.2.2. 热性能　聚全氟乙丙烯是热稳定性优异的氟聚合物，它的稳定性仅次于聚四氟乙烯。在200℃下

长期工作无任何重量损失，在230℃时它的分解速率为0.0004%/h，到370℃时，重量损失增大，近于0.3%/h，因此400℃以上聚合物发生了显著的热分解，分解产物主要是四氟乙烯和六氟丙烯单体。用热分析[3.78](DSC热分析等)和裂解色谱[3.79]研究热分解的过程和机理，证实了其裂解可分成两个阶段，在低于600℃裂解主要发生在六氟丙烯链节和四氟乙烯的短链节上，所以裂解气体主要是六氟丙烯；600℃以上，大量的四氟乙烯链节断裂，放出大量的四氟乙烯单体。由于四氟乙烯单体在高温下不稳定，经与二氟卡宾反应而生成稳定的C_3F_6，因此在更高的温度下（700℃以上）裂解产物中，六氟丙烯的含量逐渐增高，成为主要裂解产物。

聚全氟乙丙烯的热分解还表现在熔体流动速率的变化上，其变化情况见图7[3.80]。

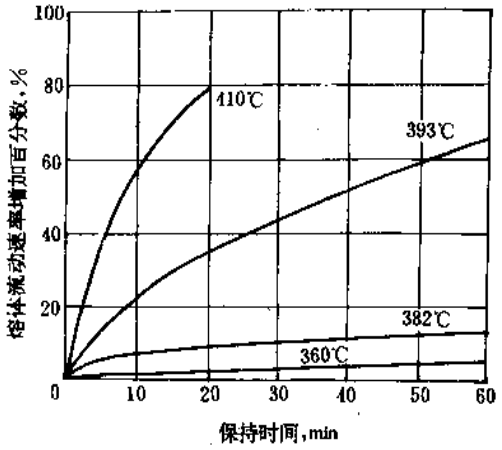


图7 聚全氟乙丙烯熔体流动速率随温度的变化情况

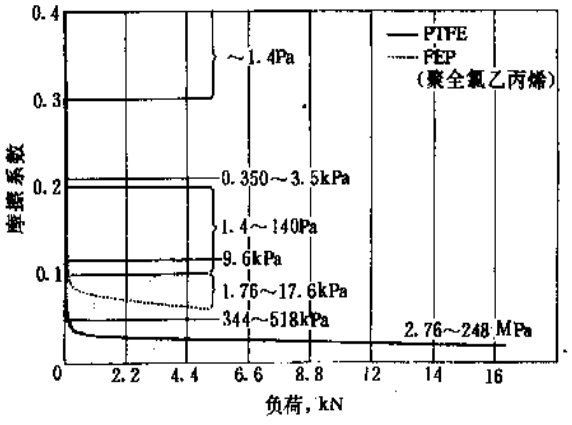


图8 聚全氟乙丙烯的静摩擦系数与负荷的关系

虽然聚全氟乙丙烯的热分解发生在400℃以上，但在高温下，有较大的强度损失。尽管分子是稳定的，但因不能承受负荷而失去了使用价值[3.81]。在200℃以上将失去其强度的50%以上，因此使用温度的上限是205℃。

3.4.2.3. 化学性能 聚全氟乙丙烯的耐化学性能与聚四氟乙烯基本相同。曾试验了上百种化学反应试剂和溶剂，仅很少化学品与之反应，如熔融的碱金属、氢氧化钠、元素氟、强氟化试剂—OF_2、ClF_3等[3.82]。

3.4.2.4. 表面性能 聚全氟乙丙烯的摩擦系数虽然大于聚四氟乙烯，但仍然是非常低的。它的静摩擦系数小于动摩擦系数，在23℃6.9MPa时，静摩擦系数为0.08，随着负荷的增加而减少，变化情况见图8[3.83]。

聚全氟乙丙烯的动摩擦系数比聚四氟乙烯大一倍，同样随着滑动速度的增大而增加，当滑动速度超过30.48m/min，其变化减少[3.84]。详见图9。

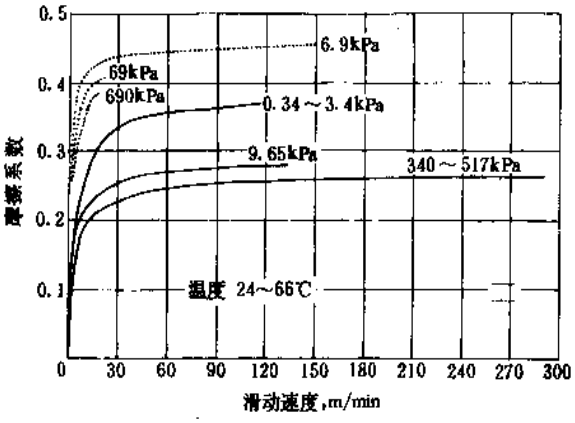


图9 聚全氟乙丙烯的摩擦系数与滑动速度的关系

加入填料可以改善聚全氟乙丙烯的耐磨性，玻璃纤维和石墨是比较合适的填料。

聚全氟乙丙烯的表面自由能低于聚四氟乙烯，它的临界表面张力随着聚合物中六氟丙烯含量的增加而减少，含23%（重量）六氟丙烯的共聚物的表面张力为17.8dyn/cm，由于表面张力低表现出突出的不粘性。

3.4.2.5. 电性能 聚全氟乙丙烯的电性能也与聚四氟乙烯非常相近，在相当宽的温度和频率范围都几乎保持不变。在10^2~10^{10}Hz的频率范围内介电常数保持不变，在2.1左右。随着温度的提高，由于密度的变化而略有下降。200℃、0.5×10^6Hz的环境下，介电常数1.95。即使经过200℃6个月，它的数值仍保持不变。

聚全氟乙丙烯的介质损耗角正切，由于分子结构对称性的影响，大于聚四氟乙烯，低于10^4Hz的频率下是1×10^4，在3×10^9Hz时，介电损耗角正切增大至12×10^{-4}。

聚全氟乙丙烯的介电强度很大，且不随温度而变化，但随样品的厚度增加而减小，它还有很大的体积电阻率（$>10^{18}\Omega\cdot cm$）和表面电阻率（$>10^{16}\Omega/cm^2$）。其电性能见表24[3.85]。

表 24　聚全氟乙丙烯的电性能

性　质	条　件	数　值	ASTM 试验方法
介电常数	23℃，10^2Hz	2.1	D150－68
	10^4Hz	2.1	
	10^5Hz	2.1	
	10^6Hz	2.1	
	10^{10}Hz	2.1	
介质损耗角正切	23℃，10^2Hz	$<1\times10^{-4}$	D156－68
	10^4Hz	$<1\times10^{-4}$	
	10^5Hz	2.5×10^{-4}	
	10^7Hz	5×10^{-4}	
	10^9Hz	11×10^{-4}	
	3×10^9Hz	12×10^{-4}	
	10^{10}Hz	7×10^{-4}	
介电强度（短期）	23℃，25μm	160	D149－64
kV/mm	125μm	108	
	0.25mm	84	
	1.25mm	33.6	
	2.5mm	20	
体积电阻率，Ω·cm	23℃	$>10^{16}$	D257－66
耐电弧性，s		$>165^5$	D495－66

3.4.2.6.　耐辐射性能　聚全氟乙丙烯的耐辐照性较聚四氟乙烯好10～100倍。在空气中辐照的主要微观效应是大分子降解，分子量降低，氧的存在会加速降解过程。然而在无氧和高温的情况下，聚全氟乙丙烯不同于聚四氟乙烯，在降解的同时也发生交联，由于交联大于断链，所以实际效果表现出分子量的增加。

在空气中室温下辐照的影响是降解，当分子量下降到一定程度，性能便发生变化，拉伸强度、伸长率、模量都有不同程度的下降，而冲击强度开始增加。辐照对电性能的影响是暂时的，辐照时，电阻下降，介电常数、介质损耗角正切增加，停止辐照时这些性能又回复原值。受辐照影响的程度主要取决于被吸收的能量，性能变化取决于总辐照剂量，与剂量率无关。

在无氧真空的情况下，聚全氟乙丙烯的辐照交联遵守无规交联理论，形成交联网的辐照剂量，随温度升高而减少，交联值随温度增高而增加[3.86]。通过 IR、ESR、ESCA 等分析研究证实交联形成可能性最大的是侧基自由基和链末端自由基的结合[3.87]。

聚全氟乙丙烯发生辐照交联的温度范围是80～320℃低于80℃聚合物辐照以降解为主；高于320℃时聚合物热降解的可能增加。

由于交联程度的不同，性能也发生变化，热稳定性、机械性能得到提高，因此在适当的使用环境下，聚全氟乙丙烯可以作为耐辐照材料使用。

3.4.2.7.　其它性能　聚全氟乙丙烯具有优异的耐大气老化性能，加速老化试验证明，在室外大气暴露20年，不会出现性能的下降，这是由于它吸收太阳能很少的缘故。在太阳辐照0.3～2.0μm 区域，吸收能量仅10～20%。

表 25　聚全氟乙丙烯对气体（蒸气）的渗透性

g/(m²·d)（ASTM96－35T）

气体种类	温　度		
	23℃	35℃	50℃
乙酸		6.5	
丙酮	2.0		51.0
苯甲酰	7.3		
苯	2.3		
二丁醚	1.2		
四氯化物	1.7		10.1
癸烷	11.2	4.8	5.4
醋酸乙酯	0.9	11.9	45.0
乙醇	1.7	9.8	
水力流体	0.8		
氢氧化钠（50%）	6.2×10^{-4}		
硫酸（98%）	1.2×10^{-4}		
甲苯	5.7		
水	1.4	7.0	

聚全氟乙丙烯对气体（蒸气）的渗透性低于其它塑料，由于它是可熔融加工的，无孔隙，所以比聚四氟乙

表 26 聚全氟乙丙烯主要品种的加工方法及用途

项 目	品 种	生产厂家	用 途
高粘度	Teflon FEP160 Neoflon 40P 氟树脂 462	杜邦 大金 上海氟材所	传递模塑，耐开裂模塑制品
中粘度	Teflon FEP140，100 Neoflon 30P，20P 氟树脂 460，461	杜邦 大金 上海氟材所	挤塑成型、制管线和电线电缆绝缘层
分散液	Teflon FEP 120 Neoflon ND-1 氟树脂 463	杜邦 大金 上海氟材所	55%固含量的分散液用于浸渍、涂覆等

烯低，而且，渗透主要是分子扩散作用的结果。聚全氟乙丙烯对各种气体的渗透性见表25[3.88]。

3.5. 成型加工

3.5.1. 成型用原料的性能和特点

聚全氟乙丙烯是结晶高聚物，它的熔点250～270℃，在高于熔点的温度下（380℃）呈粘度10^2～10^3Pa·s的熔融流体[3.89]，因此可以用一般热塑成型的方法加工。相对于其它热塑性塑料，它的粘度还是比较高的，是普通热塑性塑料的许多倍，因此需要在较高温度下加工，通常是315～395℃。

聚全氟乙丙烯熔体属于非牛顿型流体，它的粘度随剪切速率的变化而变化。当剪切速率超过一临界值时，会出现不稳定流动，制品出现表面粗糙和裂缝的“熔体破裂”现象。聚全氟乙丙烯的临界剪切速率较低仅20～200s^{-1}。然而它与其它氟聚合物不同，在某一较窄的高剪切区域。“熔体破裂”现象消失，如在加工中利用此一特性可以改善制品生产效率[3.90]。

由于聚全氟乙丙烯加工温度较高，在高温下它的熔体对大部分金属都有腐蚀作用，因此加工设备要求较高，凡接触其熔体部件都需用特种合金钢材。

结晶聚合物的加工过程是结晶熔化，然后重新结晶的过程，因此，控制此重结晶后制品的结晶度，对制品的性能有很大的影响，对聚全氟乙丙烯不仅影响制品的柔韧性和弹性，而且还影响到它的耐应力开裂性能，所以，在聚全氟乙丙烯的加工中，熔体的处理是非常重要的环节。

聚全氟乙丙烯能用模压、挤出、注射等方法加工，不同的加工方法，需用不同的原料树脂，通常原料树脂按熔体粘度分高、中、低3类，高粘度适用于模塑成型或传递模塑法成型；中粘度则是挤塑成型用的树脂；注射成型则需用粘度更低的原料树脂，表26列出了各种粘度树脂的加工方法和用途。

3.5.2. 挤塑成型

挤塑是聚全氟乙丙烯的主要成型方法，用此法可以制得各种管、棒、电线电缆等。

挤出时，聚全氟乙丙 烯树脂颗粒自料斗进入筒身，沿螺杆前进，在筒身内受热达到完全熔融状态，这一段称作加料段，占螺杆全长的75%，余下的25%是以一定速率推动熔体前进，使熔体以一恒定的速率挤出。螺杆上加料段的螺旋槽深与计量段的槽深之比应是3:1左右，两段螺旋的转换区只有半圈螺旋，造成熔体突然受压，而充填计量段，以有效地控制送料量。

为了使聚合物颗粒熔化完全、温度均匀，挤出机筒身要有一定的长度，对于氟聚合物，由于导热性较差，筒身要更长一些，因此聚全氟乙丙烯挤出时，筒长与筒径之比20:1较为适宜。

在挤出电线绝缘层时，采用的拉伸比较挤管时大。由于聚全氟乙丙烯熔体有较高的熔体强度，所以可以用较大的拉伸比，采用大拉伸比可以在高速下得到光滑的电线电缆绝缘层，提高电线的生产率，最好的拉伸比在80～180之间。表27列出了聚全氟乙丙烯的电线挤出时的温度条件。

表 27 聚全氟乙丙烯的电线挤出时的温度条件，℃

挤出部位	管 材	电线电缆
料筒后部	315	300～330
料筒中部	340	330～360
料筒前部	350～370	350～370
熔体温度	355～375	355～375
机头温度	355～375	355～375
口模温度	约380	约405

挤出条件可根据原料树脂的性能加以调节，如原料树脂的熔体流动速率较大，温度可略为降低，熔体流动速率较小的，温度可以稍高些，但不能超过395℃，以免分解，口模温度需略高于熔体温度，以保证挤出物的质量。

3.5.3. 压缩模塑

聚全氟乙丙烯的压缩模塑与其它热塑性塑料相同。聚合物颗粒原料于315～380℃加热熔融。熔融温度的选择、加热时间长短取决于制件的厚薄。

在加热的温度下达到规定时间后、加压，对于聚全氟乙丙烯，压力以2.5～25MPa较为合适，压力过低在制件内会形成气泡。

制件的冷却宜在加压下进行，不同壁厚的制件要选择合适的冷却速度，快速冷却会导致裂痕的产生。

3.5.4. 传递模塑

传递模塑是借助压力强行使受热的熔体从热熔料斗转移到成型模腔中实现成型的过程。传递模塑使用熔体流动速率较小的原料，通常小于2。

要保证传递模塑制品的质量，必须选择合适的加压压力大小和速度，不能造成高剪切，破坏制品的表面；又不能造成缺料，留有气泡。冷却需分步进行，从离浇注口远的地方先冷却，然后从远到近冷却，使分子链的收缩得以补偿，避免制品的开裂。

传递模塑和注射成型同样可以用于化工设备、容器、泵阀防腐衬里的制造，所以不同的是制品规模的大小，小的零部件采用注射，衬里通常采用传递模塑。

3.5.5. 分散液加工

聚全氟乙丙烯分散液是含55%（重量）聚合物，疏水的、带负电荷的乳液。聚合物平均粒径0.10～0.25μm，基本上与聚四氟乙烯乳液的加工方法相同，可以浸渍石棉、玻璃织物或涂于物体的表面。

无论用于浸渍或表面涂层，分散液必须要用水稀释，使其粘度达到0.008Pa·s。

用于表面涂层，要保证没有开裂的一次涂层不能太厚，最大的涂层厚度为0.0127mm。分散液涂上后要经过二个阶段热处理，使之成为均匀的涂层。首先要除去水，然后去除湿润剂，最后烧结。要获得均匀的涂膜，必须掌握烧结温度和烧结时间的关系，在高温阶段的时间短，低温阶段的时间长。一般400℃只要1min，在290℃要40min方可。

3.6. 测试方法与标准

用于模压或挤出的聚全氟乙丙烯必须符合材料标准的要求。现有的材料标准有国标GB 9351—88，以及美国的ASTM D2116－83。国标GB 9351—88主要参照了ASTM标准来制订的。在国标中，按成型方法和熔体流动速率分E_1、E_2和E_3 3个型号。技术要求项目有外观、熔体流动速率、拉伸强度、伸长率、相对密度、熔点、挥发分、耐热应力开裂及10^6Hz下的介电性能等诸项，并对样片的制备和测试方法作了规定。ASTM标准中，要求测试项目比国标少，这是根据中国的具体情况而增加的。

对聚全氟乙丙烯制品有ASTM D3296 81a的FEP氟碳管标准，D3368--81的FEP氟塑料板和薄膜标准以及F546－77的聚全氟乙丙烯塑料衬里的黑色金属管和配件标准。至今，制品尚未见有国标，仅有机械工业部的航空用氟塑料-46绝缘电线的标准。

由于聚全氟乙丙烯应用于军事工业上较多，所以国外除ASTM标准外，尚有航空材料标准和军用标准[3.90]。

3.7. 毒性与安全

在常温一般情况下，聚全氟乙丙烯和聚四氟乙烯同样是惰性的，因此，在常温下使用或保存，对人体无任何毒害。

在加工成品的过程中，由于需高温加热，所以会有一定的分解。通常聚全氟乙丙烯的加工温度是在400℃以下，在此温度下，聚合物仅有少量的HF放出，高于400℃开始缓慢分解。随着温度的提高，分解产物的组成也有变化，500℃以上，除了四氟乙烯、六氟丙烯单体放出外，尚有剧毒的全氟异丁烯，温度越高，析出量越大。在800℃时，放出量最多。

为了操作的安全，对于不同成型方法需采用相应的安全防范措施。在挤出、烧结、模压时，必须有效地控制温度，操作场所要有通风设备，即使在不需加热的加工场所如粉末压制、乳液浸渍、喷涂等工作环境也需禁烟和禁止使用明火。

在聚全氟乙丙烯的生产中，由于过程中有单体、中间体、低沸分离物、高沸残液等等，因此，也有通、排风和禁烟的要求。详见生产安全操作的具体规定[3.91]。

3.8. 应　用

聚全氟乙丙烯具有优良的耐热性、耐药品性和电绝缘性，加上可熔融加工，所以制作电线电缆绝缘比聚四氟乙烯更方便。它特别适用于高频下使用的电子设备传输线、安装线、电子计算机接线。除电线、电缆外，聚全氟乙丙烯还可以制成接插件、电子管座等电子工业用部件。

聚全氟乙丙烯有与聚四氟乙烯相同的不粘性，在纺织、造纸、食品等工业中应用的各类金属滚筒、橡胶滚筒外包覆一层聚全氟乙丙烯可以防止产品污染、避免滚筒表面腐蚀，方便清理。通常，聚全氟乙丙烯的热收缩管就用于滚筒外的包覆。将管套在滚筒外，加热具有热收缩

性的管子，使它紧紧地包在滚筒外，除热收缩管外，在抗粘应用方面，还有各类传送带。

聚全氟乙丙烯另一大应用是做热交换器。由于它的耐化学腐蚀性和热稳定性，挤出成薄壁管并列组成列管式热交换器，因管壁薄而细，具有较大的传热面积，又耐腐蚀，与金属热交换器比较有更高的效能。

聚全氟乙丙烯的主要应用可见表28。

表 28 聚全氟乙丙烯的主要应用

成型品	应用示例	利用的特性
电线、电缆	工业用电缆、电子设备配线航空用电线，扁平电缆	电气特性、不燃性、耐高低温性
电子、电气部件	线圈架、电极、插座、连接器	电气特性、不燃性、耐热性
大口径管件、小口径管件、容器、化工厂部件	配管材料、热交换器、汽车用索导管、泵的部件、垫圈、衬里、化学器具、半导体器具、医疗用器具	耐高低温性，耐腐蚀性，非粘着性
薄膜板、收缩管	轧辊用被覆 电气绝缘材料	耐热性，非粘着性，耐腐蚀性，电气特性，不燃性
单 丝	过滤网 过滤器 去雾器	耐热性、耐蚀性 耐候性、不燃性

3.9. 经济概况

聚全氟乙丙烯最先由美国杜邦公司首先生产和销售，随后，日、德等国公司也相继投产销售。由于加工方便，近年来，包括聚全氟乙丙烯在内的可熔性氟树脂的需求增长较快，年增长率超过了10%，聚全氟乙丙烯的年增长率在80年代末到90年代初达到6%左右。需求量超过了6000t。

由于含有六氟丙烯，所以聚全氟乙丙烯的生产成本高于聚四氟乙烯。在1992年2月公布的市场售价为20.39～24.08美元/kg。中国国内售价变动较大，1993年初的售价为140元/kg。

4. 四氟乙烯-全氟乙烯基醚共聚物

4.1. 概 述

美国 Du Pont 公司1960年开发了六氟丙烯环氧物，接着合成了多种全氟烷基全氟乙烯基醚（简称 FVE），并于1972年开发了四氟乙烯（简称 TFE）和 FVE 的共聚物，Du Pont 公司将其命名为 Teflon PFA 树脂。

PFA 树脂可以用分散液，粉及造粒等多种形式供应市场，按树脂的熔融流动速率数值基本上分两大品种，以满足不同加工方法的需要。以美国 Du Pont 公司和日本大金公司的产品为例，品种的情况如表29所示。

表 29 PFA 树脂的品种

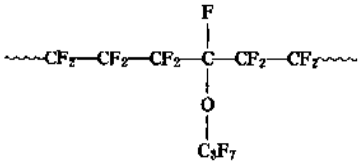
生产厂商	牌 号	熔融流动速率 g/10min①	成型方法
Du Pont	Teflon PFA 340	7～18	注塑、挤塑
大金	ネオフロン PFA AP210	10～18	
Du Pont	Teflon PFA350	1～3	压缩模塑、传递模塑、挤塑
大金	ネオフロン PFA AP230	1.5～3.0	

① 按 ASTMD 3307测定，温度372℃，负荷5kg。

4.2. 结构与性能

4.2.1. 结 构

PFA 树脂兼有聚四氟乙烯的碳-氟主链（—CF_2—重复链节）及全氟烷氧基（perfluoroal koxy）一侧基。全氟烷氧基系全氟丙基，所以 PFA 树脂的结构式如下：



(1)

全氟丙基的含量约为4%[4.1]，PFA 树脂的红外吸收光谱图见图10[4.2]。

国内993cm^{-1}（波长10.07μm）处为C_3F_7O—的特征吸收峰，与—CF_2—主链对应的吸收峰在2353cm^{-1}（波长4.25μm）处，按下式可求得与 TFE 结合的全氟丙基全氟乙烯基醚（简称 PPVE）的重量百分含量[4.3]。

$$W_{PPVE}=\frac{D_{10.07}}{D_{4.25}}\times 0.95 \qquad (2)$$

式中 W_{PPVE}——PPVE 的重量百分数；

$D_{10.07}$——10.07μm 处的吸光度；

$D_{4.25}$——4.25μm 处的吸光度。

PFA 树脂的主链结构赋予其有与聚四氟乙烯十分接近的物理-机械特性，化学性能和电性能等性能，而全氟烷氧侧基增加了链的柔性，改善了聚合物的熔体粘度，使其可用一般加工技术进行热塑性加工。

PFA 树脂是结晶聚合物。图11是其 X 射线衍射图，在$2\theta=18°$处出现结晶峰[4.1]。

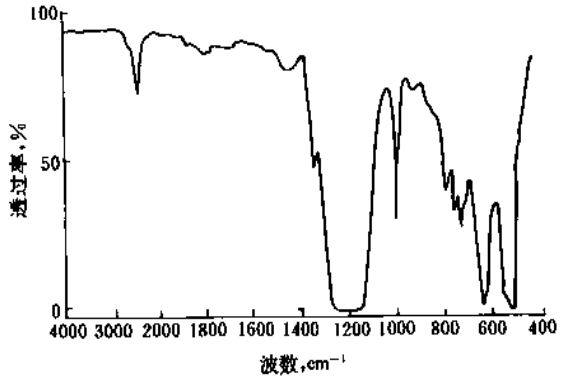


图 10　PFA 树脂的红外吸收光谱

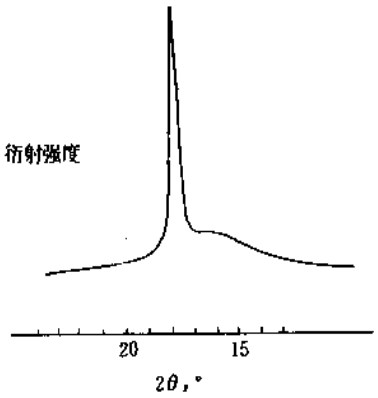


图 11　PFA 树脂的 X 射线衍射图

4.2.2.　物理性质和热稳定性

在 PFA 树脂中共聚单体所占比例很小，所以它的熔点比 FEP 树脂高，要超过300℃才熔融。

常温下 PFA 树脂的物理机械性能与聚四氟乙烯树脂十分相似，它可在聚四氟乙烯应用的温度范围内使用，所以将 PFA 树脂称为可熔融加工的聚四氟乙烯。常温时 PFA 树脂和 FEP 树脂的物理-机械性能也较接近，但提高温度后两者的差别就大了，PFA 树脂高温时强度要比 FEP 树脂好。总之 PFA 树脂在－200℃仍可保留柔性和强度，直至260℃仍是强韧和硬的。PFA 树脂的物理-机械性能见表30。

PFA 树脂是很稳定的聚合物，加工温度可高达425℃。在超过425℃的温度下短期加热或低于425℃下长期热处理，聚合物的熔体流动速率增大。但在加工时熔体流动速率的变化在20%以内时物理性能无明显下降，高温下加工有时会有变色现象，但并不影响性能。

PFA 树脂在接近熔点的温度——285℃进行热老化试验时，经20 000h 外观无变化，在空气循环烘箱中285℃加热7500h 后 PFA 树脂反而显得更强韧，表31所列熔体流动速率数值可以说明这一点[4.5]。

这时拉伸强度增加了25%，MIT 耐折寿命提高了几倍，这说明平均分子量有所提高，也可考虑为 PFA 分子链末端或侧链部分在高温下有极少量的分解，因而在分子间起了交联作用。

表 30　PFA 树脂的物理-机械性能[4.4]

项　目	ASTM 方法	Teflon PFA340	Teflon PFA350
熔点，℃		302～306	302～306
密度，g/cm³		2.13～2.16	2.13～2.16
熔体流动速率，g/10min	D3307	10.6	1.8
连续使用温度，℃		260	260
拉伸强度，MPa			
23℃	D1708	27.6	31.0
250℃		12.4	13.8
伸长率，%			
23℃	D1708	300	300
250℃		480	500
屈服强度，MPa			
23℃	D1708	13.8	15.2
250℃		3.5	4.1
弯曲弹性模量，MPa			
23℃	D790	655	690
250℃		55	69
耐蠕变拉伸模量，MPa			
23℃	D695	270	270
250℃		41	41
硬度计硬度 (Durometer D)	D2240	60	60
MIT 耐折寿命①，次		50000	500000
吸收率，%	D570	0.03	0.03
线膨胀系数，cm/(cm·℃)			
20～100℃		12×10^{-5}	12×10^{-5}
100～150℃		17×10^{-5}	17×10^{-5}
150～210℃		20×10^{-5}	20×10^{-5}

① MIT —— Mass. Inst. of Tech. 马塞诸塞工艺研究所耐折试验，薄膜厚180～200μm。

表 31　PFA 树脂的熔体流动速率的变化

时　间，h	熔体流动速率，10min①
试验开始时	9.5
5000	3.5
2000	1.5
7500	0.9

① 按 ASTM D 2116测定，372℃，负荷5kg。

4.2.3.　化学性质

PFA 树脂对几乎所有的化学试剂和溶剂是惰性的，

与通常的酸、强碱、氧化还原剂、卤素或溶剂接触都基本无变化，但和其它全氟碳聚合物一样会与熔融碱金属和元素氟反应。

聚合物暴露在火焰中燃烧值小，接近于5.4MJ/kg，一旦移出火焰即自熄。PFA 树脂的极限氧指数在95%以上，UL 耐焰试验相当于94V—0，所以 PFA 树脂实质上是不燃性物质[4.1]。

4.2.4. 电性能

PFA 树脂的电性能与聚四氟乙烯和 FEP 树脂相似，在试验的频率范围内 PFA 树脂的介电常数和介质损耗角正切值更接近于聚四氟乙烯，在广泛频率范围内稳定性高，几乎不随温度变化而变化，所以 PFA 树脂可作为优良的高频绝缘材料。以 Teflon PFA340为例，电性能数据见表32。

表 32 Teflon PFA 340的电性能[4.5]

项 目	ASTM 方 法	数 值
介电强度（短期），V/min	D149	78740
表面电阻，Ω	D257	$>10^{17}$
体积电阻率，Ω·cm	D257	10^{18}
介电常数（23℃）	D150	
1kHz～1GHz		2.06
240GHz		2.049
介质损耗角正切（33℃）	D150	
1kHz		0.000027
1MHz		0.000080
1GHz		0.00115
240GHz		0.00124

4.2.5. 光学性能和耐辐照性能

PFA 树脂的挤出薄膜无色，基本上是透明的，而较厚的薄片是半透明的，能很好地透过红外光，对紫外光的吸收低，所以 PFA 树脂基本上不受紫外光和室外气候的影响，可长期在室外使用。

一般，氟碳树脂在空气中不太耐辐照，在真空中有较好的耐辐照性能，PFA 树脂也是如此，比聚四氟乙烯稍好一些。

低辐照剂量（30kGy 即3×10^6rad 以下）对 PFA 树脂影响小，在30～100kGy 范围内情况接近于聚四氟乙烯，剂量超过30kGy 时 PFA 树脂变脆，和其它全氟碳树脂一样在150kGy 剂量照射下 PFA 树脂发生降解[4.6]。

4.2.6. 磨耗和摩擦性能[4.7]

根据未加填充的 PFA 树脂的轴承、密封件、薄膜与各种网材在690kPa 接触压力下、空气中室温下无油润滑时测试结果，得 PV 值为5000，$PV=1000$时 PFA 树脂的磨耗是47.6μm/1000h，PFA 树脂的摩擦系数是0.236。

4.2.7. 低温性能

在液氮温度下进行的实验表明，PFA 树脂能很好地在低温状况下应用，−196℃测得拉伸强度为129MPa，极限伸长8%。

4.3. 生产方法

4.3.1. 单体制备

（1）四氟乙烯制备 参见本条目2.2.1.和氟化合物2.有机氟化合物。

（2）全氟正丙基全氟乙烯基醚（PPVE）的制备 六氟丙烯氧化得全氟环氧丙烷：

$$CF_3CF=CF_2 \xrightarrow{O_2} CF_3CF-CF_2 \quad [4.8-4.11] \qquad (3)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

全氟环氧丙烷在催化剂作用下异构化[4.12]：

$$CF_3-CF-CF_2 \xrightarrow[\triangle]{} CF_3CF_2COF \qquad (4)$$
$$\qquad\quad O$$

异构化产物——全氟丙酰氟及全氟环氧丙烷加成即得全氟烷氧基酰氟[4.13]：

$$CF_3CF_2COF + CF_3CF-CF_2 \longrightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

$$CF_3CF_2CF_2OCF-C(=O)-F \qquad (5)$$
$$\qquad\qquad\quad CF_3$$

由相应的烷氧基羧酸经电化学氟化也可得烷氧基酰氟[4.15]。

全氟烷氧基酰氟和 K_2SO_4 或 $NaCO_3$ 一起在250～300℃热处理就得全氟烷基全氟乙烯基醚[4.13,4.15～4.17]：

$$CF_3CF_2CF_2OCFC(=O)F + Na_2CO_3 \xrightarrow{\triangle}$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CF_3$$

$$CF_3CF_2OCF=CF_2+2NaF+CO_2 \qquad (6)$$

4.3.2. 聚合方法

FVE 很容易和 TFE 共聚得高分子量聚合物。两种单体可以在全氟碳或非全氟碳的烃类溶剂（如三氟三氯乙烷）中进行溶液聚合[4.18,4.19]，也可在水或添加氟氯烃溶剂的水中进行聚合[4.20,4.21]引发剂为有机过氧化物或水溶性的过硫酸盐类无机过氧化物。

进行分散聚合时，高压釜内加水，加分散剂全氟辛

酸铵，然后加FVE，再按所需共聚物组成加TFE，升到聚合温度后注入引发剂水溶液，聚合开始。聚合过程中连续补加TFE直至得到10～30%浓度的共聚物分散液后停止反应，回收未反应单体，取出分散液。分离得到的共聚物经水洗，烘干得白色细粉产品，细粉也可经熔融挤出造粒成乳白色半透明粒子。

4.4. 加工和应用

4.4.1. 加工方法

PFA树脂与一般热塑性树脂一样可用压缩模塑、挤塑和注塑等成型工艺，但是它的熔体粘度比其它热塑性树脂高，所以加工温度高、加工速度慢，并需考虑相应的模具设计。

熔融状态的氟树脂对金属有腐蚀性，所以加工PFA树脂的设备中凡与熔融树脂接触的部分均需选用特殊的耐腐蚀合金钢，如Hostelloy C、Monel 400等。

PFA树脂熔点为302～306℃，成型温度约为350～410℃，最高可达425℃，不过考虑到PFA树脂的分解会促进腐蚀，不宜在高温下停留时间过长。

(1) 挤塑成型　各种电线包皮，多芯电缆护套，管材、薄膜、单丝等均可用挤出成型方法加工。

直径30～60mm，长径比20/1，温度控制在330～425℃范围，转速为3～50r/min的螺杆挤出机可满足PFA树脂成型加工。

PFA树脂的高熔体粘度允许其在挤塑时有高的拉伸比，可快速得到光滑的挤出物，如可以用2.5m/s的速率在AWG# 20电线上挤塑0.25mm厚的PFA树脂包皮[4.2]。

(2) 注塑　各种复杂形状的电子电气工业零件，医学、化学实验器具等均可用PFA树脂以普通的螺杆注塑机制造。

使用大直径的注入口、流道和浇口，流道要尽可能短，需无任何障碍和尖锐的拐角，最好的是能与浇口混成一体的圆形的流道，模腔内所有的角和交叉点也都是圆的或流线型的，使熔融树脂呈流线型的流动。采取这些措施，再加上控制好熔融物的温度就可避免产生成型物的表面或内部的熔体破裂现象。

(3) 压缩模塑　PFA树脂通过压缩模塑制备板、垫片、密封件等产品，模压机应可加热到360℃，并有水冷却系统。模具用镀硬铬的碳钢制成，如有粘模现象可用铝箔隔离。

4.4.2. 用　途

用于PFA树脂有优良的高温强度、挠曲寿命和化学惰性、又有熔融加工性，所以可用上述加工方法将PFA树脂加工成各种制品。

化学工业部门：管道、管配件、泵、阀门、容器，贮槽的衬里，膜片、接头、波纹管、垫片、精馏塔填料等；

电子、电气工业部门：加热电线、安装线等电线主绝缘，同轴电缆，多芯电缆护套，扁平电缆、绕包薄膜、硅片承载器、连接件、接线柱、支座、插口等；

实验设备：各种医学、化学实验室用仪器、容器等；

其它：利用PFA树脂的不粘特性作为静电复印机的轴承，脱模涂层及其它要求润滑性好的部件；利用其光学性能将PFA薄膜作为太阳能装置包复材料；利用PFA树脂和聚四氟乙烯的热熔粘结性、PFA树脂制成各种焊条以焊接聚四氟乙烯板、管等。

4.5. 毒性与安全

常温下，PFA树脂不挥发，不分解，对皮肤无刺激，无过敏现象，属安全无毒。但在高温和焚烧时会分解（见表33）并释放出氟化氢和其他有毒气体，因此在进行成型加工时必须有良好的通风设施。

表33　PFA树脂高温下的重量损失[4.23]

温度，℃	树脂失重 %/h	温度，℃	树脂失重 %/h
230		340	0.026
260		370	0.12
290		400	0.45
320	0.008	425	1.5

所以PFA树脂直至290℃，其热失重仍极低，可忽略不计。PFA树脂在高温下主要分解出四氟乙烯，部分分解产物又生成COF_2水解物和HF、CO_2等。超过425℃会分解出极少量毒性较大的全氟异丁烯。

在高温下加工PFA树脂时，有时操作者会出现一种在加工其它氟碳树脂也会有的类似于流行性感冒、称为聚合物烟雾热的症状，但此症状在36～48h内会消失，无持续或积累效应。估计由于聚合物分解出主要为低分子量的微粒所造成的。

因而，在进行聚合物成型加工时，必须有良好的通风设施，工作场所不得抽烟，也不要将香烟带入工作场所。遇有聚合物烟雾热症状的人员应立即移至空气新鲜处，并应立即送医诊治。

PFA树脂的分散液含树脂及其它多种添加剂，后者可能是有刺激性的，所以需小心防止眼睛和皮肤接触分散液。如发生上述情况，以清水冲洗即可。

5. 聚三氟氯乙烯

5.1. 概　述

聚三氟氯乙烯可分成均聚物和改性共聚物两类。均聚物又可按聚合方式分成本体体系型、溶液体系型、悬

浮体系型和乳液体系型4种。由自由基引发、紫外线以及γ射线引发聚合反应来制备。一般来说乳液聚合产品的热稳定性优于本体或悬浮聚合物。我国采用自由基引发的悬浮聚合体系生产为主。

改性共聚物主要有乙烯-三氟氯乙烯共聚树脂和偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚树脂。共聚物的加工性能比均聚物的加工性能好，其特性和化学性能也相应提高。其它改性树脂包括聚三氟氯乙烯合金和矿物填充型树脂。

三氟氯乙烯单体的调聚反应或对高分子量聚合物的高温热解可制备低分子量的聚三氟氯乙烯油、高温润滑油脂和蜡。

聚三氟氯乙烯是最早开发并生产的热塑性氟塑料。首篇制备报告由德国 I. G. Farbenindustrie 公司发表于1937年[5.1]，其后美国在执行 Manhattan Project[5.2]过程中对其制备路线及其性能作了大量研究工作。1942年美国宣布研制成功，并于1946年投产，当时主要应用于铀同位素分离气体扩散用的材料，1949年产品市售，1957年美国3M公司以“Kel-F”商标大量出售聚三氟氯乙烯树脂。

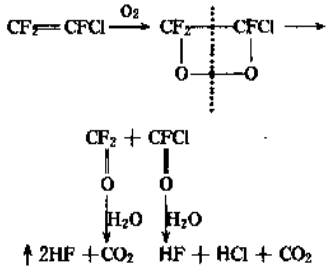
俄罗斯于1950～1951年开始生产聚三氟氯乙烯树脂，商品牌号为“Фторопласт Т-3”，其后法国产品“Voltalez”，日本产品“Daiblon”、德国产品“Gostazlon”相继问世。

中国于1958年开始研制聚三氟氯乙烯树脂，1966年鉴定投产，目前年生产能力为30t。

聚三氟氯乙烯是一种高分子量热塑性树脂、具有对化学品的稳定性、耐辐射、低蒸汽和水渗透性、热稳定性。作为结构材料而广泛应用于高技术领域、军事及宇航领域，如铀同位素分离的气相扩散过程、防腐蚀材料、低温（液氧、液氮）的密封部件等。世界产量维持在约占氟树脂总产量的2%左右。

5.2. 单体三氟氯乙烯

三氟氯乙烯在常温、常压下是无色无嗅的气体，液态时无色透明，密度1.37g/cm³，沸点－27.9℃，分子量116.5。它极不稳定，遇氧气即生成过氧化物，过氧化物马上再分解成氟氯光气和氟代光气，遇水就变成酸。化学反应方程式如下：



三氟氯乙烯是合成含氟材料的一种重要单体，通过均聚和共聚能制造出一系列的氟塑料、氟橡胶及氟氯润滑油等重要产品。

工业化生产三氟氯乙烯的工艺路线匀采用1,1,2-三氟三氯乙烷为原料，以锌、锰、铝等金属为催化剂，在极性溶剂中脱氯生成三氟氯乙烯单体。典型化学反应方程式如下：

$$C_2Cl_3F_3+Zn \xrightarrow[\triangle]{CH_3OH} C_2ClF_3+ZnCl_2+120kcal$$

主要副反应有：

$$CF_2Cl—CF_2Cl+Zn \xrightarrow[\triangle]{CH_3OH} CH_2{=}CF_2+ZnCl_2$$

$$CH_2Cl—CF_2Cl+Zn \xrightarrow[\triangle]{CH_3OH} CH_2{=}CF_2+ZnCl_2$$

$$CH_2ClF—CClF_2+Zn \xrightarrow[\triangle]{CH_3OH} CHF{=}CF_2+ZnCl_2$$

$$CFHCl—CFCl_2+Zn \xrightarrow[\triangle]{CH_3OH} CFCl{=}CFH+ZnCl_2$$

工艺过程如下：将一定量的甲醇和锌粉放在锌醇混和器中进行搅拌，然后加到脱氯反应器中，以规定的速度加入三氟三氯乙烷。生成的粗制品从塔顶引出到氯化钙吸附器和 P_2O_5 吸附器，然后经过冷凝器入粗单体贮槽。再通过去除低沸物杂质的脱气塔，经过精馏塔去掉高沸物杂质，制取精三氟氯乙烯单体。

5.3. 聚三氟氯乙烯的性质

聚三氟氯乙烯具有良好的热塑性加工性和透明性。它的性能取决于分子量及其结晶度。高分子量聚三氟氯乙烯的融熔温度（T_m）为211～216℃、玻璃化温度（T_g）为71～99℃。直至250℃高温下，聚三氟氯乙烯仍保持良好的热稳定性能。聚三氟氯乙烯的失强温度大于其融熔温度（T_m），它在液氮、液氧和液化天然气中不发生脆裂、不蠕变、有效使用温度范围广（－240～205℃），填充型聚三氟氯乙烯的使用温度更高。无定型和结晶型聚合物的相对密度分别为2.075和2.185。实际上最终聚合物制件的结晶度从45%左右（相对密度为2.10适合制作急冷制件）到65%左右（相对密度为2.13，适合制作慢冷却制件）。

高结晶度聚三氟氯乙烯树脂透明度较差，具有较高的拉伸模量，较低的延伸率、较强的抗液体和气体的渗透能力。低结晶度聚三氟氯乙烯树脂具有光学上的透明性、坚硬和有较好的延伸率。

聚三氟氯乙烯具有良好的机械性能和化学性能（参见表34、表35），并使其成为一种优良的工程热塑性树脂。

聚合物中高氟含量使聚合物耐几乎所有的化学物质和氧化剂，但在含卤醚、酯和芳香族溶剂中稍有溶胀。在所有塑料中，聚三氟氯乙烯具有最低的水-汽渗透率[5.3]，不渗透任何气体，不支持燃烧，是一种良好的屏障聚合物。

表 34　聚合物的物性

物理性能	ASTM	测试条件	数　值
相对密度	D-792		0.10～2.18
分子量			约(1～5)×10^5
结晶度,%			约40～80
成型收缩率,cm/cm			0.015～0.030
折射率	D-542	n_D	1.425
吸水率,%	D-570	24h 3.175mm	0.00
热性能			
比热容,J/(kg·K)			(8.25～9.29)×10^{-3}
热导率,J/(cm·℃·s)	C-177		
热膨胀,1/℃	D-696		(4.5～7.0)×10^{-5}
熔融温度,℃			210～212
熔融粘度,Pa·s			10^6 (230℃)
力学性能			
拉性强度,MPa	D-638	23℃	32～42
弹性模量,MPa			1423
弯曲强度,MPa	D-790	23℃	52～65
压缩强度,MPa	D-690	1%压缩张力,25℃	9.1～12
拉伸模量,MPa	D-638	23℃	150～2100
冲击强度,J/m	D-256	73℃,缺口	133.4～144
硬度	D-676	邵氏	D76
负载变型,%	D-621	100℃ 6.86MPa	
负载变型,%	D-621	25℃ 13.7MPa 24h	0.2
摩擦系数		运动(钢)	0.10
摩擦系数		静止(钢)	0.08
电性能			
介电常数	D-150	60Hz	2.24～2.8
	D-150	10^3Hz	2.3～2.7
	D-150	10^6Hz	2.3～2.5
分散因素	D-150	10^8Hz	0.023～0.027
介电强度,kV/0.1mm	D-149	短时间	12
耐电弧,s	D-495		2360
体积电阻率,Ω·cm	D-257		$>10^{16}$
表面电阻率,Ω	D-257	100%RH	$>10^{14}$

表35　聚三氟氯乙烯的低温力学性能[5.4]

(ASTM D1430,type 1,Gradel,class C)

性　能	结晶度%	温度	数值
最终拉伸强度,MPa	40	25	38.6
		−129	150
		−252	200
延伸率,%	40	25	140
		−129	9
		−252	5
弹性模量,MPa	40	25	1521
		−129	5494
		−252	13.7
悬臂梁式冲击强度(缺口) J/m	60	25	13.7
		−196	12.8
		−252	13.7

5.4.　制　备

高分子量聚三氟氯乙烯树脂可以通过对单体三氟氯乙烯的本体、溶液、悬浮、乳化体系进行由自由基引发，紫外线或 γ 射线辐射聚合而制备。反应压力控制在0.34～1.03MPa之间，温度控制在21～52℃之间，设备为常规压力容器。聚合反应后，聚合物从乳液或悬浮液中分离出来。采用悬浮体系的聚合反应，聚合物分子已呈粉状、通过水洗除去初反应的残留物、再干燥。乳化体系应通过冷冻或添加其它溶剂、盐类或酸使聚合物分子从母液中凝集出来。干燥后的粉末再进行化学处理以去除不纯物的残留物。这类残留物在聚合物加工过程中会导致链降解。聚合物纯化处理通常包括羧酸处理[5.5]、臭氧处理[5.6]和氯[5.7]处理，以提高聚合物的热稳定性、色泽性能和光线的透射性能。纯化处理后聚合物以粉料或熔融挤出成粒料出售。

低分子量聚三氟氯乙烯油、油脂和蜡的制备一般可通过对单体的调聚反应或对高分子量聚合物的热解反应来制备[5.8～5.10]。

5.5.　成型加工

聚三氟氯乙烯可采用常规的热塑性成型技术进行加工，这包括挤出（填充型或非填充型融熔挤出粒状料）、压缩模塑（粉状料）。加工温度控制极为重要，应避免长期过热（260℃）。过热往往会导致聚合物降解性能变坏。聚合物通过常规机械先加工成条、块、棒状的坯料，再加工成复杂的几何图形的部件。

5.6. 喷 涂

以聚三氟氯乙烯树脂的乙醇悬浮液进行喷涂、刷涂、经热塑烧结后制得三氟氯乙烯的耐腐蚀涂层。悬浮液的制备包括粉料的研磨以控制粉子的颗粒度和与乙醇的配比。聚三氟氯乙烯涂层主要应用于反应釜、贮槽以及一定口径的管道，被涂的器材应先预处理、去除脂，并经喷砂打毛。聚三氟氯乙烯涂层可承受急冷、急热、耐酸耐碱。但要避免与四氯化碳、苯、甲苯等溶剂接触，以避免涂层因溶胀而脱落。

5.7. 毒性与安全

一般来说，聚三氟氯乙烯基本无毒，正常操作条件下无需特殊的劳动保护。聚三氟氯乙烯制品通过美国FDA有关与食品接触的法规。

5.8. 用 途

目前聚三氟氯乙烯的主要应用领域为电器/电子、低温、化学和医学检测工业领域，这包括耐化学腐蚀的电绝缘和组件、各类耐化学腐蚀的泵、阀门、低温密封材料如衬圈、衬垫等。

聚三氟氯乙烯的性能还决定它在尖端技术和军事宇航领域的应用，如在液氧、液氮的储运中的密封件、气门嘴、球形容器的组件、确保长期不漏；又如核能锅炉中用作软质阀片以控制带放射性水的排放，用于核能船舶和核能潜艇中的关键密封材料；以及空军驾驶员所用的液氧救生面罩上的密封和开关部件，火箭液体燃料的密封垫圈等。

医疗卫生领域用作与人体体液接触的部件、紫外线杀菌的医疗器械。

电子工业中用作蚀刻气体和水汽的隔离膜、板。铀同位素分离技术中的扩散过程。

聚三氟氯乙烯的低分子量氟氯油、脂和蜡、用作强氧化、强腐蚀环境中的密封剂和润滑剂。主要应用于原子能工业和宇航领域中。

5.9. 共 聚 物

目前已商业化生产的三氟氯乙烯的共聚物有偏氟乙烯-三氟氯乙烯的共聚物和乙烯-三氟氯乙烯的共聚物。

5.9.1. 氟树脂23-19

氟树脂23-19是一种改性的聚三氟氯乙烯树脂。三氟氯乙烯与偏氟乙烯的比为9:1（摩尔）。

与聚三氟氯乙烯树脂相比、氟树脂23-19提高了聚三氟氯乙烯树脂的成型加工性能。改进了原树脂的加工流动性、制件耐开裂。但相对地降低了制件的使用温度。其光学性能、透明性比聚三氟氯乙烯好。其主要物性数据如下：

失强温度	≥280℃
热失重	≤0.2%
拉伸强度	≥280MPa
伸长率	≥120%

氟树脂23-19更适宜于模塑制造各种在高温腐蚀性介质中工作的各类塑料制件以及优良的电气绝缘材料。也可以与聚三氟氯乙烯树脂共混作模塑制品、光学制器。

5.9.2. 氟树脂23-14

氟树脂23-14是三氟氯乙烯与偏氟乙烯按4:1（摩尔）的共聚热塑性树脂，能溶于有机混合溶剂中，适宜于作耐腐蚀的涂料。

氟树脂23-14的融熔流动温度≤105℃；延伸率≥200～300%；耐温：－60～80℃。

氟树脂23-14配制成涂料塑化后具有良好的抗氧化性、耐酸、碱、耐低温、膜透明等特性。

5.9.3. 乙烯-三氟氯乙烯共聚物

乙烯与三氟氯乙烯按1:1（摩尔）共聚生成乙烯-三氟氯乙烯共聚物，国内尚无商品供应，美国Ausimont有Halar牌号产品出售。其融熔温度240℃；密度1.68g/cm³；可以在－160～177℃范围内使用。共聚物具有良好的耐磨损，耐蠕变性能、强度比PTFE、FEP、PFA好，耐几乎所有的腐蚀性化学品和有机溶剂。介电常数小、不支持燃烧等特性。

共聚物可按常规热塑性加工设备和工艺制成膜、片、板、管，也可以纺丝和进行涂覆加工。

主要应用于电线电缆的蕊线和护套绝缘层材料。也可以加工成泵、阀、管等配件。粉料可以采用静电喷涂法或流化床涂覆法作金属的防腐蚀层。

5.9.4. 共混物及填充型聚三氟氯乙烯

填充型聚三氟氯乙烯树脂以石墨、碳纤维、玻璃纤维填充为主。填充材料的选择是以制件的力学性能要求而定，其含量一般控制在5～10%左右。共混氯型聚三氟氯乙烯树脂国内以聚四氟乙烯粉末料为主，PTFE粉末可高达50%。上述的共混物主要应用于轴承的制备。

5.9.5. 聚三氟氯乙烯塑料合金

国内聚三氟氯乙烯合金尚属小试阶段，比较成功的品种有碳纤维增韧的聚三氟氯乙烯合金。

碳纤维增韧的聚三氟氯乙烯合金不但保持了聚三氟氯乙烯的性能，而且提高了树脂的耐温等级和机械强度，改善了成型制品的耐开裂性能。主要用于模塑机械强度和耐温等级、抗开裂性的聚三氟氯乙烯要求高的特种制件。

6. 乙烯-三氟氯乙烯共聚物

6.1. 概　述

乙烯和三氟氯乙烯的共聚研究始于1946年，1963年以来研究工作有了进一步的发展，1971年美国 Allied Chemical 公司使乙烯（简称 E）和三氟氯乙烯（简称 CTFE）的共聚物商品化，商品名 Halar。

6.2. 结构与性能

6.2.1. 分子结构和晶体结构

乙烯和三氟氯乙烯的共聚物（简称 ECTFE）的分子式如下，是两种单体的交替共聚物，~~~CH_2—CH_2—CF_2—CFCl—CH_2—CH_2—CF_2—CFCl~~~但聚合温度对交替性有影响，低温下聚合能得到摩尔组成接近于1:1的共聚物，聚合温度升高，交替性就有下降的倾向。例如在共聚物中$\leftarrow CH_2—CH_2—CF_2—CFCl\rightarrow_n$的 $n=10$的摩尔比，−78℃聚合时为0.925，而在60℃聚合时则为0.475[6.1]。图12为 CETFE 的红外光谱图。

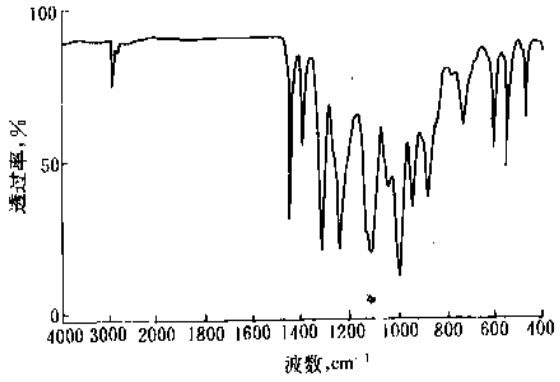


图 12　CETFE 的红外光谱图

交替性高的共聚物在1450及1398cm^{-1}处的吸光度高。反之，在1450cm^{-1}处吸光度低，交替性变低。

图13是 ECTFE 的 X 射线衍射图，由图可知，ECTFE 晶体结构与聚乙烯及聚三氟氯乙烯都不同，结晶峰是$2\theta=18.2°$，而间隔是0.487nm[6.2]。

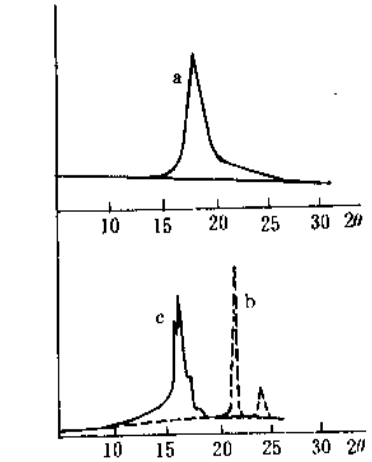


图 13　ECTFE 的 X 射线衍射图
a——78℃聚合，含 CTFE50mol%的 ECTFE；
b—聚乙烯；c—聚三氟氯乙烯

6.2.2. 物理性质

聚乙烯的熔点是137.5℃，聚三氟氯乙烯的熔点是220~225℃，可是 ECTFE 交替共聚物的熔点是264℃，比两种均聚物都高[6.3]。共聚物熔点与组成的关系见图14。

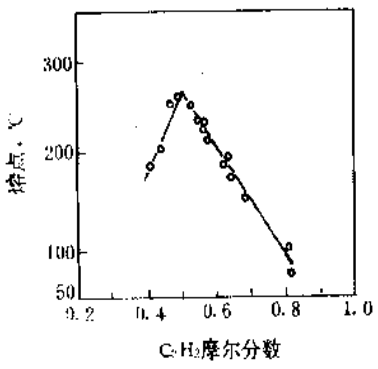


图 14　ECTFE 的熔点与组成的关系

由表36也可了解共聚物的熔点、结晶度和聚合温度及组成的关系。

表 36　共聚物的熔点和结晶度

聚合温度，℃	共聚物中乙烯含量，mol	熔点，℃	结晶度，%
+60	50.00	206	
0	49.65	243	45
−40	50.14	252	55
−78	50.00	264	60
−78	54.62	238	48
−78	58.18	213	35

同是1:1组成的共聚物，共聚温度越低，交替性越好，

结晶度越高，熔点也越高；反之，聚合温度升高后，结晶性降低，熔点也就下降了。组成比例不到1:1时，即使是低温聚合，结晶度及熔点也明显下降。

与其它氟树脂相比，ECTFE的熔融粘度低（基本上不超过1×10^4Pa·s），所以容易成型，且其临界剪切速率大（$<1000s^{-1}$）因此挤出性极佳。

6.2.3. 热性能和力学性能

ECTFE树脂的连续使用温度为150～170℃，树脂作绝缘层时，在162℃下的使用寿命超过10年，低温韧性好，脆点低于－60℃，在0.45及1.813MPa负荷下的热变形温度分别为117℃和77℃，线膨胀系数为7.84×10^{-5} cm/(cm·K)。

ECTFE共聚物有优良的力学性能，特别是有优良的抗冲击性和相当于高密度聚乙烯的抗缺口扩展性。ECTFE的物理力学性能列于表37[5.4]。

表37 ECTFE的物理机械性能

项　　目	数　值
相对密度	1.68
断裂拉伸强度(23℃),MPa	34.3～48
断裂伸长率,%	220
屈服强度,MPa	48
挠曲模量(23℃),MPa	1647
蠕变模量(23℃,10.3MPa,250h),MPa	618
硬度(Rockwell)	93
悬臂梁式缺口冲击强度(23℃)	不破裂
缺口扩展性(8AWG,0.762mm壁厚,0.38mm缺口,心轴19.05mm)	试验通过

6.2.4. 电性能

0.254mm厚绝缘层的介电强度为791V/mm，在10^2～10^6Hz频率范围内介电常数2.6～2.5，介质损耗角正切值0.0008～0.013。体积电阻率$>10^{15}\Omega$·cm，在较宽的温度范围内是稳定的，与高密度聚乙烯一样，交流损失性能低。

6.2.5. 化学性质[5.4,6.5]

ECTFE共聚物对酸、碱和强氧化剂是惰性的。在氯、氢氯酸、硫酸等化学品中暴露6个月后性能不变坏，在120℃以下无溶剂使其溶解或应力开裂，在石油烃中拉伸性能不下降，98%的硫酸、70%的硝酸、王水、60%的氢氟酸、37%的盐酸和50%的氢氧化钠都对它的性能无显著影响。但能在高温的卤代烃中溶胀，高温时要受苯胺、二甲胺等胺类溶剂侵蚀。

一般说来，它的耐化学品性比聚偏氟乙烯好得多。

ECTFE共聚物对湿的腐蚀性气体有极好的屏障作用，对氧、二氧化碳、氯或氢氟酸的屏障性能要比PTFE或FEP树脂好10～100倍。在环境温度下，ECTFE薄膜对氯和氯化氢的渗透性比聚偏氟乙烯薄膜低5倍，对氧和硫化氢的渗透速率是聚偏氟乙烯的一半，所以ECTFE绝缘层对导体的保护性要比聚偏氟乙烯绝缘层好。

ECTFE的吸水性小于0.1%。

0.178mm厚度的ECTFE共聚物能达到UL94V－0垂直火焰试验的要求。氧指数分别是60(1.59mm厚的样品和48(0.0127mm直径的细丝)。把它放在火上和点上火也不燃烧；且没有熔体滴料的现象，发烟程度比聚偏氟乙烯小得多。由于它的低火焰传播性和低的烟雾生成的特性，聚合物达到了UL910所列的200对通讯安装电缆的水平，适于在地铁等处使用。

6.2.6. 其它性能

ECTFE共聚物有极好的耐候性，旷野试验证实它在地下深处碱性环境中作电绝缘材料要比聚偏氟乙烯好得多。

ECTFE又有极好的耐辐照性能，暴露于2×10^6Gy(2×10^8rad)的^{60}Co辐照中保留有用的性能，特别适于在中等温度下接受辐照的场合中使用[5]，而于高温下以γ射线处理时机械强度和耐热性均能提高[6.2]。

6.3. 生产方法

6.3.1. 单体制备

乙烯见乙烯。三氟氯乙烯见本条目5.2.和氟化合物2.有机氟化合物。

6.3.2. 聚合方法

乙烯容易与三氟氯乙烯共聚，一般通过自由基聚合即能得到共聚物，乙烯和三氟氯乙烯共聚时的竞聚率$r_1\cong0$，$r_2\cong0$。因此可在相当宽的单体组成范围内进行共聚以得到交替共聚物。

由表38可知，聚合温度越低，r_1和r_2越接近，而温度越低交替性就越好。

可通过射线照射引发或以产生游离基的引发剂引发进行悬浮共聚或溶液共聚[6.2,6.6,6.8]，引发剂有三乙基硼-乙醚-氧体系、$K_2S_2O_8$-$CuSO_4$-$Na_2S_2O_5$体系和过氧化物(如三氯乙酰过氧化物)等。

常加第三单体使共聚物的高温拉伸强度和热应力开裂性能得到改善[6.9～6.11]，作为第三单体的有$C_3F_7OCF=CF_2$，$(CF_3)_2C=CH_2$、$CH_2=CHOCH_2(CF_2)_4H$等。

聚合产物经后处理得到粉料或造粒成粒料。

表 38　E(M_1)和 CTFE(M_2)的共聚竞聚率[6.1]

聚合温度 ℃	Finemann-Ross 法	Lewis-Mago 法
−78	$r_1=0.070\pm0.0004$ $r_2=0.001\pm0.017$	$r_1=0.070\pm0.0015$ $r_2=0.001\pm0.002$
−40	$r_1=0.116\pm0.001$ $r_2=0.005\pm0.014$	$r_1=0.116\pm0.001$ $r_2=0.024\pm0.001$
0	$r_1=0.172\pm0.00006$ $r_2=0.0096\pm0.0003$	$r_1=0.173\pm0.001$ $r_2=0.009\pm0.001$
+60	$r_1=0.252\pm0.0002$ $r_2=0.0290\pm0.0013$	$r_1=0.250\pm0.0025$ $r_2=0.0285\pm0.001$

6.4. 加工和应用

6.4.1. 加工方法

ECTFE 共聚物是热塑性的，可以用一般热塑性树脂的成型技术进行压缩模塑，注塑、吹塑、挤塑、回转成型和静电喷涂和流动床涂覆等，加工时料温为260～280℃它可以用一般热塑性塑料的焊接设备在249～260℃进行焊接。

ECTFE 可按要求进行着色，应用颜料的浓度是0.20～0.50%。

凡与熔融树脂接触的成型设备需用耐热、耐腐蚀合金。

按不同的加工技术使用不同熔融粘度的粒料和粉料，如表39所示。

表 39　熔融粘度和加工方法

熔融粘度	外观	加工方法
高	粒料	挤出电线护套
中	粒料	压缩模塑、吹塑、挤出成电线绝缘层、管材及薄膜
低	粒料	注塑及挤出成电线绝缘层、单丝、薄壁管
低	粉料	回转成型、静电喷涂和流动床涂覆

(1) 挤塑成型　ECTFE 共聚物的挤出性能极佳，可以以15～120m/s 的速度挤出电线绝缘层。挤出机长径比为20/1，可用渐变或突变形螺杆，但螺纹数至少是5。在挤出电线绝缘层时最大拉伸比是100/1。挤出电线绝缘层、管材和薄膜时，温度应固定在熔融温度范围的高端，吹塑和挤 出管材时用中间温度，挤出薄膜时用较低的温度。

(2) 注塑　用螺杆或注塑机较好。熔体温度206～282℃，模具温度93～120℃，注射压力固定在最低点，成型周期需保证完全充满模具和部件在充分冷却后取出。

(3) 粉体涂覆　粉体涂覆包括流动床浸渍涂覆、静电喷涂和回转成型。

流动床涂覆的预热温度由需涂覆的零件决定，在274～302℃范围内，后加热或流动温度是260～277℃。

回转成型的炉温是260～300℃，加热结束后先用空气后用水喷雾冷却。

(4) 拉丝　用标准的加工条件和设备，以较高的熔体温度范围即可拉成单丝和纤维，单丝直径为80～350μm。

6.4.2. 用　途

ECTFE 共聚物有极佳的机械性能、耐腐蚀性、电气特性和耐热性，而且加工性能好，所以在各种领域中得到应用。

ECTFE 共聚物主要可加工成电线绝缘层、薄膜、单丝、衬里、涂层和各种模塑、挤塑产品。

7. 乙烯-四氟乙烯共聚物

7.1. 概　述

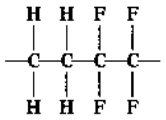
乙烯-四氟乙烯共聚物又称氟塑料 FS-40，自1946年发现以来[7.1]，实验室一直在从事合成可热熔融加工，且具有较高强度和刚性的聚四氟乙烯（PTFE）的研究，人们寄希望于既具有聚四氟乙烯耐温、耐介质和耐老化，又具有聚乙烯可热塑加工特性的新材料[7.2～7.8]，经长期研究，美国 Du Pont 公司于70年代初发表了以 Tefzel 为商品名的改性乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）。

早在60年代中期，中国科学院上海有机化学研究所为我国原子能工业的发展合成了乙烯-四氟乙烯共聚物(FS-40)，用作模压成型的耐辐照专用材料，之后该所又开展了该共聚物结构改性和聚合方法的系统研究，于80年代初期研究成功氟塑料 FS-40G[7.8]，其性能已达到或接近国外同类材料，如 Tefzel 和 Aflon COP 的水平。

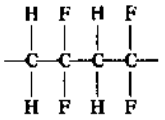
改性乙烯——四氟乙烯共聚物具有高拉伸强度，中等刚性，高挠曲性和优良冲击强度，耐磨性和抗剪切性，又具有低介电常数，高介电强度，优良的绝缘性和低损耗因子等介电性能，并具有很好的耐热，耐低温，抗介质和抗老化性能，在上述综合性能基础上该共聚物可作为热收缩管和薄膜的理想材料。

改性共聚物(ETFE)可用通常热塑性塑料加工方法，如熔融挤出、注塑、转移或传递模塑等方法加工成制品。

乙烯-四氟乙烯共聚物是一个交替倾向很大的共聚物，亦可以说是聚偏氟乙烯的一个异构体。



ETFE 单元



PVDF 单元

其性质如熔融温度、结晶温度和分解温度均随组分不同而变化[7.9]，但1:1交替共聚物则具有最好的物理、化学和电性能，如经第三单体改性则可保持其原有的优良性能，又可克服其热应力开裂的弱点。

自由基引发在水相、非水相或混合相可制备乙烯-四氟乙烯共聚物，现中国科学院上海有机化学研究所实验厂，Du Pont、Hoechst、Daikin、Asahi Glass 以及 Ausimont 分别生产同类共聚物，其商品名分别是 FS-40G、Tefzel、Hostaflon ET、Neoflon FP、Aflon COP 和 Halon ET。

7.2. 制备方法

四氟乙烯和乙烯可在水相、非水相和混合相共聚制备 ETFE 共聚物，非水相聚合可用氟碳化合物为溶剂（如 Freon F113、1，1，2-三氯-1，2，2-三氟乙烷）和过氧化物（如氟化酰过氧化物或过碳酸酯）为引发剂[7.9]，并加入链调节剂来控制共聚物的平均分子量。水相聚合常常使用含氟表面活性剂和无机过氧化物为引发剂，共聚在混合相中进行时，水作为传递介质而分散在非水溶剂相中，而单体和引发剂则溶解于非水溶剂相中，聚合温度通常是30～85℃之间，压力在0.5～2.0MPa，水相聚合后，共聚物可以凝胶、过滤、洗涤和干燥，而非水相聚合后，需先蒸去溶剂，然后得到粉状聚合物，通常粉状聚合物经熔融加工造粒后作为成品出售。

7.3. 性 质

具有富电子双键的乙烯易与缺电子双键的四氟乙烯交替共聚，由表40所列 r 值可见，聚合温度低时，交替度高，聚合温度高时，则交替度低，这符合自由基聚合反应的规律。

等摩尔的乙烯和四氟乙烯的共聚物是聚偏氟乙烯的异构体，但有着较高的熔点[7.10～7.12]和较低介电损耗[7.13,7.14]，通常交替度在90%以上，并可用红外光谱图中733和721cm^{-1}二特征峰［表征 $(CH_2)_n$ 基团的浓度，$n=4$或<6］，其分子量及分布可用激光光散射法，使用 diisobutyl adipate 作溶剂在240℃测定，亦可用高温流变仪测定熔融 ETFE 的分子量[7.15]。

表 40 乙烯 四氟乙烯共聚反应的竞聚率

聚合温度，℃	$r_{C_2F_4}$	$r_{C_2H_4}$	参考文献
−35	0.014±0.008	0.010±0.02	[7.10]
40	0.022±0.016	0.156±0.001	[7.11]
65	0.045±0.010	0.14±0.03	[7.10]
70	0.055±0.020	0.197±0.001	[7.11]

含有50%（摩尔）四氟乙烯并具有92%交替度的 ETFE 聚合物样品如在冰水中淬火或慢慢冷却，分别得到最小或最大的结晶度[7.14]，可用动态力学法，介电测量或核磁共振法研究，其内部的分子运动，对淬火样品来说，动态力学性能表明其 α 松弛温度在110℃，而对慢慢冷却样品其温度移至135℃，β 松弛温度出现在−25℃，而 γ 松弛温度在−120℃，其 α 和 γ 松弛局限于无定形区，而 β 松弛则在结晶区域，α 松弛和 γ 松弛的活化能分别是318.1kJ/mol 和44.3kJ/mol。

7.3.1 物理和力学性能

改性乙烯-四氟乙烯共聚物具有良好的综合力学性能，其中包括优良抗剪切和耐磨性，高耐折寿命及良好的冲击强度，它与 PTFE，PFA 或 FEP 比较，密度较小，更具刚性和硬度，并具有较好的拉伸强度和抗蠕变性。Tefzel 和 FS-40G 的典型物理性能列于表41，其伸长和耐折寿命等性质决定于结晶度，而加工条件和熔体冷却温度将大大地影响结晶速度和结晶度。

表 41 Tefzel 特性和 FS-40G 特性①

项 目	ASTM method	Tefzol 200、280	Tefzel② HT-2004	FS-40G
拉伸强度，MPa	D638	44.8	82.7	30～50
伸长率，%	D887－64T	200③	8	300～400
压缩强度，MPa	D695	18.9	68.9	
撕裂强度，N/m		41.3	44.8	
热变形温度，℃	D648			
0.45MPa		104	265	
1.8MPa		74	210	
连续使用温度（无负荷），℃		150④	200	150
低温脆点	D746	低于−100℃		

续表

项　　目	ASTM method	Tefzol 200，280	Tefzel② HT-2004	FS-40G
拉伸模量，MPa	D638	827	8270	
挠曲模量，MPa	D790	96.5	6550	
冲击强度，J/m	D256			
−54℃		>1067	373	
23℃		未断	485	
变形（负荷13.7MPa，50℃），%	D621	4.11	0.68	
线性膨胀系数，10^{-5}/℃	D696—70			
20～30℃		9	3	1.7
50～90℃		9.3	1.7	
140～180℃		14	3.2	
相对密度	D792	1.70	1.86	1.70
折射率 n_D		1.4028		
耐燃性⑤	UL94	94V-0	94V-0	94V 0
	D635	ATB 5s		
		ALB 10mm		
熔点（DTA 峰），℃		270	270	265
饱和水吸附率，%	D570	0.029	0.022	<0.007
硬度				
Rockwell	D785	R50	R74	R54
Duromoter D		D75		
摩擦系数⑥				
动态（689kPa，>3m/min）		0.4	0.3	
静态（689kPa）			0.3	

① 除特别表明外，都在23℃和50%RH 测定。

② 25%（重量）玻璃纤维增强。

③ 不同加工条件，伸长率在100～300%之间。

④ Tefzel 280的长时间耐热试验正在进行，现试验表明它在200℃经过了2000多个小时后仍然保持了其性能，因此 Tefzel 280可在150℃以上连续使用。

⑤ ATB：燃烧平均时间约5s；ALB：燃烧平均长度5mm，试样厚度2.9mm。

⑥ 对磨材料：AISI 1018钢，Rc20，16AA。

25μm 薄膜的光透过率，在可见及红外范围内分别对 Tefzel 200为91～95%和对 Tefzel 280为89～93%，而对紫色范围的数值列于表42。

表 42　25μm Tefzel 薄膜的光透过率，%

波长，μm	Tefzel 200	Tefzel 280
0.20	50	49
0.25	77.5	80
0.30	85	86
0.35	89	89
0.40	91	89

7.3.2.　热 性 能

改性 ETFE 共聚物可在较宽温度范围内使用，其最高长期使用温度是150℃[7.16]，辐照交联后，可进一步提高使用温度，然而，长期暴露于高温使其力学性能逐渐降低并变色，Tefzel 200、280的热力学性质列于表43，从热老化性能可证明改性 ETFE 的优良热性能，在180℃热老化1年，失重0.6%，2年为1%，具体数据可见表44。

表 43　改性 ETFE 热力学性质

性　　质	Tefzel 200和280
熔点，℃	270
比热容	0.46～0.47
升华热，kJ/mol	50.2
熔融热，J/g	46.0
燃烧热，kJ/g	13.72
热导率，W/（m·K）	0.238
树脂熔体的临界表面张力，N/m	22

表44 Tefzel 200的热失重

温度，℃	失重率，1/年
135	0.0006
150	0.0014
165	0.003
180	0.006

7.3.3. 玻璃纤维增强的乙烯-四氟乙烯共聚物的摩擦和轴承耐磨性

玻璃纤维增强（HT-2004）可大大改善改性ETFE的摩擦和耐磨性，例如Tefzel 200的动耐磨系数（689.5kPa负荷，>3m/min）是0.4，而25%玻璃纤维增强后可降至0.3[7-16]，耐磨因子亦可从12×10^{-14}改善至32×10^{-17}/Pa，再加上其优良抗蠕变性，因而增强ETFE作为轴承材料是非常合适的，增强ETFE共聚物比其它许多玻璃纤维增强聚合物有更好的磨蚀性能。

7.3.4. 电性能

改性ETFE是一个优良的绝缘体（如表45所示）[7-16]，它的低介电常数供给了一个高的电晕点火电压，介电常数随频率及温度变化不大，具有高介电强度和电阻抗，损耗特征甚有限，虽然分散因子甚低，但随频率而后增加，玻璃纤维增强后可增加损耗和使介电常数从2.6提高到3.4（从10^2到10^{10}Hz），而分散因子可增加10倍。

表45 ETFE树脂的电性能

项 目	ASTM试验	ETFE	玻璃纤维增强ETFE
介电损耗角正切	D150		
10^2Hz		0.0006	0.004
10^3Hz		0.0008	0.002
10^4Hz			0.002
10^5Hz			0.003
10^6Hz		0.005	0.005
10^9Hz		0.005	
10^{10}Hz		0.010	0.012
体积电阻率，Ω·cm	D257	$>10^{16}$	10^{16}
表面电阻率，Ω	D257	5×10^4	10^{15}
耐电弧性，s	D495	75	110

7.3.5. 耐化学试剂及水解稳定性

改性ETFE共聚物具有优良的耐化学试剂及溶剂性能，它比全氟化聚合物并不逊色（表46），强酸、无机碱、卤素和金属盐溶液几乎对它没有影响，有机化合物和溶剂对它的影响亦甚微，强氧化酸、有机碱和磺酸在高浓度及接近其沸点时才对ETFE有不同程度的影响。

ETFE长期浸泡于沸水中，仍可以保持其物理性质，如Tefzel 200在沸水中浸泡3000h，拉伸强度和伸长率保持不变，Tefzel的水吸附率甚低（重量的0.029%），因而在潮湿条件下，制件尺寸稳定性和电、力学性能一样可保持其性能几乎不变。

7.3.6. 辐照影响和耐候性

对大剂量电子和γ射线辐照，ETFE是一个相当满意的材料，拉伸强度不受影响，室温的伸长率降低，刚性增加，但介电损耗增加，除耐折性外，这些变化与周围的环境（空气或氧气）无关。ETFE辐照交联，交联后其塑性降低，但增强了高温性能，将经辐照交联的树脂放在400℃铁板上10min，未见任何影响。

改性ETFE共聚物具有优良的耐候性，拉伸强度和伸长率几乎不受气候的影响，但对玻璃纤维增强的ETFE共聚物而言则有明显的降低，氟塑料FS-40G的耐辐射性能如表47所示。

表46 ETFE抗化学试剂性能①

试剂名称	沸点℃	试验温度℃	拉伸强度保持率，%	伸长率保持率%	增重%
有机酸和酸酐					
冰醋酸	118	118	82	80	3.4
醋酸酐	139	139	100	100	0
三氯醋酸	196	100	90	70	0
碳氢化合物					
矿物油		180	90	60	0
石蜡油		100	100	100	0.5
苯	80	80	100	100	0
甲苯	110	110			
胺					
苯胺	185	120	81	99	2.7
苯胺	185	180	95	90	
N-甲基苯胺	195	120	85	95	
N,*N*-二甲基苯胺	190	120	82	97	
正丁基胺	78	78	71	73	4.4
二正丁基胺	159	120	81	96	
二正丁基胺	159	160	55	75	
三正丁基胺	216	120	81	80	
吡啶	116	116	100	100	1.5
溶剂					
四氯化碳	78	78	90	80	4.5
氯仿	62	61	85	100	4.0
二氯乙烷	77	32	95	100	2.8
氯甲烷	40	40	85	85	0
Freon 113	46	46	100	100	0.8

续表

试剂名称	沸点℃	试验温度℃	拉伸强度保持率,%	伸长率保持率%	增重%
二甲基甲酰胺	154	90	100	100	1.5
二甲基亚砜	189	90	95	95	1.5
Skydrol		149	100	95	3.0
Aerosafe		149	92	93	3.9
A-20抽提液		140	90	90	
醚、酮、酯					
四氢呋喃	66	66	86	93	3.5
丙酮	56	56	80	83	4.1
苯乙酮	201	180	80	80	1.5
环己酮	156	156	90	85	0
甲乙酮	80	80	100	100	0
醋酸正丁酯	127	127	80	60	0
醋酸乙酯		77	85	60	0
其它有机化合物					
苯甲醇	205	120	97	90	
苯甲酰氯	197	120	94	95	
邻甲酚	191	180	100	100	
十氢化萘	190	120	89	95	
邻苯二甲酰氯	276	120	100	100	
无机酸					
浓盐酸	106	23	100	90	0
浓氢溴酸	125	125	100	100	
浓氢氟酸		23	97	95	0.1
浓硫酸		100	100	100	0
浓硝酸70%	120	120	0	0	
浓铬酸	126	125	66	25	
浓磷酸		100			
卤素					
无水溴	59	23	90	90	1.2
无水氯		120	85	84	7
碱、过氧化物					
氢氧化铵		66	97	97	0
氢氧化钾(20%)		100	100	100	0
氢氧化钠(50%)		120	94	80	0.2
过氧化氢(30%)		23	99	98	0
其它无机化合物					
氯化铁(25%)	104	100	95	95	0
氯化锌(25%)	104	100	100	100	0
硫酰氯	68	68	86	100	8
三氯化磷	75	75	100	98	
氧氯化磷	104	104	100	100	
四氯化硅	60	60	100	100	

① 性能变化<15%被认为可通过,试验是250～1250μm 小试片在试剂中浸泡24h 后测定其拉伸强度,伸长率和增重。

7.3.7. 真空除气和透气性

在真空和一定程度条件下，改性 ETFE 共聚物仅脱除小量气体，对宇宙飞行器来说，其失气速率是可接受最大速率的1/10,750μm 试片在真空和149℃加热24h,最大失重量是0.12%,其中可析出挥发性组分少于0.02%,其透气率数值列于表48（Tefzel 薄膜100μm，ASTM D1434，75℃)。

表 47　FS 40G 的耐辐射性能

累计剂量 rad	介质	拉伸强度 MPa	伸长率,%
0	空气	50.8	515
5×10^8	空气	34.9	13.3
1×10^8	10%NaOH	33.3	88.5
1×10^8	30%HNO_3	27.7	32.7
1×10^8	60%HNO_3	24.9	21

表 48　改性 ETFE 共聚物的透气率

气体	透气率 nmol/（m·g GPa）
二氧化碳	500
氧气	60
氯气	200
氮气	1800
水蒸气（ASTM E96）	3.3

7.4. 加工

改性 ETFE 共聚物可用通用热塑性塑料加工技术，如模压、注塑、挤出、静电喷涂等方法加工成各种不同成品，并有不同规格的品种，见表49。

表 49　改性 ETFE 的不同牌号

FS-40G	熔体指数(MI) g/10min	Tefzel	熔体指数(MI)	主要用途
1	0.1～1.0	280	3	模压
2	1.0～4.0			挤管、模压
3	5.0～9.0			通用挤出料
4	10.0～14.0	200	8	挤薄壁细线
5	15.0～30.0	210	45	粉末涂料用

改性 ETFE 共聚物热熔融加工温度一般在300～340℃，可以用注模、模压、吹模（blow molding)，传递模塑（transfer molding)，旋转成型，(rotntional molding)及挤出或涂装等方法加工成制件,对注塑加工成型来说，在树脂流动方向，大约有1.5～2.0%收缩，而在横方向约有3.5～4.5%的收缩，而对玻璃纤维增强的树脂在流动方向可降低至0.2～0.3%，对横向则有3.0%的收缩，可用通常适于聚酰胺和聚甲醛树脂加工方法进行切削加工成制件，ETFE 树脂亦可着色。

7.5. 结语

改性四氟乙烯-乙烯共聚物，虽加入了少量第三单

体，但基本上保持了四氟乙烯-乙烯交替共聚物的特征，从其性能上看，它更接近于聚四氟乙烯的特有性能，除耐热温度稍低外，它的一些力学性能反而优于聚四氟乙烯，而其加工性能可克服聚四氟乙烯需粉末冶金法的缺点，用通常热塑性塑料加工方法加工成型，从上述一系列性能介绍，充分说明该共聚物的优越性能，这是一个值得大力推广的新材料。

8. 聚偏氟乙烯

8.1. 概 述

聚偏氟乙烯是1,1-二氟乙烯经自由基聚合得到的线性高分子化合物，通常简称 PVDF，在科学文献里亦称 PVF_2。聚偏氟乙烯(PVDF)是部分结晶的高聚物，其氟元素含量为59.4%，氢元素含量为3%。PVDF 高分子链的重复单元为—CH_2 CF_2—，由于聚合物链上 CH_2和 CF_2基团的交替排列，使它具有极性，因此 PVDF 有独特的结晶形态和介电性能，其介电常数特别高。不同于其它含氟树脂，在较高温度下，PVDF 可以溶解在某些极性溶剂。

PVDF 树脂具有优良的耐化学腐蚀、耐高温、耐氧化、耐气候、耐紫外线和高能辐射的性能；PVDF 的拉伸强度和抗冲击强度优良，硬度高且耐磨，热变形温度高，抗蠕变疲劳性能佳，其使用温度范围为－60～150℃，它是一种强而韧的结构材料。PVDF 的加工性能优良，可用通用加工设备进行模塑、挤塑和注塑等熔融加工。因此 PVDF 兼具含氟树脂和通用树脂的特性，是一种综合性能优良，用途极其广泛的热塑性工程塑料。PVDF 树脂的应用市场主要有化工设备、电子电气和建筑涂料等3个方面。此外，偏氟乙烯均聚合物和共聚物还具有独特的压电和热电性能，近些年来作为一种新颖的功能材料，PVDF 已引起人们的广泛兴趣，在理论和应用研究方面都不断取得新进展。

根据树脂性能和不同的用途，PVDF 树脂分为许多品种和品级，既有粉料和粒料，又有乳液和分散液，还有偏氟乙烯共聚物、PVDF 合金和填充料等。表50列出了 Atochem Notth America 公司牌号为 Kynar 的 PVDF 主要产品的特性和加工方法。

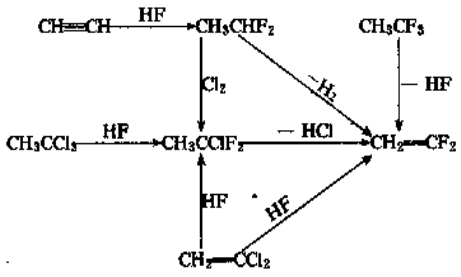
60年代中期，中国科学院上海有机化学研究所和上海市合成橡胶研究所分别进行过 PVDF 树脂实验室研究。80年代后期，上海市有机氟材料研究所(原上海市合成橡胶研究所)进行了 PVDF 中试研究，研制成功模塑和挤塑用 PVDF 树脂以及 PVDF 涂料。在90年代，该所正在进行注塑用和涂料用 PVDF 以及偏氟乙烯共聚物树脂的研究，并将建成100吨/年规模的中试生产装置。此外，化工部晨光化工研究院二分厂和浙江省化工研究院也生产模塑用 PVDF 树脂。

表 50 Kynar 树脂产品

牌 号	状 态	特 性	加 工 方 法
460/461	粒料/粉料	通用级	高速挤塑和模压
760/761		高粘度	压缩和注塑，模压大制品
740/741		中高粘度	注塑和挤塑
730/731		中低粘度	挤塑
720/721		低粘度	熔体流动为首要因素的加工方法
710/711		极低粘度	粉末涂料
500	粉料	高粘度	有机溶胶涂料
320	粒料	中高和低粘度，填充石墨、降低模压收缩率	压缩和注塑，模压大制品
370			
EX-AD1000	粒料	中高和低粘度	挤塑
EX-AD2000		加工助剂	
FLEX2800/2801	粒料/粉料	高粘度共聚物	挤塑和模压
FLEX2900/2901		高粘度共聚物，极限氧指数85	挤塑和模压
7200/7201		中粘度共聚物	挤塑和模压
32	乳液	颗粒极细，防冻贮存	涂料，浸渍织物
202	分散液	强韧、耐磨、耐化学品、耐候涂料	喷涂、浸涂、辊涂、刷涂和浇铸
204		灰色底漆，用于底涂及模压 PVDF 与金属基材粘结	喷涂、浸涂、辊涂、刷涂和浇铸
205		黑色二道底漆、建筑用	喷涂、浸涂、辊涂、刷涂和浇铸
1120	粒料	PVDF 与丙烯酸树脂合金，低粘度透明度好，附着力强	挤出和模压

8.2. 单 体

制造偏氟乙烯的主要工艺路线如下（另见氟化合物 2.有机氟化合物）：



1,1-二氟乙烷与氯气一起加热或在CCl_2F_2存在下加热或在$BaCl_2$催化剂存在下热解脱氢都可得到偏氟乙烯[8.1~8.5]，但产率不很高。1,1-二氟乙烷由乙炔在γ-Al_2O_3催化剂存在下用氟化氢气相氢氟化可得到极高产率[8.6,8.7]。

由1,1-二氟乙烷光氯化或热氯化[8.8~8.22]或由甲基氯仿与HF反应[8.23~8.28]或偏氟乙烯与HF反应[8.29]先制得1,1,1-二氟一氯乙烷，继而热解制造偏氟乙烯[8.7,8.30~8.49]是目前工业生产的主要技术路线。二氟一氯乙烷热解时，加入2～2.5%（重量）的CCl_4促进剂，反应温度可降低到550℃，偏氟乙烯产率为80%[8.32]。若加入0.5～4%的氯气作促进剂，则可进一步提高二氟一氯乙烷的转化率和偏氟乙烯产率[8.36]。若同时加入CCl_4和Cl_2作促进剂，偏氟乙烯的选择性可高达99%[8.48]。加入水蒸汽并在反应管中填充镍丝或铜丝可改善传热[8.45]，或采用分段加热的反应器，转化率和产率均可达到99%以上[8.42,8.43]光氯化产物可经提纯[8.46]，也可不提纯而直接进入热解反应器[8.7,8.19]，当反应温度为600～720℃，反应时间为15.5s时，以二氟乙烷计的总转化率可达99.5%，偏氟乙烯总产率可达99.5%。

1,1,1-二氟一氯乙烷的NiO，Fe_2O_3，ZnO等催化剂[8.50]或用$ZnCl_2$浸渍的α-氧化铝或氟化铝作催化剂[8.51,8.52]，也采用氟化铝，三价氯化铁载于活性碳、活性陶土上[8.53]或用$BaCl_2$作催化剂[8.54]，均可制得偏氟乙烯，但产率均不高，而且催化剂寿命都比较短。

偏氯乙烯在CrF_3催化剂存在下用HF直接氟化[8.55~8.58]也可制得偏氟乙烯。

1,1,1-三氟乙烷在高温下在铂金管或衬白金的镍管中脱氟化氢可得高产率的偏氟乙烯[8.59~8.61]。也可在催化剂氧化铝[8.52,8.62]、三氟化铬[8.63]存在下热解，但偏氟乙烯产率很低。1,2-二氯-1,1-二氟乙烷的脱氯[8.64,8.65]，1,1-二氟-2-溴乙烷的脱溴化氢[8.66]以及四卤乙烷用锌[8.67]或锰[8.68]脱卤均可制得偏氟乙烯。CF_3CClBr_2用钠汞齐处理[8.69]，CHF_2Cl和CH_3OH[8.70]，C_3H_4[8.71]，CH_3Cl[8.72~8.74]分别进行共裂解，CHF_2Cl在760℃裂解[8.75]或CCl_2F_2分别与CH_3Cl[8.76]，CH_4[8.77]，H_2[8.78]共裂解，CF_3H与CH_4[8.79]，CF_3Cl或CF_3Br与CH_4[8.80,8.81]，CCl_2F_2与CH_4[8.82]进行共裂解，$BrCF_2CF_3$的热解[8.83]，$CF_2Br—CBrH_2$脱卤[8.84]，$CF_2CF_2CH_2CH_2$[8.85,8.86]，$CF_2CF_2CH_2CHMe$[8.87]或CF_2ClMe，$CFCl_2Me$，CF_2HCH_2Cl热解[8.88]都可得到偏氟乙烯。

偏氟乙烯的主要物理性质如下（另见氟化合物 2.有机氟化合物）：

分子量	64.038
沸点，℃	−85.7
熔点，℃	−144
临界温度，℃	30.1
临界压力，MPa	4.433
临界密度，g/cm^3	0.417
在空气中的爆炸极限（体积），(%)	5.8～20.3
25℃时生成热，kJ/mol	−345.2
25℃时聚合热，kJ/mol VDF	−128.8
毒性 LC_{50}，ppm	128000

8.3. 聚合反应

1948年Ford的专利[8.89]报道，以水为介质使用不同类型的自由基引发剂，在30MPa以上压力和20～250℃温度下聚合，首次得到PVDF。此后，人们在较低的压力下，分别由乳液、悬浮和溶液聚合法制得PVDF树脂。引发剂、悬浮剂、浮化剂和链转移剂等聚合配方以及温度和压力等聚合工艺条件的选择对PVDF树脂的性能来说至关重要。

为降低聚合反应中的链转移作用，偏氟乙烯乳液聚合配方中均使用化学稳定性优良的含氟烷基表面活性剂，常用全氟辛酸的钠盐或铵盐。pH缓冲剂可用或不用。石蜡可用来防止树脂粘壁。偏氟乙烯的聚合引发剂主要有两类：无机过氧化物，如过硫酸盐[8.90~8.92]和过氧化氢[8.93]；有机过氧化物，如烷基过氧化物[8.94,8.95]、烷基过氧化氢[8.96~8.98]、酰基过氧化物[8.99]以及烷基过氧化碳酸酯[8.100~8.104]等，还有偶氮化合物[8.105]也可以引发偏氟乙烯聚合。一般由有机过氧化物引发制得的PVDF含有非离子化端基，比由过硫酸盐引发的具有较好的热稳定性。二异丙基过氧化二碳酸酯是工业上常用的偏氟乙烯聚合引发剂。由乳液聚合得到白色的PVDF乳液，球形聚合物初级粒子的直径为0.2～0.5μm。

偏氟乙烯悬浮聚合配方中使用水溶性分散剂，通常为纤维素衍生物，如甲基纤维素和羟甲基纤维素等；使用与乳液聚合中相似的自由基聚合引发剂；有时还加入某种溶剂，它们既是聚合促进剂，又是链转移剂[8.106~8.111]。由悬浮聚合得到的球形聚合物颗粒直径可

达100μm。为调节聚合物的分子量，在乳液聚合[8.112,8.113]和悬浮聚合中[8.114~8.115]均使用链转移剂，如酮类、醇类、酯类和卤代化合物等。根据引发剂的不同，偏氟乙烯的聚合温度在10～150℃之间变化，根据所要求的聚合速率和聚合物分子量，聚合压力可是1.0～5.0MPa或更高。

自由基聚合引发剂[8.116~8.117]或电离辐射[8.118~8.121]均可引发偏氟乙烯的溶液聚合。被氧或氧化物活化的烷基铝可在－50～50℃温度下引发偏氟乙烯聚合[8.122,8.123]。二叔烷基连二次硝酸盐也能引发偏氟乙烯聚合[8.124]。还有人研究过 Co^{60} γ 射线[8.125~8.127]和等离子体放电[8.128]引发的偏氟乙烯聚合反应。由 Ziegle-Natta 型配位催化剂也可以得到 PVDF，但产率较低[8.129,8.130]。

与通常乙烯基单体的聚合反应一样，偏氟乙烯聚合也会产生头-头和尾-尾链节，一般认为聚合温度高有利于上述反常结构的生成[8.131]，有人合成了高规整度的 PVDF[8.132~8.134]。氘代 PVDF[8.135]和蜡状 PVDF[8.136]也已见报道。

采用以上聚合方法，偏氟乙烯还可以与其它含氟乙烯基单体共聚合。如偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物[六氟丙烯含量低于15%（摩尔）][8.137]，偏氟乙烯与四氟乙烯的共聚物[8.138,8.139]偏氟乙烯、三氟氯乙烯与带环氧基的乙烯基单体的三元共聚物接枝在聚偏氟乙烯上[8.140]，以上3种材料均为强韧而柔软的热塑性塑料，且已商品化。偏氟乙烯与六氟异丁烯的共聚物[8.141,8.142]是含氟塑料中高温耐负载性能最佳的树脂。

8.4. 聚合物

8.4.1. 性 质

由于氟原子的范德华半径比其它卤素原子小，空间位阻小，因此容易发生偏氟乙烯单体对增长高分子链的反向加成，生成反常的头-头或尾-尾链节。这种反常结构会影响聚偏氟乙烯或偏氟乙烯共聚物的结晶和其它性能[8.143]。PVDF 中头-头链节含量一般为3.5～6%（摩尔），可由高分辨 ^{19}F 核磁共振[8.144]、红外光谱[8.145]和激光质谱[8.146]法测定。

由光散射数据求得在二甲基乙酰胺中 PVDF 的 Mark-Houwink 方程式如下：

$$[\eta] = 2.01\times10^{-4}\times M_w^{0.675}$$ [8.147]（25℃时）

$$[\eta] = 0.178\times10^{-4}\times M_w^{0.74}$$ [8.148]（125℃时）

由于合成方法和热机械史的差异，PVDF 的结晶度可由35～70%变化，其值可由 DSC 法测定[8.149~8.151]。与较柔软的全氟碳聚合物相比，结晶度对 PVDF 的韧性、机械强度和冲击强度的影响较大。PVDF 的晶型有层状和球状，由于聚合方法不同，其结晶尺寸和分布以及晶体生长动力学各异。由悬浮聚合法制得的 PVDF，其结晶速率比乳液聚合法的快[8.152]。已由 DSC 和膨胀计法[8.153,8.154]研究过 PVDF 的结晶动力学。

PVDF 具有别的合成聚合物所没有的多晶现象，它有 α、β、γ 和 λ4种结晶形态。高压、高电场、熔体结晶的控制、从不同溶剂中沉淀或晶种结晶等因素都会影响结晶结构，PVDF 一般以 α 和 β 型结晶为主。在通常熔融加工过程中生成 α 型结晶，它是单斜结晶，其分子链具有反式歪扭构象（TGTG），是热力学上最稳定的状态，因此 α 型结晶是最容易得到的 PVDF 结晶形态。α 型结晶 PVDF 的密度为1.92g/cm³[8.155]，其熔融热为5.966kJ/mol[8.156]。当熔融加工的 PVDF 样品在接近熔点发生机械变形时则得到 β 型结晶[8.157]，它是斜方结晶，其分子链具有平面锯齿型全反式构型（TT）。在同一碳原子上的两个氟原子的净偶极矩很大，且垂直于分子链，因此 β 型结晶 PVDF 具有特殊的压电和热电效应。β 型结晶 PVDF 的密度为1.97g/cm³[8.158]。含有少量［<20%（摩尔）］三氟乙烯或四氟乙烯的偏氟乙烯共聚物无需经过 α 型结晶可直接从熔体得到 β 型结晶[8.159]。γ 型结晶出现的几率较小，主要是研究超高分子量 PVDF 时得到的[8.120,8.141]，它是单斜结晶，其分子链具有平面锯齿构象（TT）。在高电场下，由其它形态结晶变形可得到 λ 型结晶 PVDF。PVDF 的构象异构现象已有详细综述[8.158]。α、β 和 γ 型 PVDF 结晶在4000～30cm⁻¹的红外光谱和拉曼光谱已被研究过[8.160,8.161]。α 和 β 型结晶的相对含量可由红外光谱法测定[8.159,8.162]。无定型 PVDF 的密度为1.68g/cm³[8.163]，PVDF 的密度一般为1.75～1.79g/cm³，这表明其结晶度约为40%。

经快速淬火 PVDF 的结构、形态学与性质之间的复杂关系已被研究过[8.164]。不同品级 PVDF 树脂的熔点为155～192℃，其熔融行为决定于聚合方法、热机械史和测试技术[8.165~8.169]。如高 β 结晶含量的 PVDF 薄膜熔点为166℃，当样品的两端被拉伸时则熔点为186℃，这表明测试方法对熔点的影响很大[8.170]。

PVDF 的拉伸强度和冲击强度表明它是强而韧的材料，定向拉伸的 PVDF 薄膜和纤维有更高的机械强度[8.171,8.172]。与全氟碳聚合物相比，在负荷和蠕变以及重复挠曲和疲劳的状态下，PVDF 具有优良的抗弹性变形性质[8.173,8.174]。PVDF 硬度高，同时又有优良的耐磨性。从－60℃至150℃，PVDF 具有有用的机械性能。PVDF 的物理性能决定于分子量、分子量分布、聚合物链的规整度和侧基以及结晶形态。表51列出了偏氟乙烯均聚物的一般性能。

PVDF 的热化学反应方程式如下[8.175]：

$$\frac{1}{n}(CH_2—CF_2)_n(s)+2O_2(g)+20H_2O(l)$$

$$=2CO_2(g)+2(HF\cdot10H_2O)(l)$$

燃烧热 $\Delta H_f=-945.5$kJ/mol

生成热(298.15K)$\Delta H_f=-474.21$kJ/mol

表51　偏氟乙烯均聚物的一般性能

性　　能	数值或说明
透明性	透明或半透明
熔点，℃	155～192
相对密度	1.75～1.80
折光率 n_D^{25}	1.42
着色性	无限制
模压收缩率，%	2～3
机械加工性能	优良
可燃性	自熄，不流淌
极限氧指数，%	44
拉伸强度，MPa	
25℃	42～58.5
100℃	34.5
伸长率，%	
25℃	50～300
100℃	200～500
屈服强度，MPa	
25℃	38～52
100℃	17
蠕变(25℃，13.79MPa×10000h)，%	2～4
压缩强度(25℃)，MPa	55～90
弹性模量(25℃)，GPa	
拉伸	1.0～2.3
挠曲	1.1～2.5
压缩	1.0～2.3
硬度(邵氏 D)	77～80
冲击强度(25℃)，J/m	
缺口	75～235
无缺口	700～2300
热变形温度，℃	
0.455MPa	140～168
1.82MPa	80～128
耐磨耗(泰伯，CS-17，0.5kg)，mg/1000Hz	17.6
滑动摩擦系数(对铁)	0.14～0.17
线性热膨胀系数，$℃^{-1}$	$(0.7～1.5)\times10^{-4}$
热导率(25～160℃)，W/(m·K)	0.17～0.19
比热容，J/(kg·K)	1255～1425
热分解温度，℃	390
脆化温度，℃	−60
吸水率，%	0.04
水汽渗透率(1mm 厚)，$g/(24h·m^2)$	2.5×10^{-2}
耐辐射(^{60}Co)，MGY	10～12

当温度高于300℃时，PVDF 发生热分解，放出氟化氢，生成共轭双键，颜色泛黄。在390℃时 PVDF 分解加速(失重1%)，树脂由黄色转为深褐色，最后变为黑色。然而，PVDF 与许多别的合成聚合物不一样，在约480℃失重达70%以后，热失重曲线出现一个平台。这表明 PVDF 在热裂解过程中发生了碳化现象，因此在燃烧试验中，PVDF 具有优良的性能[8.176]。PVDF 热裂解初期的脱氟化氢反应是一个多相反应，且与多晶有关[8.177]。

由介电法[8.178,8.179]、核磁共振、动态力学谱、差动扫描量热和膨胀计[8.180,8.181]等方法研究了 PVDF 的链松弛行为，结果表明 PVDF 的玻璃化温度为−30～−50℃。介电频率色散表明其转变温度为−70、−40和100℃[8.163,8.164]，而动态力学谱[8.182,8.183]和差动扫描量热法测得的转变温度为50℃。

不含添加剂和未经特殊处理的偏氟乙烯均聚物的电性能见表52。

表52　偏氟乙烯均聚物的电性能

性　　能	数　　值
体积电阻率 (DC)，Ω·cm	2×10^{14}
耐电弧性，s	50～60
介电强度 (短时间，500V/s)，$V/2.54\times10^{-5}m$	
厚3.175mm	260
厚0.203mm	1300
介电常数 (25℃)	
60Hz	9～10
10^3Hz	8～9
10^6Hz	8～9
10^9Hz	3～4
介质损耗角正切	
60Hz	0.03～0.05
10^3Hz	0.005～0.02
10^6Hz	0.03～0.05
10^9Hz	0.09～0.11

由于 PVDF 的两个极性偶极基团和多晶结构，它具有特殊的介电性能。PVDF 的介电常数很高，其数值与频率、温度、热历史及拉伸有关[8.184～8.185]，如经拉伸 PVDF 样品在高电场下极化，其介电常数可高达17。

PVDF 具有特别高的压电和热电性能，这与它的介电特性以及多晶现象有关，其基本原理和应用已有文献综述[8.186,8.187]。PVDF 的介电性能和其它电性能与其基本结构及多晶的关系也已被研究过[8.189]。

不同于其它亚乙烯基聚合物，在高能电子束和 γ 辐射下各品级 PVDF 都易交联而不降解，其高温下模量升高[8.190,8.191]。PVDF 的辐射交联性能在电热带、热收缩管和耐高温电线电缆等方面得到了应用[8.192,8.193]。辐射敏感添加剂和聚合物的分子量都影响 PVDF 的交联效率和交联速率，高粘度和分子量宽分布聚合物的交联效率较高[8.194,8.195]。

由于晶体的散射作用，PVDF 厚膜或板是半透明的。

取向PVDF薄膜能透过可见光和紫外光，当锥角为0.5°时，镜面透射比为85～90%[8.196]。

PVDF是一种与其它聚合物具有热力学相容性的部分结晶聚合物[8.197]，尤其是与丙烯酸或甲基丙烯酸树脂的相容性较好[8.198]。PVDF共混物的形态学、性质和特性取决于添加聚合物的结构和组成，也与PVDF树脂有关[8.199]。通常羰基含量较高的添加聚合物与PVDF的相容性较好，为获得与PVDF的相容性，强极性相互作用是必需的[8.200]。

PVDF具有优良的耐化学介质性能，对大多数无机酸、盐类、卤素、氧化剂、弱碱以及脂肪族、芳香族和卤代溶剂等均有优良的抗性。它不耐高浓度强碱和某些胺类化合物；可溶解于二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等少数几种极性溶剂；在较高温度下可溶解于某些酸类和酯类化合物，因此它们是PVDF的潜溶剂[8.201]。在不同浓度的各种化学介质中PVDF可以长期使用的最高温度可参考生产厂商的PVDF技术小册子[8.202]。

8.4.2. 成型加工

PVDF树脂以粉料、粒料、乳液或分散液等形式出售，树脂品级较多，有很宽的熔体粘度范围，以适应不同加工方法。PVDF树脂品级的选择决定于加工方法、模具设计和最终产品。PVDF填充石墨可降低模塑收缩率和改进导热性，已制得碳纤维增强的PVDF[8.203,8.204]。发泡PVDF则可降低密度和介电损耗[8.205～8.207]。

采用模压、传递模塑和注塑加工方法可生产PVDF泵、阀门、管配件和塔填料等；采用挤塑加工法可生产PVDF棒、板、薄膜、管子、软管、单丝和电线绝缘层等。加工PVDF无需添加润滑剂和稳定剂等助剂。与全氟碳聚合物不同，加工PVDF可以使用PVC和聚烯烃的加工设备，其材质不必是特殊合金钢。PVDF不吸湿，加工前不必干燥处理。PVDF是高结晶聚合物，其模压收缩率较大，约为3%。

在模压和传递模塑时，先将PVDF粒料在215～235℃的烘箱或高频加热炉中预热，然后以一定的压力将料压入190～195℃的模具内，维持一定时间使料充分流动和塑化。对于截面积较厚的制品，模具必须保压冷却至90℃以下才能脱模，以防产生气孔和变形。在135～156℃下退火处理，有利稳定PVDF制品的尺寸和消除残余应力。

在注塑高熔体粘度的PVDF树脂时，合理的模具设计十分重要，一般推荐大口径的喷嘴口、流道和浇口。虽然操作条件决定于制件和树脂的品级，但料筒、喷嘴和模具的温度一般分别为200～230℃、230～260℃和70～90℃。

挤塑PVDF树脂推荐采用长径比为20:1以上的渐变螺杆和比较长的计量段。特殊的口模设计有利于熔体的分布和均化。根据制品的形状，挤出温度可在230℃至290℃之间变化。挤塑截面很窄的制品，如薄壁电线绝缘层时，口模端部的温度为316℃，为提高制品表面的光亮度，温度还可更高些。当挤塑电线绝缘层、软管和管子时需要用冷水淬火；而缝隙口模挤塑的板和薄膜则通常在60～150℃的抛光钢辊上冷却结晶。挤塑膜、吹塑膜和平膜可由单向或双向拉伸至低于0.025mm的厚度。挤出单丝时，则喷丝到水浴中，然后在140～160℃下拉伸取向和定型，拉伸比一般为5:1至3:1。

在模塑和挤塑成型时，必须注意消除“挂料”区域，该处容易积聚树脂，如果滞留时间过长，易引起PVDF树脂分解。但是，在300℃以下PVDF是稳定的，只是随时间延长树脂稍有发黄。

可以对PVDF产品进行锯、刨、钻、磨和车削等机加工，也可以进行熔接和粘结以及表面金属化处理等。

PVDF与其它树脂共挤出或制作层压制品时，通常要考虑树脂的热膨胀系数和熔体粘度的匹配问题，但粘接是技术关键，已有专利提出使用与PVDF具有相容性的不同聚合物组成的粘接中间层[8.208,8.209]。

由乳液聚合法制得的PVDF粉末，颜料，聚丙烯酸酯以及极性有机溶剂经研磨分散，可制成PVDF有机溶胶。采用喷涂或辊涂方法将有机溶胶涂装在铁或铝等金属板表面，然后在230～250℃下烘烤，高溶剂化PVDF颗粒熔结在金属表面，形成附着力优良的PVDF连续涂层，它可用作建筑装饰，PVDF厚涂层也可用于化工防腐[8.210～8.212]。PVDF彩色分散液直接在脱模纸或金属带上流延成膜，然后在PVDF彩色膜上涂压敏胶，可用于室外装饰[8.213]。PVDF分散液浸渍玻璃纤维或碳纤维织物，经层压可制成形状稳定的高强度衬里，用于铁或玻璃钢贮槽和管子的化学防腐[8.214,8.215]。低熔体粘度的PVDF树脂经冷冻研磨成细粉可用于粉末喷涂[8.216,8.217]。PVDF溶液组份在水中凝胶析出，可制成微孔膜或超滤膜[8.218]。PVDF细粉在一定条件下经烧结可制成多孔体[8.219]。

8.4.3. 毒性与安全

在对照条件下，动物的急性口服、慢性和亚急性接触以及吸入试验均表明PVDF无毒；动物的植入、组织培养和系统毒性试验也没有观察到PVDF对血压、呼吸和溶血作用等方面有害的毒理学和生物学反应[8.220～8.222]。PVDF中偏氟乙烯单体的含量低于1ppm[8.223]。小鼠吸入偏氟乙烯的半致死浓度LC_{50}为128000ppm[8.224]。根据美国政府联邦条例第1章第177.2510节第21条的规定，Kynar均聚物可以安全地用于与食品重复接触的制品[8.225]。根据美国农业部的规定，Kynar均聚物可用于与肉类或家禽食品相接触的加工或贮存设备。Kynar均聚物符合美国塑料材料的3A卫生标准No.2000，它可用作

乳品设备中与乳品接触的材料。已对 Kynar 均聚物和一些共聚物做过试验，它们符合美国药物（USP）分类Ⅵ的条例[8.226]。

PVDF 的极限氧指数为44。美国保险商实验室（UL）评定 PVDF 的垂直燃烧等级为94V-0。按照 ASTM E—84 隧道炉试验，涂覆 PVDF 树脂的金属板不传播火焰[8.226]。PVDF 在空气中发生明显热分解的温度为390℃，分解产物主要是有毒的氟化氢（TLV 3ppm）[8.227]。不同于聚氯乙烯，当移去热源或熔体温度降至正常加工温度时，PVDF 便停止热分解。由于机械故障或人为差错导致 PVDF 热分解并释放出氟化氢时，必须注意避免过量吸入氟化氢或让身体与氟化氢接触。氟化氢慢性中毒患者的症状不易马上表现出来，中毒者必须得到及时医疗处理。某些添加剂，如云母、石棉、玻璃纤维、二氧化钛和极细的金属粉末都会加快 PVDF 的热分解速率，必须谨慎使用[8.228]。

8.4.4. 用　途

PVDF 树脂是一种综合性能优良的强韧热塑性工程塑料，已广泛应用于化工设备，电子电气工业、长寿命建筑涂料以及迅速增长的其它方面特殊用途，它不仅是优良的结构材料，同时还是一种新颖的功能材料。

由于 PVDF 具有优良的耐高温、耐化学腐蚀性以及高强度、抗蠕变和抗疲劳等特性，因此它是化工设备流体处理系统的理想防腐蚀材料。由 PVDF 树脂可制成整体或衬里的泵、阀门、管子、管路配件、贮槽以及热交换器和织物滤布等[8.229~8.232]。PVDF 薄板与玻璃布或聚酯织物层压也可用作贮槽衬里[8.233]。氯碱工业电解槽中石棉隔膜用 PVDF 树脂作粘结剂，可降低电耗和延长隔膜寿命[8.234,8.235]。先进的离子膜法烧碱生产装置中使用了大量 PVDF 阀门。纸浆漂白过程中的转鼓过滤器使用 PVDF 单丝织成的滤布[8.236]。加入少量导电材料制得的抗静电 PVDF 树脂用于石油工业的管路系统，可避免在甲苯和二甲苯的运输过程中产生火花[8.237]。PVDF 耐核辐射和化学药品性能优良，已成功地用于钚回收工厂[8.238]。

PVDF 具有高介电强度、耐高温和高强度等性能，因此可用作 电子电气工业的绝缘材料。PVDF 树脂已广泛用于电子计算机的背板架空线和远距离通信系统[8.238]以及工业控制电缆护套。PVDF 的介电损耗较大，已制成具有自限流开关作用的 PVDF 电热带[8.239,8.240]，可根据需要自动控制温度。PVDF 热收缩管用于航空和电子装置的终端设计[8.241]，在锐利和不规则形状物件上收缩时不会破裂。由于 PVDF 的自熄性，极低的烟雾扩散和火焰蔓延性，依照美国建筑法规的规定，80年代中期以来 PVDF 用于 Plenum 电缆护套发展很快[8.242]。Plenum 电缆安装在建筑物的楼板和吊顶天花板的夹层空间里，通常是低电压、低功率的通信、报警和数据处理电缆。这种电缆无需金属护套管，安全可靠，施工成本低。

以 Kynar 500为基干的 PVDF 涂料是一种长寿命超耐候建筑涂料，这种涂料一般是在工厂里涂装在镀锌铁板、铝板或挤出铝型材等建筑构件上，已广泛应用于发电站、机场、运动场、高速公路、商业大厦和宾馆住宅等[8.243,8.244]。PVDF 涂料可在户外长期使用，无需保养，据说可以使用20年以上。涂装 PVDF 涂层的金属板有优良的后成形加工性能，因此 PVDF 涂料是一种高级卷钢涂料[8.245]。

偏氟乙烯均聚物和共聚物能溶于有机溶剂，因此比其它氟树脂更容易制成多孔膜、微孔膜、超滤膜和中空纤维等，可用于膜分离[8.246~8.249]。PVDF 已获美国食品和药物管理局（FDA）的认可，所以 PVDF 滤器和液体处理系统可用于食品和医药工业。加工 PVDF 树脂时不必添加助剂，PVDF 制品具有高纯度，不污染流体，因此近年来已被用于超纯水和半导体工业[8.250,8.251]。

由分散液浇铸得到的 PVDF 彩色薄膜已被用于装饰汽车车身。近年来开发成功的 PVDF 与 ABS 或 PVC 共挤出膜或板，改善了 ABS 和 PVC 的耐候性、耐化学药品性和耐污染性，它们已被用作家用电器外壳、汽车内外部件、路标、广告牌和商店外装饰等[8.252,8.253]。

由于 PVDF 的介电常数很高，PVDF 薄膜是高容量微型电容器的理想材料[8.254,8.255]。偏氟乙烯均聚物和共聚物的折光率较低，它们可作用光导纤维的外涂层[8.256,8.257]。PVDF 还可用作静电复印的调色剂[8.258,8.259]。

PVDF 流延膜或挤出薄膜在一定温度下拉伸3～4倍，其晶型由 α-型转变为 β 型，然后在高电场下极化制成具有压电和热电特性的薄膜[8.260,8.261]。也有人将 PVDF 与锆钛酸铅（PZT）共混制成兼具高分子压电材料和陶瓷压电材料特性的复合压电材料[8.262]。PVDF 压电薄膜质地柔软，可以制成各种形状复杂的传感器，具有多种能量转换形式。PVDF 压电薄膜的应用[8.263~8.265]包括信息处理——键盘开关、座标和笔触输入装置；音响器材——耳机、扬声器、电子琴；医疗器械——血压计、脉像仪、呼吸监听器和超声波诊断仪以及物理检测——压力计、形变仪、声纳和热电敏感元件。中国已用 PVDF 压电薄膜制成激光探测器[8.266]。

8.4.5. 产品标准

PVDF 树脂的 ASTM 标准见 ASTMD 3222—81[8.267]。中国已有模塑和挤塑用 PVDF 树脂的企业标准，其标准号分别为 Q/GHAC 02—91和 Q/GHAC 11—91。

8.5. 经济概况

1961年美国 Pennwalt 公司最先推出 PVDF 树脂，商

品牌号为Kynar，1965年建成第一套生产装置。1983年全世界PVDF树脂的生产能力约为5500t/a[8.268]，1988年已增加至约13000t/a[8.269]。1989年全世界PVDF树脂的消耗量达11000t/a[8.270]，在此前的10多年里，PVDF树脂市场的年平均增长率为15%[8.271]。在1983～1985年，美国PVDF的化工设备、电线电缆和建筑涂料3方面应用市场大约各占1/3；在西欧和日本则以化工设备应用市场为主[8.268]。由于美国建筑法规规定民用建筑电缆必须使用氟塑料电缆护套，因此PVDF电线电缆耗用量在总耗用量中的占有率，由1982年的零上升至1988年的70%，而其中Plenum电缆的占有率达58.3%。以Kynar 500为基料的涂料由获得许可证的涂料厂配制，并由配制厂所批准的施工者涂装。除北美和欧洲外，近年来在亚太地区Kynar 500涂料发展很快。在美国，化工设备PVDF市场中的80%为半导体工业液体处理系统，纸浆漂白和氯碱工业是另两个主要应用市场。1985年和1988年美国PVDF树脂的消耗情况见表53[6.269,8.272]。

表53 1985年和1988年美国PVDF树脂的消耗情况

应用市场	消耗量，t		百分比，%	
	1985年	1988年	1985年	1988年
建筑涂料	1700	1280	37.0	20.0
电线电缆	1500	3825	32.6	70.8
Plenum电缆		3150		58.3
其它电线电缆		675		12.5
化工设备	1200	405	26.1	7.5
其它	200	90	4.3	1.7
合 计	4600	5400	100	100

世界上最大的PVDF生产厂商，美国的Pennwalt公司于1989年被法国的ELF Aquitaine石油财团兼并，与原Atochem公司合并成立Atochem North America公司。而后该公司又将其一套PVDF生产装置出售给意大利Montedison公司的子公司Ausimont公司。目前世界上PVDF树脂的主要生产厂商和产品牌号见表54。

表54 PVDF树脂的主要生产厂商及其牌号

厂 商	国 家	牌 号
Atochem North America，Inc.	法国	Kynar/Foreflon
Ausimont，N. V.	意大利	Hylar
Solvay & Cie，S. A.	比利时	Solef/Vidar
吴羽化学工業株式会社	日本	KF
大金工業株式会社	日本	ネオフロン
Dynamit Nobel A. G.	德国	Dyflor

1993年PVDF树脂的市场价格为14.09～14.22美元/kg或25076～25503美元/m³[8.273]。

9. 聚氟乙烯

9.1. 概 述

聚氟乙烯（PVF）由氟乙烯（VF）聚合制得。它在氟聚合物中，虽然含氟量最低，但依然具有氟聚合物的良好综合性能，如卓越的耐候性、优良的机械性能和突出的耐化学腐蚀性等。

VF由Swarts于1901年首次制备成功[9.1]。当时认为它的聚合非常困难甚至是不可能的[9.2,9.3]。因此在很长一段时间内未引起人们的注意。直到1934年，Starkweather发现VF在甲苯溶液中能进行“一些”聚合[9.4]。以后，Newkirk又报道了VF在石英毛细管中，以紫外光或过氧化物为引发剂在自身压力下进行聚合[9.5]。接着，Coffman和Ford制备了高分子量PVF，并且还能够加工成柔软透明和可冷拉伸的薄膜[9.6]。1959年，美国Du Pont公司终于开发成功PVF薄膜Teslar[9.7]。1963年它在Buffalo投资正式生产PVF薄膜，将商品牌号改为Tedlar[9.8]。目前，这仍然是世界上唯一的PVF薄膜商品牌号。

美国Diamond Shamrock公司于1965年生产Dalvor 720 PVF树脂，用于分散体涂料[9.9]。1969年又发表了Dalvor改性PVF树脂，可不用潜溶剂进行熔融挤出加工成膜[9.10]。此外，日本[9.11]、德国[9.12]、前苏联[9.13]等国也进行了PVF及其涂料和薄膜的研制工作。中国浙江省化工研究院经过20余年的研究，于1985年建成30t/a PVF树脂中试装置，投入批量生产[9.14]，树脂主要用于分散体涂料，并在此基础上又进行了薄膜的研制[9.15]。

由PVF树脂加工制备的薄膜和涂料，作为保护薄膜、脱模薄膜及表面保护涂层，广泛使用于建筑、交通运输、电子电器、包装、化工和仪器仪表等行业[9.16]。

PVF薄膜由于性能优异，目前仍然保持着一定的增长率，预计在今后仍将能稳定发展[9.16]。

9.2. 结构与性能

PVF分子链中仅含1个氟原子。在结构上它明显不同于全氟聚合物，而更接近于PE或PVC。在性能上表现出一系列氟聚合物的特性，又具有许多相似于PE或PVC的性能。

9.2.1. 分子结构

PVF为结晶聚合物，具有平面锯齿链构型[9.17]。X射线研究指出它是六方型单晶胞[9.18]。高分辨核磁共振和X射线衍射研究进一步表明其单晶胞中有两个单体链节。从相似的PVDF结晶相型Ⅰ，推断出PVF单晶胞属正交晶系[9.19,9.20]。

PVF结晶度范围20～60%[9.21]，尽管结晶度高，但仍然是无规立体结构[9.22]，PVF分子链中大约每6个单体链中有一个连接是相反的，为“头-头”结构，其比率随着聚合温度的升高而提高[9.23]。齐格勒-纳塔催化剂或烷基硼引发剂在较低温度下得到的PVF。从X射线衍射图表明它的分子链中减少了按“头-头”连接的结构，从而提高了聚合物链的规整性[9.24]。

9.2.2. 聚合物性能

(1) 分子量与溶解度　各种聚合条件下得到的PVF有不同的分子量和溶解度，PVF用渗透压法测定的数均分子量($\overline{M}_n$)一般在76000～254000之间[9.26]。100℃以下，高分子量PVF几乎不溶于任何溶剂；100℃以上，它可溶解于*N*-取代胺类、酮类、四亚甲基砜、四亚甲基脲和二氯化物等溶剂[9.25]。测定PVF溶液的特性粘度[η]和沉降常数S，研究了PVF分子量及其分布，确定了下列关系式[9.26]：

$$[\eta]=6.42\times10^{-5}M_n^{0.80}$$

$$S=0.0929M_n^{0.40}$$

从一系列PVF样品测得$\overline{M}_w/\overline{M}_n$=2.47～5.59，偏离了正常分子量分布的数值2.00，说明PVF链存在支化现象。

(2) 增塑效应　常温下PVF在溶剂中的不溶解性说明聚合物增塑十分困难。100～110℃时有些化合物与PVF相容，添加比率可高达1:1，但冷却至室温后又被渗出[9.25]。邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类是在PVF中浓度可保持5～10%的增塑剂。在加工时，适量的加入可以使PVF体系的熔融温度下降，从而使其与分解温度之间的温差扩大，有利于加工[9.27,9.28]。偏苯三酸酯等作为PVF的增塑剂，每百份树脂中可添加40份而不渗出[9.29]。文献中还报道了增塑PVF对性能影响的研究结果[9.30～9.32]。

(3) 热稳定性　通常情况下，在低于107℃的温度下，PVF是稳定的。但是，在加工条件下以及使用过程中长时间经受较高温度都容易发生降解[9.33]。商品PVF的开始分解温度是220℃。降解过程是比较复杂的，首先是脱氟化氢，产生多烯化合物并进行重排，然后主链裂解断裂产生不同链长的氟化物碎片[9.34]。采用热重量分析方法对PVF热降解和氧化热降解进行了研究[9.35～9.38]，最初热降解的温度和速率与聚合物分子量有关，高分子量PVF有较高的热降解活化能[9.39]。

为了阻止PVF降解，在加工时必须加入热稳定剂。在着色时应注意，添加颜料的体系中，某些颜料特别是二氧化钛在树脂熔化时会促进PVF的降解[9.9,9.40]。热稳定剂主要有羟基化合物[9.41～9.43]、碱金属和碱土金属盐类[9.44～9.46]以及含磷[9.47,9.48]、硫[9.49,9.50]、氮[9.51,9.52]的化合物等。

(4) 热转变　结晶聚合物如PVF、PVDF、PE和PVC等具有多重玻璃化温度。文献中报道了采用多种方法对PVF热转变进行了研究[9.53～9.58]。上限玻璃化温度T_g(U)为40～45℃，是非结晶部分的松弛受到晶胞抑制的结果；下限玻璃化温度T_g(L)为－20℃，非结晶部分基本上自由松弛而无抑制。另外两种热转变为150℃和－80℃，分别是由熔融前晶体相互松弛和非结晶部分短链松弛的结果。

9.3. 单　体

9.3.1. 性　质

VF是无色带有淡的类似醚味的气体，常压下不溶于水，微溶于丙酮和乙醇。其它物理性质如表55[9.57]所示(另见氟化合物　2. 有机氟化合物)。

表55　VF的物理性质

项　　目	数　值
沸点，℃	－72.0
临界温度，℃	54.7
临界压力，MPa	5.1
临界密度，g/cm³	0.32
蒸气压（21℃），MPa	2.5
液体密度（21℃），g/cm³	0.636
生成热，J/mol	－144
比热容，J/（mol·K）	51.6
蒸发潜热（25℃），J/g	209
水中的溶解度（80℃），g/100g H_2O	
3.52MPa	0.94
7.03MPa	1.54

VF由于氟原子的吸电子性，双键的电子云密度与乙烯相比明显降低。因此，它容易进行亲电子的加成反应，而难以进行聚合反应。一般需要高温高压这样的苛刻条件[9.57]。

VF在空气中能燃烧。燃烧极限为2.6±0.5容积%和21.7±4.0容积%之间，它与空气混合物的最小发火点为400℃。

当操作人员与VF气体短时间接触时，其在空气中的最大允许浓度为20%（体积）。

9.3.2. 制　备

VF制备方法亦可参见氟化合物　2. 有机氟化合物。

(1) 合成　VF由1,1-二氟-2-溴乙烷为锌粉反应制得[9.1]。以后的文献报道中多采用乙炔与氟化氢加成的制备方法[9.5,9.6]，加成反应可分为一步法和两步法。一步法以一分子乙炔与一分子氟化氢在汞盐或铝盐催化剂存在下直接加成制得高产率的VF[9.58～9.62]。两步法则首先由

一分子乙炔与二分子氟化氢反应生成1,2-二氟乙烷，然后再催化裂解制得VF[9.63~9.65]。氟乙烯工业化生产方法未见报道，但人们估计采用一步法[9.66]。

氧化铝是VF合成中早期使用的催化剂，但在反应开始阶段会产生水和较多的焦油以及气体副产物。以后改用氟化铝，可大大减少上述问题的产生[9.67~9.69]。并且发现不同晶型的氟化铝在催化活性上有很大差别，其中β、γ和δ型氟化铝的催化活性最佳。以后又发现ε型氟化铝除了有高的活性外，又有较理想的催化寿命[9.70~9.71]。文献还报道了在氟化铝催化剂中添加少量铋盐可以提高VF的选择性和产率[9.67]。

汞盐催化剂与铝盐相比可以降低乙炔与氟化氢的加成反应温度，但是反应不稳定，而且催化剂毒性又较大[9.5]。使用复合汞盐能提高催化活性及使用寿命[9.61,9.62,9.72]。有报道说采用三只串联反应器并更换通过反应器的先后次序，汞盐催化剂的寿命可达到2100h[9.73]。

VF还可以由乙烯氧氟化法[9.74]、氯乙烯与氟化氢直接反应[9.75,9.76]、1,1-氟氯乙烷或1,2-氟氯乙烷催化热裂解[9.77~9.79]等方法制得。

(2) 分离精制　由乙炔和氟化氢合成制得的粗VF产品中，含有未反应的乙炔、氟化氢以及副产物1,1-二氟乙烷等。这些杂质特别是乙炔对VF聚合反应影响很大，粗VF必须经过精制。氟化氢和1,1-二氟乙烷可以容易地通过水洗、碱石灰吸收以及分馏除去[9.80,9.81]。乙炔难以除去，可采用化学转化[9.28,9.82]、溶剂吸收[9.83,9.84]和分馏[9.85]等方法。浙江省化工研究院的粗VF单体经水洗、碱洗除去氟化氢后，其它各种低沸点杂质通过低温加压分馏予以除去。VF单体分馏得率达到82%以上[9.14]。

9.4. 聚合过程

VF由于氟原子的电子屏蔽效应，是被认为最难以聚合的单体之一[9.2,9.86]。同时，由于VF的低沸点(−72℃)和高临界温度(54.7℃)也给聚合过程增加了麻烦。

9.4.1. 聚合反应

VF聚合属自由基型加聚反应。链的引发可以有引发剂引发、光引发和高能辐射引发等。链增长机理显示了VF加聚方式主要是“头-尾”连接[87]。但是，与其它烯烃相比，在较高聚合温度下，VF“头-头”连接的比率明显增加[9.87,9.88]。

VF聚合常用的引发剂主要是有机过氧化物[9.6,9.8,9.89~9.91]、无机过氧化物[9.92~9.94]、偶氮化物[9.25,9.95~9.97]等。

齐格勒-纳塔催化剂[9.98~9.100]和烷基硼化物[9.99,9.101,9.102]可使VF聚合在临界温度以下(0~50℃)进行。由此得到聚合物X射线衍射图表明它与普通自由基引发得到的聚合物一样，也是无规取向，聚合机理也是自由基型。但是，由于聚合温度低得到的聚合物的链规整性提高，它的结晶度和熔点也相应提高[9.23,9.24]。

光[9.103,9.104]和高能辐射[9.105]引发的VF聚合速率和转化率较高，也属自由基型聚合机理。近年来，前苏联学者在VF辐射聚合方面发表了大量文章，涉及到VF的溶液、悬浮、乳液和本体辐射聚合以及VF的共聚合和接枝聚合等[9.106~9.108]。

9.4.2. 影响聚合的因素

各种不同聚合条件对VF聚合反应及聚合物化学物理性能的影响，曾作过广泛深入的研究[9.25]。主要影响因素是温度、压力、杂质、介质、调聚剂、引发剂等。高温(125℃以上)下活泼的引发剂制得的聚合物，分子量低而且支链增多，以齐格勒-纳塔和烷基硼为催化剂的低温聚合，前面已经提到则使聚合物链的规整性提高，聚合物的结晶度和熔点也提高。提高聚合压力则使聚合物分子量和产率增加。单体杂质特别是氧和乙炔会严重抑制聚合反应。要求单体中氧和乙炔的含量分别控制在20和5ppm以下。

9.4.3. 聚合方法

早期的文献中报道，VF聚合一般是在高压(30~100MPa)和高温(60~140℃)下进行，以后出现了在临界温度以下或较低压力下进行的聚合方法。从PVF的物理机械性能、加工性能以及实际工业生产意义上去考虑，VF应采用高温高压下的自由基热引发聚合方法[9.13]。

(1) 改良悬浮聚合　40年后期专利文献报道的VF典型聚合方法，使用过氧化苯甲酰引发剂，在80℃和90MPa下进行悬浮聚合，聚合时间6.5h[9.6,9.110]。50年后期出现了以偶氮化物代替过氧化物，聚合在温度25~100℃、压力2.5~10MPa下进行[9.96]。但采用过氧化二碳酸酯类等高效引发剂，聚合条件可进一步得到改善[9.90,9.111,9.112]，浙江省化工研究院以偶氮二异丁脒盐酸盐引发剂，在温度70~80℃，压力2.0~3.0MPa下进行水相沉淀聚合[9.15]，制得的PVF已成功地用于分散体涂料。PVF树脂性能见表56。

聚合配方中加入分散剂和其它助剂以调节和控制树脂粒径大小、粒度分布和颗粒表面结构形态[9.113,9.114]、改善聚合操作条件[9.15,9.116]、提高树脂热稳定性[9.97,9.117]等。

文献还报道了VF的连续聚合方法[9.118~9.121]。

(2) 乳液聚合　VF乳液聚合具有反应速度快、树脂颗粒细等特点，特别是聚合可以在2.0~5.0MPa这样的较低压力进行[9.122]。但是，VF乳液聚合不能采用通常的乳化剂，VF与它们会发生广泛的链转移。碳原子数在7以上的全氟羧酸作为乳化剂才能进行有效的VF乳液聚

表 56　浙江省化工研究院 PVF 树脂性能[9.15]

外　观	白色粉末
颗粒形态（电镜）	棉花状疏松颗粒
特性粘数 [η]	0.1～0.2

合[9.92,9.107,9.123]。

9.5.　聚合物改性

PVF 的应用局限于在潜溶剂存在下用改良挤压法加工的薄膜和金属基材烘烤涂层用的分散体涂料。主要是由于 PVF 分解温度较低而熔点较高，两者的温度区间窄。PVF 树脂直接熔融加工会导致树脂分解而失败告终。因此，必须使用潜溶剂方可进行[9.124]。PVF 改性就是要提高它的热稳定性或降低它的熔点，一方面可以通过选择理想的聚合工艺制得性能优越的聚合物；另一方面也可通过共聚、共混或高分子反应等方法进行 PVF 改性[9.125]来实现。

9.5.1.　共　聚

VF 均聚中采用的条件均可用于共聚中。文献介绍了以齐格勒-纳塔催化剂和烷基硼化物引发剂的 VF 共聚的研究结果[9.24,9.126,9.127]。

VF 聚合过程中加入少量共聚单体，以提高聚合物的热稳定性或降低熔点，扩大熔融温度与分解温度之间的差距，改善 PVF 的加工性能，而同时又能保持 PVF 原有的优异综合性能，这是 VF 共聚改性的主要目的[9.128～9.130]。共聚单体包括含氟烯烃如偏氟乙烯[9.93,9.126,9.131]、三氟氯乙烯[9.126,9.132]四氟乙烯[9.124,9.128]、六氟丙烯[9.128,9.133]、六氟丙酮[9.126]、1,1-二氟异丁烯[9.134]、全氟乙烯基醚[9.135]等，烯烃和乙烯基单体包括异丁烯[9.136]、双环 [1.2.2.] -2-已烯[9.137]和甲基丙烯酸酯[9.138]等。

9.5.2.　共　混

将其他聚合物与 PVF 共混，也是 PVF 改性的重要途径[9.139]，加入1～3%（重量）聚乙烯基吡啶的共混物，热稳定性提高，在260℃下经受30min 而不分解[9.140]。PVDF 与 PVF 可以任何比率共混，但共混物的熔点比 PVF 有所下降[9.126]，与 PVA 的共混物则可改善熔融流动性[9.141]。

9.5.3.　高分子反应

将 PVF 悬浮于适当溶剂如 CCl_4 中进行后氯化反应，含氯量最高可达62%[9.142]。含氯量30%的氯化聚氟乙烯，在室温下可溶解于 DMF 溶剂中。据报道[9.143]，随着含氯量的增加，氯化聚氟乙烯的结晶度逐渐降低，软化点也随之下降。

9.6.　成型加工

PVF 树脂主要用于薄膜和分散体涂料的制备。

9.6.1.　加工性能

PVF 树脂的熔融温度（约210℃）接近于开始分解温度（约220℃），而且熔融粘度大，熔流温度区间狭窄，不能采用通常的熔融加工方法。PVF 薄膜和涂层只能藉树脂的潜溶剂分散体的熔融挤出或敷涂来实现[9.9,9.144]。

PVF 的所谓潜溶剂是在较高温度（100℃以上）下对 PVF 有溶解作用的高沸点极性有机溶剂，它能破坏 PVF 大分子链之间的相互作用力，从而使 PVF 最小成膜温度降至树脂熔点以下，在明显低于分解温度的情况下，使树脂颗粒熔融凝结成连续均匀的膜。研究结果还表明，PVF 潜溶剂体系可以有较高的熔流指数[9.145]，明显改善了塑化性能，具有与一般热塑性树脂相似的塑化图形[9.146]。

文献报道了 Diamond Shamrock 公司的 Dalvor X-6500系列改性 PVF 树脂，可不用潜溶剂直接进行熔融挤出加工成膜[9.10]。

9.6.2.　薄膜的成型加工

PVF 薄膜采用在潜溶剂存在下熔融挤出的改良挤压法加工[9.147,9.148]。首先将树脂、潜溶剂以及稳定剂、颜料等以一定比例充分混合均匀。挤出以后，加热使树脂颗粒熔融凝结成膜，并使潜溶剂挥发回收。挤出的薄膜一般还需要在一定量的潜溶剂存在下，进行不同程度的双向拉伸，以获得具有不同拉伸、剪切和冲击强度的各种型号的薄膜[9.149～9.151]。目前，Du pont 公司在市场上销售的 Tedlar 薄膜有4种不同取向度的型号为15、20、30和40的薄膜。Tedlar 薄膜表面有两种，一是可剥离的，另一是可粘接的。薄膜的粘接性能还能通过气体三氟化硼、火焰、辉光放电和碱金属液氨溶液等对薄膜进行表面处理得到改善和提高[9.152～9.156]。

PVF 薄膜通常是与各种基材（包括钢板、铝板、塑料板及毛毡等）层压后的形式使用的[9.157,9.158]Tedlar 薄膜层压时，不同基材使用不同的胶粘剂，主要有丙烯酸酯类[9.159,9.160]、橡胶和环氧树脂类[9.161]。目前，还报道了 EVA 等极性聚合物也可作为胶粘剂[9.162,9.163]。当 Tedlar 薄膜作为玻璃纤维增强树脂板的保护膜时，固化时的不饱和聚酯或其它树脂本身就是胶粘剂[9.164]。

此外，文献中还介绍了 PVF 薄膜采用压延等加工成型的方法[9.165]。

9.6.3.　涂层的成型加工

PVF 涂层的最基本和最有效的加工方法是将 PVF 树脂的潜溶剂分散体，涂敷到各种金属或耐热非金属基

材上进行的[9.9,9.12,9.166]。潜溶剂的选择是个关键，首先要考虑它的极性，即对PVF分子间相互作用的破坏能力。潜溶剂极性越大，破坏能力越大，对PVF树脂的熔融凝结成膜温度的降低越明显。此外要考虑的是它的挥发性，即在树脂凝结成膜以前不能挥发掉，但在烘烤后又必须完全脱除。常用的潜溶剂有邻苯二甲酸酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、碳酸丙烯酯、γ-丁内酯及其混合物等。

PVF分散体涂料配方中其它成分还包括性能优良的热稳定剂[9.9,9.12,9.139,9.167,9.168]以及颜料、填料、粘度调节剂等。

PVF树脂若采用水作为分散体，必须同时加入少量聚亚烷基二醇[9.169]或季戊四醇[9.170]或环丁砜[9.171]等作为表面活性剂，以改善树脂的润湿能力，有助于获得较好的涂层均匀性以及与基材的粘接性。

PVF分散体涂料可用空气、无空气和静电喷涂，也可采用反向辊涂和电泳[9.172]、粉体[9.10,9.173]涂敷。

涂层的烘烤温度和烘烤时间是涂层加工的重要影响因素，必须根据涂料配方、基材、烘烤方式等加以确定。为了确保涂层的防腐能力，还必须避免针孔等现象的出现[9.40]。

9.7. 规格、性能及测试方法

美国Du Pont公司和中国浙江省化工研究院均无PVF树脂出售。Du Pont公司的Tedlar薄膜根据薄膜延伸率的大小分为4个型号分别以15型、20型、30型、40型表示。并按照薄膜的厚度、光泽、色彩、表面性能及用途等所有各种品级（见表57）。Tedlar薄膜的性能见表58。

表57 Du Pont公司Tedlar薄膜品种的特征与用途[9.174,9.175]

商品名及型号	厚度，μm	长度，m	商品名及型号	厚度，μm	长度，m
TTR5AG2	12	3050	TMR10SM3	25	1340
TTR5SG2	12	3050	TWH10BS3	25	1520
TLH5AM2	12	2130	TWH10BS1	25	1520
TGY7SL2	18	1740	TWH15BL3	38	1580
TTR10BG3	25	1520	TColors15BL3	38	1580
TTR10SG3	25	1520	TTR15BG5	38	940
TUT10AG3	25	1520	TTR20SG4	50	760
TUT10BG3	25	1520	TWH20BS3	50	760
TUT10BG1	25	1520	TCloros20BL5	50	760
TUW10BG1	25	1520	TSE40BG2	100	380
TTR10BM3	25	1340	TWH40BS3	100	380

特征与用途

（1）品级：TR——透明；UT——紫外光屏蔽，透明；UW——紫外光屏蔽，半透明；LH——低光泽；MR——环氧印刷电路板用；SE——太阳能电池用；WH——白色；GY——灰色；Colors——彩色

（2）厚度：5——12μm；7——18μm；10——25μm；15——38μm；20——50μm；40——100μm

（3）表面特性：A——一面经过可粘接处理；B——两面经过粘接处理；S——未处理（脱模型）

（4）表面光泽：G——高光泽；M——中光泽；L——低光泽；S——毛面

（5）型号（用途）：1——FRP层压用；2——金属、塑料层压用；3——金属、塑料层压用；4——成型加工用；5——成形制品层压用

注：Tedlar PVF，幅宽1016mm；T（1）（2）（3）（4）（5），Tedlar薄膜品种表示式，其中（1）（2）（3）（4）（5）项意义见表中的特征和用途。

表58 PVF薄膜的性能

性能	数值	测试方法
密度，g/cm³	1.38～1.57	
脆裂强度，kPa	1.31～482	Mullen ASTM D774
冲击强度，kJ/m	10～22	Du Pont Pnemmatic试验机
撕裂强度，kJ/m		
扩展	4.6～3.9	Elmendorf
起初	174～239	ASTM 1004
拉伸模量，MPa	1700～2600	ASTM D882

续表

性　　能	数　值	测 试 方 法
极限拉伸强度，MPa	48～120	ASTM D882
极限伸长率，%	115～250	ASTM D882
极限屈服强度，MPa	33～41	ASTM D882
折射率 n_D	1.46	ASTM D542
线性膨胀系数，cm/（cm·℃）	0.00005	烘箱30min
使用温度范围，℃		
连续	−72～107	
短期（1～2h）	175	
失强温度，℃	260～300	
热导率，W/（m·K）（1℃/cm）		
−30℃	0.14	
60℃	0.17	
自燃温度，℃	390	ASTM D1929
太阳光（350～2500nm），透射率，%	90	ASTM E427—71
吸水率，%	<0.5	水浸（23℃）
耐电晕（60Hz，40V/μm），h	2.5～6.0	ASTM 2278
介电常数（1kHz，23℃）	8.5～9.9	ASTM D150
介质损耗角正切，%		
1MHz，23℃	1.4～1.6	ASTM D150
1MHz，70℃	1.7～2.7	ASTM D150
10MHz，23℃	3.4～4.2	ASTM D150
10MHz，70℃	1.6～2.1	ASTM D150
体积电阻率，Ω·cm		
23℃	400	ASTM D257
100℃	0.2	ASTM D257

表 59　浙江省化工研究院 PVF 涂料质量标准[9.176]

项　　目	指　　标
涂　料	
外　观	各种颜色的糊状体
固体含量，%	≥24.0
粘度（25℃），Pa·s	≥0.15
细度，μm	≤60
涂　膜①	
外　观	平整、光滑、颜色均匀
冲击强度（50kJ/m）	正反面均可通过
附着力（划圈法）	一　级
柔韧性（φ1mm）	通　过
卫生指标②	
感官性状	
涂膜浸泡后	无龟裂，不起泡，不脱落，无色，无异味
涂膜浸泡液	无沉淀的透明液
蒸发残渣，mg/L	
涂膜水浸泡液（95℃，30min）	≤30
涂膜20%乙醇浸泡液（60℃，30min）	≤30
涂膜4%乙酸浸泡液（60℃，30min）	≤30
涂膜正己烷浸泡液（37℃，2h）	≤30
重金属（以 Pd 计）[涂膜4%醋酸浸泡液（60℃，30min）]，mg/L	≤10
氟（以 F^- 计）[涂膜水浸泡液（95℃，30min）]，mg/L	≤0.2
高锰酸钾消耗量 [涂膜水浸泡液（95℃，30min）]，mg/L	≤10

① 按 GB 1764－79第29组的相应测定法进行测定。

② 按 GB 5009－69－85《食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法》进行测定。

浙江省化工研究院PVF涂料产品的规格与标准列于表59。

9.8. 应 用[9.177~8.179]

PVF具有良好的综合性能，作为保护薄膜、脱模薄膜、表面保护涂层等在建筑、交通运输、电子电器、化工、仪器设备等行业已得到较广泛的应用。

9.8.1. 保护薄膜的应用

高取向度的Tedlar薄膜与在固化时有高收缩率的不饱和聚酯薄膜相适应，适用于增强不饱和聚酯板的耐气候表层。这种板已作为农用温室材料，显著地提高了使用寿命[9.180~9.182]。高拉伸强度的Tedlar薄膜，有优良的耐折叠耐弯曲性能，适宜于与聚氯乙烯薄膜等层压作为墙纸或其它室内建筑或装饰制品，是理想的生物、微电子、食品加工、医疗卫生等部门以及飞机机舱、餐厅、剧场、超级市场等公共场所和普通家庭的装饰和表面保护材料[9.183]。中等拉伸强度和伸长率的Tedlar薄膜，有各种色彩，可以与铝板、镀锌钢板等基材层压，用作商业、工业和民用建筑的外墙壁板、门板和内装饰板，以及游泳池、处理槽、贮槽的保护层。也可以作为汽车外部装饰件，卡车和拖车用增强塑料板的保护层[9.76,9.184~9.187]。

此外，PVF薄膜单膜作为玻璃棉的包装材料用于制造防音壁，安装于紧靠高速公路的住宅区[9.188]。

Tedlar薄膜用作太阳能集热器盖板，具有比其它材料明显优越的特点，在紫外线环境中使用寿命预计可达20年[9.189~9.193]用于太阳能电池的保护覆盖层和绝缘层，它与玻璃板和EVA薄片等密封层的粘接性好，对波长0.4～1.1μm的光透过率大于90%以上[9.194~9.196]。浙江省化工研究院试制的PVF薄膜也已成功地应用在太阳能电池中[9.15]。

以Tedlar薄膜作为表层的，与Mylar聚酯薄膜和Dacron聚酯纤维的多层层压材料，可用作系留气球的蒙皮气囊材料[9.197]。

9.8.2. 脱模薄膜的应用

美国Du Pont公司出售的有一种薄膜（S型）具有不粘性，适宜于作为酚醛、环氧、聚酯增强塑料低压和高压模塑的脱模薄膜。在多层印刷电路板制造时使用Tedlar薄膜为脱模薄膜，以避免在环氧树脂固化时FRP-环氧层与覆盖层之间的粘连，Tedlar 100SM30MR型薄膜可在200℃下连续使用24h[9.15,9.198]。

9.8.3. 表面保护涂层的应用

PVF涂料有供不同用途的各种配方，其中包括透明的表面保护涂料、着色透明的耐化学腐蚀涂料、建筑用涂料和衬里涂料等[9.9,9.12]。但目前国外还没有商品化的品种在市场上销售。

浙江省化工研究院的PVF涂料已在食品、有机溶剂、农药包装桶衬里中推广应用[9.14]。

9.9. 经济概况

目前，世界上聚氟乙烯商品化品种只有美国Du Pont公司的Tedlar薄膜，美国1985年生产能力为2500t，消费量为1700t。1990年消费量约为2200t，1985～1990年平均增长率为5.3%。表60为美国PVF薄膜消费市场统计。

表60 美国PVF薄膜市场的消费量

市 场	消费量，t		1985～1990年平均增长率，%
	1985年	1990年	
印刷电路板	550	770	7.2
交通运输	550	680	4.6
建筑	500	590	3.4
其它	100	140	8.4
合 计	1700	2200	5.3

美国1985年PVF薄膜的价格为22～97美元/kg。

1992年浙江省化工研究院PVF树脂生产能力30t/a，PVF涂料生产能力150t/a，无商品树脂销售，以PVF分散体涂料出售。1988～1991年间PVF涂料销售总量在400t以上，1992年预计销售120t。价格为1.7～1.9万元/t。

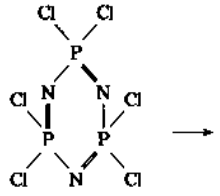
10. 氟烷氧基磷氮烯聚合物

氟烷氧基磷氮烯聚合物（fluoroalkoxyphosphazene polymers，fluoroalkoxyphosphonitrile polymers）是一类新型聚合物。

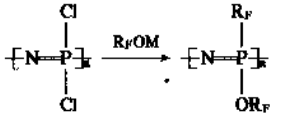
磷氮烯聚合物，亦称磷腈高分子，是具有磷氮烯基本结构的高分子化合物 $+N=\underset{\displaystyle R^2}{\overset{\displaystyle R'}{P}}+_n$ 。当磷原子上连有两个氟烷氧基取代基时，即为氟烷氧基磷氮烯聚合物。它是一类具有特殊性能的合成橡胶，商品有Firestone轮胎和橡胶公司的PNF和Ethyl公司的Eypel F。

10.1. 合成方法

合成氟烷氧基磷氮烯聚合物的最重要方法，是由六氯环三磷氮烯（简称三聚体）开环聚合，得到聚二氯磷氮烯，再与含氟醇的金属盐起高分子反应，将磷上的氯原子取代成氟烷氧基：



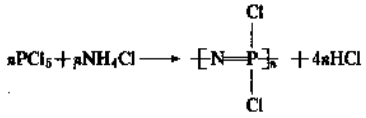
六氯环三磷氮烯（三聚体）



聚二氯磷氮烯　　聚氟烷氧基磷氮烯

10.1.1. 六氯环三磷氮烯的制备

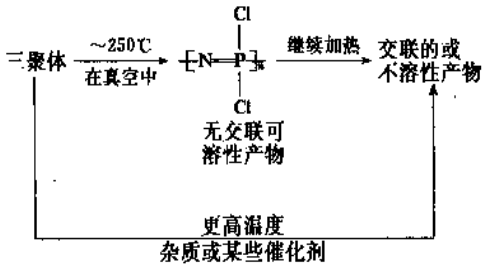
六氯环三磷氮烯由五氯化磷与氯化铵反应制备[10.1,10.2]：



反应中除生成六氯环三磷氮烯外，还同时有大环同系物$(NPCl_2)_{4\sim9}$，及低分子量开链聚二氯磷氮烯生成。近代技术已能获得高产率的三聚体[10.3,10.4]。

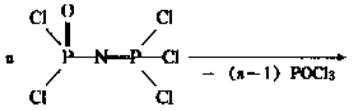
10.1.2. 聚二氯磷氮烯的制备

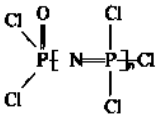
聚二氯磷氮烯通常由三聚体开环聚合制备：



为了得到高分子量的聚合物（重均分子量 M_w 约为10^6），将高纯三聚体置于洁净的玻璃封管中，在真空（0.67～1.33Pa）中封闭，然后在250℃进行熔融聚合，反应时间为40～100h。为了获得在有机溶剂中能够完全溶解的无交联的线型聚合物，以适合于进行下一步高分子取代反应，须控制转化率小于30%，以避免凝胶产生[10.5,10.6]。对于工业规模的制备，可采用各种路易斯酸或有机金属化合物作催化剂[10.7,10.8]，此时对三聚体的纯度要求，不像没有催化剂时那样严格，反应温度可降低到170～220℃，并可缩短反应时间和提高转化率，但所得产物的分子量（重均分子量 M_w 约为10^5）比不用催化剂略低。近年来发展了制备聚二氯磷氮烯的溶液聚合技术[10.9,10.10]，反应容易控制，更适合大规模生产。一般是以1,2,4-三氯苯为溶剂，三氯化硼为催化剂，聚合温度为210℃，转化率高达95%，仍得到完全可溶性产物。采用分步聚合技术[10.10]，可以得到很高的分子量（重均分子量 M_w 约为6×10^6）。也可用氨基磺酸类催化剂，此时溶液聚合可在常压进行[10.11]。

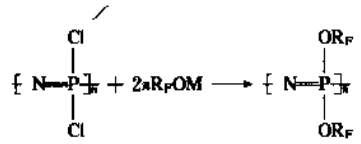
除了三聚体的开环聚合外，聚二氯磷氮烯也可从磷氮烯单体的缩聚反应来制备[10.12,10.13]：



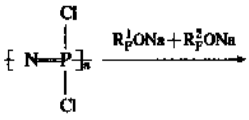


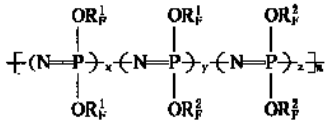
10.1.3. 氟烷氧基磷氮烯聚合物的制备

无交联的可溶性线型聚二氯磷氮烯，在合适的溶剂中，与含氟醇的金属盐反应，可将磷上的氯原子完全取代成氟烷氧基[10.14,10.15]：



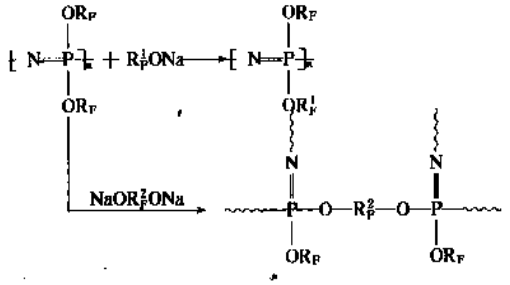
最常用的反应条件是，将聚二氯磷氮烯的苯溶液，与含氟醇的钠盐，在四氢呋喃溶液中回流[10.16,10.17]。如果同时用两种不同结构的氟代醇盐混合物进行反应，可以得到含有不同氟烷氧基的共聚体，此时，在高分子链上具有三种结构单元[10.18～10.20]：





含有不同氟烷氧基的共聚体，也可由含有单一氟烷氧基的磷氮烯聚合物，与不同氟代醇钠的酯交换反应来

制备，如果采用二元含氟醇钠进行反应，则可得到部份交联的聚合物[10.21]：



10.2. 性 能

氟烷氧基磷氮烯聚合物具有很好的低温柔性，这是由于磷氮骨架具有较大的键角，氮原子上没有取代基存在，而磷原子上的取代基又是通过能增加柔性的氧原子来连接，因而链的内部转动具有很低的能垒。氟烷氧基磷氮烯聚合物，通常都具有较低的玻璃化温度（表61）。由于含氟基团的存在，又使得此类聚合物具有极高的化学稳定性（表62）。

表 61 氟烷氧基磷氮烯聚合物的玻璃化温度

聚 合 物	T_g ℃	参考文献
$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	−66	[10.5, 10.6]
	−70	[10.19]
$[NP(OCH_2C_2F_5)_2]_n$	−73	[10.18]
$[NP(OCH_2C_3F_7)_2]_n$	−70	[10.18]
$[NP(OCH_2C_4F_9)_2]_n$	−80	[10.20]
$[NP(OCH_2C_6F_{13})_2]_n$	−63	[10.20]
$[NP(OCH_2C_7F_{15})_2]_n$	−40	[10.19]
$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)_2]_n$	−75	[10.20]
$[NP(OCH_2C_3F_6CF_2H)_2]_n$	−89	[10.20]
$[NP(OCH_2C_5F_{10}CF_2H)_2]_n$	−72	[10.20]
$[NP(OCH_2C_2F_4OCF_3)_2]_n$	−99	[10.20]
$[NP(OCH_2CF_2CHFCF_3)_2]_n$	−67	[10.21]
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_7)]_n$	−71	[10.18]
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	−67	[10.18]
$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)(OCH_2C_5F_{10}CF_2H)]_n$	−64	[10.18]
$[NP(OCH_2C_2F_5)(OCH_2C_3F_7)]_n$	−87	[10.18]
$[NP(OCH_2C_3F_7)(OCH_2C_7F_{15})]_n$	−67	[10.18]
$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	−75	[10.18]

表 62 氟烷氧基磷氮烯聚合物对溶剂及化学试剂的稳定性[10.17,10.18,10.22]

溶剂及试剂	$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	$[NP(OCH_2C_3F_7)_2]_n$	$[NP(OCH_2CF_2-CF_2H)_2]_n$	$[NP(OCH_2CF_3)-(OCH_2C_3F_7)]_n$
H_2O	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
C_6H_{14}	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
$(CH_3)_2CO$	溶	不 溶	溶	微溶胀
C_6H_6	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
C_2H_5OH	微溶胀	不 溶	溶	不 溶
$C_4H_9OC_4H_9$	不 溶	不 溶		不 溶
THF	溶	不 溶	溶	
$CHCl_3$	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
C_5H_5N	不 溶	不 溶	溶	不 溶
$HCON(CH_3)_2$	微溶胀	不 溶	溶	
浓 H_2SO_4 溶液	溶 胀	不 溶	微溶胀	溶 胀
浓 KOH 溶液	不 溶	不 溶	不 溶	不 溶
$CCl_2FCClF_2/(CH_3)_2CO$	溶	溶 胀	溶	溶
$F[CF(CF_3)CF_2O]_2CHFCF_3$	不 溶	不 溶	不 溶	溶

溶剂及试剂	$[NP(OCH_2CF_3)-(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)-(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	$[NP(OCH_2CF_2CF_2H)-(OCH_2C_5F_{10}CF_2H)]_n$
H_2O	不 溶	不 溶	不 溶
C_6H_{14}	不 溶	不 溶	不 溶
$(CH_3)_2CO$	溶	溶	溶
C_6H_6	不 溶	不 溶	不 溶
C_2H_5OH	溶	溶	溶
$C_4H_9OC_4H_9$	不 溶		不 溶
THF		溶	
$CHCl_3$	不 溶	不 溶	不 溶
C_5H_5N	不 溶	溶	溶 胀
$HCON(CH_3)_2$		溶	
浓 H_2SO_4 溶液	不 溶	微溶胀	微溶胀
浓 KOH 溶液	不 溶	不 溶	不 溶
$CCl_2FCClF_2/(CH_3)_2CO$	溶	溶	溶
$F[CF(CF_3)CF_2O]_2CHFCF_3$	不 溶	不 溶	不 溶

10.3. 加　工

氟烷氧基磷氮烯聚合物可以用通常的橡胶加工技术来改进其物理性能。通常在高分子链上引入少量反应性基团，以促进硫化过程[10.23,10.24]，同时可以加入各类填料，以改善物理机械性能，使得氟烷氧基磷氮烯聚合物可在宽阔的温度范围内于非常严酷的环境中使用。此类合成橡胶的典型重量组成是：100份氟烷氧基磷氮烯聚合物，30份填料，6份氧化镁，2份稳定剂以及硫化剂。表63～65给出了填料用量、硫化方式及硫化剂用量对所得橡胶物理性能的影响[10.23]。

表 63　氧化硅填料对氟烷氧基磷氮烯聚合物物理性质的影响

项　　目	I	II	III	IV	V	VI
组成（质量比）						
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	100	100	100	100	100	100
Silanox 101①		10	20	30	40	50
MgO	6	6	6	6	6	6
Dicup 40C②	1	1	1	1	1	1
应力-应变特性③						
50%弹性模量，MPa	0.14	0.34	0.52	0.86	1.38	4.14
100%弹性模量，MPa	0.41	1.21	1.72	3.10	4.34	10.43
拉伸强度，MPa	1.69	4.57	11.03	13.88	16.41	13.54
断裂伸长率，%	190	150	200	170	175	130
Shore A 硬度	21	30	44	60	76	88
压缩永久变形④	20	36	43	56	80	89

① 有机化的氧化硅。

② 二异丙苯基过氧化物。

③ 160℃硫化30min，100℃二次硫化24h。

④ ASTM D395，B，135℃70h。

表 64　硫化方法对氟烷氧基磷氮烯聚合物物理性质的影响

项　　目	I①	II②	III③	IV	V
组成（质量比）					
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	100	100	100	100	100
Silanox 101③	30	30	30	30	30
MgO	6	6		6	6
ZnO			5		
Dicup 40C④	1	3			
硫			0.3		
4,4-二硫代二吗啉			1		
二甲基二硫代碳酸锌			2		
二丁基二硫代碳酸锌			2		
辐照剂量，kGy				10	30
应力-应变特性					
50%弹性模量，MPa	0.86	2.00	3.88	1.21	2.00
100%弹性模量，MPa	3.10	7.59	9.14	3.45	6.76
拉伸强度，MPa	13.88	11.10	16.21	11.72	10.55
断裂伸长率，%	170	117	310	175	125
硬度（邵氏A）	60	70	76	65	70

① 160℃硫化30min，100℃二次硫化24h。

② 160℃硫化10min。

③ 有机化的氧化硅。

④ 二异丙苯基过氧化物。

表 65 过氧化物用量对氟烷氧基磷氮烯聚合物物理性质的影响

项 目	I	II	III	IV
组成（质量比）				
$[NP(OCH_2CF_3)(OCH_2C_3F_6CF_2H)]_n$	100	100	100	100
Silanox 101①	30	30	30	30
MgO	6	6	6	6
Dicup 40C②	1	2	3	6
应力-应变特性③				
50%弹性模量，MPa	0.86	1.55	2.00	2.76
100%弹性模量，MPa	3.10	5.94	7.59	9.83
拉伸强度，MPa	13.88	10.34	11.10	10.69
断裂伸长率，%	170	120	117	105
硬度（邵氏 A）	60	67	70	72
压缩永久变形④	56	38	34	33

① 有机化的氧化硅。

② 二异丙苯基过氧化物。

③ 160℃硫化 30min，100℃二次硫化 24h。

④ ASTM D395，B，135℃ 70h。

10.4. 应 用

氟烷氧基磷氮烯聚合物构成的合成橡胶制品，能够在宽阔的温度范围内使用，具有优良的低温柔性、耐溶剂性，并具有良好的机械性能，因而广泛用于航天，飞机、汽车制造、石油勘探等工业部门，作为低温燃料输送装置，极地使用的燃料软管，在200℃以上使用的飞机密封圈，传动轴密封唇，密封垫，振动阻尼装置，并可用为泡沫材料和涂料[10.25~10.28]。

11. 含氟弹性体

见橡胶 2. 合成橡胶。

参考文献

[2.1] US 2230654(1941), Plunkett.

[2.2] 缪京媛、叶牧，《氟塑料加工与应用》，化学工业出版社，北京，1987年。

[2.3] 杨士世，《氟塑料文集》，中国塑料工程学会氟塑料工程委员会，1988年。

[2.4] Ruff, O., Bretschneider, O., Anorg, Z., *Allgem. Chem.*, **210**, 173(1933).

[2.5] Renfrew, M. M., Lewis, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 870 (1946).

[2.6] Duus, H. S., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1445(1955).

[2.7] 粕穗，"ふつ素树脂多孔体"，日本ダイキン工業化学事業部，1979.

[2.8] US 3962153(1976), Robert Walton Gore.

[2.9] US 2407405(1946), Dietrich, M. A. et al..

[2.10] "Fluorine Compounds, Organic", vol. 11, No. 5.

[2.11] Renfrew, M. M., Lewic, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 870 (1946).

[2.12] Duus, H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1445(1955).

[2.13] Bryand, W. M. D., *J. Polymer Sci.*, **56**, 277(1962).

[2.14] US 3855191(1974), Doughty, T. R. et al..

[2.15] US 3655611(1972), Mueller, M. B. et al..

[2.16] US 2612484(1952), Bankoff, S. G..

[2.17] US 2478229(1949), Berry, K. L..

[2.18] Doben, R. D. et al., "Meeting of the Am. Chem. Soc.", Antalantic City, 1956.

[2.19] 钱知勉，《塑料性能手册》，上海科学技术出版社，上海，1990年。

[2.20] 里川孝臣，粕穗，"ふつ素树脂"，p. 29，日刊工業新聞社，1981.

[2.21] Sperati, C. A., Stavkweather, H. W., *Fortchr, Hochpolym. Forsch*, **2**, 465(1961).

[2.22] 上海塑料研究所，《氟塑料加工》，1987年(内部资料)。

[2.23] 索立捷，《氟塑料文集》，1990年(内部资料)。

[2.24] 有机合成化学，**42**(9)，822~828。

[2.25] *J. Pol.*, **287**, 111.

[2.26] US 4923960.

[2.27] *Пластические Массы*,(1),58(1991).
[2.28] *Plast. Technology*,38(7),10(1992).
[2.29] *Plast. Technology*,37(3),58(1991).
[2.30] 刘冬毅等,《氟塑料文集》,1988年(内部资料)。
[2.31] 刘占领,《氟塑料通讯》,论文专集,1994年。
[3.1] US 2946763(1960),Bro,M. I.,Sandt,B. W. (Du Pont).
[3.2] 田中年男,工業材料,36(8),118(1988).
[3.3] US 2394581(1946),Benning. A. F. (Kinetic Chemical, Inc.).
[3.4] Young,E. G.,Murray,W. S.,*J. Am. Chem. Soc.*,70,2814 (1948).
[3.5] Henne,A. L.,Wealkes,T. P.,*J. Am. Chem. Soc.*,68,496 (1946).
[3.6] US 2759983(1956),Waddell,J. S. (Du Pont).
[3.7] US 3047640(1962),Sweeney,R. F. (Allied).
[3.8] GB 908023(1962),(Allied).
[3.9] Hals,L. T. et al.,*J. Am. Chem. Soc.*,73,4054(1951);US 2668864(1954),(3M).
[3.10] US 2617836(1952),Pearlson,W. H. (3M);US 3652691 (1972),Bjornson Geir. (Phillips Petro).
[3.11] US 3662009(1969),Hufchinson(Phillips Petro).
[3.12] Pass,G.,*J. Chem. Soc.*,Pt. I,824(1965);Fr 1399414 (1965),(3M).
[3.13] DE 1236497 (1967), Dese, W. (VEB Fluorwerke Dohna).
[3.14] DD 43244(1965),Welfried Oese et al. (VEB Fluorwerke Dohna).
[3.15] DE 3808437 (1989), Freudenreich, Reinhold et al. (Hoechst Co.).
[3.16] EP 337127(1989),Freudenreich,Reihold et al. (Hoechst Co.).
[3.17] Miller,M. T.,"Proparation,Preperties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro-Compounds",p. 592,1951.
[3.18] Atkinson,B.,Trenwith,B. A.,*J. Chem. Soc.*,Pt. II,2082 (1953).
[3.19] US 2758138(1956),Nelson,D. A. (Du Pont).
[3.20] US 2970176(1961),Ten,E. H. et al. (Du Pont).
[3.21] US 3446858(1964),Shingu,H..
[3.22] US 3578721(1971),Couture,Maurice J. (Du Pont).
[3.23] Loebig, Horst, uim Klaus,*Chemiker Zeitung*,99,477～485 (1975).
[3.24] DE 2329750(1974),West,Narmon Engere(Du Pont).
[3.25] BR 82—05457(1983),Lawrence,W. G. (Du Pont).
[3.26] CN—GK 87—104471.4(1989),李静佳(上海市有机氟材料研究所)。
[3.27] US 3366940(1967),Olefins(Du Pont).
[3.28] US 3459818(1969),Ukikashi Hiroshi.
[3.29] US 3009966(1966),Murray Hauplschein(Pennsalt).
[3.30] GB 1306081(1969),(VEB Chemiewerk Nunchritz).
[3.31] Atkinson, B., Atkinson, V. A., *J. Chem. Soc.*, 2086 (1957).
[3.32] Butler,J. N.,*J. Amer. Chem. Soc.*,84(8),1393(1962).
[3.33] Григоров, А. С., Иссле*д.Хим. реакций в/тв сост газов*,M,123～124(1978).
[3.34] Buravtsov,N. N.,*Deposited Doc RINITI*,3281—84,203～207(1984).
[3.35] Matula, R. A., *J. Phys. Chem.*, 72 (8),3054～3056 (1968).
[3.36] Buravtsov,N. N.,*Kinet. Katal.*,30(1),21～30(1989).
[3.37] US 3022357(1962),Klaus Bernd Kasper(Du Pont).
[3.38] JP 89—40436(1989),Hayaski Kenichi;JP 89—40507 (1989),Hayaski Kenichi.
[3.39] JP 71—14725(1971),Ukihashi,Hiroshi.
[3.40] SU 327148(1972),КогаН,В. Е.,Сафронов,В. М..
[3.41] Juhani Murto, Antti Rininir, *Acta Chem. Scandinavica*, 25, 2451～2456(1971).
[3.42] JP 75—16768(1975),Yoneya,Yuzuru.
[3.43] JP 78—73504(1978),Kuroda,Takeshi.
[3.44] US 2549935(1951),Saner,J. C. (Du Pont).
[3.45] US 2598283(1952),Miller,W. T. (Du Pont).
[3.46] US 2938889(1960),Krespan,C. G. (Du Pont).
[3.47] GB 781532(1957),Krespan. C. G. (Du Pont).
[3.48] US 3132124(1964),Couture et al. (Du Pont).
[3.49] 公開特許公報　昭47—44031(1972),末谷穣,建元正祥,中村正范(大金株式会社).
[3.50] 公開特許公報　昭49—28675(1974),末谷穣,建元正祥,坂田普祐(大金株式会社).
[3.51] 公開特許公報　昭52—98792(1977),酒井正二,奥田正弘(大金株式会社).
[3.52] 公開特許公報　昭54—31492(1979),酒井正二,奥田正弘(大金株式会社).
[3.53] 公開特許公報　昭53—21036(1978),建元正祥,奥田正弘(大金株式会社).
[3.54] EP 88414 (1982), Nakagawa, Shinichi; Asano,Kohzoh, Sakata,Shinsuke;Adachi Tokio.
[3.55] US 4535136(1985),Wheland,Robert,C. (Du Pont).
[3.56] 公開特許公報　昭51—135793(1976),酒井正二(大金株式会社).
[3.57] 公開特許公報　昭52—887 (1977),酒井正二(大金株式会社).
[3.58] EP 184459(1984),Morgan,R. A. (Du Pont).
[3.59] EP 191605(1986),Morgan,R. A. (Du Pont).
[3.60] EP 73121 (1983), Khan, A. A., Morgan, R. A. (Du Pont).
[3.61] EP 247379 (1987), Giannetti, E;Rotasperti,A;Marchese,Enrico(Ausimont S. p. A).
[3.62] EP 250767(1988),Annetti,E.,Visca,M. (Ausimont S. p. A.).

[3.63] Bro, M. L., Bperati, C. A., *J. Polym. Sci.*, **38**, 289～295 (1959).
[3.64] US 2940763(1960), Bro, M. I. (Du Pont).
[3.65] US 2955099(1960), Mailouk, R. S. (Du Pont).
[3.66] US 3085083(1963), Schreyer. R. C. (Du Pont).
[3.67] US 3969435(1976), Roura, M. J. (Du Pont).
[3.68] US 4001351(1977), Roura, N. J. (Du Pont).
[3.69] US 3674758(1972), Carlson, D. P. (Du Pont).
[3.70] GB 1210794(1970), Manuilier, C. H. (Du Pont).
[3.71] JP—Kokai 60240713(1985), (Du Pont).
[3.72] Tuminello, W. H., *Polym. Eng. Sci.*, **29**(10), 645(1989).
[3.73] Wu, S. H., *Macromolecules*, **18**(10), 2023(1985).
[3.74] Wu, S. H., *Polym. Eng. Sci.*, **25**(1), 122(1985).
[3.75] Mark, H. F., "Encycl. Polym. Sci. Technol.", vol. 13, p. 637.
[3.76] Du Pont, "Teflon Fluorocarbon Resins Mechanical Design Data", section V.
[3.77] 里川孝臣等，"ふつ素樹脂"，p. 197.
[3.78] 陈镜泓等，科学通报，**26**(15)，924～927(1981)。
[3.79] 胡振元等，有机化学，**8**(5)，470～473(1988)。
[3.80] 同[3.75]，vol. 13，p. 661.
[3.81] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 7, p. 28, 1979.
[3.82] Du Pont, "Teflon Fluorocarbon Resins Mechanical Design Data", section IX, p. 1.
[3.83] 同[3.82]，section V，p. 6.
[3.84] 同[3.82]，section V，p. 5.
[3.85] 同[3.75]，vol. 13，p. 662.
[3.86] 辐射研究与辐射工艺学报，**4**(3)，20～24(1986)。
[3.87] 辐射研究与辐射工艺学报，**5**(1)，12～16(1987)。
[3.88] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 31, 1980.
[3.89] 上海塑料研究所，《氟塑料加工》，118 页。
[3.90] 同[3.75]，vol. 13，p. 667.
[3.91] 中国氟硅有机材料工业协会(氟)，《化学工业部有机氟产品生产安全技术规定》，1989 年 10 月。
[4.1] 里川孝臣，裕穰，山田彰，小泉舜，"ふつ素樹脂"，3rd ed., pp. 279～287，日刊工業新聞社，東京，1978.
[4.2] "Teflon PFA Fluorocurbon Resin-Optical Properties", APD# 6, Bulletin, Du Pont, 1973. 8.
[4.3] GB 1196538(1970), Carlson, D. P. (Du Pont).
[4.4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., pp. 42～49, 1980.
[4.5] Fasig, E. W., Mecane, D. I., Perkins. J. R., "Perfluoroalkoxy Fluorocarbon Resin-A New Melt Extrudable High Temperature Material for Wire & Cable use", Paper Presented at the 22nd International Wire & Cable lymposium, Atlantic City, N. J., 1973.
[4.6] "Teflon PFA Fluorocarbon Resin —— Response to Radiation", APD# 3, Balletin, Du Pont, 1973. 4.
[4.7] "Teflon PFA Fluorocarbon Resin —— Wear and Frictional Pate", APD# 2, Bulletin, Du Pont, 1973. 4.
[4.8] GB 904877(1962), (Du Pont).
[4.9] US 3180895 (1965), Hartis, J. F., Mc Cane, D. I. (Du Pont).
[4.10] US 3358003 (1967), Elauterio, H. S., Mesckke, R. W. (Du Pont).
[4.11] US 3536733(1970), Carlson, D. P. (Du Pont).
[4.12] GB 1019788 (1966), Moore, E. P., Milan, A. S. (Du Pont).
[4.13] US 3114778(1963), Fritz, C. G. (Du Pont).
[4.14] US 3250808(1966), Moore, E. P., Milan, A. S., Eleuterio, H. S. (Du Pont).
[4.15] GB 1346687(1974), Resnick, P. R. (Du Pont).
[4.16] US 2713593 (1955), Brice, T. J., Pearlson, W. H. (3M Co.).
[4.17] US 3291843(1966), Fritz, C. G., Selman, S. (Du Pont).
[4.18] JP 48—2223(1973), Carlaon, D. P. (Du Pont).
[4.19] US 3642742(1972), Carlson, D. P. (Du Pont).
[4.20] US 3132123(1964), Harris, J. F., Mc Cane, D. I. (Du Pont).
[4.21] US 3635926(1972), Gresham, W. F. (Du Pont).
[4.22] "Teflon PFA Fluorocnrbon Resin ——TE 9704 Extrusion Coating of Wire", PIB# 3 Bulletin, Du Pont, 1972. 12.
[4.23] "Teflon Fluorochrbon Resin Safety in Handling and use", Bulletin, Du Pont.
[5.1] GB 465520(1937), (I. G. Farbenindustrie).
[5.2] US 2564024, Miller, W. T. (USAEC).
[5.3] Hoffman, J. D., Weeks, J. J., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1723 (1962).
[5.4] *J. Chem. Phys.*, **11**, 50.
[5.5] US 2751376(1956), Mantell, R. M., Barnhart, W. S..
[5.6] US 2902477(1959), Fischer, E., Weissermel, K., Bier, G..
[5.7] US 3045000(1962), Davis, R. R..
[5.8] US 2854490(1958), Fischer, E., Frey, H..
[5.9] US 2992988(1961), Dipner, C. D..
[5.10] US 3076765(1963), West, F. W., Seffl, R. J., Reilly, L. J..
[6.1] Ragazzini, M., Garbuglio, C., Carcano, D. et al., *European Polymer Journal*, **3**(1), 129(1967).
[6.2] 里川孝臣，裕穰，山田彰，小泉舜，"ふつ素樹脂"，3nd ed., pp. 263～278，日刊工業新聞社，東京，1978.
[6.3] Ragazzini, M., Pilati, D., Garbuglio, C. et al., *European Polymer Journal*, **3**(1), 137(1967).
[6.4] "HALAR® Insulated Cables for Catholic Protection in Harsh Environments", Bulletin, Ausimont Inc., 1989. 1.
[6.5] "HALAR® Fluoropolymer General Information Bulletin", GB 202, Ausimont Inc., 1989. 6.
[6.6] Manno, D. J., *Nucleonics*, **22**(6), 64(1964).
[6.7] 刘钰铭、汤国强、王维国、吴超，化学学报，**37**(1)，31～

45(1979)。
[6. 8] EP 106956 (1984), Chin, H. B., Chardrasekaran, S. (Allied Corp.).
[6. 9] FR 2074835(1971), Carlson, D. P. (Du Pont).
[6. 10] US 3847881(1974), Mueller, M. M., Chandrasekaran, S. (Allied Corp.).
[6. 11] JP—Kokai 58—145710(1983), (Daikin Kogyo).
[7. 1] GB 583482(1946), (ICI Ltd.).
[7. 2] Digel, A. W., *J. of Teflon*, **13**(2), 3(1972).
[7. 3] Richard L. Johnson, "Fluofinated Plastics, Tetrafluoroethylene Copolymers with Ethylene", EPST 1st ed., suppl. vol. 1, pp. 265～278; EPST 2nd ed., vol. 16, pp. 626～642.
[7. 4] US 2468664 (1949); 2479367 (1949), (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[7. 5] GB 1166020(1969), (Montecatini Edison S. p. A.).
[7. 6] US 3624250(1971), (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.); JP—Kokai 73—25415(1973).
[7. 7] 章云祥等,《有机化学》,第1卷,224页,1984年。
[7. 8] CN—85100468. 7, 章云祥等; US 4678847(1987).
[7. 9] Molena, M., Garbuglio, C., Ragazzini, M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 153(1973).
[7. 10] Garbuglio, C., Molena, M., Valera, M., Ragazzini, M., *Eur. Polym. J.*, **10**, 91(1974).
[7. 11] 章云祥等,《有机化学》,第2卷,147～153页,1985年。
[7. 12] Ingraham, F. S., Woolcy, D. F., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **56**(9), 53(1964).
[7. 13] Yano, S., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 1057(1970).
[7. 14] Starkweather, H. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 587(1973).
[7. 15] Chu, B., Chi, W., *Macromolecules*, **20**, 93～98(1987).
[7. 16] "Tefzel Fluoropolymer, Design Handbook", E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., 1973.
[8. 1] US 2722558(1955), (Dow Chem. Co.).
[8. 2] US 2723296(1955), (Allied Chem. Co.).
[8. 3] JP 42—16282(1967).
[8. 4] SU 216699(1968).
[8. 5] 特許公報　昭 43—11202(1968), (呉羽化学株式会社).
[8. 6] SU 480690(1975).
[8. 7] DE 2659712(1978), (Dynamit Nobel A-G).
[8. 8] US 2499129(1950), (Allied Co.).
[8. 9] US 2499629(1950), (Allied Co.).
[8. 10] US 2861032(1958), (Hoechst Co.).
[8. 11] US 2899472(1959), (Du Pont Co.).
[8. 12] BE 615567(1962), (Continental Oil Co.).
[8. 13] US 3047642(1962), (Du Pont Co.).
[8. 14] DE 1903116(1969).
[8. 15] SU 380631(1973).
[8. 16] DE 2145975(1973), (Kali-Chemie A-G).
[8. 17] SU 400565(1973).
[8. 18] 特許公報　昭 49—41166(1974), (大金株式会社).
[8. 19] DE 2625470(1977), (Dynamit Nobel A-G).
[8. 20] BE 844822(1977), (Solvay & Cie S. A.).
[8. 21] DE 2740585(1979), (Hoechst Co.).
[8. 22] DE 2815032(1979), (Hoechst Co.).
[8. 23] DE 2137806(1972).
[8. 24] 特許公報　昭 49—3965(1974), (大金株式会社).
[8. 25] JP 51—39606(1974), (Central Glass Co.).
[8. 26] JP 51—29404(1976), (Central Glass Co.).
[8. 27] DE 2659046(1977).
[8. 28] EP 297947(1989), (Atochem Co.).
[8. 29] 特許公報　昭 47—39086(1972), (呉羽化学株式会社).
[8. 30] US 2551573(1951), (Du Pont Co.).
[8. 31] US 2627529(1953), (Socony-Vacuum Oil Co.).
[8. 32] US 2628989(1953), (Allied Co.).
[8. 33] US 2774799(1956), (Kellogg Co.).
[8. 34] DE 1068695(1959), (Hoechst Co.).
[8. 35] Francis, H., *J. Org. Chem.*, **30**, 3284(1965).
[8. 36] US 3246041(1966), (Pennwalt Co.).
[8. 37] NL 6508619(1967), (Pennwalt Co.).
[8. 38] DE 1253072(1967), (Pennwalt Co.).
[8. 39] US 3444251(1969), (Phillips Petro. Co.).
[8. 40] DE 1959343(1970), (Vulcan Materials Co.).
[8. 41] DE 1925568(1970), (Wacker Chemie).
[8. 42] DE 1906206(1970), (VEB Fluorwerke Dohna).
[8. 43] DE 1965977(1971), (VEB Chemiekombinat Bitterfeld).
[8. 44] 特許公報　昭 46—11485(1971), (呉羽化学株式会社).
[8. 45] DE 2044370(1972), (Farben fabrikon Bayer A-G).
[8. 46] DE 2145975(1973), (Kali-Chemie A-G).
[8. 47] SU 380631(1973), Korin'ko, V. A..
[8. 48] DE 2631658(1977), (Solvay & Cie S. A.).
[8. 49] BE 844822(1977), (Solvay & Cie S. A.).
[8. 50] Francis, H., *J. Org. Chem.*, **30**, 3284(1965).
[8. 51] US 3444251(1969), (Phillips Petro. Co.).
[8. 52] US 3456025(1969), (Phillips Petro. Co.).
[8. 53] DE 1925568(1970), (Wacker-Chemie GmbH).
[8. 54] 岡崎進,工業化学雑誌,73(3),478(1970).
[8. 55] DE 1288593 (1969), (Süeddeutsche Kalkstickstoff Werke).
[8. 56] DE 1288085 (1969), (Süeddeutsche Kalkstickstoff Werke).
[8. 57] EP 353059(1990), (Du Pont Co.).
[8. 58] US 4827055(1989), (Pennwalt Corp.).
[8. 59] US 2480560(1949), (Kinetic Chem. Co.).
[8. 60] US 3188356(1965), (Pennwalt Chem. Co.).

[8.61] JP 43—29126(1968),(Asahi Glass Co.).
[8.62] FR 1330146(1963),(Stauffer Chem. Co.).
[8.63] 特許公報 昭54—130507(1979),(大金株式会社).
[8.64] US 2644845(1953),(Purdue Research Foundation).
[8.65] US 2734090(1956),(Allied Chem. Co.).
[8.66] Swarts,F.,*Bull. Acad. Roy. Belg.*,383(1901).
[8.67] Haszeldine, R. N., Steele, B. R., *J. Chem. Soc.*, 2193 (1957).
[8.68] Gilman, H., Jones, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2037 (1943).
[8.69] DE 952713(1956),(Farbenfabriken Bayer A-G).
[8.70] 特許公報 昭43—10602(1968),(大金株式会社).
[8.71] 久住真等,日本化学会誌,(12),1745~1755(1979).
[8.72] US 3073870(1963),(Du Pont Co.).
[8.73] Helmut Madai et al., *J. Prakt. Chem.*, **19**(4),202(1963).
[8.74] Shingu,H.,Hisazumi,M.,"8th,Inter. Symposium on Fluorine Chemistry",14.
[8.75] DE 1068695(1959),(Hoechst A-G).
[8.76] DD 42730(1966),(Helmut Madai).
[8.77] US 2687440(1954),(Du Pont Co.).
[8.78] GB 732269(1955),(Du Pont Co.).
[8.79] US 3047637(1962),(Dow Chem. Co.).
[8.80] US 3089910(1963),(Dow Chem. Co.).
[8.81] JP 41—22453(1965),(Asahi Glass Co.),
[8.82] US 3428695(1969),(Pennwalt Chem. Co.).
[8.83] FR 1337360(1963),(Produits Chimiques Pechiney Saint Gobain).
[8.84] Смирнов,К. М. *Журнал прикладной химии*, **51**(3),703 (1978).
[8.85] GB 778750(1957),(Du Pont Co.).
[8.86] US 3996301(1976),(Phillips Petro Co.).
[8.87] US 2733278(1956),(Du Pont Co.).
[8.88] US 2774798(1956),(Kellogg Co.).
[8.89] US 2435537(1948),Ford,T. A.,Hanford,W. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.,Inc.).
[8.90] US 4025709(1977),Blaise,J.,Grimoud,E. (Produits Chimiques Ugine Kuhlmann).
[8.91] US 3714137 (1973), Lienhard, K., Ulmschneider (Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke,A. G.).
[8.92] 公開特許公報 昭58—65711 (1983), 奥野忠三 (ダイキン工業株式会社).
[8.93] JP 73—32578(1973),Shinoda,K. et al. (Kureha Chmical Co.,Ltd.).
[8.94] US 3193539 (1965), Hauptschein, M. (Pennwalt Corp.).
[8.95] US 4076929(1978),Dohany,J. E. (Pennwalt Corp.).
[8.96] US 3640985 (1972), Stevens, H. C. (PPG Industries, Inc.).
[8.97] US 3642755 (1972), Baxter, J. A. Eddy, C. O. (PPG Industries,Inc.).
[8.98] US 3708463 (1973), Stallings, J. P. (Diamond Shamrock Corp.).
[8.99] US 3598797(1971), Kometani, Y., Okuda,M. (Daikin Kogyo Co.,Ltd.).
[8.100] 特許公報 昭43—4867 (1968), 岡崎進 (呉羽化学工業株式会社).
[8.101] 特許公報 昭45—1620 (1976), 天城康雄, 坂内信男 (呉羽化学工業株式会社).
[8.102] US 3475396 (1969), McCain, G. H. (Diamond Shamrock Corp.).
[8.103] US 3875827(1974),Dohany,J. E. (Pennwalt Corp.).
[8.104] US 4360652(1982),Dohany,J. E. (Pennwalt Corp.).
[8.105] US 3937690 (1976), Weisgerber, G., Trautvetter,W. (Dynamit Nobel,A. G.).
[8.106] FR 1419741(1965),Okazaki,S.,Sakauchi,N. (Kureha Chemical Co.,Ltd.).
[8.107] US 3553785 (1971), Amagi, Y., Banni, N. (Kureha Chemical Co.,Ltd.).
[8.108] US 3780007(1973),Stallings,J. P. (Diamond Shamrock Corp.).
[8.109] US 3781265(1973),Dohany,J. E. (Pennwalt Corp.).
[8.110] US 3925339 (1975), Ishii, H.,Nishita, S., Bannai, N. (Kureha Chemical Co.,Ltd.).
[8.111] BG 1178227(1967)(Daikin Kogyo Co.,Ltd.).
[8.112] 特許公報 昭45—41596(1970),豊田靖,白井守夫 (呉羽化学工業株式会社).
[8.113] EP 169328(1986),Barber,L. A. (Pennwalt Corp.).
[8.114] 特許公報 昭45—1621(1970),王城康雄,坂内信男 (呉羽化学工業株式会社).
[8.115] US 4524194(1985),Dumoulin,J. (Solvay & Cie).
[8.116] DE 1806426(1969),Carlson,P. D. (E. I. du Pont de Nemours & Co.,Inc.).
[8.117] EP 176347 (1986), Giovanni, M. (Montefluos S. p. A.).
[8.118] BG 1188889(1970),(Asahi Glass Co.,Ltd.).
[8.119] Doll, W. W., Lando, J. B., *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1767~1773(1970).
[8.120] Weinhold,S.,Litt,M. H.,Lando,J. B.,*J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*,**17**,585(1979).
[8.121] юльчибаев, А. А., латыпов, Т. Л., исмаилова, С. А., Назаров, Н. *Химия и химич. технол.*, **31**(5),101~104(1988).
[8.122] BG 1004172(1965),(Deutsche Solvay-Werke GmbH).
[8.123] Liepins,R.,Surles,J. R.,Morosoff,N.,Stannett,V. T., Wortman, J. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **16**, 3039 (1978).
[8.124] BG 1149451(1969),Foster,R. G. (Imperial Chemical Industries Ltd.).

[8.125] Bulygina, L. A., Volkova, E. V., *Radiats. Khim. Polim. Mater. Simp. Moscow.*, 122～126(1964).

[8.126] FR 1394585(1965), (Daikiu Kogyo Co., Ltd.).

[8.127] Volkova, E. V., Zimakov, P. V., Fokin, A. V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **167**(5), 1057～1059(1966).

[8.128] US 4054680 (1977), Sharbaugh, A. H., Shaw, D. G. (General Electric Co.).

[8.129] FR 1566523(1969), (Dow Chemical Co.).

[8.130] US 3380977 (1968), Helfrich, G. F., Rothermel, E. J. (Dow Chemical Co.).

[8.131] Gorlitz, M., Minke, R., Trautvetter, W., Weisgerber, G., *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 137(1973).

[8.132] Volkova, E. V., Zimakov, P. V., Fokin, A. V., Sorokin, A. D., Bulygina, L. A., Dubov, S. S., Landau, M. A., *Radiats. Khim.*, **2**, 282(1972).

[8.133] US 4438247 (1984), Cais, R. E. (AT & T Technologies).

[8.134] 段友芦、俞秀英、薛琰、曾鑫莹、纪善荣，高分子通讯，(2), 93(1983)。

[8.135] Cais, R. E., Komitani, J. M., *Macromolecules*, **17**, 187～189(1984).

[8.136] US 2635093(1953), Miller, C. B., Calfee, J. D. (Allied Chemicals Corp.).

[8.137] EP 456019 (1991), Barber, L. A. (Atochem North America, Inc.).

[8.138] US 2468054 (1949), Ford, T. A. (E. I. Du Pout de Nemours & Co., Inc.).

[8.139] GB 827308(1960), (3M Company).

[8.140] US 4472557(1984); GB 2180544(1987), Kawashim, C., Yasamura, T. (Central Glass Co., Ltd.).

[8.141] Litt, M. H., Lando, J. B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 535～552(1982).

[8.142] US 3706723(1972), Chandraskharan, S., Mueller, M. H. (Allied Corp.).

[8.143] Lovinger, A. J., Davis, D. D., Cais, R. E., Kometani, J. M., *Polymer*, **28**, 617～626(1987).

[8.144] Ferguson, R. C., Baume, E. G., Jr., *J. Phys. Chem.*, **83**, 1379(1979).

[8.145] Bachmann, M. A., Gordon, W., Koenig, J. L., Lando, J. B., *J. Appl. Phys*, **50**, 6106(1979).

[8.146] Mattern, D. E., Fu-Tyan, L., Hercules, D. M., *Anal. Chem.*, **56**, 2762～2769(1984).

[8.147] Welch, G. J., *Polymer*, **15**, 429(1974).

[8.148] Ali, S., Raina, A. K., *Makromol. Chem.*, **179**, 2925(1978).

[8.149] Nakagawa, K., Ishida, Y., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2153(1973).

[8.150] Matsushige, K., Takemura, T., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 921(1978).

[8.151] Osaki, S., Isida, Y., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1071(1975).

[8.152] Lednicky, F., *Makromol. Chem.*, **188**, 619～627(1987).

[8.153] Yada, Y. S., Jain, P. C., Nanda, V. S., *Thermochim. Acta*, **81**, 8(1984).

[8.154] Mancarella, C., Mar Tuschelli, E., *Polymer*, **18**, 1240～1242(1977).

[8.155] Hasegawa, R., Tokahashi, Y., Chatami, Y., Tadokoro, H., *Polym. J.*, **3**, 600(1972).

[8.156] Welch, G. J., Miller, R. I., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1683(1976).

[8.157] Richardson, A., Hope, P. S., Ward, I. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2525～2541(1983).

[8.158] Loufakis, K., Miller, K. J., Wunderlich, B., *Macromolecules*, 1271(1986).

[8.159] Doll, W., Lando, J., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B6**, 897(1970).

[8.160] Kobayashi, M., Tashiro, K., Tadokoro, H., *Macromolecules*, **8**(2), 158(1975).

[8.161] Boerio, F. J., Koerag, J. L., *J. Polym. Sci.*, A-**27**, 1489(1969); **9**, 1517(1971).

[8.162] Lauchlan, L., Rabolt, J. F., *Macromolecules*, **8**, 158(1975).

[8.163] Nagakawa, K., Ishida, Y., Kolloid, Z. Z., *Poly.*, **251**, 103(1973).

[8.164] Hsu, C. C., Geil, P. H., *J. Appl. Phys.*, **56**, 2404(1984).

[8.165] Doll, W. W., Lando, J. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1767(1970).

[8.166] Kuleshov, I. W., Remisova, A. A., Gartenev, G. M., *Plaste. Kautsch.*, **24**, 635(1977).

[8.167] Goerlitz, M. et al., *Angew. Makromol. Chem.*, **29～30**, 137(1973).

[8.168] Nakagawa, K., Ishida, Y., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **11**, 1503(1973).

[8.169] Galperin, E. L. et al., *Vysokomol. Soedin. Ser.*, **A12**, 1654(1970).

[8.170] Matsushiger, K., Takemura, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 619(1975).

[8.171] US 4546158(1985), Mizuro, T., Murayama, N. (Kureha Chemical Co., Ltd.).

[8.172] Richardson, A., Parsons, B., Ward, I. M., *Plast. Rubber Process Appl.*, **6**, 347～361(1986).

[8.173] Hertzberg, R. W., Manson, J. A., Wu, W. C., *ASTM Bull.*, **STP536**, 391(1973).

[8.174] Hertzberg, R. W., Maason, J. A., "In Fatique of Engineering Plastics", p. 82, p. 85, p. 90, p. 109, p. 131, p. 150, p. 151, Academic Press, Inc., Orlando, Fla., 1980.

[8.175] Wood, W. D., Lacina, J. L., Deprater, B. L., Mcculough, J. P., *J. Phys. Chem.*, **68**(3), 579～586(1964).

[8.176] US 4401845(1983),Michaud,J. W. ,Odhner,O. R. (Pennwalt Corp.).

[8.177] Lovinger, A. J. , Freed, D. J. ,*Macromolecules*,**13**,989 (1980).

[8.178] Dasqupta, D. K. , Doughty, K. ,*Ferroelectrics*,**28**,307 (1980).

[8.179] Miyamoto,Y. ,Miyahand,H. ,Asai,K. ,*J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* ,**18**,597(1980).

[8.180] Enns,J. B. ,Simha,R. ,*J. Macromol. Sci. Phys.* ,**B13**,11 (1977).

[8.181] Fujji,M. ,Stannett,V. ,Hoppenberg,H. B. ,*J. Macromol. Sci. Phys.* ,**B15**,421(1978).

[8.182] Kakutani,H. ,*J. Polym. Sci.* ,**Part A-2,8**,1177(1970).

[8.183] Lovinger,A. J. ,Wang,T. T. ,*Polymer*,**20**,725(1979).

[8.184] Yano,S. ,*J. Polym. Sci.* ,**Part A-2,8**,1057(1970).

[8.185] Wentink,T. ,Jr. ,*J. Appl. Phys.* ,**32**,1063(1961).

[8.186] EP 206926(1986),Broussoux,D. ,Micheron,F. (Thomson-CSF S. A.).

[8.187] Bloomfield, P. E. , Ferren, R. A. ,Radice,P. F. ,Stefanou,H. ,Sprout,O. S. ,*U. S. Naval Res. Rev.* ,**31**,1 (1978).

[8.188] Holmes-Siedle,A. G. ,Wilson,P. D. ,Verrall,A. P. , *Mater. Des.* ,**4**(6),910～918(1984).

[8.189] Lovinger,A. J. ,*Science*,**220**,1115(1983)

[8.190] Makuuchi,K. ,Asano,M. ,Araki,K. ,*Kobunshi Ronbunshu*, **34**,515(1977).

[8.191] Orth, H. , *Angew. Makromol. Chem.* , **118**,33～52 (1983).

[8.192] US 3269862(1966),Lanza,V. L. ,Stivers,E. C. (Raychem Corp.).

[8.193] US 3142629(1964),Timmerman,R. (Radiation Dynamics Corp.).

[8.194] Makuuchi,K. ,"Report. JAERI-M-7142",1977;*CA*,**88** (16),130307d (1977).

[8.195] Pae,K. D. ,Bhateja,S. K. ,Gilbert,J. R. ,*J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* ,**25**,717～722(1987).

[8.196] Sandia Laboratories Report,"Plastic Film Performance Improvement for Heliostats", SAND 79-8185, Sandia Laboratories,Albuquerque,N. M. ,1980.

[8.197] Paul,D. R. ,Barlow,J. W. ,*J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* ,**C18**,109(1980).

[8.198] Mijovic,J. ,Luo,H. L. ,Han,C. D. ,*Polym. Eng. Sci.* ,**22** (4),234(1982).

[8.199] Wahrmund,D. C. ,Bernstein,R,E. ,Barlow,J. W. ,Barlow,D. R. ,*Polym. Eng. Sci.* ,**18**,677(1978).

[8.200] Guerra,G. ,Karasz,F. E. ,Macknight,W. J. ,*Macromolecules*,**19**,1935(1986).

[8.201] Dohany,J. E. ,Stefanou,H. ,*Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.* ,**35**(2),83(1975).

[8.202] "KYNAR®聚偏二氟乙烯耐化学性图表",Pennwalt Corporation, Plastics Department, Three Parkway, Philadelphia,PA. ,1988.

[8.203] US 4328151(1982),Robinson,D. N. (Pennwalt Corp.).

[8.204] US 4582864(1986),Abe,K. ,Okamura,M. ,Czu,T. ,Tijii,M. ,Yui,H. (Mitsubishi Petrochemical Co.).

[8.205] US 4675345(1987),Pecsok,R. (Pennwalt Corp.).

[8.206] US 4425443(1984),Georlette,P. ,Leva,J. (Solvay & Cie).

[8.207] JP 62—50340(1987),Hoji Tsuneo,Mukoyama Shigemi (Ashahi Chemical Industry Co. ,Ltd.).

[8.208] US 4317860(1982),Strassel,A. (Atochem).

[8.209] US 4563393(1986),Kitagawa,Y. ,Nishioka,A. ,Higuchi,Y. ,Tsutsumi,T. ,Yamaguchi,T. ,Kato,T. (Japan Synthetic Rubber Co. ,Ltd.).

[8.210] US 4400487(1983),Stoneberg,R. L. ,Stec,R. R. (PPG Industries,Inc.).

[8.211] US 4656768(1987),Tortotello,A. J. ,Higginbotham,C. A. (Desoto,Inc.).

[8.212] US 4557977(1985),Memmer,T. I. ,Abel,P. T. (SCM Corp.).

[8.213] "Fluorex Poly (viuylidene fluoride). Film and Sheet", Rexham Corporation,Matthews,N. C. ,1977.

[8.214] Dukert,A. A. ,Christofas,A. ,"Paper Presented at SPI, Reinforced Plastics Couf. ", Washiugton,D. C. , Feb. , 1974.

[8.215] 合成樹脂工業,**34**(8),206(1987).

[8.216] *Powder Finish World*(*2nd Quarter Issue*),(1975).

[8.217] Bulletin No. CP7-1277,"Liquinite Coating Powders",L. N. P. Corporation,Malvern,Pa. .

[8.218] 公開特許公報 昭60—97001(1985);公開特許公報昭60—216804(1985),長谷川僚三,村上英一(帝人株式会社).

[8.219] US 3896196 (1975), Dickey, C. A. , McDaniel,J. E. (Glassrock Products,Inc.).

[8.220] Latvin,A. R. ,"Poly(Vinylidene Fluoride)Acute and Subacute Toxicity in Rats",Internal Report to Pennwalt Corporation,King of Prussia,Pa. ,1959.

[8.221] Guess,W. L. ,Autlan,J. ,*J. Oral Ther. Pharmacol.* ,**3**(2), 116～123(1966).

[8.222] Yturraspe,D. J. ,Lumb,W. V. ,Young,S. ,Gorman,H. G. ,*J. Neurosurg.* ,**42**(1),47(1975).

[8.223] "Pnnwalt Analytical Department Laboratory Report", 741119,11—15,March 20,1975;Memo Clavan/Watson,"Monomer Content",April 7,1980.

[8.224] Carpenter,C. P. ,Smyth,H. F. ,Pozzani,U. C. ,*J. Ind. Hyg. Toxicol.* ,**31**,343(1949).

[8.225] "Federal Regulations",Title 21,charpter I,part 177,

2510,1987.

[8.226] "KYNAR®,聚偏二氟乙烯",PENNWALT CORPORATION, Plastics Department, Three Parkway, Philadelphia,PA.,1989.

[8.227] Madorskg,S. I.,"Thermal Degradation of Organic Polymers",p. 315,Interscience,Wiley,New York,1964.

[8.228] US 3503923(1970),Petrella,R. G., Bartoszek, E. J. (Pennsalt Chemicals Corp.).

[8.229] Mortier,R.,*Chem. Mag.* (*Ghent*),10(4),24,27(1984).

[8.230] EP 203213(1986),Juergen,K.,Manfred,S.,Adolf, S.,Gerhard,U. (Sigri GmbH).

[8.231] 公開特許公報　昭62-53440(1987),大平克次,田中豊秋,亀井良祐,竹添祥一郎(昭和電工株式会社).

[8.232] ASTM F 491—77,"Specification for Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)Plastic-Lined Ferrous Metal Pipe and Fittings",Annual Book of ASTM Standards,vol. 08,04.

[8.233] BG 202104(1979),Danphin,R. (Solvay & Cie.).

[8.234] US 4065534 (1977), Rechicz, T. A., Maloney,B. A. (PPG Industries,Inc.).

[8.235] US 4093533(1978),Beaver,R. N.,Becker,C. W. (Dow Chemical Co.).

[8.236] Kent,H.,"Pulp and Pap. Ind. Corros. Probl.,Proc. Int. Symp. Corros. Pulp and Pap. Ind.",4th,pp. 190～193, 1983.

[8.237] *Plastics and Rubber Weekly*,Feb. 20(1225),25(1988).

[8.238] Dukert, A. A., Houser, J. H.,*Comput. Des.* (*Jan.*), (1970).

[8.239] US 4591700(1986),Sopory,U. K. (Raychem. Corp.).

[8.240] Heaven, M. D., *Prog. Rubber Plast. Tech.*, 2,16～23 (1986).

[8.241] US 3582457(1971),Bartell,F. E. (Electronized Chemicals Corp.).

[8.242] *Chemical Week*,139(16),21(1986).

[8.243] *Buildings*,72(10),76(1978).

[8.244] Yee,R.,*Prog. Archit.*,12:74,100(1974).

[8.245] *Plastics and Rubber Weekly*,April 26(1135),8(1986).

[8.246] US 4384047(1983),Benzinger,W. D.,Robinson,D. N. (Pennwalt Corp.).

[8.247] US 4340482(1982),Sternberg,S. (Millipore Corp.).

[8.248] DE 3329578(1985),Christoph,T.,Fridbert,W. (AKZO GmbH).

[8.249] 公開特許公報　昭61—146811(1986),亀井衛一,下村泰志(宇部興産株式会社).

[8.250] Humphrey,J. S.,Dohany,J. E.,Ziu,C.,"Ultrapure Water,in First Annual High Purity Water Conferencl & Exposition",pp. 136～138,April 12～15,1987.

[8.251] Deberraly,J. M.,*Ultrapure Water*,4(4),36～38(1987).

[8.252] 宮地正美,プラスチックス エージ,36(428),186 (1990).

[8.253] *Plastiques Modernes et Elastomeres*,40(2),49～51(1988).

[8.254] WO 8403250(1984),Marcus,M. A. (Eastman Kodak Co.).

[8.255] EP 206926(1986),Dominique,B.,Frauois,M. (Thomson-CSF S. A.).

[8.256] DE 3625180(1987),Sakagami,Teruo;Murayama,Naohiro(Kureha Chemical Industry Co.,Ltd.).

[8.257] EP 207705(1987),Terada,Hiroshi;Yamamoto,Takashi; Tahara,Yasuteru(Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.).

[8.258] EP 34423(1981),Horton,P. G. (Xerox Corp.).

[8.259] JP 57—122449(1982),(Ricoh Co.,Ltd.).

[8.260] Kawai,H.,*Jpn. J. Appl. Phys.*,8,976(1969).

[8.261] 严伏民,塑料,(1),61(1984)。

[8.262] ポリマーダイジエスト,37(10),140(1985).

[8.263] 化学工業時報,1983年10月1835号.

[8.264] Eyrund,L.,Eyrund,P.,Bauer,F.,*Adv. Ceram. Mater.*, 1,223～231(1986).

[8.265] 吉倉広志,工業材料,39(5),3～4(1991).

[8.266] CN—ZL 86 207853(1987年11月20日),王树铎、范良藻(中国科学院物理研究所)。

[8.267] "Annual Book of ASTM Standarols",vol. 08,03.

[8.268] Connolly,E. M.,"Chemical Economics Handbook",SRI International,Oct.,1983.

[8.269] Haley,M. J.,Mulach,R.,Tashiro,M.,"Chemical Economics Handbook",SRI International,July,1989.

[8.270] *Plastiques Modernes et Elastomeres*,42(5),80(1990).

[8.271] *Plastics and Rubber Weekly*,Feb. 22(1126),20(1986).

[8.272] Klein, D., Bakker, J., Kamatari, O.,"Chemical Economics Handbook",SRI International,1986.

[8.273] *Plast. Technol.*,39(4),109(1993).

[9.1] Swarts,J.,*Bull. Acad. Roy. Belg.*,7,383(1901);*J. Chem. Soc.*,*Abstracts*,82,129(1902).

[9.2] DE 677071(1939),Schloffer,F.,Scherer,O. (Farben, A. G.).

[9.3] US 2362960(1944),Thomas,C. A. (Monsanto Chemical Co.).

[9.4] Starkweather, H. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1870 (1934).

[9.5] Newkirk,A. E.,*J. Am. Chem. Soc.*,68,2467(1946).

[9.6] US 2419010(1947),Coffman,D. D.,Ford,T. A. (Du Pont).

[9.7] Simril,V. L.,Curry,B. A.,*Mod. Plastics*,36(11),121 (1959).

[9.8] *Chem. Eng.*,(May,11),91(1964).

[9.9] Ditrich,J. J. et al.,*Paint and Varnish Production*,(Nov.), 75(1966).

[9.10] Stallings,J. P.,Paradis,R. A.,*J. Appl. Polym. Sci.*,14, 461(1970).

[9.11] 竜谷文吉,松永嘉久,工業材料,26(12),44(1978).

[9.12] Martin,D. ,*Paint Manuf.* ,(June),30(1974).
[9.13] 尤·柯·巴伯金娜等著,蔡斯让译,《含氟弹性体与均聚物》,晨光化工专辑,1979年。
[9.14] 《30t/a 聚氟乙烯中间试验鉴定资料》,浙江省化工研究院,1985年(内部资料)。
[9.15] 《聚氟乙烯薄膜研制(模拟试验)鉴定资料》,浙江省化工研究院,1988年(内部资料)。
[9.16] Dean,K. et al. ,"CFH Marketing Research Report",Nov. , 1986.
[9.17] Natta,G. ,*Markromol. Chem.* ,**35**,94(1960).
[9.18] Golike,R. C. ,*J. Polym. Sci.* ,**42**,583(1960).
[9.19] Lando,J. B. et al. ,*J. Polym. Sci.* ,**A4**,941(1966).
[9.20] Large,R. et al. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**22**,3031(1978).
[9.21] Goerlytz,M. et al. ,*Angew. Makromol. Chem.* ,**29/30**(371), 137(1973).
[9.22] Koenig,T. L. ,Boetio,F. T. ,*Makromol. Chem.* ,**125**,302 (1969).
[9.23] Wilson,C. W. et al. ,*J. Polym Sci.* ,**C8**,97(1965).
[9.24] Sianesi,D. ,Caporiccio, G. , *J. Polym. Sci.* ,**A1**(6),335 (1968).
[9.25] Kalb,G. H. et al. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**10**,55(1960).
[9.26] Wallach, M. L. , Kabahama, M. A. ,*J. Polym. Sci.* ,**A1** (10),2667(1966).
[9.27] Глазер, Е. А. , Яковлев, А. Д. ,*Пласт. Массы*, **10**,23 (1982).
[9.28] Кочкина,А. Г. , *Пласт. Массы*, **7**,17(1977).
[9.29] US 4698382(1987),McClure,G. R. ,Vassilon,E. (Du Pont).
[9.30] Мухиддинов,Б. Ф. , *Пласт. Массы*, **6**,65(1989).
[9.31] CA 96:86215,Glazer,E. A. et al. .
[9.32] Гафуров,А. Х. ,Муфиддинов,Б. Ф. , *Пласт. Массы*, **10**, 31(1987).
[9.33] Nguyen,T. ,*Jms-Rev. Macromol. Chem. Phys.* ,**C25**(2),227 (1985).
[9.34] Raucher,D. ,Levy,M. ,*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* , **17**,2675(1979).
[9.35] CA 98:198863,Yulchibaev,A. A. et al. .
[9.36] Mantoudi, G. et al. , *J. Polym. Sci.* ,*A*,*Polym. Chem.* ,**24** (2),301(1986).
[9.37] Chalfield,D. A. ,*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* ,**21**(6), 1681(1983).
[9.38] CA 99:23038,YulChibaev,A. A. et al. .
[9.39] Usmanov, Kh. U. et al. , *J. Polym. Sci.* ,**A1**(9),1779 (1971).
[9.40] Miller,R. W. ,*Package Eng.* ,(May),94(1967).
[9.41] DE--OS 1908529(1969),Franks,C. R. et al. (Diamond Shamrock).
[9.42] US 3429844(1969),Neros,C. A. (Diamond Shamrock).
[9.43] 特許公報 昭48—14179(1973),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.44] US 3438934,Reinhardt,H. F. (Du Pont).
[9.45] DE—OS 2035259,Heuser,G. et al. (Dynamit Nobel).
[9.46] US 3557051(1971),Kometani,Y. et al. (Daikin Kogyo Co. and Kansai Paint Co.).
[9.47] 特許公報 昭48—16977(1973),吉田茂(電気化学工業株式会社).
[9.48] 特許公報 昭48—16974(1973),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.49] US 3442853(1969),Gobstein,S. (Ferro Co.).
[9.50] 特許公報 昭48—16975(1973),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.51] 特許公報 昭48—14177(1973),西田卓司(株式会社クラレ).
[9.52] 特許公報 昭48—14178(1973),西田卓司(株式会社クラレ).
[9.53] Bover,R. F. ,*J. Polym. Sci. Polym. Symp.* ,**50**,189(1975).
[9.54] Fujii,M. et al. ,*J. Macromol. Sci. Phys.* ,**B15**,421(1978).
[9.55] Ziegel,K. D. et al. ,*J. Polym. Sci.* ,**A2**(7),809(1969).
[9.56] Enns, J. B. , Simha, R. ,*J. Macromol. Sci. Phs.* ,**B13**,11 (1977).
[9.57] 高分子学会高分子実験学編集委員会編,《単量体 I》,p. 83,共立出版株式会社,1976.
[9.58] US 2118901(1938),Soll,J. .
[9.59] US 2519199(1950),Salisbury,L. F. .
[9.60] FR 1410317(1965),Louis,F. .
[9.61] US 3555102(1971),Ogura,E. (Onoda Cement).
[9.62] US 3646230(1972),Kung,F. E. (PPG Industries).
[9.63] US 2599631(1952),Harmon,J. .
[9.64] US 2425991 (1947), Burk, R. E. , Coffman,D. ,D. , Kalb,G. H. .
[9.65] US 3317619(1967),Hedge,T. E. et al. (Diamond Alkai).
[9.66] US 3230692(1961),Mieglitz,K. E. (Kali-Chemie).
[9.67] US 3607955(1971),Gardner,L. E. (Phillips Petroleum).
[9.68] DE 1325750(1962),Roland,P. et al. .
[9.69] US 3395187(1968),Christoph,F. J. (Du Pont).
[9.70] US 3178484(1965),Christoph,F. J. et al. (Du Pont).
[9.71] GB 1242565(1970),(Daikin Kogyo Co.).
[9.72] US 3594431(1971),Maximovich,M. J. ,Stevens,H. C. (PPG Industries).
[9.73] GB 1311436 (1971), Blumcke, A. et al. (Dynamit Nobel).
[9.74] JP—Kokai 77—122310,Kuruda,T. ,Yamamoto,T. (Onoda Cement Co.).
[9.75] 特許公報 昭43—8241(1968),田村益彦,安井昭夫(倉敷レイヨン株式会社).
[9.76] 特許公報 昭47—11726(1972),電気化学工業株式会社).
[9.77] US 3200160 (1963), Dario, S. , Giuseppe, N. (Monteca-

tini).
[9.78] 特許公報　昭46—21607(1971),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.79] 特許公報　昭47—11729(1972),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.80] US 2673884(1954),Charles,L. T..
[9.81] DE 859887(1952),Michael,O. et al. (BASF).
[9.82] 特許公報　昭43—26843(1968),加藤薫(ダイキン工業株式会社).
[9.83] US 3230692(1963),(Kali Chemie A. G.).
[9.84] DE 1191804(1965),Karl,H. M. et al..
[9.85] DE—OS 1901414(1969),Iikubo Yuichi(Ornoda Cement Co.).
[9.86] Haszeldine,R. N. et al. ,*Polymer*,**14**,221(1973).
[9.87] Koenig,T. L. ,Mannion,J. T. ,*J. Polym. Sci.* ,**A2**(4),401(1966).
[9.88] Dougherty,T. J. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**86**,460(1964).
[9.89] JP 71—09261(Teijin),Negishi,Sutemi.
[9.90] GB 1057088(1967),(Kali-Chemie A. -G.).
[9.91] US 3437648 (1969), Dietrich, J. J. (Diamond Shemrock).
[9.92] US 3573242 (1971), Scoggins, L. E. (Phillips Petroleum).
[9.93] CA 106:33493,Yakubov,N. I. ,Gafurov,A. Kn..
[9.94] GB 940176(1963),(Du Pont).
[9.95] GB 905879(1962),(Du Pont).
[9.96] US 2510783(1950),Johnstan,F. L. (Du Pont).
[9.97] FR 2004758(1969),(Dynamit Nobel).
[9.98] US 3084144(1963),Crawford,G. H. (Minnesota Mining & Manufacturing Co.).
[9.99] CA 72:111905,Caporicco,G. ,Sianesi,D. .
[9.100] Haszeldine,R. N. et al. ,*Polymer*,**14**(5),221(1973).
[9.101] GB 1029635(1966),(Montecatini).
[9.102] GB 1039914(1966),(Montecatini).
[9.103] GB 607499(1948),(British Thomson-Houston).
[9.104] US 2479957(1949),Arthur,E. N. (General Elec.).
[9.105] GB 919683(1963),Peter,J. M. ,William,H. S. .
[9.106] CA 103:178715,Sirlibaev,T. S. et al..
[9.107] CA 98:161235,Kalyadin,V. G. et al..
[9.108] CA 108:75959,Kalyadin,V. G. et al..
[9.109] CA 98:216104,Sirlibaev,T. S. et al..
[9.110] US 2461523(1948),Coffman,D. D. ,Ford,T. A. (Du Pont).
[9.111] 特許公報　昭49—28670(1974),竜谷文吉(電気化学工業株式会社).
[9.112] 特許公報　昭46—3588(1971),豊田靖,坂内信男(電気化学工業株式会社).
[9.113] 特許公報　昭49—28669(1974),吉田茂(電気化学工業株式会社).
[9.114] 特許公報　昭47—28907(1974),吉田茂(電気化学工業株式会社).
[9.115] DE—OS 2019209 (1970), Kometuni Yutaka et al. (Daikin Kogyo Co.).
[9.116] DE—OS 2227914(1973),Domiel,A. et al..
[9.117] FR 2004908(1969),Bier,G. et al. (Dynamit Nobel).
[9.118] US 3265678(1966),Hecht,J. L. (Du Pont).
[9.119] US 3129207(1964),James,V. E. (Du Pont).
[9.120] US 3464963(1969),Hecht,J. L. ,Hughes,C. T. (Du Pont).
[9.121] GB 1229156(1969),(Dynamit Nobel).
[9.122] GB 1161958(1967),Frielink,J. G..
[9.123] Гафуров, А. Х., Якубов, Н. И., Асамов, М. К., *Высокомолек. Соед.* ,**A29**(7),327(1987).
[9.124] Stallings,J. P. ,Paradis,R. A. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,**14**,461(1970).
[9.125] 後藤邦夫,垣内弘和林寿雄,"高分子改質技術·合成編",化学工業社,1972.
[9.126] Natta,G. et al. ,*J. Polym. Sci.* ,**A3**,4263(1965).
[9.127] Alfrey,T. ,Price,C. C. ,*J. Polym. Sci.* ,**2**,101(1947).
[9.128] ГаФуров, А. Х. ,Якубов,Н. И. ,*Пласт. Массы* ,**7**,(1987).
[9.129] Якубов,Н. И. ,*Пласт. Массы*,**1**,33(1990).
[9.130] Гафуров, А. Х. ,Якубов,Н. И. ,*Высокомолек. Соед* . ,**A29**(8),1725(1987).
[9.131] US 3547859 (1970), Kometani Yutaka (Daikin Kogyo Co.).
[9.132] FR 1478765(1967),Sianesi,D. ,Caporiccio,G. .
[9.133] DE—OS 2243699 (1973), Ferren, R. A. (Pennwalt Co.).
[9.134] CA 97:163593,Gafurov,A. Kh..
[9.135] Соколов,Ю. Н. ,*Высокомолек. Соед. Краткие Сообщения*,**23**(8),581(1981).
[9.136] CA 63:8566,William,A. G. .
[9.137] US 3294767 (1966), Lundberg, R. D. , Bailey, F. E. (Union Carbide).
[9.138] US 3407247(1968),Reinhardt,H. F. (Du Pont).
[9.139] DE—OS 2035446(1972),Peter,U. (Dynamit Nobel).
[9.140] US 3627854 (1971), Scoggins, L. E. (Phillips Petroleum).
[9.141] 特許公報　昭46—19863(1971),西田卓司.
[9.142] Bacskai,R. et al. ,*J. Polym. Sci.* ,**A1**(9),991(1971).
[9.143] GB 1175168(1968),(Chevron Research Co.).
[9.144] US 2953813(1960),Bartron,L. R. (Du Pont).
[9.145] Кочкина,Л. Г. ,*Пласт. Массы* . ,**7**,17(1977).
[9.146] Дьяконова,Н. В. ,*Пласт. Массы* . ,**8**,33(1974).
[9.147] FR 1578405(1969),Barney,A. L. ,Hansbere,W. (Du Pont).
[9.148] US 3255099(1966),Wolinski,L. E. (Du Pont).

[9.149] US 3139470(1964), Prengle, R. S., Richards, R. L. (Du Pont).
[9.150] GB 916398(1960), (Du Pont).
[9.151] US 3139470(1964), (Du Pont).
[9.152] US 3122445(1964), Osborn, R. O. (Du Pont).
[9.153] US 3153683(1964), Bryan, W. I., Swarts, D. E. (Du Pont).
[9.154] US 3274088(1966), Wolinski, I. E. (Du Pont).
[9.155] Bersin, R. L., *Adhesives Age*, (Mar), 37(1972).
[9.156] US 3376278 (1968), Mergan, A. W., Swenson, J. S. (3M).
[9.157] GB 948834(1960), (Du Pont).
[9.158] *Kunststoff-Rundschau*, (Apr.), 178(1967).
[9.159] US 3110692(1963), Proctor, J. S. (Du Pont).
[9.160] DE—OS 2804101(1978), Nishimura, M. et al. (Sony Co.).
[9.161] *Mod. Plast.*, (June), 14(1979).
[9.162] FR 2563156(1985), Decroly, P., Dehennau, C. (Solvay et Cie).
[9.163] JP—Kokai 83—63178(1983), (Mitsui Poly Chemicals Co.).
[9.164] US 4117185(1978), Cummins, P. G., Sinton, B. (Radland Claddings Ltd.).
[9.165] DE 2032825 (1972), Bierwirth, E. et al. (Dynamit Nobel).
[9.166] Виноградов, В. Н., *Пласт. Массы*, 2, 35(1980).
[9.167] US 3655428(1972), Fuch, O. (Dynamit Nobel).
[9.168] GB 1366145(1974), Heuser, G. et al. (Dynamit Nobel).
[9.169] JP—Kokai 77—50323(1977), Nakano, K. (Onoda Cement).
[9.170] JP—Kokai 73—107837(1977), Yamashita, K. et al..
[9.171] US 366541(1972), Gray, R. A., Thomas, M. L. (Phillips Petroleum Co.).
[9.172] 特許公報 昭48—26935(1973), (呉羽化学工業株式会社).
[9.173] 公開特許公報 昭49—3934(1974), 花岡弥六(電気化学工業株式会社).
[9.174] 化工新型材料科技资料, (2), 10(1979).
[9.175] 工業材料, 30(8), 117(1988).
[9.176] 浙 B/HG 183—87, (聚氟乙烯涂料).
[9.177] *Kunststoffe*, 70, 11(1980).
[9.178] Albisetti, C. J., "Mod. Plastics Encyclo.", p. 320, 1972~1973.
[9.179] *Mod. Plastics*, (Apr.), 90(1963).
[9.180] Keveren, R. L., *Polymer Age*, (Sep.), 249(1974).
[9.181] Preceddings, "10th National Agricultural Plastics Conferences", p. 160, Chicago, Nov., 1976.
[9.182] *Reinforced Plastics*, 22(6), 184(1978).
[9.183] ポリマーダイジエスト, (1), (1987).
[9.184] 工業材料, 27(5), 3(1979).
[9.185] *Euro. Plast. News*, (Aug.), 53(1979).
[9.186] Mckay, G. R., *Building Feature*, (July), 719(1969).
[9.187] *J. Fire Sci.*, 1(3), 200(1983).
[9.188] 有機合成化学協会誌, 36, (1~6), 222(1978).
[9.189] 高分子, 28(4), 21(1979).
[9.190] *Polymer News*, 8(12), 367(1983).
[9.191] Binga, A., *Solar Energy*, 21(4), 331(1978).
[9.192] 甲斐垠一郎, 工业材料, 28(2), 39(1980).
[9.193] 仓形健一, 工业材料, 29(10), 85(1981).
[9.194] CA 104; 21960, Iwasaki, Y., Ohira, J..
[9.195] Megerle, C. A., Lewis, K. J., *Polym. Prepr.* (*Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*), 23(1), 250(1982).
[9.196] JP—Kokai 83—60579(1983), (Mitsui Poly Chemicals Co.).
[9.197] 石油化工科技资料(新型材料), 3, 39(1976).
[9.198] *CIN*, 8(45), 42865(1979).
[10.1] Liebig, J., *Ann. Chem.*, 11, 139(1834).
[10.2] Rose, H., *Ann. Chem.*, 11, 131(1834).
[10.3] Becke-Goehring, M., Fluck, E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1, 281(1962).
[10.4] Emsley, J., Udy, P. B., *J. Chem. Soc.*, A, 768(1971).
[10.5] Allcock, H. R., Kugel, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216 (1965).
[10.6] Allcock, H. R., Kugel, R. L., Valan, K. J., *Inorg. Chem.*, 5, 1709(1966).
[10.7] Fieldhouse, J. W., Graves, D. F., "ACS Symp. Ser.", 171, p. 315, 1981.
[10.8] Ganapathiappan, S., Phathathreyan, K. S., Krishnamurthy, S. S., *Macromolecules*, 20, 1501(1987).
[10.9] US 4327064(1982), Fieldhouse, J. W., Feuske, S. L., *CA*, 97, 6998f(1982).
[10.10] Sennett, M. S., Hagnauer, G. L., Singler, R. E., Davies, G., *Macromolecules*, 19, 959(1986).
[10.11] Mujumdar, A. N., Young, S. G., Merker, R. L., Magill, J. H., *Makromol. Chem.*, 190, 2293(1989).
[10.12] Helioui, M., De Jaeger, R., Puskaric, E., Heubod, J., *Makromol. Chem.*, 183, 1137(1982).
[10.13] EP 283375(1988), Chambrette, J. P., De Jaeger, R., Potin, P., *CA*, 111, 24148r(1989).
[10.14] Allen, G., Lewis, C. J., Todd, S. M., *Polymer*, 11, 31 (1970).
[10.15] Allcock, H. R., Cook, W. J., *Macromolecules*, 7, 284 (1974).
[10.16] Rose, S. H., *J. Polym. Sci.*, B6, 837(1968).
[10.17] Reynard, K. A., Rose, S. H., "AMMRC CR 70—26", 1970(AD—720215).
[10.18] Rose, S. H., Reynard, K. A., *Polym. Prep.*, 13, 778 (1972).

[10.19] Allen, G., Lewis, C. J., Todd, S. M., *Polymer*, **11**, 44 (1970).

[10.20] Sharov, V. N., Ivanova, G. A., Korol'ko, V. V., Mileshkevich, V. P., Klebanskii, A. L., Saratovkina, T. I., Sidorovich, E. A., Surkova, N. S., Kurlyand, S. K., Pchelintsev, V. V., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **23**, 1389 (1981); *CA*, **95**, 44502f (1981).

[10.21] US 3896058 (1973), Reynard, K. A., Gerber, A. M., Rose, S. H..

[10.22] Reynard, K. A., Gerber, A. M., Sicka, R. W., Vicic, J. C., Rose, S. H., "AMMRC CTR 74—18", 1974 (AD—781578).

[10.23] Kyker, G. S., Antkowiak, T. A., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 32 (1974).

[10.24] US 4734471 (1988), Chang, S. C.; *CA*, **108**, 7560k (1988).

[10.25] US 3515688 (1970), Rose, S. H..

[10.26] Reynard, K. A., Sicka, R. W., Vicic, J. C., Rose, S. H., "AMMRC CTR 73—41", 1973 (AD—773652).

[10.27] Reynard, K. A., Sicka, R. W., Vicic, J. C., Rose, S. H., "N00019—72—C—0419", 1973 (AD—762800).

[10.28] Singler, R. E., Schneider, N. S., Hagnauer, G. L., *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975).

基本参考文献

1. "Kirk Othmer", 2nd ed., vol. 9, pp. 835～840.
2. 同[1], 3rd ed., vol. 11, pp. 57～64, 1980.
3. Fredric, S. C. et al., "Encyclo. of Polymer Science and Technology", vol. 14, pp. 522～540.

jutansuanzhi

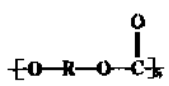
聚碳酸酯　Polycarbonate

黄振豪　化学工业部成都有机硅研究中心

1.　概述 …… 283
2.　双酚A型聚碳酸酯 …… 284
2.1.　结构特征 …… 284
2.2.　合成化学原理 …… 285
2.2.1.　熔融酯交换缩聚法 …… 285
2.2.2.　界面缩聚法 …… 286
2.3.　生产工艺 …… 288
2.3.1.　熔融酯交换缩聚工艺 …… 288
2.3.2.　界面缩聚工艺 …… 289
2.4.　双酚A型聚碳酸酯的性质 …… 291
2.4.1.　分子量和分子量分布 …… 291
2.4.2.　结晶性 …… 292
2.4.3.　溶解性 …… 292
2.4.4.　吸水性和透气性 …… 292
2.4.5.　玻璃化温度及熔融过程 …… 293
2.4.6.　机械性能 …… 293
2.4.7.　电性能 …… 294
2.4.8.　热性能 …… 295
2.4.9.　光学性能 …… 295
2.4.10.　老化性能 …… 295
2.5.　聚碳酸酯共聚物 …… 295
2.5.1.　卤代双酚共聚碳酸酯 …… 295
2.5.2.　有机硅嵌段共聚碳酸酯 …… 296
2.5.3.　聚酯-碳酸酯 …… 297
2.5.4.　硫代碳酸酯-碳酸酯共聚物 …… 297
2.5.5.　降冰片叉双酚聚碳酸酯及其共聚物 …… 298
2.5.6.　其它聚碳酸酯共聚物 …… 298
2.6.　聚碳酸酯合金 …… 298
2.7.　聚碳酸酯的加工和应用 …… 298
2.7.1.　成型加工 …… 298
2.7.2.　应用范围和市场需求 …… 300
3.　非双酚A型聚碳酸酯 …… 301
3.1.　脂肪族聚碳酸酯 …… 301
3.2.　脂肪-芳香族聚碳酸酯 …… 302
3.3.　其它结构的芳香族聚碳酸酯 …… 302
参考文献 …… 307
基本参考文献 …… 308

1.　概　述

聚碳酸酯是聚酯高聚物的重要分支，系二元碳酸的相应聚酯。以二羟基化合物为母核的线型聚碳酸酯的结构通式为：



在聚酯高聚物的发展历史中，聚碳酸酯的发现和发展，占有重要的地位。自从1863年Lourenco首先发现了丁二酸与已二醇制得低分子量聚酯以后，1881年Birnbaum和Luria发表了关于聚碳酸酯类缩合物的研究论文，经过了大约70年的时间，具有实用价值的聚碳酸酯，才实现了工业化。1953年，H. Schnell等在Bayer公司的Uerdingen工厂首先用4,4'-二羟基二苯基烷类制备了具有热塑性质的高熔点聚碳酸酯[1]。同年10月16日Bayer公司申请了第一个聚碳酸酯专利[2]，紧接着，General Electric公司也取得另一个聚碳酸酯的专利权[3]。1958年和1959年，Bayer公司和General Electric公司相继实现了聚碳酸酯的工业生产[4]，随后，Mobay、帝人化成、三菱江户川化学、出光兴产等公司也纷纷推出自己的聚碳酸酯产品。至本世纪70年代，聚碳酸酯工业生产装置的规模，迅速发展到了万吨级，80年代初，Dow化学公司又建立了1.4×10⁴ t/a的生产装置。目前，聚碳酸酯作为一个极为重要的工程塑料品种，在世界的塑料市场上，占有十分重要的地位。

在聚碳酸酯家族中，由于二羟基化合物母核(—O—R—O—)中R基团的不同，形成了各种不同的聚合物。从结构上，主要有脂肪族聚碳酸酯和芳香族聚碳酸酯两大类，而两者兼而有之的，则称为脂肪-芳香族聚碳酸酯。但是，到目前为止，具有广泛实用价值的有优良性能并已工业化生产的品种，仅有双酚A型聚碳酸酯。在70年代，虽然对许多具有特殊结构的聚碳酸酯，进行了一系列的研究和技术开发，但大多数均未获得有商业实用价值的成果。进入80年代，各大公司着重对聚碳酸酯新的生产技术，不断进行开发。与此同时，对聚碳酸酯共聚物和聚碳酸酯合金，尤其是对各种具有独特性能的、经济效益十分显著的聚碳酸酯合金的研究和技术开发，发展异常迅速。在市场应用上，聚碳酸酯除已进入到机械、电子、交通、建筑、生活用品等领域之外，正迅速地扩展到航空、航天、电子计算机、光纤、光盘等许多高新技术领域。1989年聚碳酸酯的世界消费量已达 4.55×10^5 t[5]，是发展最快的工程塑料品种之一。

1988年全世界聚碳酸酯的生产能力为630 kt，其中美国328 kt，西欧173kt，日本129kt，而General Electric公司和Bayer公司是世界聚碳酸酯最大的生产厂，它们的产量约占世界总产量的3/4。1989年全世界聚碳酸酯的消耗量约为455kt，预计1992年将达到500kt。80年代年平均增长率约为10%[6]。

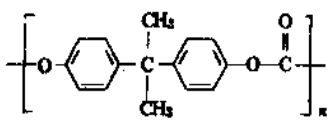
聚碳酸酯总的消费分配大致如下：

透明材料	30%	运输	8%
电子、交通	20%	照明	4%
仪表、机械	15%	其它	15%
体育、娱乐	8%		

2. 双酚A型聚碳酸酯

2.1. 结构特征

双酚A型聚碳酸酯 [25037-45-0]（以下简称BPA PC）的链节结构为



在其结构中， 是共轭的芳香环，是高分子链上的刚性部分。它提高了处于热运动中的分子链段开始自由绕单键旋转移动的温度，故BPA PC有较高的玻璃化转变温度。链的刚性又使高聚物在受力下有较小的形变，使其制品尺寸较为稳定。同时又可减少聚合物在有机溶剂中的溶解性和吸水性。刚性和相邻分子间的作用力，使高分子链彼此缠结，分子间相对滑动较为困难，因此，熔融温度较高，并阻碍大分子的取向和结晶，当受外力强迫取向后，又不易松弛，使制品中的残余应力较难以自消，所以BPA PC制品易出现较明显的应力开裂现象。

与苯环相反，分子链中的—O—基，则使链的柔曲性增大，使链段容易绕氧基的两端单键发生内旋转，使高聚物有相当的韧性，同时在有机溶剂中的溶解度增大。分子链中的  ，是极性较大的基团，它可增加分子链间的作用力，增大空间位阻效应。羰基与氧基结合而成的 基，是分子链中较易水解、较易溶于极性有机溶剂的部分，同时也使分子链易于断裂。

由于各种基团的相互作用，其综合效应使得BPA PC呈现了较为出色的机械强度。

从分子结构上看，BPA PC的线型高分子敛集成束的一次结构，可以再组成不同形式的二次结构，和所谓原纤维状结构等。BPA PC原纤维的直径约50nm(500Å)，其最大长度约2μm(即2×10^4Å)(聚合物的$\overline{M}$为40000)。它们混合交错联结组成疏松的网络，使高聚物中存在大量微空隙。原纤维内部分子敛集的规整度和分子间作用力较大，在外力的作用下，以原纤维为单位开始移动，这些特点，使BPA PC具有很高的冲击韧性。大量微空隙的存在，使纤维骨架在高聚物中的作用增强，在受到外力冲击作用时，纤维能迅速位移，以致显示出更高的弹性。

二羟基二苯基烷烃母核中的中心碳原子上两旁侧基及其基团刚性的变化，对高聚物的性能也带来明显的影响。如侧基加大，基团刚性增加，使大分子的刚性增大，位阻增强，这就引起高聚物的玻璃化温度、熔融温度和静强度提高，而伸长率和冲击韧性下降。但另一方面，侧基的增大，也加大了分子链的间距，使分子间作用力减弱，这又可使玻璃化温度、熔融温度、静强度降低。这两个互相矛盾的因素，取决于侧基的性质，如侧基的大小、长短、对称与否等。

高分子链上苯环上的不同的取代基团，也可影响分子间的作用力。如苯环上有非极性取代基团，则分子间的作用力减小，链的柔曲性增加。而极性取代基团则有相反的效果，如四氯代双酚A聚碳酸酯，其玻璃化温度、熔融温度及静强度比未取代的BPA PC增大，而伸长率和冲击韧性降低，吸湿性、透水透气率减小。

高分子链的端基的性质，对高聚物的热稳定性有较大的影响。聚碳酸酯的端基大致有羟端基(—OH)、苯氧端基（  ）和酰氯端基（  ），酰氯端基水解而得的羧端基（ ）。在高温下，羟端基会引起醇解，羧基可发生酸性水解。所以，这些端基的

存在，均影响着高聚物的热稳定性。因此，如果在聚碳酸酯的分子结构中引入适当的链终止剂或封端剂，可以改善其热稳定性。

2.2. 合成化学原理

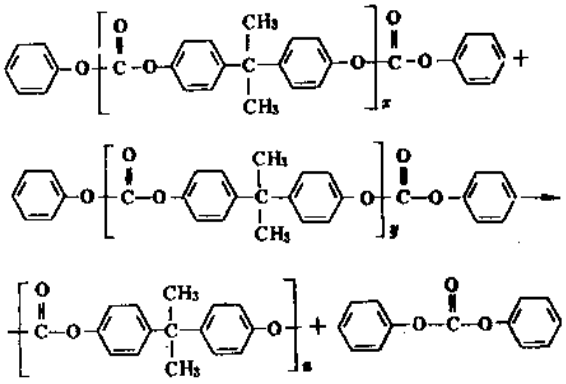
在聚碳酸酯的发展历程中，出现的合成方法颇多，如低温溶液缩聚法、高温溶液缩聚法、吡啶法和部分吡啶法等等，但是，目前世界上所有生产厂家均采用熔融酯交换缩聚法或界面缩聚法。

2.2.1. 熔融酯交换缩聚法

参与反应的两种单体分别为4,4'-二羟基二苯基丙烷（双酚A）和碳酸二苯酯，按下述的酯交换反应和缩聚反应进行：

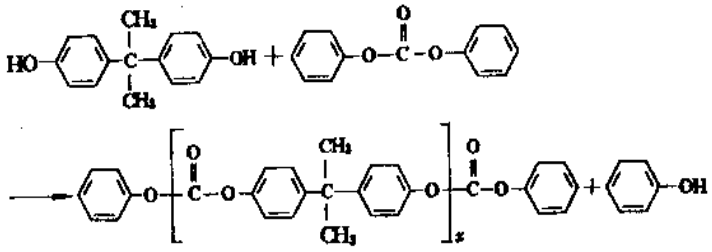
（1）酯交换反应　见反应式（1）。

（2）缩聚反应

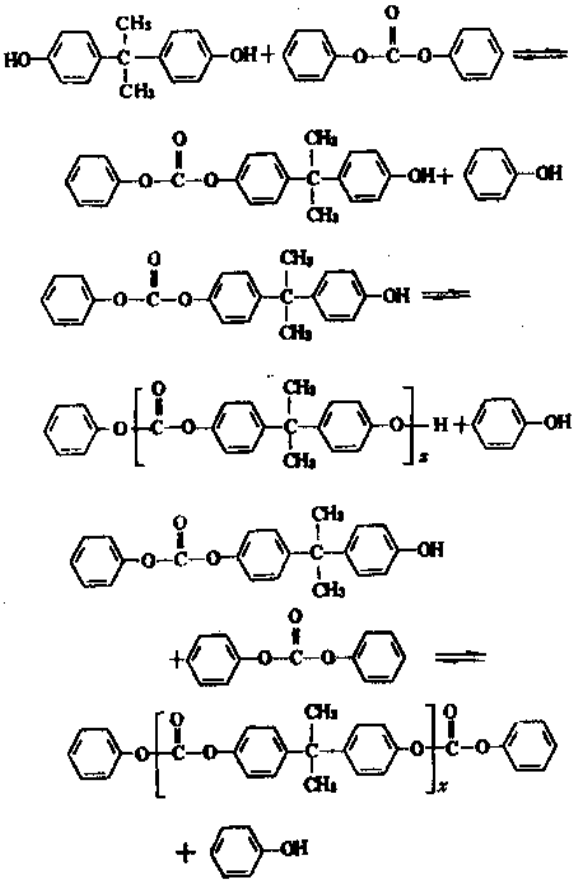


（高聚物）

事实上，实际情况要复杂得多，通常认为[7]，在催化剂存在下，双酚A与碳酸二苯酯进行酯交换，先形成双酚A的单酚碳酸酯，并分裂出苯酚。双酚A的单酚碳酸酯进一步反应，生成同时含有苯氧端基和羟端基的齐聚物，同时，双酚A的单酚碳酸酯与碳酸二苯酯反应，也可生成含苯氧端基的齐聚物，在这些过程中，都分裂出苯酚，即：



（齐聚物）　　(1)

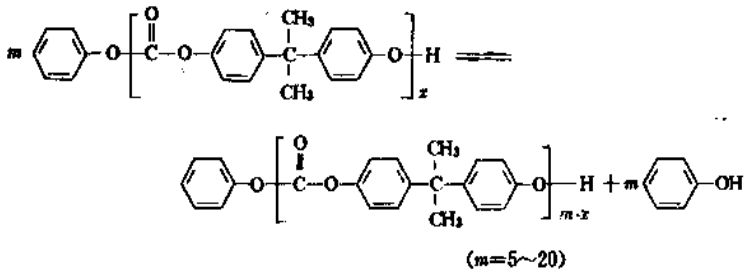


接着，含不同端基的齐聚物通过反应式（2）、（3）、（4）所列多种方式进行缩聚，生成聚碳酸酯高聚物［见反应式（2）～（4）］。

无论是酯交换反应，或是缩聚反应，反应过程都是可逆平衡反应。获得高分子量聚合物的重要途径是必须不断地并尽可能多地从反应体系中移出生成的低分子产物苯酚或碳酸二苯酯。通常借助于在高温高真空条件下来实现这个目的。

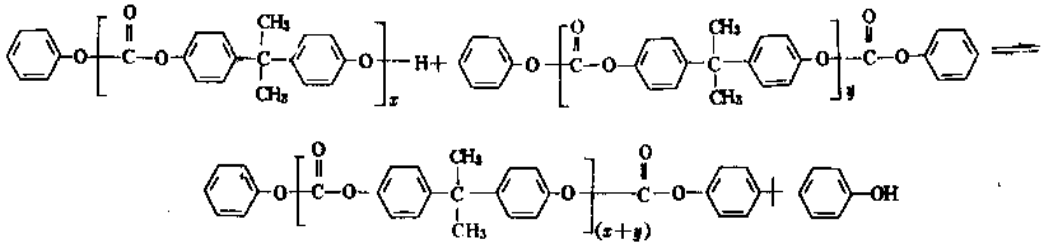
然而，在这种条件下，聚碳酸酯的酯基可能会发生重排，在高分子链上形成醚键和游离羧基，而羧基的进一步酯化，可导致发生支化和交联［见反应式（5）］。

其次，在高温熔融状态下，聚碳酸酯的大分子链也易发生热裂解等副反应。

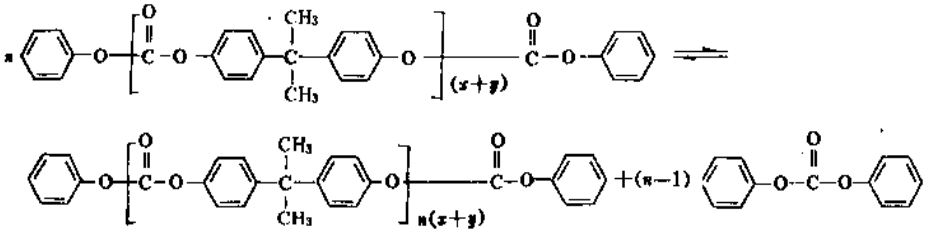


(2)

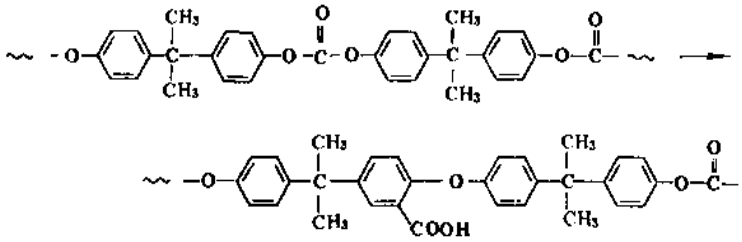
(m=5～20)



(3)



(4)



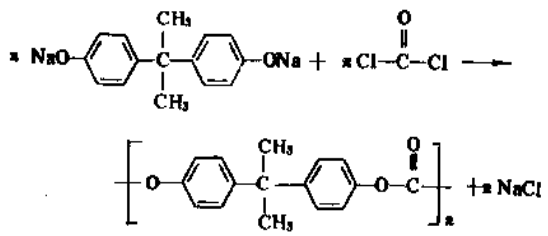
(5)

熔融酯交换缩聚法的特点是：①参与反应的双酚A和碳酸二苯酯的纯度要求高；②要求两种单体配比接近等摩尔比；③反应速度较慢，一般需较长的反应时间。

2.2.2. 界面缩聚法

与熔融酯交换缩聚法相比，光气化界面缩聚法却有着另外的特征。

参与界面缩聚反应的两种单体是双酚A钠盐和光气，其反应式为：



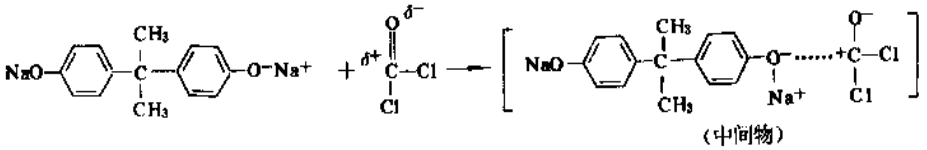
按传统的方法，在实施上述反应时，一般分为两个阶段，即光气化阶段和缩聚阶段，这便是通常所称“二步界面缩聚法”。近年来，“二步界面缩聚法”正向“一步界面缩聚法”发展。

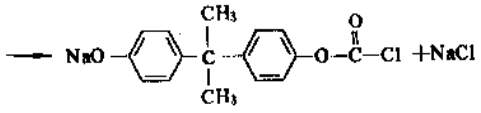
2.2.2.1. 二步界面缩聚法　在光气化阶段，双酚A钠盐与光气反应，得到含有酚钠基和酰氯基的齐聚物。其主要反应如下。

按羰基亲核加成反应，双酚A钠盐与光气进行如反应式（6）～（10）所列反应[7]：

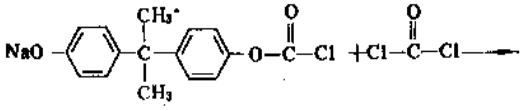
由这些反应，即可得到三聚体、四聚体、……，直至形成齐聚物（通常齐聚物的平均分子量在1000以内）。

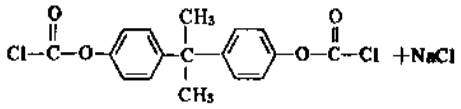
在缩聚阶段，反应仍在碱性介质中进行，具有酚钠端基（—ONa）的齐聚物有亲水性，而酰氯端基（—O—C(=O)—Cl）则有亲油性（亲有机溶剂），两种不同端基的齐聚物必须在两相的界面区内进行反应。但是齐聚物之间官能团的反应速度很慢，而且，进入有机相内的



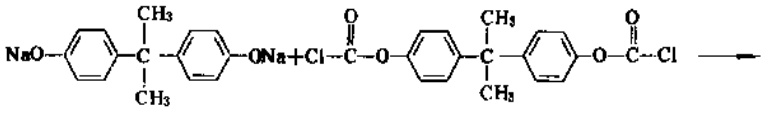


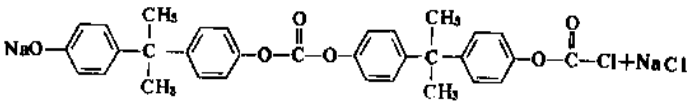
(6)



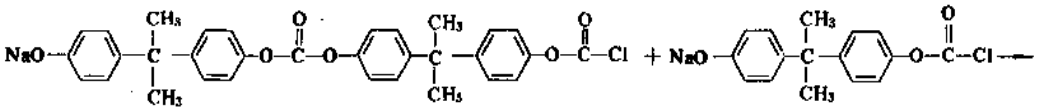


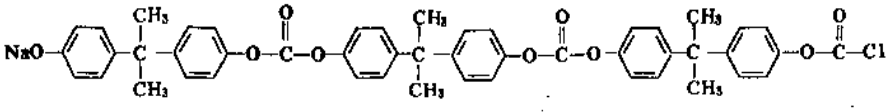
(7)



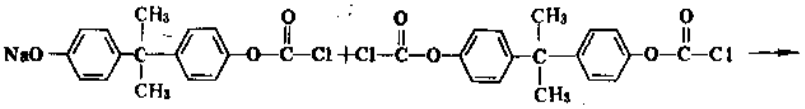


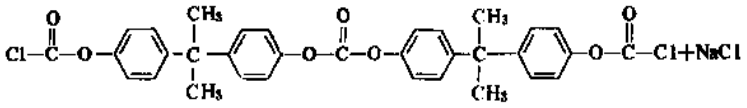
(8)





(9)





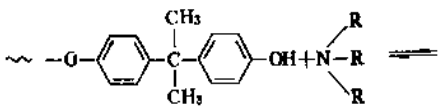
(10)

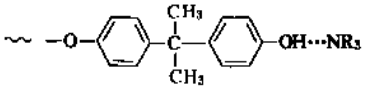
$$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl$$ 基团，不易返回到界面上来与—ONa 反应。为了加快反应速度，有效的办法是引入催化剂。

用于芳香族二羟基碱式盐与光气的界面缩聚反应的催化剂，通常有叔胺盐、季铵盐、季砷盐和季鏻盐等。

以叔胺盐为例，催化剂的作用原理如下：在有机相中，叔胺盐与齐聚物链端的氯甲酸酯端基形成活泼的加合物，这时，远离水相界面层的亲有机相的氯甲酸酯端基，当它与叔胺盐形成加合物之后，即转变为离子盐基团，并移向水相界面，从而与二羟基碱式盐及齐聚物链端的酚钠基反应，形成碳酸酯基和氯化钠，并重新游离出胺，胺又回到有机相中，重新与氯甲酸酯基形成活泼的加合物。叔胺催化剂即以这种方式，加速界面上的缩聚反应的速度。

叔胺盐的催化作用，尚有另一种解释：叔胺与双酚A或齐聚物的羟端基形成络合物，此络合物在有机相中有较大的溶解度，因此它即转入有机相，并与酰氯基作用：





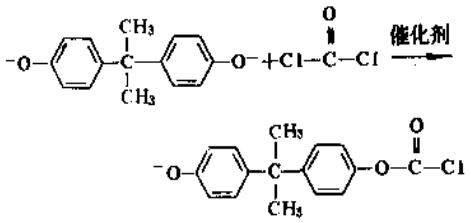
此络合物又可离子化为酚盐离子对，络合物或酚盐离子对与齐聚物的氯甲酸酯端基进行亲核加成反应，见反应式（11）。

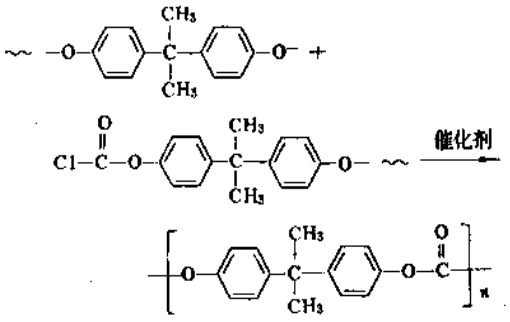
叔胺盐酸盐再转入水相与碱作用，重新生成叔胺盐，又可参与催化过程，直至高分子链增长至所需的平均分子量，形成高分子量的聚碳酸酯高聚物。

上述界面缩聚反应的特点是：①反应具有不可逆反应的性质；②缩聚反应因在相界面区域内进行，所以参与反应的反应物的浓度变化不大，故界面缩聚反应能够维持较快的反应速度；③对参与反应的物质的纯度要求，不象熔融酯交换缩聚反应那样苛刻；④反应可在常温下进行，因此，高分子链的高温降解问题可以减缓和避免，但在碱性介质中的皂解却又是另一个不利的因素，不过一般说来，用界面缩聚法合成的聚碳酸酯的分子量比熔融酯交换缩聚法为高；⑤只要碱量足够，即使光气与双酚的配比在一定程度上偏离等摩尔比，在催化剂存在下，仍不难获得高分子量的聚合物。

2.2.2.2. 一步界面缩聚法　在一步法界面缩聚反应中，在反应一开始就加入催化剂，由于催化剂显著地加速氯甲酸酯基团与酚盐酯化反应的速度，故当双酚A钠盐光气化的同时，就伴随有缩聚反应的进行，而且几乎在光气化结束的同时，在极短的时间内就完成了整个缩聚反应[8~10]。

一步法界面缩聚反应基本上是按下式进行的：





在上式中，双酚的光气化及链增长反应是借酚盐负离子直接与光气或氯甲酸酯基团的相互作用来实现的。由于在催化剂存在下上式的反应速度极快，使刚生成的氯甲酸酯基团在尚未进入有机相时又随即发生了更进一步的缩聚反应。

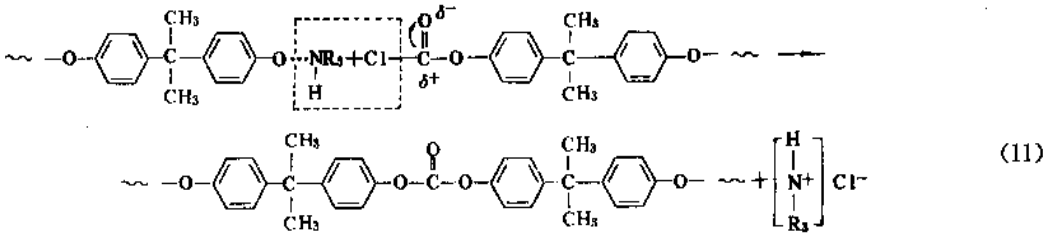
由此可见，一步界面缩聚法具有如下特点：①反应速度极快，反应时间可由几小时缩短至几分钟；②因不须先生成含大量氯甲酸酯端基的齐聚物，故光气耗量可大大减少（碱的耗量也随之下降），因而原料消耗低。

2.3. 生产工艺

工业上先后建成的生产装置，分别属于溶液缩聚法、熔融酯交换法和光气界面缩聚法3种类型。溶液缩聚法，是以双酚A在二氯甲烷等溶剂中光气化，以吡啶作为催化剂和氯化氢接受体。由于需要大量的吡啶，回收和纯化吡啶较为麻烦，在经济上没有优越性，故目前此法已不再被采用。后来，虽然企图以氢氧化钙代替吡啶作为氯化氢接受体，但也未取得明显的工业技术经济效果。故此处对此法不作详细讨论。

2.3.1. 熔融酯交换缩聚工艺

工业上用熔融酯交换缩聚法生产聚碳酸酯，有间歇法和连续法两种工艺。在间歇法工艺中，生产过程一般分为两个阶段，即①酯交换阶段：在反应器中加入定量的双酚A、碳酸二苯酯和催化剂，加热熔融，在搅拌下于150～180℃、压力由常压逐渐降至13.3kPa（100mmHg）和6.65kPa（50mmHg）的条件下进行酯交换反应，并排出大量的苯酚，然后再于230℃、5.32kPa（40mmHg）的条件下继续进行酯交换反应，至苯酚排出量约为理论量



(11)

（叔胺盐酸盐）

的98%以上为止；②缩聚阶段：将酯交换反应物放至另一个反应器中，维持反应温度为295～298℃、压力为133Pa以下（<1mmHg）进行缩聚反应，排出副产苯酚和碳酸二苯酯混合物，至反应物料的粘度升高至预定值之后，停止反应，充氮清除真空，并加入添加剂中和破坏催化剂，将熔融反应物挤出成条、冷却、切粒，即得BPA PC粒状树脂。

显而易见，由于间歇式反应器的传热蒸发面积有限，反应后期物料的熔融粘度极高，不利于传质；另外通用型搅拌器的效率不高，反应器内各个部位的传热和传质存在极大的差别，物料蒸发面更新困难，这些因素都导致产物分子量偏低，分子量分布偏宽。为了彻底地排出低分子副产物，提高分子量，必须延长反应时间，加大搅拌器功率，这又会使高聚物在高温下降解，因而影响产物的质量。所以，从70年代后，间歇熔融酯交换法逐渐向连续法过渡。

连续法的特征，是采用有高效传热传质结构的反应器系统，物料有大而均匀的蒸发面，因而有利于提高分子量和减小分子量分散性，且生产效率高。现以下例加以说明。

连续酯交换反应和连续缩聚反应均分为两个阶段进行（也可两个以上反应阶段）：双酚A、碳酸二苯酯、催化剂分别定量输入熔融混合器，熔融反应物再定量输入第一阶段酯交换反应器，维持反应温度180℃、压力10.64kPa（80mmHg），连续排出苯酚，同时反应物定量进入第二阶段酯交换反应器，反应温度为250℃、压力降至266Pa（2mmHg），连续排出副产物。各阶段的反应停留时间视反应器的结构和它的效能而定。连续缩聚反应是在两个特殊结构的反应器中进行的。第一阶段的缩聚反应器是一个带有特殊刮版装置的立式反应器，第二阶段缩聚反是一台高真空的排气双螺杆反应器，前者的反应温度为265℃，后者为300℃，它们的真空度均需保持<133Pa（<1mmHg），反应物及副产物的连续输送均由定量输送装置加以调节。连续过程中的各种监控参数，如粘度、温度、压力、副产物排出量等，均可自动测量和自动控制，如果建立某种数学模型，则生产过程中质量的控制也将能够实现，这样，就可以实现生产过程和产品质量的最优化。

实践证明，连续化工艺已有效地克服了间歇工艺的弊病，获得了质量优良的聚碳酸酯树脂，因而受到了广泛的注意。

2.3.2. 界面缩聚工艺

2.3.2.1. 合成工艺 聚碳酸酯的界面缩聚生产工艺有二步法和一步法之分，生产过程也可分为间歇式和连续化生产。近年来的发展趋势是，传统的二步法工艺[11~18]正逐步向一步法工艺[19~23]发展，而连续化界面缩聚工艺[24~41]也正引起人们浓厚的兴趣。

界面缩聚生产工艺具有一定特色[8,42]。其工艺过程可简述如下。在界面光化-缩聚反应体系中同时存在4种物相，即水相、有机相、固相和气相。双酚A以固态形式悬浮于水溶液中，同时加入有机溶剂和其它添加剂，在搅拌下逐步加入50%的NaOH溶液和气态光气，在40℃左右进行反应，当逐步加入碱溶液时，悬浮的固体双酚A也按加入的碱量生成双酚A钠盐，成为水相，并随即与逐步通入的气态光气（溶于有机溶剂中成为有机相）进行界面光化-缩聚反应，控制反应体系的pH值，光化-缩聚反应产生的反应热约4256kJ/mol（300kcal/mol），借助于沸点约为40℃的有机溶剂（如CH_2Cl_2）的蒸发热予以吸收，并以外循环方法（通过反应器外的回流冷凝器）予以排出。生成的聚碳酸酯高聚物溶于有机溶剂中成为胶液，至加完规定量的碱和光气，反应即告完成。此工艺的特点是：①反应按一步法的历程进行，光化反应结束时缩聚反应也即告完成，同时物料消耗较低，生产能力较高；②固态的双酚A仅在反应开始时才生成双酚A钠盐，因而避免了双酚钠盐在碱性介质中的氧化分解（而固体双酚A在碱性介质中对氧化是相对稳定的），使高聚物的质量得到很好的保证。

上述反应制得的聚碳酸酯胶液，通过后处理工艺（见下节）处理后，即可回收到粒状树脂，供成型加工之用。

早期研究以二步界面缩聚法合成聚碳酸酯实施连续化的生产过程时，由于在技术上和经济上较间歇法尚未取得明显的优势，因而这种连续化工艺的工业化进展迟缓。但是，当一步法界面缩聚工艺在技术上逐步成熟，并呈示出其高效率和低消耗的特点时，实现聚碳酸酯的界面缩聚反应过程的连续化即成为可能，并显出它的某些优越性，具有良好的工业化前景。

界面缩聚反应连续化工艺实施的关键问题是开发连续化反应器系统，以及对连续过程自动控制系统的研究。就一步法界面缩聚连续化工艺而言，反应器系统的特征首先是要保证参与反应的双酚钠盐与光气有充分的接触界面，尤其是在反应的初期，由于反应具有“瞬间反应”的性质（几秒或几十秒钟之内），因此反应器系统的设计应有利于两相接触时的足够的雷诺准数，同时又要避免物流的返混，从反应器系统的总体看，流体的流动方式，平推流优于全混流。此外，反应器系统应有良好的停留时间分布。当然，整个反应器系统要求消除反应死角。上述因素，对连续合成高分子量的、分子量分散性小的、质量优良的树脂，对大幅度提高生产效率、降低能耗，是必不可少的条件[43,44]。

在连续界面缩聚反应过程中，对反应热的处理应予很好的注意，理想的方式是使反应体系具有自身吸热功能，以便使系统的最高温峰限定在允许的反应温度范围

之内。

为了连续过程的顺利进行，并简化后处理工艺，反应体系最好呈水包油型，这样，不仅连续相的粘度可以大大降低，而且生成的反应混合物中胶层与水层能够迅速分离。

2.3.2.2. 后处理工艺 界面缩聚法生产的聚碳酸酯胶液所采用的后处理工艺的优劣，将直接决定着树脂的质量及其应用效果，因此，后处理工艺一直成为研究和技术开发的热点。

(1) 树脂溶液的净化 在工业生产上多采用洗涤的方法净化树脂溶液（胶液），但是由于微量杂质的清除并非易事，而某些杂质被胶体微粒包裹，用一般的洗涤方法很难洗掉胶液中的杂质，因此，树脂溶液净化的焦点多集中在研制高效的洗涤设备和工艺。胶液洗涤的方法有两种：①液-液洗涤；②液-固洗涤。前者可用洗涤剂与胶液进行高效混合，使胶液中的杂质逐次转移到洗涤剂中，再将两液相分离，以除去杂质，目前较好的方法为液-液萃洗法；后者是先用沉淀剂将树脂从胶液中离析出来，再用洗涤剂洗涤固体（粒状或粉状）树脂。从洗涤效果上，前者优于后者。除此之外还有其它许多方法，如电离析法、冷冻法等，但这些方法大多尚未具有工业应用意义。

高效洗涤设备曾借助于特殊形式的高效搅拌器，如蜗轮搅拌器、转盘塔、脉冲塔等，但迄今为止洗涤效果最佳的，则是液-液萃取离心机，它对除去微量杂质有高效分离功能，可使洗涤后树脂中杂质含量降为最低，且能减少洗涤次数，降低洗涤剂消耗。通常根据聚碳酸酯胶液中所含杂质的种类和含量决定洗涤剂（萃取剂）的种类和洗涤次数。其洗涤工艺一般分为碱洗、酸洗和水洗。碱洗是用碱的水溶液为萃洗剂，以除去胶液中残留的双酚A；酸洗是用稀盐酸水溶液为萃洗剂，使盐酸与胺类催化剂结合成为胺的盐酸盐，以除去催化剂；水洗则是用去离子水除去胶液中的NaCl等无机盐类。

至于胶液中的机械杂质，则可用滤孔为2～10μm的过滤器予以清除。

总之，树脂溶液的净化，是一项极为重要的生产工序，必须予以充分的重视。

(2) 树脂的离析[45] 以粉粒状的形式使树脂从胶液中离析出来的方法，大约有4种：①沉淀法；②凝胶成粉法；③水-汽喷析法；④直接蒸发法。

沉淀法是最早工业应用的方法。加入不良溶剂（沉淀剂），使树脂从胶液中沉析出来。对于聚碳酸酯，曾使用过的沉淀剂有水、丙酮、庚烷、二甲苯、甲苯等。先将胶液与沉淀剂混合，达到沉淀点后即析出，经过滤，将粉状树脂与混合溶剂分离。也可用共沸蒸馏的方法除去溶剂，为了防止粉状树脂粘结成块，可加入少量分散剂。由于引入大量的沉淀剂，使混合溶剂的回收分离变得麻烦，因此，有人采用一定组成比的混合溶剂作为沉淀剂，在树脂沉淀后蒸出胶液中缩聚反应所用的溶剂（一般为低沸点组分），并控制其蒸出量，使未蒸出的混合液中的混合溶剂的组成比保持沉析混合溶剂的原来的组成比，这样，用简单的过滤法分离树脂后，留下的滤液，不须再蒸馏即可直接回收，作混合沉淀剂使用。当然，应用此法，将有少量低分子量级分的聚碳酸酯聚合物溶于滤液中，显然，这对改善最终树脂产品的分子量分布、改善其性能是有利的。也可用水作沉析剂，它是在树脂稀溶液中加入表面活性剂，在搅拌下加入热水使树脂析出。

在搅拌不均匀的情况下，用沉淀法回收的树脂除粉状物外，尚可有大小不等的粒状物，甚至块状物。而在粒度过大的粒、块状物中将包裹不易脱尽的溶剂，这些残留的溶剂，甚至痕迹量的溶剂的存在，将导致树脂在加工过程中着色和分解。因此，应用高剪切作用大幅度增大胶液微粒与沉淀剂的接触面积，并防止微粒间的再凝聚，以最大限度地减小残留溶剂的含量。

沉淀法需要使用大量的溶剂，从而需要庞大的混合溶剂回收装置，而且回收的树脂的质量受沉淀工艺的影响极大，因此，目前此法已逐渐被其它方法取代。

凝胶成粉法是将聚碳酸酯的稀胶液浓缩至树脂含量为26～60%时，使其达到凝胶点（结晶化），胶液相变为粉状树脂，然后除尽湿粉中的溶剂。控制达到凝胶点的树脂含量，对树脂中溶剂的最终含量具有重要意义。如浓度超过60%，物料易成块，坚硬，不易粉碎，溶剂被包裹在固体树脂内部，不易脱尽；浓度小于26%，则不能凝胶成粉。

为达到凝胶点，使胶液浓缩的方法是凝胶法研究的重点。用蒸发法使胶液浓缩，常因操作条件控制不妥，可能使物料成为硬的韧性的不易粉碎的固体，如用闪蒸法，例如，将聚碳酸酯的稀胶液在加料压力为78.5～353kPa下加进闪蒸器（管），在氮气氛中使其加热至290～310℃，物料在闪蒸器（管）内因停留时间不同，将得到浓度为15～50%，或基本不含溶剂的粉状树脂[46]。在聚碳酸酯稀溶液中加入第二溶剂，也是改善凝胶后粉料的疏松程度的有效措施。也有用热水与胶液捏合，使胶液浓缩，可得到易于粉碎的物料。如浓度为10%的胶液，与95℃的热水同时加入连续捏合机中，控制加料速度，将可得到树脂含量约为70%的易于粉碎的小球[47]。

凝胶成粉的工艺过程，概括起来，可由浓缩凝胶、破碎和干燥3个部分组成。浓缩凝胶的工艺必须满足易于粉碎和干燥脱除溶剂的要求，重点是研究凝胶结晶后的固体状树脂的性质，而破碎则要求获得颗粒较均匀的、有一定表观密度的粉粒子。通常在一台机器中，使已蒸除部分溶剂的具有一定浓度的聚碳酸酯浓胶液，边捏合边蒸发边破碎成粉，使粉料中的溶剂含量降至30%左右，

然后干燥脱除残存的溶剂。干燥的方法可用减压干燥法，也可用流化床干燥法、沸水抽提法、过热水蒸气抽提法等等。后者如用150～169℃、392～686.5kPa（4～7kg/cm²）的过热水蒸气处理含25～29%CH_2Cl_2的聚碳酸酯颗粒，可得到含溶剂＜0.1%、含水17～28%的粉料[48]。

热水或水蒸气喷析法是将聚碳酸酯稀溶液喷入热水或水蒸气中，借助于溶剂的瞬时汽气排出溶剂，并使树脂以颗粒析出。此法的关键在于获得表观密度较大的、适于加工的颗粒。因此，研究喷嘴的结构和功能即成为首要问题。喷嘴的类型一般有3种。①气流式：采用压缩空气或蒸汽以很高的速度（300m/s）从喷嘴射出，使料液分散为液滴；②压力式：用高压泵使液体压出喷嘴，将压力转变为动能，使液体高速射出，并分散为雾滴；③旋转式：料液在高速转盘（圆周速度90～140m/s）中受离心力作用从盘中甩出而雾化。喷嘴的作用除了要把胶液分散成为均匀的微粒以外，还要求液流有一定的速度和压力。喷出速度可影响析出的树脂粒度。热水或水蒸气作为溶剂的载体或组成共沸体系，以使溶剂与树脂分离。因此，热水或水蒸气的温度和流动速度以及流动形式，均影响树脂颗粒的形成及其所排除溶剂的数量。此外，物料在喷析器中的停留时间也是一个重要的研究因素。

热水喷析法和蒸汽喷析法的工艺研究很多，蒸汽喷析法已应用于万吨级的工业生产装置中。

在水蒸气喷析工艺中，如将浓度为12%的聚碳酸酯胶液与200℃、1.4MPa的水蒸气一起以高速（音速或超音速）通过一个喷嘴，喷向一个温度为100～140℃的套管干燥器，析出的树脂微粒分散在溶剂和水蒸气的混合物中。从套管出来的物料经旋风分离器回收聚碳酸酯粉料，其中含溶剂（CH_2Cl_2）1～1.5%，水5～15%。再经流化床干燥，即得干燥的树脂产品，其表观密度为0.35，粒径为0.3～6mm，内含CH_2Cl_2＜10ppm，水0.3～0.5%[49]。

在热水喷析工艺中，聚碳酸酯的浓缩胶液利用凝胶化和冷淬作用实现树脂粒度和结构控制，并由分离雾化段、快速传热脱溶剂段和汽液分离段组成的脱溶塔脱除溶剂，再经淬碎槽冷却和剪切，最后水蒸气蒸馏脱除残存的溶剂，可获得粒度＜1mm、表观密度为0.4 g/cm³、溶剂（$C_2H_4Cl_2$）含量约10ppm的聚碳酸酯粉料。这是一个较新颖的热水喷析新工艺[50]。其胶液雾化的喷嘴采用旋蜗压力式喷嘴，喷孔直径0.8mm，分散压力4～6MPa，脱溶剂载体为热水流。压力为2～20MPa的雾化胶液及83℃的热水由喷雾干燥塔底部通入，热水流沿切向入口与雾化胶液流的旋转方向呈逆流，水胶流比为80∶1，胶液微粒与水由喷雾干燥塔上部排出，经旋液分离器将热水分离，热水返回喷雾干燥塔，雾化胶液进入一个淬碎器，器内有转速为50s⁻¹（3000r/min）的旋切浆，雾化胶液在器内的停留时间为5min，并在低于50℃下凝胶化。这是获得高表观密度的粉状树脂的重要环节。

直接蒸发法是80年代出现的新技术，此法是将聚碳酸酯胶液浓缩到一定程度上后，直接加入真空排气的螺杆挤出机脱除溶剂，同时进行树脂造粒。

不言而喻，直接蒸发法必须经历一个高温处理过程，而在胶液中多数含有某些卤化烷烃溶剂，这些溶剂在高温时，卤代烷烃将可能发生分解，析出HCl，这对工艺过程、生产设备以及产品的质量均有不容忽视的损害。因此，如何清除这个不良影响，将首先成为直接蒸发法的研究课题。

随着胶液浓缩程度的加深，物料的粘度将迅速增大。迄今为止，解决高稠度物料中脱尽卤代烷烃，仍是十分复杂而困难的问题。因此，将研究焦点伸向溶剂体系是必然的。

直接蒸发法工艺大致有两种：①在待处理的胶液中加入惰性的沸点高的第二溶剂，逐步将卤代烷烃（第一溶剂）置换出来，然后再在高温阶段排出第二溶剂；②改缩聚反应所用的卤代烷烃单一溶剂为卤代烷烃-惰性溶剂的混合溶剂体系，一般使用沸点范围为130～200℃之间的卤代芳烃做为混合溶剂的组成物，这样，在直接蒸发后处理工艺中，排出易挥发的卤代烷烃之后，树脂即存在于热稳定性较高的惰性溶剂中。例如，将溶剂体系为二氯甲烷和氯化苯（其组成比为1∶0.44）的10%的聚碳酸酯稀胶液先经一台薄膜蒸发器浓缩至含48%树脂的物料，因大量的二氯甲烷已被排出，此物料中的溶剂主要为氯化苯（约99.5%），再将它加入一台双螺杆挤出机，排气脱除氯化苯，并熔融造粒，即得到内含氯化苯＜0.1%的粒料（树脂氯含量＜0.002%）。此粒料在300℃下加热2h，仅放出＜0.2 ppm的HCl[51,52]。

混合溶剂中的第二溶剂也可用甲苯、二甲苯、邻二氯苯等。

采用高效的高粘度物料蒸发器也可将聚碳酸酯胶液分步提浓，直至熔融挤出造粒。这些特殊结构的设备，如Luwa公司、SMS公司、日立公司等生产的系列产品，大多结构复杂，操作要求极为严格，使用尚不广泛。

将排气挤出脱溶剂与凝胶成粉结合起来的工艺过程也已开发成功。例如，在采用二氯甲烷-氯化苯混合溶剂体系的情况下，先将7～10%的聚碳酸酯胶液经薄膜蒸发器浓缩至15～30%，除去全部二氯甲烷和部分氯化苯，然后加入特制的双螺杆挤出机，此机具有蒸发、凝胶成粉和破碎脱溶剂的多种功能，使氯化苯含量降至10～20%，最后再由一台双螺杆排气挤出机完成排除树脂中残存溶剂和熔融造粒，直接获得粒状的商品树脂。这一新技术已开始在工业生产装置上应用，具有广泛的应用前景。

2.4. 双酚A型聚碳酸酯的性质

2.4.1. 分子量和分子量分布

聚碳酸酯的特征分子量，以聚合物开始出现高弹态的链节数 n_c 来表示。BPA PC 的 n_c 为 40，此时高分子的长度约为 4×10^{-8}m（400Å），40 个链节内主链上的单键数为 240。当链节数 $n<40$ 时，仅出现低分子化合物的特征；当 $n>40$ 时，BPA PC 高聚物出现高弹态；当 $n>130$（$\overline{M}$约为 33000）时，BPA PC 聚合物的 T_g、T_m 及性能基本恒定。

BPA PC 的分子量对其性能有重大的影响，如机械性能、热性能、热稳定性、结晶性、耐应力开裂性等均与分子量有密切的关系。

BPA PC 分子量的测定，粘度法是最常用的方法。在 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 方程式中，常数 K 与 α 的数值，随采用的测定溶剂的种类而异，见表 1。

表 1　不同测定溶剂的 K，α 值

测定溶剂	测定温度 ℃	K	α	适用分子量范围
二氯甲烷	20	1.11×10^{-2}	0.82	$8\times10^3\sim2.7\times10^5$
四氢呋喃	20	3.99×10^{-2}	0.70	$8\times10^3\sim2.7\times10^5$
二氧己环	25	5.54×10^{-2}	0.67	$1.4\times10^4\sim4\times10^5$
氯　仿	20	2.77×10^{-1}	0.50	$1.5\times10^4\sim6\times10^4$

用 GPC 法（凝胶色谱法）测定 BPA PC 的分子量分布，无论是酯交换法还是光气化法的产物，由于合成工艺的不断进步，其分子量分散性系数（$\overline{M}_w/\overline{M}_n$）已从 2.7 降至 1.8（酯交换法 BPA PC）和 1.3（光气化法 BPA PC）[53,54]。无疑，这对进一步改善和优化 BPA PC 树脂和制品的性能，将有重要的贡献。

2.4.2. 结晶性

BPA PC 由于分子刚性大。所以结晶比较困难，一般产品多为无定形高聚物，但在分子量较低时，可有结晶的趋势。将无定形的 BPA PC 升温到 160℃以上，在没有空气的条件下长时间加热，可开始逐步结晶。在约 190℃时，结晶速度最大，其高分子链段在松弛状态下自由取向，若在 T_g 以上进行拉伸，链段的取向更快，结晶能力增大。由 X 射线对高结晶度的 BPA PC 薄膜进行研究可知，BPA PC 的晶体属斜方晶系，其晶格常数 $a=11.9$Å，$b=10.1$Å，$c=21.5$Å，每单位格子内有 8 个链节。BPA PC 结晶时，引起 T_m 升高，强度增加，伸长率下降，同时使其电绝缘性改善，吸湿性减小。

2.4.3. 溶解性

BPA PC 在室温下不溶于下列试剂，性能也没有改变：20%盐酸，20%硫酸，20%硝酸，40%氢氟酸，10～100%甲酸，20～100%醋酸，10%硫酸＋10%重铬酸钾，10%碳酸钠水溶液，食盐水溶液，溴化钾饱和水溶液，30%双氧水（过氧化氢），脂肪烃，动植物油，乳或乳酸，油酸，皂液等。

在室温下较易溶解 BPA PC 而又不引起明显降解的溶剂有：四氯乙烷、二氯甲烷，二氯乙烷，三氯甲烷，三氯乙烷，三氯乙烯，二噁烷，吡啶，四氢呋喃，噻吩。在温热下可溶于氯化苯，甲酰替二甲胺，环己酮，苯酚，磷酸三甲苯酯等。四氯化碳、丙酮、苯、乙酸乙酯，仅能使 BPA PC 溶胀而不溶解。乙醚可使其微胀，甲酸和醋酸对 BPA PC 有轻微浸润。BPA PC 遇碱溶液、氨、胺及其 10%的水溶液均能被迅速破坏。它对溴水、浓硫酸、浓硝酸及王水等没有抵抗能力。BPA PC 长期浸泡在甲醇中会引起结晶、降解、发脆。对乙醇、丁醛、樟脑油、甲苯、二甲苯等的耐蚀性也不佳。BPA PC 有很好的耐油性，如汽油或润滑油浸泡 3 个月后，其尺寸及重量变化极小。

2.4.4. 吸水性和透气性

BPA PC 在室温下的吸水率为 0.13%，在沸水中浸泡 50h 后其平衡吸水率为 0.6%，它长期在饱和水蒸气或沸水的作用下，会发生开裂和降解。见图 1 所示。

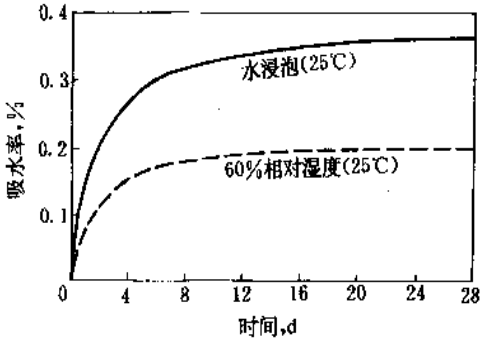


图 1　BPA PC 的吸水率

BPA PC 的透气性与气体的性质和分子量及制件的厚度有关。几种气体在 BPA PC 中的扩散活化能见表 2。

表 2　几种气体在 BPA PC 中的扩散活化能

气体	扩散活化能，kJ/mol (kcal/mol)	气体	扩散活化能，kJ/mol (kcal/mol)
氢	20.9(5)	氧	32.2(7.7)
氦	25.1(6)	二氧化碳	37.7(9)
水蒸气	26.0(6.2)	六氟化硫	83.7(20)

2.4.5. 玻璃化温度及熔融过程

BPA PC高分子链的刚性很大，故玻璃化温度及熔融温度均较高（T_g=149℃，T_m=220～230℃）。BPA PC的T_g受聚合物的结构，如母核中心碳原子的侧基、苯环上的取代基等的影响甚大（参见3.3.）。BPA PC的熔融粘度（η_m）与其它热塑性树脂相比要大得多。BPA PC的η_m与分子量（$\overline{M}_w$）有如下的关系：

$\lg\eta_m=3.23\lg\overline{M}_w-10.73$

（302℃，$\overline{M}_w$：13000～80000）

$\lg\eta_m=5.306\lg\overline{M}_w-19.59$

（280℃，$\overline{M}_w$：18000～40000）

$\lg\eta_m$与$\lg\overline{M}_w$成线性关系（见图2）。

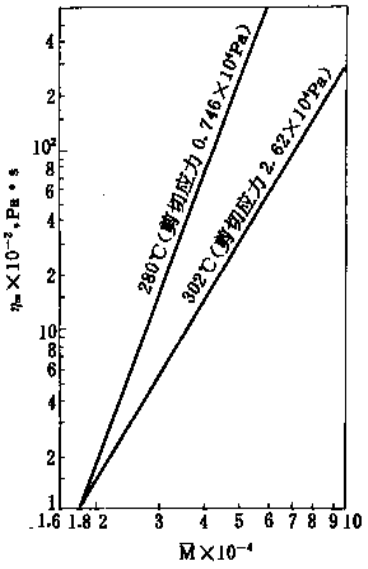


图2　BPA PC的η_m与分子量的关系

BPA PC的熔融粘度与温度的关系如图3所示。

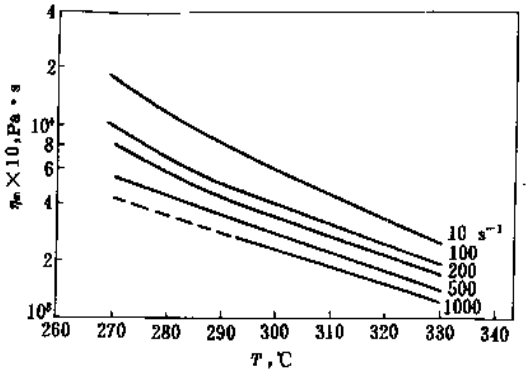


图3　BPA PC的η_m与T的关系

$\overline{M}_w$=31000

2.4.6. 机械性能

BPA PC具有优异的机械性能，其突出的特点是冲击强度高，尺寸稳定性极佳。它有优异的低温强度。它的蠕变在热塑性树脂中是较小的。

BPA PC的应力-应变曲线以及拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和蠕变特性见图4～图9。

BPA PC的机械性能的主要缺点是疲劳强度较低，在频率为1800Hz的循环张力作用下的疲劳强度极限为6.86～9.81MPa（70～100kgf/cm²）。BPA PC的耐磨性较差，其PV值约为49.03kPa·cm/s，它的摩擦系数见表3。

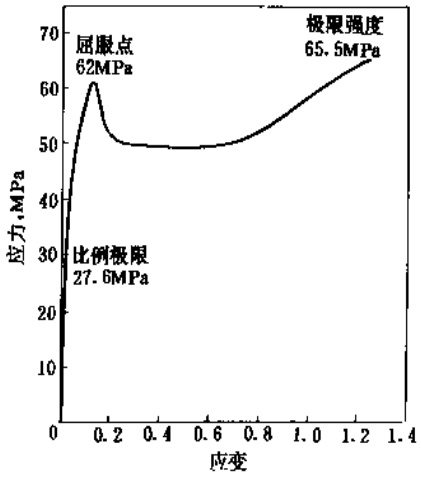


图4　BPA PC的应力-应变曲线（23℃）

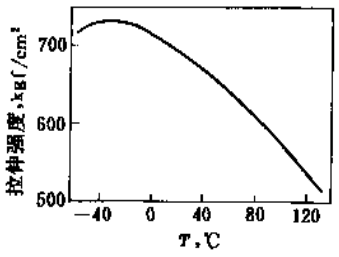


图5　BPA PC的拉伸强度

1kgf/cm²=98.07kPa

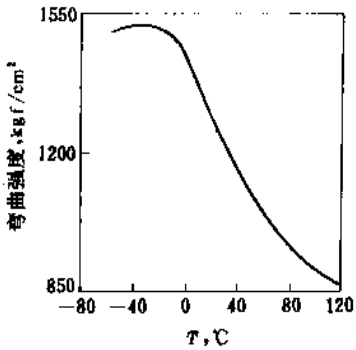


图6　BPA PC的弯曲强度

1kgf/cm²=98.07kPa

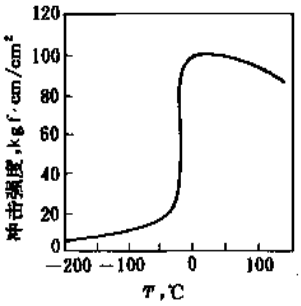


图7 BPA PC的冲击强度

1kgf/cm²=98.07kPa

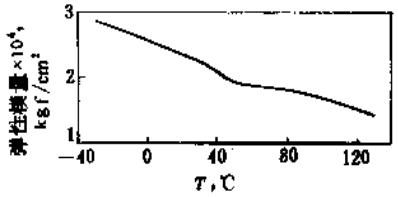


图8 BPA PC的弹性模量

1kgf/cm²=98.07kPa

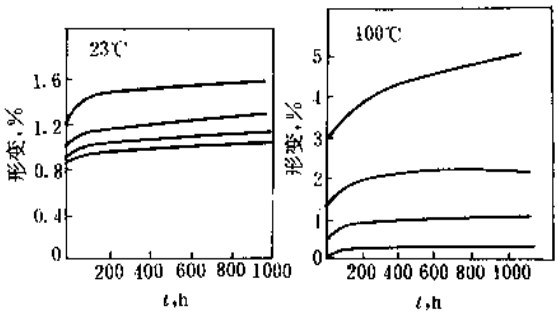


图9 BPA PC的蠕变性能

表3 BPA PC对不同材料的摩擦系数

速度，m/s	BPA PC对BPA PC	BPA PC对钢	钢对BPA PC
0.01	0.24	0.73	0.35
1.73~2.02	(约2.0)	0.82	0.45

在BPA PC中加入填料（如PTFE等），可降低其摩擦系数和磨耗，提高PV值，而加入玻璃纤维也可提高PV值。

玻璃纤维增强的BPA PC的拉伸强度比纯BPA PC可提高1～1.5倍，而应力断裂强度提高5～7倍，但冲击强度却下降1～2倍。

2.4.7. 电性能

BPA PC由于极性小，T_g高，吸水率低，故有优异的电绝缘性。BPA PC的电性能与温度及电场频率(f)有一定的关系，见图10～图14。

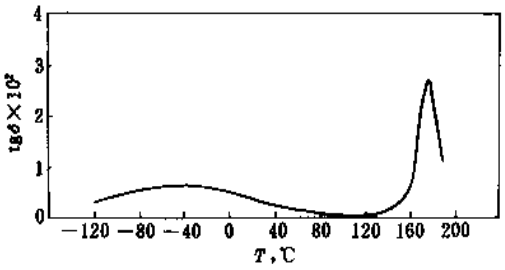


图10 BPA PC的tgδ与温度的关系

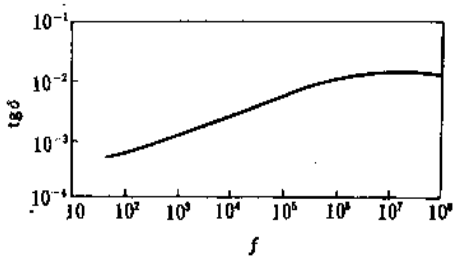


图11 BPA PC的tgδ与电场频率的关系

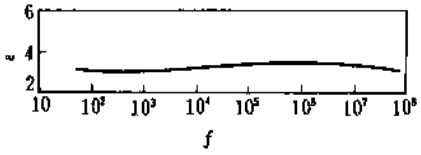


图12 BPA PC的介电常数(ε)与电场频率的关系

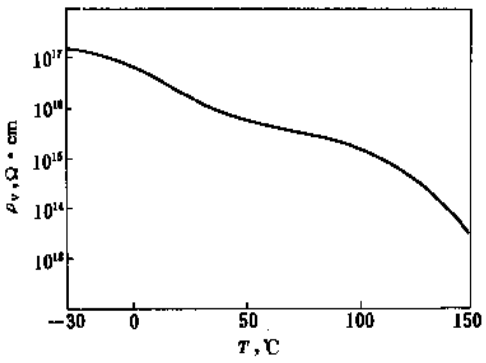


图13 BPA PC的体积电阻率与温度的关系

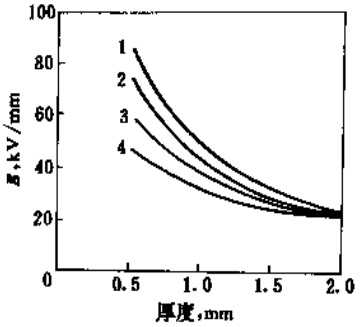


图14 BPA PC的介电强度与温度及试样厚度的关系

1—20℃；2—60℃；3—100℃；4—120℃

2.4.8. 热性能

BPA PC的耐热性较好。其长期工作温度为120℃，同时它又有优良的耐寒性，其脆化温度为－100℃。BPA PC的导热系数为0.24W/（m·K），比热容为1.17 J/（g·℃）[0.28 cal/（g·℃）]，线膨胀系数为（5～7）×10^{-5}/℃，热变形温度为130～140℃（1.83MPa负荷下），热分解温度＞300℃。在熔融状态下，如无水、酸、碱存在时，它可在300℃的温度下较长时间保持稳定。BPA PC为自熄性热塑性树脂。BPA PC的导热率、比热容和比容积与温度的关系分别见图15～图17。

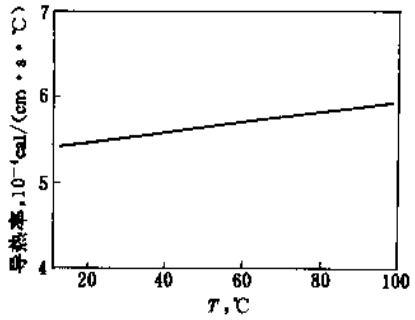


图15　BPA PC的导热率与温度的关系

1 cal/（cm·s·℃）＝418.68 W/（m·℃）

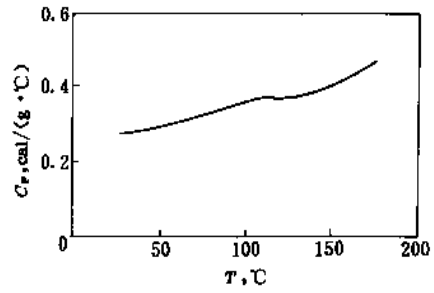


图16　BPA PC的比热容与温度的关系

1 cal/（g·℃）＝4.1868 J/（g·℃）

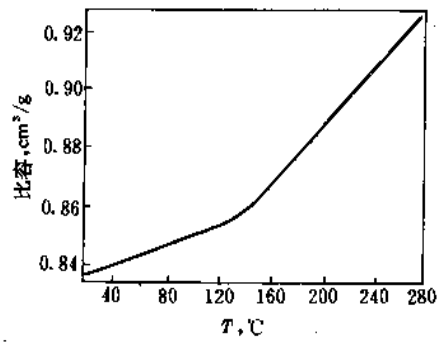


图17　BPA PC的比容积与温度的关系

2.4.9. 光学性能

在工程塑料中，BPA PC可作透明材料使用，其透光率达90%以上，折射率为1.5869，雾度为1～3%。其透光率与光的波长和样品厚度有关，如图18所示。

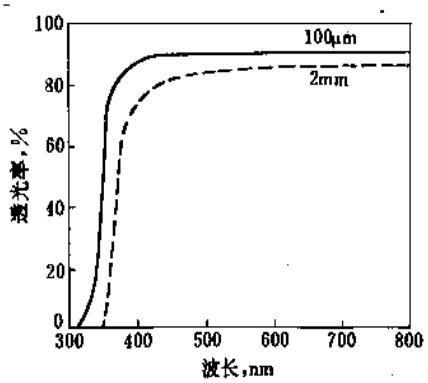


图18　BPA PC的透光率与光波长及样品厚度的关系

1Å＝10^{-10}m

2.4.10. 老化性能

BPA PC因熔融粘度极高，一般需在高温下进行加工，在这种情况下，将加速BPA PC的氧化和热分解。BPA PC对水较敏感，水解的倾向较大，因此，其酯键的水解是导致它的高分子链降解的主要反应，使其机械性能变坏。在BPA PC树脂中，常含有未反应的双酚A及副产物NaCl等无机盐，它们的存在也可加速BPA PC的光化过程，而且在高温下，在酸性介质中，游离双酚A是不稳定的，它可分解产生醌型化合物和苯酚，前者可使树脂变色，后者对BPA PC的酯键的醇解起催化作用。此外，受大气中的氧和紫外光的作用，BPA PC高分子链也可能裂解，产生不稳定的游离基，因此，对BPA PC进行热老化、热氧老化、光老化和大气老化的研究，并引入热氧稳定剂、紫外光吸收剂等工作，都是历来聚碳酸酯的研究课题的一部分。

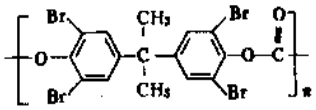
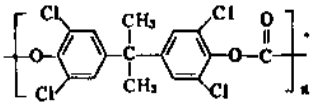
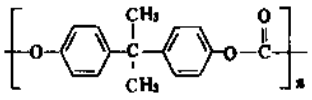
2.5. 聚碳酸酯共聚物

为了适应不断扩大的市场应用的需要，寻求在某些性能上更为优异的新品种，共聚聚碳酸酯的研究和开发曾经受到广泛的重视。其研究重点主要是对耐氧化、耐高温、耐燃、耐环境应力开裂等共聚新品种。

2.5.1. 卤代双酚共聚碳酸酯

在二羟基化合物的苯环上引入卤素取代基制得的卤代双酚共聚碳酸酯，能提高其耐火焰性、玻璃化温度和熔融温度。通常引入的卤素为Cl或Br，例如将双酚A卤化，可制成四氯代或四溴代双酚。但是，由它们制得的

表4 卤代双酚聚碳酸酯的耐燃性、耐热性

聚合物	T_g,℃	T_m,℃	拉伸强度，MPa	相对密度	可燃性
	225	350～370	100	1.9	不燃
	180	250～260	100	1.42	不燃
	149	225	66	1.2	自熄

卤代聚碳酸酯，由于空间位阻效应，较难获得高分子量的聚合物，而且由于这些聚合物的熔融温度过高（见表4），成型加工较为困难，故常将其与BPA PC组成共聚物。共聚物的制法有二：一是将卤代双酚与双酚A按比例混合，再与光气反应，以制得共聚物[56]；一是先制得双酚A聚碳酸酯齐聚物，然后与卤代双酚反应，制得共聚物[58]。共聚物的耐燃性和耐热性随卤代双酚组分的增加而提高（见表5）。

表5 四氯代共聚碳酸酯共聚组分与耐热性和耐燃性的关系[57]

双酚A：四氯双酚A（摩尔）	热变形温度，℃	熔融温度，℃	可燃性
100：0	145	215～225	自熄性
75：25	160	225～235	耐燃性递增
50：50	172	235～245	
25：75	187	245～255	
0：100	225	255～285	非燃性

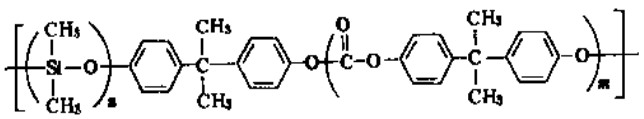
卤代共聚碳酸酯的性能，如双酚A与四溴代双酚的比例为90：10的共聚碳酸酯，其性能见表6。

表6 溴代共聚碳酸酯的性能

性能	数值
拉伸强度，MPa	70
伸长率，%	80
弯曲强度，MPa	104
冲击强度（缺口），kJ/m²	18
介质损耗角正切（1MHz）	4.06×10^{-4}
介电常数（1MHz）	3.31
体积电阻率，Ω·cm	1.02×10^{17}
热变形温度，℃	127
可燃性	UL-94V-O

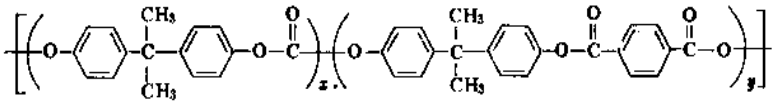
2.5.2. 有机硅嵌段共聚碳酸酯

由α,ω-二氯聚（二甲基硅氧烷）与双酚A和光气反应，可制得有交替嵌段结构的有机硅聚碳酸酯共聚物[58]，它是透明、坚韧的高聚物。随着组成的变化，其性能可从柔韧的弹性体到坚硬的工程树脂。其链节结构见分子式（1）。



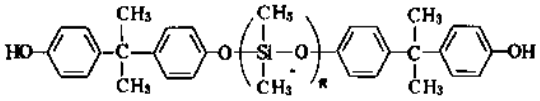
$x=5\sim100$　　$m=35\sim70$

(1)



(2)

共聚物的制备，先合成有机硅与双酚A的齐聚物然



后再与光气和双酚A反应，即可制得共聚物。

将二甲基硅氧烷引入聚碳酸酯的结构中，可降低聚碳酸酯的软化温度，提高伸长率，并可使加工温度和分解温度加宽。共聚物除保留聚碳酸酯的物理机械性能外，还增加了弹性，而且对玻璃表面具有粘接力，它对氧的透过率比BPA PC提高10倍。因此，将这种共聚物用于宇宙飞船的供氧系统、潜艇和水下实验室的呼吸系统、人工心肺机、无机玻璃的耐冲击的防护层，都有重要的作用。

2.5.3. 聚酯-碳酸酯

将聚碳酸酯优良的性能和加工性与芳香族聚酯良好的热稳定性融为一体，从而既提高了聚碳酸酯的热稳定性，也改善了聚酯的加工性，这是聚酯-碳酸酯的特征。它可由双酚A、芳香二羧基化合物与光气通过界面缩聚、溶液缩聚或酯交换法而制得。芳香二羧基化合物可以是对苯二甲酸或间苯二甲酸（以其衍生物酰氯的形式参与反应）。其链节结构如结构式（2）所示。

它通常是无定形的透明热塑性树脂，性能与聚碳酸酯相近，其耐热性随芳香二羧酸化合物含量的增加而提高，并可与聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚砜等聚合物相媲美。其缺口冲击强度则随聚酯含量的增加而降低。它具有较低的热膨胀系数，有高的尺寸稳定性，耐水解，高模量，其耐燃性可达UL-94 V-0级。电性能与聚碳酸酯相仿。它特别适用于在高温下需有高尺寸稳定性和低翘曲性的制品[59]。

在此类聚合物中，当双酚A与苯二甲酸的比例为2∶1时，它的T_g为187℃，其T_g随苯二甲酸与双酚A的摩尔比的增加而提高。它的特性粘度与数均分子量的关系为：

$$[\eta]=2.16\times10^{-4}\overline{M}_n^{0.83}$$

或

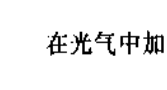
$$[\eta]=4.66\times10^{-4}\overline{M}_n^{0.71}$$

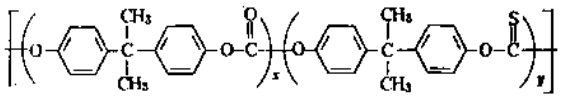
用GPC法测定这类聚合物的分子量分布时，发现当$\overline{M}_n<30000$时，$\overline{M}_w/\overline{M}_n$约为2；而当$\overline{M}_w$在30000至70000之间时，分子量分布变宽，$\overline{M}_w/\overline{M}_n$可增至5左右[60]。

聚酯-碳酸酯的耐热温度为160～170℃，在380℃以下质量无明显变化。它的耐蠕变性和耐老化性均优于BPA PC。$T_m>375$℃，分解温度为400℃。

聚酯-碳酸酯是美国General Electric公司于1979年研制成功，并于1982年开始工业化生产，商品名为Lexan PPC[61]。德国Bayer公司、美国联合化学公司、日本三菱化成公司也相继进行研制和生产。

2.5.4. 硫代碳酸酯-碳酸酯共聚物

在光气中加入部分硫代光气，然后与双酚A在CH_2Cl_2及NaOH溶液中进行界面缩聚反应，即可制得硫代碳酸酯-碳酸酯共聚物[62]。其链节结构如结构式（3）所示。



(3)

在BPA PC的高分子链中引入硫代碳酸酯，可大大改善高聚物的水解稳定性。等摩尔比的硫代光气和光气与双酚A在CH_2Cl_2、NaOH水溶液中，以苄基三甲基氯化铵为催化剂进行界面缩聚反应，制得$[\eta]$为0.4dl/g（在四氯乙烷中，25℃）的共聚物A，将硫代光气与光气的摩尔比增至9∶1，则得$[\eta]$为0.9 dl/g的共聚物B，它们的性能见表7。

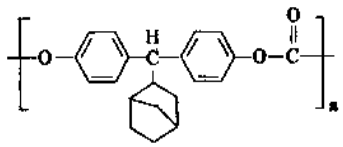
表7　硫代碳酸酯-碳酸酯共聚物的性能

性　　能	共聚物A	共聚物B
屈服强度，MPa（25℃）	55.16	62.05
（100℃）	39.99	37.92
极限拉伸强度，MPa（25℃）	58.61	57.23
（100℃）	68.95	51.02
伸长率，%（25℃）	97	31
介电常数（10^5Hz）	3.01	2.69
介电损耗角正切（10^5Hz）	3×10^{-3}	2.5×10^{-3}
热变形温度，℃（1.82MPa负荷）	159	168
冲击强度，kJ/m²	9.4	15.2
成型温度，℃	220	235
水解失重率①，%	3.8	1.0

① 在10%NaOH水溶液中回流20h。BPA PC为18.7%。

2.5.5. 降冰片叉双酚聚碳酸酯及其共聚物

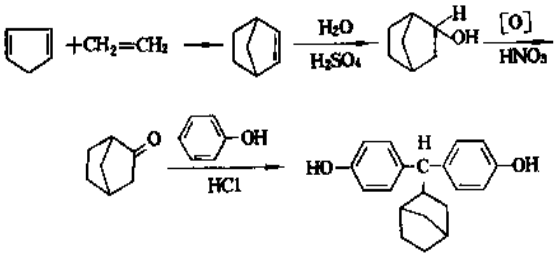
由降冰片叉双酚与光气反应，可制得一系列 T_g 为200～290℃的多环聚碳酸酯[63,64]。这是一类耐高温聚合物，它们在200℃时仍有较高的强度。这类双酚中有4,4′-(2-降冰片叉)双酚、4,4′-(2-降冰片叉)双(2,6-二氯苯酚)，4,4′-(2-降冰片亚甲基)双酚、4,4′-(2-降冰片亚甲基)双(2,6-二氯苯酚)、4,4′-(六氯-4,7-甲茚满-5-叉)双酚等等。以4,4′-(2-降冰片叉)双酚与光气合成的聚碳酸酯，有如下的结构：

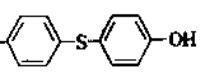


此聚合物在200℃时的屈服强度为31.03MPa，断裂强度为38.61MPa，模量为1585.8MPa，它的介电常数为3.04～3.09，介电损耗角正切为$(0.6\sim2.7)\times10^{-3}$，体积电阻率为$10\times10^{17}\Omega\cdot cm$，$T_g$ 为224℃，热变形温度为233℃。

此外，由降冰片双酚的氯化物，如4,4′-(2-降冰片叉)双(2,6-二氯苯酚)制得的聚碳酸酯，也有一定的使用价值，其 T_g 高达290℃，热变形温度为300℃，机械性能和电性能也十分优异。

降冰片双酚可由环戊二烯、乙烯和苯酚制得：



Eastman Kodak公司还研究出由多环双酚与硫代二苯酚  的混合物与光气合成降冰片叉双酚-硫代二苯酚共聚碳酸酯[65]。在高分子链中引入硫代二酚，将使高聚物有更优良的氧化稳定性，可作防护涂料。例如，由摩尔比为0.9∶0.1的4,4′-(2-降冰片叉)二苯酚与硫代二苯酚和光气合成的共聚碳酸酯([η]为0.89dl/g)，它的拉伸强度为75.84MPa，伸长率为20%，弯曲模量为1792.6MPa，冲击强度(缺口)64J/m，洛氏硬度为L-114和M-92。由这种共聚物制成的薄膜为无色透明，拉伸强度为73.40MPa，模量为2275.3MPa，伸长率为16%，T_g 为220℃，热变形温度为237℃，介电常数2.9，介电损耗角正切2×10^{-3}，体积电阻率$10^{18}\Omega\cdot cm$，63.5×10^{-6}m(2.5mil)厚的薄膜在200℃时可维持240h，在300℃下也可经受1h。

2.5.6. 其它聚碳酸酯共聚物

按照不同的需要，可制备各种不同结构的聚碳酸酯共聚物。如双酚A与光气和甲基磷酸二芳酯可制得含磷共聚碳酸酯，它可以大大提高热氧化稳定性和耐燃性；含有聚氨酯链段的共聚碳酸酯可改善耐应力开裂性；由2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷或2,2-双(4-羟基苯基)-1,1,3,3-四氟-1,3-二氯丙烷制得的聚碳酸酯，均有较高的热稳定性和低的透湿性；在聚碳酸酯链中引入对苯二甲酸二乙酯，可提高其结晶度，共聚物的软化温度、弹性模量、屈服强度和拉伸强度均有所提高。

2.6. 聚碳酸酯合金

在本世纪60年代中期，Borg-Warner公司成功地开发了第一个具有工业价值的工程塑料合金——PC/ABS合金，自此以后，聚碳酸酯合金也象其它工程塑料合金一样，发展极其迅速。开发塑料合金是塑料市场迅速扩大，品种多样化，性能高功能化的必然结果。聚碳酸酯一系列合金的出现，大大地改变了聚碳酸酯的产品结构，出现了一类新材料。它们使成本-性能比达到最优化，改善加工性，降低生产成本，而且每一种合金都呈现某些独特性能，从而克服了聚碳酸酯的某方面的弱点。因此，聚碳酸酯合金的出现，异军突起，以比其母体树脂——聚碳酸酯高得多的速度迅猛增长，这是当今聚碳酸酯市场的极其明显的发展趋势，是新材料科学中的一个不可缺少的重要领域(参见聚合物共混物)。

聚碳酸酯合金的品种很多，表8简要归纳了每种合金的首先开发的公司、商品名及主要特点。

除此之外，聚碳酸酯合金尚有PC/弹性体、PC/PS、PC/ASA、PC/SMS、PC/MBS等等。

随着高新技术的不断发展，聚碳酸酯合金也正向超级工程塑料合金的方向发展。这是指发展一类能耐150℃以上的高温的高功能的塑料合金。这类聚碳酸酯的超级塑料合金中有：PC/PPS、PC/PPO、PC/PAR(聚芳酯)、PC/LCP(液晶聚合物)等。它们是宇航、航空、核技术、电子工业、汽车等高科技领域所急需的独特的新型材料。这类高功能超级塑料合金的发展也十分迅速，预计到1997年，它们将发展到1130kt左右。因此，聚碳酸酯的超级合金也必然有一个大幅度的发展。

2.7. 聚碳酸酯的加工和应用

2.7.1. 成型加工

无定形BPA PC在170℃以上即有很大的粘结性，故

表8　聚碳酸酯合金的开发公司、商品名及主要特点

合金名称	开发公司①	商品名	主　要　特　点
PC②/ABS	Borg-Warner	Cycoloy 800	由50%PC与50%ABS组成，改善加工流动性，降低成本，低温性能较好，可燃，加入阻燃剂可提高其耐燃性
PC/PBT PC/PET	General Electric	Xenoy	改善化学稳定性、耐应力开裂性，保持高冲击强度(可加入丙烯酸酯类弹性体作增韧剂)，在高低温及潮湿状态下尺寸稳定，耐候性好，成型加工性好，耐辐照
PC/PE (PC/聚烯烃)	帝人化成	Panlite E	常温冲击强度为PC的3～4倍，耐沸水性、耐热老化性、耐候性改善，η_m为PC的1/3，改善加工性及应力开裂性
PC/SMA	Arco	Arloy	有PC的韧性和SMA的良好的加工性，热稳定性好，强度高，成本大幅度下降
PC/POM	General Electric		保持PC原有的性能，耐有机溶剂能力显著提高，并改善应力开裂性
PC/PMMA	帝人化成	Metamabur	提高冲击强度、耐开裂性、耐热性、耐沸水性均提高，有美丽的珠光外观，富有装饰性
PC/PTFE	Fiberfil		提高耐磨性和尺寸稳定性
PC/PSF	General Electric		提高耐环境应力开裂性和软化温度及热变形温度，改善PC的耐碱性、耐溶剂性、耐水解性，透明
PC/PA	Pexter	Dexcarb	耐化学性，有较高的冲击强度
PC/PU	BASF	Texin	改善耐应力开裂性，有高的冲击强度和低温刚性，耐化学性

① 其它公司未列入本表。

② PC系指BPA PC。

在170～300℃之间，即可采用热压制、挤出、注射、吹塑、辊压等成型方法进行加工。在室温下，它又有较大的强迫高弹形变和冲击韧性，故它又可进行冷压、冷拉、冷辊压、冷冲压等加以成型。因BPA PC有较大的刚性，使制品易残留较大的内应力，故成型时要求定型温度较高，以便使大分子比较充分地松弛，同时对成型工艺条件和模具设计均要求要有利于减少制品的内应力。BPA PC的成型收缩率在0.5～0.8%。树脂的含水量超过0.05%时，在成型时易发生降解，分子量下降，制品色深，变脆，产生银纹。因此，成型前的预干燥十分重要。BPA PC的熔体粘度较高，熔体流动的活化能较高，尤其是高分子量树脂成型时，注射薄壁制品较难充满，注射厚壁制品时，熔体在压力下继续补充制品内部收缩的作用较小，因而制品易形成内部缩孔或表面凹陷。对相同平均分子量的树脂，分子量分布宽的熔体粘度远大于分子量分布窄的树脂。BPA PC的熔体粘度随温度的升高而下降。高速剪切时，温度对熔体粘度的影响比低速剪切时小，在低速剪切下，每下降10℃，其η_m平均增大1.04倍，在高速剪切下，剪切速度波动时，粘度波动很大，故采用高速注射，对稳定充模和制品尺寸稳定不利。BPA PC的η_m随剪切速度的变化，比较接近于牛顿流体，这有利于稳定生产和产品质量的均一。在高速剪切时，剪切应力增加得相当急剧，使制品的内应力剧增，因此，可选用较高的注射温度，使注射速度低些，以减少制品的内应力。BPA PC的密度随温度的变化较大，故其熔体冷凝时的体积收缩较大，对厚壁制品易形成缩孔。

BPA PC在真空中加热，仅在320℃以上时才有明显的热降解（活化能为165.38kJ/mol）。但在空气中，250℃以上时即开始降解。在氧化开始阶段，$\lg W_o$与$1/T$成直线关系（W_o为氧化反应速度，T为绝对温度），在最大氧化速度时其氧化反应的活化能为87.92kJ/mol。其热氧降解时的分解物有CO，CO_2，CH_4，H_2，H_2O，H_2CO_3等。BPA PC热氧降解具有蜕变支化的自加速游离基链锁过程的特点，主链断裂，支化，分子量下降。高分子量的树脂在注射成型时的降解比低分子量树脂大些，此时冲击韧性下降，制品色深，变脆。杂质的存在对BPA PC在成型时的降解加速，故在树脂生产过程中纯化工艺有很大的意义。为减缓树脂的降解，可加入热氧稳定剂等助剂。

2.7.1.1.　注射成型　BPA PC树脂可使用活塞式或螺杆式注射成型机注射成型，但后者更好，因树脂在螺杆式注射成型机内混合充分，塑化均匀，塑化量大，注射压力损失小，树脂在料筒内停留时间短，可减少BPA PC树脂的热降解。BPA PC用柱塞式注射机成型时，注射压力需137.3MPa，而单螺杆注射机仅需117.7MPa。BPA PC用的注射成型机，其喷嘴的喷孔长度宜短（约8～15mm），以减小压力损失，避免凝堵。喷孔直径随制品大小和壁厚而定，对厚壁制件，喷孔径约为ϕ3～6mm，对薄壁制品，约为ϕ2～3mm。喷孔太小，在保压时孔内料可能过早凝堵，制品不能得到足够的保压补充；喷孔太大，

注射压力损失较大。模具的设计极为重要。对浇注系统，要求浇道短而粗，减小浇道的阻力，以利于充满模腔和提高接缝强度，料流在浇道中的热损失也必须密切注意。在模腔内，BPA PC 的各向收缩均匀，故模腔内各部位根据收缩率的放大量，可以相近或相同。BPA PC 注射制件中，内应力最大处是铸口附近，其次是角和边。因此，模腔设计时应采取一些措施，如在角和边处设圆角，以减少应力集中。模腔内应有排气道，其深度约0.5mm，宽1～2mm。模具必须加热，模温约为80～120℃，模温过低，制品内应力大。料筒温度，前段一般在260～285℃之间，温度过低，塑化不够，而高于290℃，则因高温下停留时间较长，易降解。熔体在模腔内，直至冷凝时，良好的保压补充是必要的，这可使大分子松弛，有利于获得性能较佳的制品。注射压力，一般为50～120MPa范围内。低速注射可使料流逐步降温和剪切减小，制品内应力小，尺寸稳定，波动小。为了减小 BPA PC 制品的内应力，对制品进行热后处理是通常采用的有效办法之一。一般可在常压烘箱中在110～120℃下烘1h，也可在蜡油浴中处理。制品热后处理后，浸泡于 CCl_4 中约1min，如不出现开裂，则制品即可在允许的条件下安全使用。

2.7.1.2. 挤出成型 用于挤出成型的 BPA PC 树脂，一般宜用较高分子量的树脂。由于 BPA PC 熔体粘度大，对钢的粘附力大，挤塑时拖曳流动强，因此，用于 BPA PC 挤出成型的螺杆，长径比 L/D 可在（16～24）：1之间，一般为（18～20）：1。压缩比与料的表观密度有关，如粒料，压缩比可选（2～2.5）：1。螺杆一般采用单头全螺纹，但如采用双头而使每一头的导程比为1：1，则有利于加强混合至增加产率。螺杆宜用合金钢，表面光洁度要高，挤出机头不应有滞料区，挤出机功率应大一些。与注射成型相比，BPA PC 的挤出成型温度应略高一些。因剪切速度对 BPA PC 熔体粘度影响不大，故其螺杆速度可随需要在较宽的范围内选用，一般在1.66s^{-1}（100r/min）以内。双螺杆挤出机的转速可低些，约为0.33s^{-1}（20r/min）左右。BPA PC 的挤出成型要求有较大的背压，对于不同挤出量，其所需的最小背压可参考表9。

表9 BPA PC 挤出成型时挤出量与最小背压的关系

挤出量 kg/h	5	10	20	30	40	50	60	70
最小背压 MPa	11.28	15.76	19.55	21.85	24.15	26.11	27.60	29.90

近年来，共挤出的技术迅速发展，这对于满足多项性能要求的挤出制品（如多层共挤出薄膜等），将有更大的适应性。

2.7.1.3. 其它成型方法 适用于 BPA PC 的成型加工方法很多，其制品的形式也很多，如板、棒、管、薄膜、发泡制品等等。因此，流延制膜、吹塑制膜、发泡和半发泡成型、热压成型、热挤冷压成型、冷成型、旋转成型、中空成型等等，都可以使用。此外，为改善 BPA PC 制品及板材的表面性能及耐候性，对 BPA PC 的涂层技术的研究有很大的意义。其中有溶液浸涂、喷涂、涂刷、粉末浸涂（沸腾床浸涂）等。

2.7.2. 应用范围和市场需求

聚碳酸酯具有卓越的机械和电气性能，尤其是抗冲击强度十分突出，同时，它是透明、耐热、尺寸稳定的热塑性工程树脂。它还有一系列的共聚物和合金，故还可提高其耐热性、耐火焰性、耐紫外线稳定性、耐疲劳性、耐磨性等等，这些特性又可使其应用范围不断扩大。它已广泛用于机械、电子电器、通迅器材、航空、宇航、汽车等许多领域。近年来，聚碳酸酯在激光光盘的基材方面的用量，也明显地增加，使其在信息技术上占有一定的地位。

聚碳酸酯由于冲击韧性好，尺寸稳定，广泛用于各种机械零部件，如防护罩、仪器仪表壳体、齿轮、蜗轮、泵、叶轮等，代替金属，减轻重量，简化加工工艺；聚碳酸酯具有优异的电绝缘性，在电子电器方面的应用极其广泛，可作电子计算机、电视机、收音机、通讯器材、电话交换机等零部件，如线圈骨架、壳体、开关等；聚碳酸酯在建筑业上可用作结构材料，其用量也不断增加；添加紫外线稳定剂的聚碳酸酯大量用于交通照明系统，聚碳酸酯板材透明，耐热性好，抗冲击，其冲击强度为无机玻璃的250倍，而重量仅为其1/2，在美国的聚碳酸酯市场上约有30～45%的聚碳酸酯用作透明材料，如民用建筑上的门窗玻璃、屋顶、楼梯护栏，汽车、轮船的窗玻璃，防弹货币运输车玻璃，学校及体育场馆的防护玻璃；聚碳酸酯在航空和宇航方面，可用作飞机的风档、座舱罩和其它制件，如一架波音747飞机上约用2500个聚碳酸酯部件，每架飞机的聚碳酸酯用量将近2t，宇宙飞船上有数百个不同构型的玻璃纤维增强的聚碳酸酯制件，以及宇航员的帽盔等；聚碳酸酯纤维有很好的拉伸强度和耐热性、防潮性、耐沸水性、耐霉耐细菌性，可作宇航纺织物及用作其它特种纤维，如耐热、低损耗的光导纤维“Luminus XH-1000”（日本旭化成开发），在波长770nm、120℃下光信息传递损耗只有0.6dB/m，可用于汽车音频设备和导航系统，可有效地排除干扰，信息量比传统的铜线增加5倍；聚碳酸酯薄膜透光率为84～90%，尺寸稳定，耐温－25～125℃，对紫外光稳定，耐磨擦，不易撕裂，易粘合，它有很优异的电绝缘性和机械强度，可用作电子电器绝缘薄膜、驻极体、电容器和食品包装薄膜等。

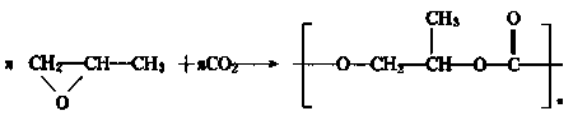
高纯度高流动性的聚碳酸酯在光盘基材上的应用迅

速扩展，1990年美国的聚碳酸酯光盘的需求量为22.7kt。生产这种光盘基材用的聚碳酸酯的工厂和产品有General Electric公司的 Lexan OQ-1020，Bayer 公司的Makrolon CD-2005，以及 Dow 化学公司的 Calibre 1001等。这种聚碳酸酯的性能：MI 为65～70g/min，成型周期可降至6s，吸水率0.15%，n_D 为1.584，在550～800nm 波长时的透光率为91.9%（3.2mm 厚），ϕ130mm 的光盘的储存能力达到600×10^6个字节，其缺点是双折射仍欠佳（双折射＜30nm，光弹性系数90×10^{-6}MPa）。

3. 非双酚 A 型聚碳酸酯

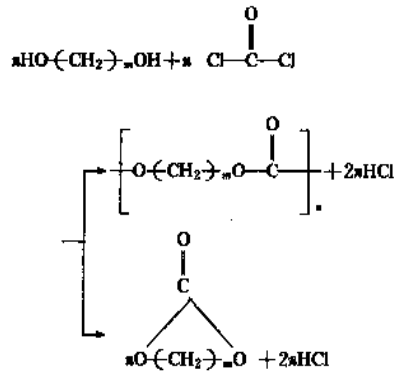
3.1. 脂肪族聚碳酸酯

脂肪族聚碳酸酯是指由脂肪族二羟基化合物为母核的聚碳酸酯。可用通常的光气化反应（溶液缩聚法）和酯交换反应制取脂肪族聚碳酸酯，也可在催化剂存在下由环氧化合物与CO_2作用制取脂肪族聚碳酸酯，如环氧丙烷与CO_2在乙基锌或丁基锌的催化下，在5～6MPa 压力和30℃下便可制得高聚物，见反应式（12）。



(12)

根据不同的脂肪族化合物和不同的反应条件，由缩聚反应可获得链状聚碳酸酯或环状碳酸酯或二者的混合物，见反应式（13）。

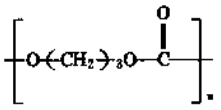
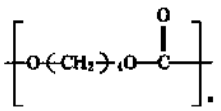
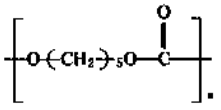
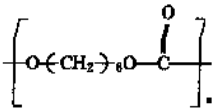
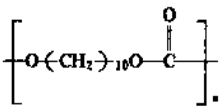
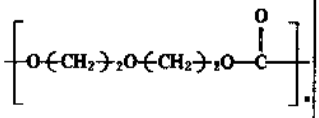
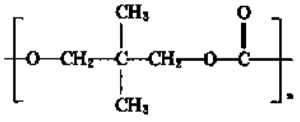
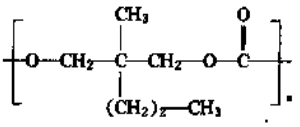
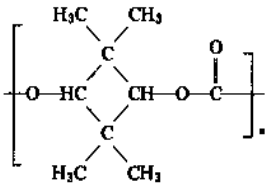


(13)

由于脂肪族聚碳酸酯分子间作用力小，因此它一般有熔融温度低、熔融范围狭窄、低分子量聚合物的熔点随分子量的增大而提高，同时，它的溶解度较高，机械强度低，亲水，热稳定性差，玻璃化温度低等性质特征。表10列出由不同的脂肪族二羟基化合物组成的聚碳酸酯的熔融温度范围。

虽然脂肪族二羟基化合物的羟基在较低温度下能迅速地与光气反应，生成氯代甲酸酯，但生成的氯代甲酸酯再与脂肪族羟基形成碳酸酯的反应却很慢，提高温度可以加速此反应，但当反应温度高于50℃时，脂肪族羟基易被氯取代，生成一种含氯的单羟基化合物：

表10　脂肪族聚碳酸酯的熔融温度范围

聚　合　物	熔融温度范围，℃
	38～45
	59
	44～46
	55～60
	55
	液体
	107～119
	液体
	顺式　250（结晶熔点） 反式　＞360（结晶熔点）

$$HO\text{-}(CH_2)_m\text{-}OH + HCl \longrightarrow HO\text{-}(CH_2)_m\text{-}Cl + H_2O$$

这种单羟基化合物，可使聚合物在聚合度还较低时即发生链的终止，影响分子量的增高。

在酯交换反应中，二烷基碳酸酯与脂肪族二羟基化合物在碱性催化剂存在下，在120～220℃的高温下才能进行酯交换反应。但在高温时，低级醇类的碳酸酯易于挥发，这就导致二羟基化合物的过量，过量的二羟基化合物也阻止高分子量聚碳酸酯的形成。同时，在碱性催化剂存在下，生成的聚碳酸酯也易于降解和分解。因此，脂肪族聚碳酸酯往往仅获得低分子量的聚合物。

大多数脂肪族聚碳酸酯，由于分子量较低，在室温下一般为粘稠的液体，或是熔融温度低的微结晶物。聚合物的熔点受其结晶程度的大小所决定，也受其热经历过程所影响。

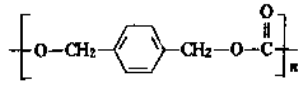
由1,6-己二醇制得的脂肪族聚碳酸酯（$[\eta]=0.57$ dl/g，$CHCl_3$溶液），可用浇铸法制得薄膜，并且可以单向取向，取向后的薄膜在取向方向上的拉伸强度为56.9MPa，而垂直于取向方向则为28.4MPa。由2,2-二甲基-1,3-丙二醇制得的脂肪族聚碳酸酯，熔融固化后为一弹性体。

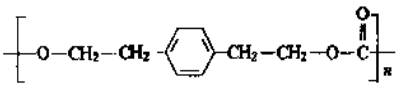
在无碱性或弱酸性杂质存在时，脂肪族聚碳酸酯的熔融物基本上是稳定的。但如有极少量的杂质存在，则它在150℃以上就发生降解和分解，从分解产物中可分离出CO_2、不饱和醇、环状碳酸酯以及一些未知的挥发物。有的脂肪族聚碳酸酯，在高温下可以生成不溶不熔物。

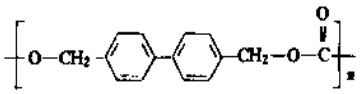
无论是用作薄膜、纤维还是热塑性塑料方面，有工业价值的脂肪族聚碳酸酯为数不多，故它的应用受到了很大的限制。

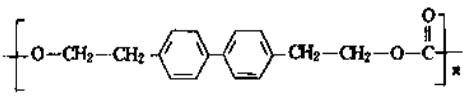
3.2. 脂肪-芳香族聚碳酸酯

在脂肪二羟基化合物的结构中引入芳环，由此制得的聚碳酸酯即为脂肪-芳香族聚碳酸酯。芳环的引入可大大提高聚合物的熔融温度范围。许多脂肪-芳香族聚碳酸酯具有结晶趋势，其熔融物固化后，可得到一种不透明的脆性的微结晶物。它的机械强度较差。连续的次甲基链段$(CH_2)_m$是柔性链，随着m的增加，聚合物刚性减小，柔性增大，相应的熔融温度也逐渐降低。例如，


的熔融温度为239℃，而


却降至215℃；


为260℃，而

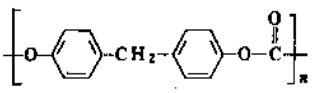
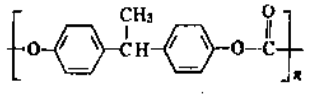
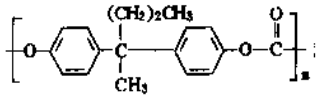

也降至245℃。

用酯交换法或光气化法（吡啶存在下），均可制得脂肪-芳香族聚碳酸酯。共聚物熔融后，可制得能拉伸的纤维。因其有高的结晶度，故纤维易于取向固定。脂肪-芳香族聚碳酸酯在高温下，特别是在碱性介质中，是不稳定的，易发生热分解。分解时也可能有交联聚合物形成。这种高结晶度的聚合物不溶于一般的有机溶剂。

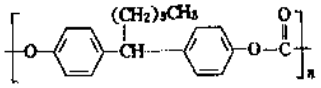
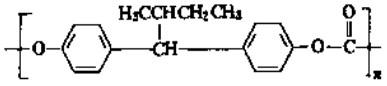
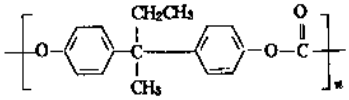
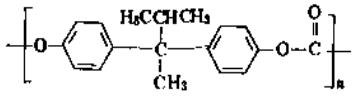
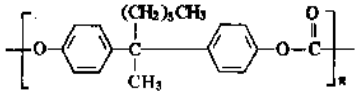
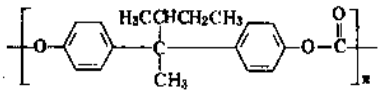
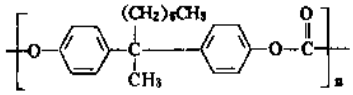
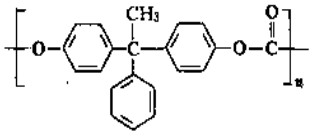
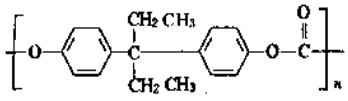
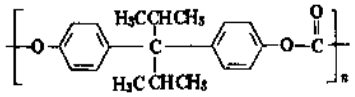
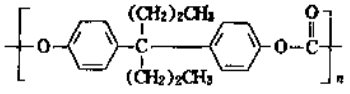
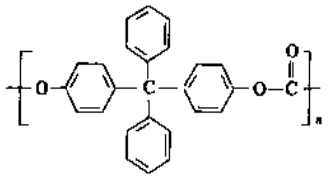
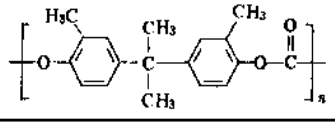
3.3. 其它结构的芳香族聚碳酸酯

除了BPA PC之外，还有一些其它结构的芳香族聚碳酸酯，但从其应用范围来说，它们仍不是大吨位的工业产品，有的仅作为特殊品种使用。表11列出其中的若干种类聚合物的结构及其熔融范围、玻璃化温度、密度和折射率。

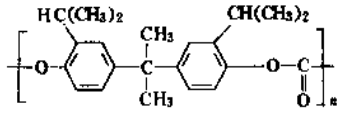
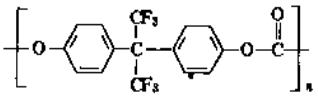
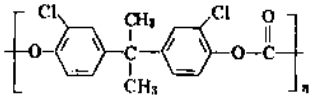
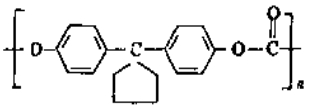
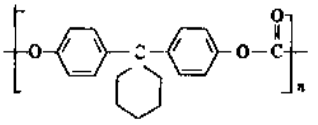
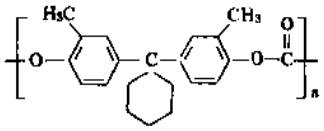
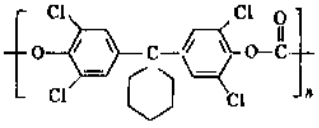
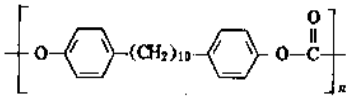
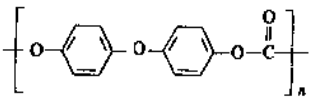
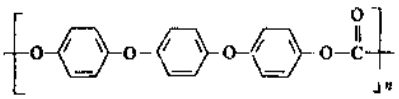
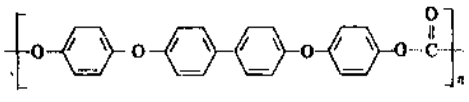
表11 其它聚碳酸酯的T_m，T_g，D及n

聚合物	T_m，℃	T_g，℃	D	n
	223～225	147		
	185～195	130	1.22	1.5937
	200～210	137	1.13	1.5745

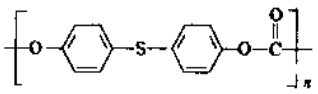
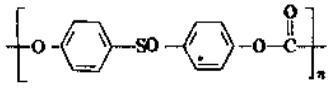
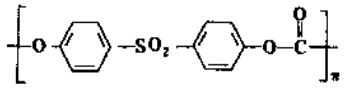
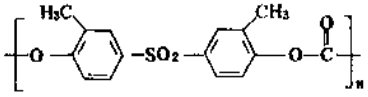
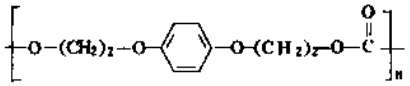
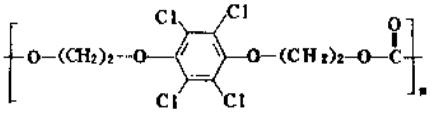
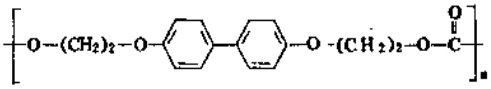
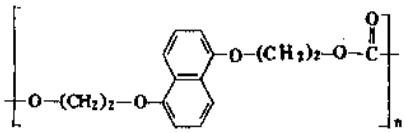
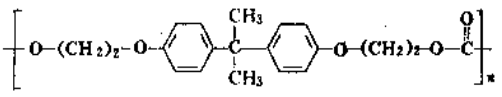
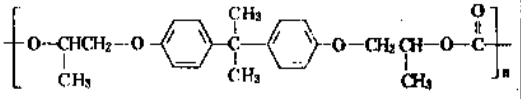
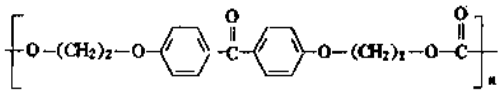
续表

聚　合　物	T_m,℃	T_g,℃	D	n
	150～170	127	1.17	1.5792
	170～180	149	1.18	1.5702
	200～220	134	1.18	1.5827
	160～175			
	180～200			
	170～175	129	1.14	1.5671
	170～190			
	210～230 (240～255)	176 (186)	1.21	1.6130
	175～195	149		
	200～220	142		
	175～200	148	1.16	1.5602
	210～230 (250～275)	121 (200)	1.27	1.6539
	150～170	95	1.22	1.5783

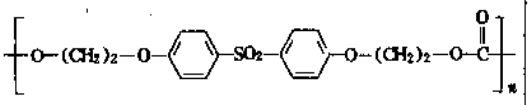
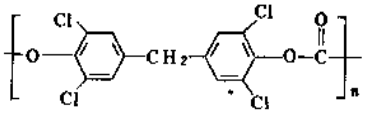
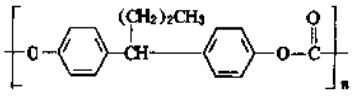
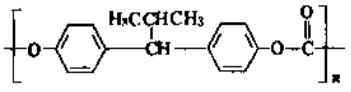
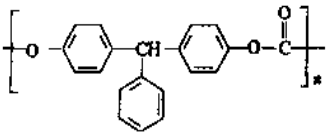
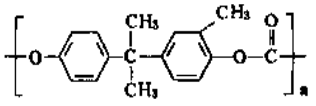
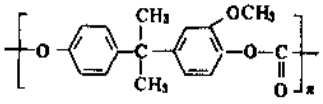
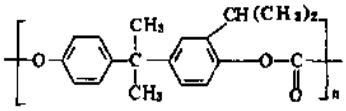
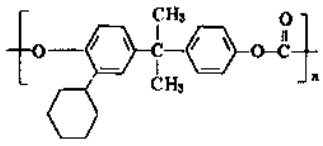
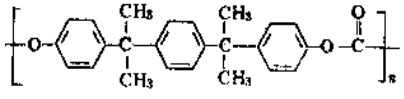
续表

聚合物	T_m,℃	T_g,℃	D	n
	100～110			
	380～400			
	190～210	147	1.32	1.5900
	240～250	167	1.21	1.5993
	250～260	170 (175)	1.20	1.5900
	195～200	137		
	260～270 (230～270)	163 (173)	1.38	1.5858
	75～110			
	230～235 (165～180)			
	205～215			
	240～250			

续表

聚　合　物	T_m, ℃	T_g, ℃	D	n
	220～240			
	230～250			
	200～210 (>300)			
	275～310			
	144～147			
	195～198			
	225			
	200			
	120～130			
	100～125			
	150～160			

续表

聚合物	T_m,℃	T_g,℃	D	n
	145～155			
	234～239			
	150～170	123		
	170～180	149		
	200～215	121		
	210～220	140		
	215～222	145		
	200～220	112		
	192～195	132		
	230～250	162		

参考文献

[1] Schnell, H., *Angewandte Chemie*, **68**, 633～640(1956).

[2] US 3028365(1962), Schnell, H., Bottenbruch., L., Krimm, H. (Farbenfabriken Bayer A.-G.).

[3] AU 221192(1959), Fox, D. W. (General Electric Co.).

[4] *Modern Plastics*, **38**, 43(1958).

[5] 同[4], **67**(1), 76(1990).

[6] *PROMT*, **83**(1), 105, 282(1991).

[7] 野口昭雄, 有機合成化学, **21**, 928～935(1963).

[8] GB 1409351(1975), Vestergaard, J. H. (General Electric Co.).

[9] DE 2410716(1975), Vernaleken, H., Hucks, U. (Bayer Co.).

[10] CN 85102769(1987), 汪锡峰(晨光化工研究院)。

[11] 杨焕兴、韩铁初、王世敏, 高分子通讯, **5**(1), 1～9(1963)。

[12] US 3468846(1969), Pottenbruch, L., Schnell, H. (Bayer Co.).

[13] JP 69—11031, Yano, Y., Hiratsuka, N., Sadamatsu, S., Chiba, T. (Fuji Photo Film Co., Ltd.).

[14] JP—Kokai 76—34992, Megumi, T., Enoki, T. (Mitsubishi Gas CHemical Co., Inc.).

[15] US 29701131(1961), Wendell, W., Moyer, Jr., John, W., John, S. F. (Union Carbide Co.).

[16] US 3177179(1965), Lieng-Huang, L., Henno, K. (Dow Chemical Co.).

[17] PL 48015(1964).

[18] US 3143525(1964), John, B. O. (Monsanto Co.).

[19] US 3251807(1966), Rudolph, D. D., Ann, V. P. (Allied Chemical Co.).

[20] GB 1409351(1975), Vestergaard, J. H. (General Electric Co.).

[21] US 4020045(1977), Baggett, J. M. (Dow Chemical Co.).

[22] DE 2410716(1975), Vernaleken, H., Hucks, U. (Bayer Co.).

[23] DE 2305144(1974), Horn, P., Kuerten, H. (BASF Co.).

[24] 渡辺潔, 成田嘉太, 塩田英二, 化学工学, **34**(8), 814～818(1970).

[25] 清华大学化学工程系,《连续光气化缩聚生产聚碳酸酯的研究》, 1977年。

[26] DE 1943803(1970), Kubayashi, A., Watanabe, K., Narita, Y., Shiota, E., Iwaoka, K. (Idemitsu Kosan Co.).

[27] FR 2019098(1970), (Idemitsu Kosan Co.).

[28] DE 1943803(1970), Kobagashi, A., Watanabe, K., Narita, Y., Shiota, E., Iwaoka, K. (Idemitsu Kosan Co.).

[29] SU 138029 (1960), Тарасов. В. В., Котретев, В. М., Глухов, Е. Е., Акутин, М. С., Кострикова, Т. Д., Морозов, Н. А..

[30] SU 191804(1967), Якубович, А. Я..

[31] Dobkowski, Z., Krajewski, B., *Polimery*, **15**(4), 169～171(1970).

[32] PL 72104(1975), Dobkowshi, Z., Wielgosz, Z., Krajewski, B. (Instytut Chemii Przemyslowej).

[33] CS 108844(1963), Jaromir, K., Alois, M., Vladislav, V..

[34] FR 1452218(1965), Sucitt, Gh. D., Buhescu, R., Popescu-Bradet, G. (Romania, Ministry of Petroleum and Chemical Industry).

[35] US 3133044(1964), Charles, F. H. A., Humphlett, W. J. (Eastman Kodak Co.).

[36] BE 629943(1963), Franklin, S., Kenneth, W., Richardson, Jr., Paridon, L. J. (Pittsburgh Plate Glass Co.).

[37] SU 585176 (1977), Тевеков, О. Н., Григорева, Е. Н., Комарова, Н. Н., Монастырский, В. Н., Тертерян, Р. А..

[38] GB 923192(1963), (Bayer Co.).

[39] 特許公報 昭48—41957(1973), (Bayer Co.).

[40] DE 2305144(1974), Horn, P., Kuerten, H. (BASF Co.).

[41] GB 1448501(1976), (BASF Co.).

[42] US 4515936(1985), Sikder, S. K., Yeboah, Y. D. (General Electric Co.).

[43] US 3267024(1966), Vaell, R. P., Berg, C. H. O. (Said Vaell to Union Oil Co. of California).

[44] CN 85102876(1986), 黄振豪、孙云波、周光心、王若静、汪锡峰(晨光化工研究院)。

[45] 杨宁, 杭州化工, (1), 33～35(1984)。

[46] GB 1046185(1966), (Mobay Chemical Co.).

[47] US 3050273.

[48] JP--Kokai 79—101771, Shinomiya, H. (Teijin Chemical, Ltd.).

[49] US 4212967(1980), Corazzari, C., Di Drusco. G., Govoni, G., Guardigli, P. (Montedison S. p. A.).

[50] CN 87102742(1988), 徐志昌(清华大学)。

[51] BE 642286(1964), Bottenbruch, L., Schnell, H. (Bayer Co.).

[52] 申沛霖、李幸美, 塑料, (4), 20～22(1987)。

[53] "Kirk-Othmer", 3rd ed., p. 480, 1982.

[54] 晨光化工研究院资料, 1982年(未发表)。

[55] DE 2520317(1976), Freitag, D., Nouvertne, W. (Bayer Co.).

[56] JP—Kokai 76—52492, Narita, Y., Konuma, H., Tagami, S., Harada, N., Yamada, H. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.).

[57] 区英鸿主编,《塑料手册》, 317页, 1991年。

[58] US 3980456(1976), Browall, W. R. (General Electric Co.).

[59] GB 870092(1958), (General Electric Co.).

[60] Goldberg, E. P., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **18**(1), 75～90(1980).

[61] EP 187999 (1986), Miller, K. F., Burzminski, M. J. (General Electric Co.).

[62] Tagle, L. H., Diaz, F. R., Salas, P., *European Polymer Journal*, **25**(6), 549～551(1989).

[63] US 3317466.

[64] US 3517071.

[65] US 3398212(1968), Jackson, W. J., Jr., Caldwell, J. R. (Eastman Kodak Co.).

基本参考文献

1. Schnell, H., "Chemistry and Physics of Polycarbonates", a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York • London • Sydney, 1964.

2. Fox, D. W., "Polycarbonate", Reinhold Publishing Co., New York, 1962.

3. 晨光化学研究院,《聚碳酸酯》,化学工业出版社,北京,1973年。

4. Johnson, K., "Polycarbonates Recent Developments", Noyes Data Co., New Jersey, US, 1970.

juxiting

聚烯烃 Polyolefins

伍正谅　中国石油化工总公司(1.,2.)
唐士培　化学工业部北京化工研究院(1.,2.)
邹筑华　中国石油化工总公司(2.)
金茂筑　化学工业部北京化工研究院(3.)
谢　仪　化学工业部北京化工研究院(3.)
李蕴玲　化学工业部北京化工研究院(4.,5.)
杨成明　中国石油化工总公司(6.)
谢仲英　化学工业部北京化工研究院(6.,7.)

1. **聚烯烃**…… 310
1.1. 聚烯烃的定义…… 310
1.2. 聚烯烃的地位…… 310
1.3. 聚烯烃的技术发展趋势…… 311
2. **聚乙烯**…… 313
2.1. 概述…… 313
2.1.1. 分类与命名…… 313
2.1.2. 发展过程…… 314
2.2. 结构与性能…… 314
2.2.1. 结构…… 314
2.2.2. 性能…… 315
2.3. 反应机理与工艺特征…… 321
2.3.1. 自由基聚合…… 321
2.3.2. 过渡金属催化聚合…… 322
2.4. 生产方法…… 325
2.4.1. 高压法…… 325
2.4.2. 气相法…… 328
2.4.3. 溶液法…… 330
2.4.4. 淤浆法…… 333
2.5. 产品规格及质量控制、测定方法 …… 340
2.5.1. 产品规格…… 340
2.5.2. 产品质量控制方法…… 340
2.5.3. 产品质量测定方法…… 340
2.6. 产品用途及加工方法…… 341
2.6.1. 高压低密度聚乙烯…… 341
2.6.2. 线型低密度聚乙烯…… 342
2.6.3. 高密度聚乙烯和中密度聚乙烯…… 345
2.6.4. 超高分子量聚乙烯…… 347
2.6.5. 极低密度聚乙烯-超低密度聚乙烯 …… 347
2.7. 经济概况…… 347
2.7.1. 世界聚乙烯市场的供应和需求…… 347
2.7.2. 世界主要地区聚乙烯市场的消费结构…… 350
2.7.3. 世界聚乙烯市场的发展特点…… 350
2.7.4. 聚乙烯生产工艺的技术经济比较…… 350
3. **聚丙烯**…… 352
3.1. 概述…… 352
3.2. 结构和性能…… 352
3.2.1. 立体化学和结晶性…… 352
3.2.2. 表征技术…… 353
3.2.3. 结构对物理机械性能的影响…… 354
3.3. 聚合催化剂…… 356
3.3.1. 非均相催化剂…… 356
3.3.2. 均相催化剂…… 358
3.4. 聚合过程及机理…… 359
3.4.1. 聚合过程的机理…… 359
3.4.2. 聚合物粒子的增长过程…… 361
3.4.3. 分子量的调节…… 362
3.5. 工业生产方法…… 362
3.5.1. 原料…… 363
3.5.2. 溶剂法…… 363
3.5.3. 气相法…… 365
3.5.4. 本体法…… 366
3.5.5. 本体-气相组合法 …… 367
3.6. 经济概况…… 369
3.6.1. 世界聚丙烯的生产能力、产量和需求 …… 369
3.6.2. 各种生产方法的技术经济比较…… 369

3.7. 产品规格及测试方法 …… 370
3.7.1. 产品规格 …… 370
3.7.2. 测试方法 …… 373
3.8. 用途 …… 373
3.8.1. 注射制品 …… 373
3.8.2. 薄膜 …… 373
3.8.3. 管材与板材 …… 373
3.8.4. 纤维与无纺布 …… 373
3.8.5. 中空制品 …… 373
3.9. 聚丙烯改性品种 …… 373
3.9.1. 丙烯共聚物 …… 373
3.9.2. 接枝聚丙烯 …… 375
3.9.3. 氯化与氯磺化聚丙烯 …… 375
3.9.4. 交联聚丙烯 …… 375
3.9.5. 共混改性聚丙烯 …… 375
3.9.6. 玻璃纤维增强聚丙烯 …… 376
3.9.7. 填充聚丙烯 …… 376
3.9.8. 阻燃聚丙烯 …… 377
3.9.9. 发泡聚丙烯 …… 377
3.10. 加工方法 …… 377
3.10.1. 注射成型 …… 377
3.10.2. 挤出成型 …… 377
3.10.3. 吹塑成型 …… 377
3.10.4. 热成型 …… 378
4. 聚1-丁烯 …… 378
4.1. 概述 …… 378
4.2. 结构和性能 …… 378
4.2.1. 晶体结构 …… 378
4.2.2. 结晶度和晶型转变因素 …… 378
4.2.3. 性能 …… 379
4.2.4. 表征技术 …… 379
4.3. 单体 …… 379
4.4. 聚合 …… 380
4.4.1. 催化剂 …… 380
4.4.2. 聚合方法 …… 380
4.5. 共聚 …… 381
4.6. 经济概况 …… 382
4.7. 用途 …… 382
4.7.1. 管材 …… 382
4.7.2. 薄膜 …… 382
4.7.3. 改性剂 …… 382
4.7.4. 复合物 …… 382
4.7.5. 其它 …… 382
5. 聚4-甲基-1-戊烯 …… 382
5.1. 概述 …… 382
5.2. 结构和性能 …… 383
5.2.1. 结构 …… 383
5.2.2. 性能 …… 383
5.3. 单体 …… 384
5.4. 聚合 …… 384
5.5. 用途 …… 384
5.6. 成型加工 …… 385
6. 安全技术 …… 385
6.1. 各种化工原料、辅助原料、溶剂以及产品的安全性能和措施 …… 385
6.2. 催化剂的安全技术 …… 386
7. 包装、贮存和运输 …… 386
参考文献 …… 386

1. 聚烯烃

1.1. 聚烯烃的定义

聚烯烃，又称烯烃聚合物(olefin polymers)，是世界上聚合物中产量最大的产品。自从1939年聚乙烯开始工业化生产以来，至今已逾半个世纪。随着聚乙烯的发展和聚丙烯的问世，聚烯烃这一名词随之出现，至今也已有30余年的历史。聚烯烃并没有十分精确的定义，各厂家的称谓也不尽一致。一般认为，聚烯烃是脂肪族单烯烃的均聚物和它与其它烯烃的共聚物的一个总称。通常还将它限制在固体聚合物内而不包括液体或蜡状聚合物。聚烯烃也可再细分为聚烯烃树脂(或聚烯烃塑料)和聚烯烃弹性体，但是通常所说的"聚烯烃"仅指聚烯烃树脂(或聚烯烃塑料)。

按照上述定义，高压低密度聚乙烯(HP-LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、极(甚)低密度聚乙烯(VLDPE)、超低密度聚乙烯(ULOPE)、超高分子量聚乙烯(UHMNPE)和聚烯烃树脂的化学改性产品如氯化聚乙烯等，以及聚丙烯(PP)、聚1-丁烯(PB-1)和聚4-甲基戊烯(PMP)等均包括在聚烯烃之内。芳香族烯烃、双烯烃或环烯烃所生成的聚合物，诸如聚苯乙烯(PS)、聚丁二烯(PB)或聚环戊二烯(PCP)等，以及烯烃与含氧化合物的共聚物，如乙烯与醋酸乙烯的共聚物(EVA)，或乙烯与丙烯酸酯的共聚物(EA)等，则不包括在聚烯烃之内。

1.2. 聚烯烃的地位

1990年全世界乙烯和丙烯的产量分别为57.06Mt和30.56Mt。聚乙烯和聚丙烯所消耗的乙烯和丙烯，分别

表 1.1　美、日、西欧通用塑料 1990 年的产量和增长率[1.3,1.4]

品　种	美　国			西　欧			日　本		
	1989 年产量,kt	1990 年产量,kt	增长率 %	1989 年产量,kt	1990 年产量,kt	增长率 %	1989 年产量,kt	1990 年产量,kt	增长率 %
HP-LDPE-LLDPE	4915	5404	4.9	5056	5245	3.7	1426	1612	17.2
HPPE	3318	3870	4.1	2679	2937	9.6	1046	1113	6.4
PP	3823	3200	11.3	3274	3685	12.6	1787	2080	16.4
PVC	3884	4230	8.9	5069	5158	1.8	1970	2003	1.4
PS	2338	2337	0.1	1682	1792	6.5	1094	1183	8.1

占 53.3%和 39.8%[1.1]。

1990 年全世界塑料的总产量已接近 100Mt，而同年聚烯烃的总产量约为 42.6Mt，占塑料总产量的 40%以上[1.2]。

在五大通用塑料中，高压低密度聚乙烯-线性低密度聚乙烯的产量居第一位，聚氯乙烯第二，高密度聚乙烯和聚丙烯并列第三，聚苯乙烯第四。

表 1.1 列举了美、日、西欧等国 1990 年五大通用塑料的生产量和增长率。可以看出，聚乙烯和聚丙烯的增长率最高。

根据美国化工系统公司对五大通用塑料的需求预测，到 2000 年世界高压低密度聚乙烯-线性低密度聚乙烯（HP-LDPE-LLDPE）的需求量将以年均 3%的速度增长，高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)将以年均 4.4%的速度增长，聚氯乙烯的需求增长率只有 2%左右，聚苯乙烯在 3%左右[1.3]。

从以上表所列数据可以看出：

(1) 聚乙烯和聚丙烯在整个石油化工下游产品中所占的份额举足轻。

(2) 聚乙烯和聚丙烯在整个塑料的生产中遥遥领先。

(3) 聚乙烯和聚丙烯的年均增长率高于其它合成树脂，从而可见它们所居地位的重要性。

聚乙烯和聚丙烯之所以如此重要的原因是：

(1) 所用乙烯和丙烯等原料是产量最大、价格最低的聚合用单体，所以原料条件比其它聚合物优越。

(2) 产品的用途广，它不仅是通用高分子合成材料，覆盖着塑料、纤维和合成橡胶的广阔应用领域。而且可以通过共聚和共混改性等途径，开发出高抗冲、高强度、高耐热性、高透明度、低热封温度和导热、导磁以及高屏蔽性的廉价材料，进一步扩展了它的应用范围，而成为工程塑料的强有力的竞争对手。

(3) 剧烈的市场竞争，不仅使生产工艺方法多种多样，而且还在不断改进提高，从而促使其生产流程合理简化，品种牌号不断翻新，生产成本不断下降。

1.3. 聚烯烃的技术发展趋势

(1) 催化剂仍然是核心技术之一　现在载体型钛系高效催化剂的工业应用已经成熟，可以在聚合物的生产过程中不脱除催化剂残渣，不脱除无规物或低分子聚合物；可以控制聚合物颗粒形态和粒度，并已在一定程度上可以调控分子量分布。近年来，某些主要的生产厂家，为了生产性能优异和专门用途的品种牌号，而致力于更精确地控制分子量分布和组成分布。凡此种种都与制备催化剂的技术进步息息相关。因此，如何获得优良的催化剂（活性中心分布均匀，颗粒强度与聚合活性相适应，可以自如地控制颗粒形态和粒度等），以及选择合适的助催化剂，组成最佳的催化剂体系，乃是聚烯烃技术开发的主要目标之一。

十分引人关注的一个发展动向是，1980 年宣布的超高活性均相茂锆-铝氧烷催化剂体系的发现。经过 10 多年来的研究开发，终于在 1991 年实现了工业化应用，其主要特点如下[1.5,1.6]。

a. 茂金属催化剂是均相催化剂，具有单活性中心。其活性中心浓度对乙烯、丙烯的聚合均可达 100%而具有超高活性。每一单位重量的锆可以得到两亿倍以上的聚乙烯，而且活性寿命极长，乙烯聚合可持续 5 昼夜。

b. 它既适用于乙烯、丙烯的均聚，又适用于乙烯、丙烯与其他 α 烯烃的共聚。制得的品种范围很宽，可从高密度聚乙烯到极低密度聚乙烯，并能适用于其它现有的聚烯烃。用它制得的聚烯烃产品的分子量分布极窄，分子结构更均匀，因而性能更为优异。

c. 现已制成多种新的聚合物，诸如“间规”聚丙烯、高等规聚丙烯、光学活性聚丙烯 (optically active PP)、乙烯苯乙烯交替共聚物、间规聚苯乙烯等。因此，它为开发具有特殊性能的新材料提供了广阔的前景。

(2) 聚烯烃家族的产品谱将进一步开拓　80 年代以来，已相当成功地经由聚合的途径生产出了聚烯烃家族的多种产品。它们由不同的单体组成，具有范围宽广的性能。以 UCC 气相法工艺的聚烯烃产品谱为例，示于图 1.1。

从实际意义上讲，聚烯烃产品的品种、性能、质量和加工应用等方面是生产者十分关注的，也是工艺技术中的要素。至今，上述全密度范围的各种聚乙烯和聚丙烯，在改性和加工应用等方面，虽然已经做了大量的工作，并取得了丰硕成果，但仍有大量的开发工作须继续进行。如图 1.1 所示的、介于聚乙烯和聚丙烯之间的除了挠性聚合物和乙丙橡胶还有许多研究工作要做以外，还有从抗冲聚丙烯向乙丙橡胶延伸的，诸如热塑性弹性体之类的产品等，正待进一步开拓，以构成一个完整的聚烯烃家族的产品谱。

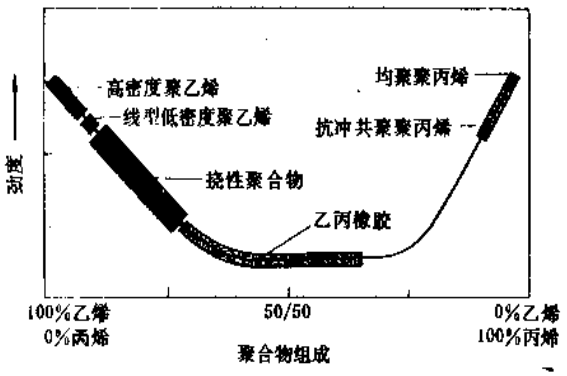


图 1.1 气相法聚烯烃产品谱[1.7]

(3)“反应器合成”工艺和气相法聚合工艺已成为聚烯烃聚合工艺的发展趋势 “反应器合成”工艺是近年来随着催化技术和聚合工艺的进步而开发成功的。它可将多种烯烃单体，同时或先后依次地通入一个或数个串联的反应器中，制成包括多相聚烯烃在内的各种共聚物。Himont 公司提出了所谓“反应器颗粒工艺”(reactor granula technology)，要求使用性能优异、有合适孔结构的催化剂，以在其上生长的聚合物颗粒作为反应床，形成无数个颗粒反应器，来制成多种共聚物（包括聚烯烃合金的多相共聚物）。它与传统的共混法制得的聚烯烃相比，有以下明显优点：

a. 各组分之间可以更均匀地混合。

b. 省去了外加的共混物和共混机械设备，降低了原材料能量消耗。

c. 可以采用多段聚合的方式，制成多种用共混法不可能制得的、性能优越的聚烯烃合金而与工程塑料进行有力的竞争。例如高结晶度的聚丙烯-乙丙橡胶（HCPP-EPR）合金，就是先在第一反应器制成高结晶度的聚丙烯，以获得更高的强度，这样便可允许在第二反应器中制成含乙丙橡胶比例更高的高结晶度的聚丙烯，以获得刚性和抗冲性最佳平衡的聚合物产品。据此，可以制成具有很好抗冲击性的聚丙烯-乙丙橡胶-聚乙烯(PP-EPR-PE）合金，所以这种工艺通过无数个“颗粒反应器”，把合成、结构与性能联系起来，极大地增加了反应与结构调控的变量，从而可以大大地扩展聚烯烃的产品谱。

以聚丙烯作为主干的这种聚合技术被称为“催化合金工艺”(catalloy technology)，已于 90 年代初由 Himont 公司开始工业化生产[1.8]。在聚合过程中也可使用多种催化剂，甚至可以加入极性单体来进行共聚。

有人把这种类型的聚合技术称作第三代聚合物合金制造技术，它是把多组分的共聚与接枝反应和合金化三者融为一体，其特征还不仅仅在于技术经济上的优异，主要还在于产品性能的独特。

在各种聚合方法中，气相聚合法最为适合“反应器合成”工艺，因为气相法比其它聚合方法具有不可比拟的优点。主要是：

a. 由于气相法没有任何液体存在，特别适宜于生产含无规物或弹性体组分高的各种共聚物，诸如极低密度聚乙烯、高乙丙橡胶含量的聚丙烯、三元共聚物等。这是因为生产过程中，如有溶剂或液体单体存在，则会使共聚物溶解，造成生产操作上的许多麻烦并使产品质量低劣。

b. 气相法对共聚单体的排出和置换十分便利，非常有利于“反应器合成”工艺的多段聚合，以制成各种聚烯烃合金。

c. 有利于在各串联的反应器中加入不同的催化剂。

d. 品种牌号的转换性高，生产的灵活性大，可在同一套装置上转换生产全密度聚乙烯，并可在同类装置上生产聚丙烯乃至三元聚烯烃和乙丙橡胶。

e. 产品的分子量容易调控，并可生产熔体流动指数(MFI）极大的产品。如生产聚丙烯可制得熔体流动指数为 800，1000 甚至 3000 的产品。

f. 安全性高。由于聚合系统中没有大量的液体单体或溶剂存留，故在紧急状态时极易迅速泄压和排空。

g. 工艺流程简单，技术经济指标好。

自从 80 年代末期以来，世界上生产聚烯烃的主要厂家，除了气相法的先驱者 UCC、BASF 和 BP 公司外，过去长期从事淤浆法、本体法的生产厂家，如三井油化、住友、窒素和 Himont 等公司，也都纷纷开发成功气相法聚烯烃工艺。因此气相法在各种聚合方法中最有活力，发展最快，并有成为主流工艺之势。

(4) 聚烯烃向高性能化发展新材料是高技术化的一个重要组成部分 高分子新材料在新材料中占有重要位置。聚烯烃的高性能化因而也就成为一个被大力开拓的目标。把聚烯烃仅仅看作通用高分子材料的观点正在改变。

聚烯烃的高性能化，基本上可以分成两类。

第一类是广义的高性能聚烯烃。它是通过共聚、共混、接枝、复合等方法，使现有的聚烯烃产品进行改性而赋予特殊性能，从而使原来的通用性品种转为功能性塑料或高性能工程塑料，并正以性能/价格比的优势占领

市场。这类聚烯烃的涉及面广而且产量大。它的高附加价值和高利润具有极大的吸引力，因而投入这一领域的资金和人力为数可观，发展迅速。

第二类是狭义的高性能聚烯烃。它是指通过化学或物理改性的聚烯烃。其性能不仅仅是一般地有所改进提高，而是达到属于高技术的范畴。这一类聚烯烃的高性能化，对生产技术和产品质量的要求更高，技术密集程度更高，经济效益也更好，但生产的规模并不大。所以也可以称作特种工程塑料或高性能塑料。例如，超高强度的聚乙烯纤维，是以分子量为150万～400万的超高分子量聚乙烯（UHMWPE）树脂为原料，经过精心制备成凝胶，再经多次逐级高倍数热拉伸等步骤而成纤维，使聚乙烯的大分子链极大程度地解除缠结，高度取向，从而达到高强度（4GPa）的，比钢丝和碳纤维强度更高的超高强度、高模量聚乙烯纤维，在海洋和降落伞所用的绳缆、防弹衣和高性能复合材料的增强纤维等方面获得了良好的应用。再如通过高分子设计而开发成功的乙烯环烯烃共聚物，为非晶、透明、优良光学性能、高耐热和高强度的新材料，已被称为“非晶聚烯烃”，作为激光光盘的基板问世。与现在使用的聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的基板相比，其最突出的优点是充分体现了聚烯烃极低吸水率的特性，而这一特性对于提高光盘的质量和寿命都是至关重要的。光盘基板要求有极好的双折射等光学性能和极严格的材料纯净度，因此其生产工艺的要求是非常高的。

可以说，聚烯烃的这两种类型的高性能化，都反映了聚烯烃生产技术的重要发展趋向。

2. 聚乙烯

2.1. 概 述

聚乙烯 [9002-88-4] 是单体很简单、聚合物组成也很简单的一种高分子合成材料。自从1939年英国ICI开始生产高压低密度聚乙烯，至今已有50多年，一直发展迅速。据统计[2-1]，1991年高压低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的世界总消费量为31.88Mt，预计1995年为39.18Mt，2000年将达到48.27Mt，而遥居各种通用塑料之首。

2.1.1. 分类与命名

1939年首先在英国实现工业化生产的聚乙烯是高压自由基聚合工艺。1955年相继工业化的是低压钛系催化剂聚合工艺。1960年又开发成功了中压铬系催化剂聚合工艺。因此，人们起初把各种聚乙烯按聚合压力来分类，称为高压法聚乙烯、低压法聚乙烯和中压法聚乙烯，但其缺点是不能反映出各种聚乙烯在结构和性能上的特征。随后又出现了按工艺过程来分类，如高压法聚乙烯、淤浆法聚乙烯、溶液法聚乙烯和气相法聚乙烯等，同样也不能反映出树脂的结构和性能特点。此后还出现了按分子量大小来分类，如低分子量聚乙烯、普通分子量聚乙烯、高分子量聚乙烯和超高分子量聚乙烯。虽然不同分子量的聚乙烯有其特定的性能和用途，但低分子量和超高分子量的聚乙烯，不仅在聚乙烯的大家族中所占的份额很有限，不足以概括全貌，何况分子量的大小也不足以与各种聚乙烯的结构和性能很好地关联起来。因此，以上这些分类方法都不能令人满意。随着聚乙烯的生产技术的不断发展，70年代以来出现了如下一些情况：在不同的聚合压力下和不同的工艺过程中，都可以制造出结构和性能相近的聚乙烯，特别是制造各种乙烯与α-烯烃的共聚物；还出现了采用同一种工艺，又在同一套装置上，可以生产出全密度范围的各种聚乙烯，甚至传统生产高压低密度聚乙烯的高压法，经过改良后也能生产全密度范围的聚乙烯［这种新工艺通称为“可以转换的生产过程”(swing process)］。为此，不论按聚合压力或工艺过程分类，也无法分门别类地把各种不同结构和性能的聚乙烯划分清楚。后来又出现了一种按分子结构的类型来分类的说法，即线型聚乙烯（指高密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯）和非线型聚乙烯（指高压低密度聚乙烯）。这种分法虽然已涉及到了聚乙烯的分子结构，但仍嫌粗略，还是不能反映出各种聚乙烯的全貌及其特征。

鉴于聚乙烯的最终用途是人们最关注的，而用途主要取决于性能，可是决定和影响聚乙烯主要性能的是聚乙烯的分子结构。密度作为反映聚乙烯分子结构的一个重要参数，能够较好地反映出各种聚乙烯的许多特征，因此自70年代以来，工业界和科技界大多采用密度来为聚乙烯分类和命名，如低密度聚乙烯（LDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）等。实践表明，这是一种比较合理、科学和适用的分类方法。

把以上分类归纳一下，列于表2.1。

表2.1 聚乙烯的分类与命名

分类方法	聚乙烯类别与命名
按聚合压力分类	高压法，低压法，中压法
按工艺过程分类	高压法，淤浆法，溶液法，气相法
按分子量分类	低分子量（<1万），普通分子量，高分子量（>50万），超高分子量（>100万）
按分子结构分类	线型（高密度聚乙烯、低密度聚乙烯），非线型（高压低密度聚乙烯）
按密度分类	极低密度，低密度，中密度，高密度

应当指出，即使用密度为聚乙烯分类和命名，人们对密度值的划分也是不尽一致的。这里选用ASTM按密度所作的聚乙烯分类（Ⅰ～Ⅳ型）[2-2]，另以0型作为超低密度聚乙烯（包括极低密度聚乙烯）的代号，以便完

整地描述出整个聚乙烯产品谱。现归纳在表 2.2 中。

表 2.2 各种聚乙烯及其密度范围

聚乙烯品种	型号	密度，g/cm³
超低密度聚乙烯-极低密度聚乙烯 (ULDPE-VLDPE)	0	0.860～0.900
高压低密度聚乙烯-线型低密度聚乙烯 (HP-LDPE-LLDPE)	I	0.910～0.925
中密度聚乙烯 (MDPE)	II	0.926～0.940
高密度共聚聚乙烯 (HDPE)	III	0.941～0.959
高密度均聚聚乙烯 (HDPE)	IV	≥0.960

2.1.2. 发展过程

聚乙烯开始问世之时，一种工艺过程只能生产出一种密度的聚乙烯。现在一种工艺过程已经可以生产多种密度，乃至全密度范围的各种聚乙烯。所以，按工艺过程的演变来说明聚乙烯的发展过程是比较适当的。

1939 年出现的高压法，是聚乙烯最早工业化的生产方法。由它制得的 HP-LDPE，综合性能好，用途范围广，并独具特色。而且它在各种聚乙烯的生产中是唯一可以使乙烯与极性单体共聚，制得一系列重要共聚物的工艺过程，因此具有很强的生命力。直到现在，HP-LDPE 仍然是聚乙烯家族中产量和消费量最大的一个品种。然而，近十年来，因为节能和聚乙烯市场的竞争剧烈，这种工艺的发展速度大大减慢了。

1978 年出现了法国 CdF 化学公司在传统的高压法聚乙烯装置上，使用钛系催化剂生产全密度聚乙烯的改良高压法工艺，不仅拓宽了传统高压法的产品范围，而且降低了原来的聚合压力，节约了能耗，成为改造传统高压法工艺过程的一个途径而受到人们的关注。

1955 年德国 Hoechst 公司首先开发成功的淤浆法工艺，是聚乙烯最早实现低压法生产的一种方法。它特别适宜于高密度聚乙烯的生产，尤其是在生产超高分子量聚乙烯上非它莫属。60 年代出现的高效催化剂，使淤浆法工艺得到很大发展，并大幅度地提高了催化剂效率，显著地降低了产品中的杂质含量，革除了原工艺过程中的脱灰工序。这是 Solvay 公司和 Montecatini 公司成功地把 $TiCl_4$ 负载于镁化合物上的结果。但是这种工艺过程是以己烷为溶剂的，如要生产 LLDPE，则因这种聚乙烯在己烷中的溶解度较大而反应温度又低，致使聚合液十分粘稠，导致聚合物与溶剂的分离十分困难，因此这种工艺仅局限于生产 0.940g/cm³ 以上的高密度聚乙烯。1990 年美国 Phillips 石油公司宣称，他们已开发出一种新的催化剂和使用一种代替己烷的轻稀释剂，可以在同一个环管反应器的淤浆法工艺装置上，不必外供 1-己烯共聚单体，而由参与反应的乙烯三聚而得，可生产出 0.920g/cm³ 以上的低密度聚乙烯，并已用于工业生产，成本也相对降低，这是淤浆法工艺的一次革新。

加拿大杜邦公司首先开发出溶液法聚乙烯工艺过程，1960 年用钛系催化剂使乙烯与 α-烯烃在溶剂环己烷中聚合，生成的聚乙烯在高的反应温度下溶解于溶剂中。此法被称为溶液法，开创了同一种工艺过程可以生产出低、中、高不同密度的所谓全密度聚乙烯的方法。这种工艺过程的反应停留时间短，切换产品牌号时的过渡料少，聚合系统中没有局部过热点，产品质量均一，并可用 1-辛烯高级 α-烯烃作共聚单体，所制出的产品性能优良，但其后处理流程复杂，三废处理要求高，推广起来受到一定程度的限制。

60 年代后期，美国 UCC 公司开发成功气相法工艺，是聚乙烯生产技术上的一个重大突破。它把用烃类溶剂和液体单体作为反应介质的那些聚合工艺全部甩掉，而在低压下使气体烯烃在固体催化剂存在下直接聚合，生产出低、中、高密度的所谓全密度聚乙烯，从而使工艺过程大为简化，节约了投资，降低了成本。再因其全密度聚乙烯的产品范围宽，许多性能优良，成为聚乙烯市场上一个强有力的竞争新秀。

2.2. 结构与性能

2.2.1. 结 构

各种聚乙烯的结构不尽相同，主要的区别是支链的类别、数目和分布。

高压低密度聚乙烯(HP-LDPE)是既有长支链又有短支链的聚乙烯。其长支链的长度甚至可以达到与其主链的长度相同。长支链的数目，在主链的每 1000 个碳原子上有 0.5～5 个。短支链的数目，在主链的每 1000 个碳原子上有 15～30 个。主链呈枝状。由于 HP-LDPE 的分子结构上缺乏规整的线型结构，因而减少了对称性和链的堆积能力。这种结构特点导致它的密度降低、结晶度也降低。

高密度聚乙烯 (HDPE) 没有长支链，只有很少的短支链。其短支链的数目在主链的每 1000 个碳原子上还不到 10 个 (均聚物的短支链比共聚物更少)。主链呈直线型。由于 HDPE 的短支链又少又短，因此其密度高、结晶度也高。

线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 与高密度聚乙烯 (HDPE)一样没有长支链，但它的短支链比 HDPE 的既多又长，在主链的每 1000 个碳原子上有 10～35 个短支链。它还可以通过引入不同种类 (从丙烯至 1-辛烯) 和不同数量 (5～20%) 的共聚单体，而使它的短支链长度和数目可调，从而改变其分子结构，以获得所需性能的树脂。它的主链也与 HDPE 类似而呈直线型。

3 种聚乙烯的结构示意图如图 2.1 所示。

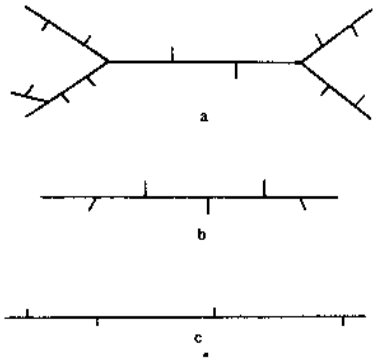


图 2.1　三种聚乙烯结构示意图

a. 低密度聚乙烯；b. 线型低密度聚乙烯；

c. 高密度聚乙烯

2.2.2. 性　能

影响聚乙烯性能的一些主要因素是：支链的类别、数目和分布；分子量和分子量分布。其中尤以支链的类别和数目对性能的影响更甚。

2.2.2.1. 聚乙烯的结晶性能　聚乙烯是结晶性聚合物。不同密度的聚乙烯的结晶度也不相同。实际上结晶度与密度是成线性关系的，它们对聚乙烯的许多性能有显著影响。

鉴于聚乙烯短支链的存在会干扰主链的结晶，因此增加短支链就会破坏结晶和降低密度。均聚的高密度聚乙烯含有极少的短支链，所以它的结晶度高，密度也高。当引入共聚单体生成共聚的 HDPE 时，由于增加了一些短支链，使其原先的结晶度受到破坏，因此高密度聚乙烯共聚物的结晶度和密度都比其均聚物低。图 2.2 表示短支链不同的线型聚乙烯的结晶度与密度的关系[2.3]。

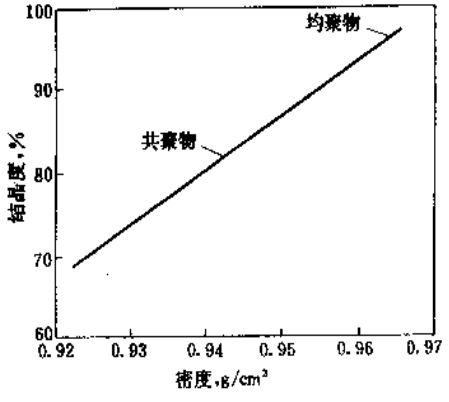


图 2.2　线型聚乙烯的结晶度与密度的关系

LLDPE 与 HDPE 虽同属线型聚乙烯，但 LLDPE 完全是乙烯与 α-烯烃共聚而成的。由于 LLDPE 所含的共聚单体比高密度的共聚物多，因而在线型低密度聚乙烯的线型主链上有很多的短支链，致使其结晶度和密度都低；再因其短支链的类别和数目是随不同的共聚单体而异，若共聚单体的碳原子数多，在共聚物中的含量也多，则该共聚物的密度下降也大，如图 2.3 所示[2.4]。

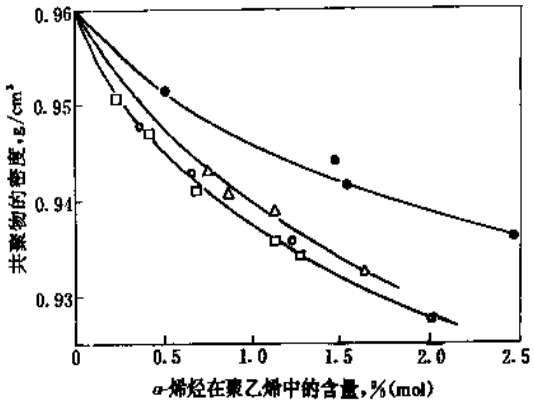


图 2.3　不同的共聚物与密度的关系

●—丙烯共聚物；△—1-丁烯共聚物；

○—1-己烯共聚物；□—1-辛烯共聚物

HP-LDPE 的分子结构上既有长支链又有短支链。长支链使分子间的缠结程度增大，从而使结晶度下降，密度也下降。而短支链的存在也使其结晶度下降密度下降，因此，HP-LDPE 的结晶度和密度都低。

结晶度和密度与聚乙烯的许多物理-机械性能有关，详见 2.2.2.6.。

2.2.2.2. 聚乙烯的热性能　聚乙烯受热以后，随着温度的升高，结晶部分逐渐减少，当结晶部分完全消失时，聚乙烯就熔化，此时的温度即为熔点。聚乙烯的密度升高，结晶度升高，其熔点也随之升高，所以密度不同的聚乙烯，其熔点也不相同。例如 HP-LDPE 的熔点为 110～115℃，HDPE 的熔点为 125～131℃，LLDPE 的熔点为 120～125℃，介于 HP-LDPE 与 HDPE 之间。不同共聚单体的 LLDPE，其熔点高低随其共聚单体的碳原子的增减而变动，碳原子数增多熔点升高。由于线性低密度聚乙烯的熔点比 HP-LDPE 的高，故其模型制品可在较高温度下脱模，而且又快又洁净。因 LLDPE 的熔点范围比 HP-LDPE 的窄，故前者的薄膜热封性能好，热合强度也高。

聚乙烯在温度升高时的流动性和在增加荷重时的变化，主要是受分子量的影响。由于测定聚乙烯的熔体流动速率比测定分子量容易，因此通常以熔体指数（MI），或熔体流动指数（MFI）来表示聚乙烯的分子量特性（ASTM 方法 D1238－65T）。在熔融状态下，聚乙烯的熔体粘度是分子量的函数，它随分子量的增高而加大。当分子量相同时，温度升高则熔体粘度降低。在常温下聚乙烯随密度的不同而有不同程度的柔韧性。在低温下聚

乙烯自然具有良好的柔韧性，其脆析温度较低，但与其分子量有关。当聚乙烯的分子量增高时，其脆化温度下降，其极限值为－140℃。分子量不同的聚乙烯的脆化温度列于表2.3[2.5]。

表2.3 分子量不同的聚乙烯的脆化温度[2.5]

聚乙烯分子量	脆化温度，℃
5000	+20
30000	−50
100000	−100
500000	−140
1000000	−140

在分子量相同的情况下，线型结构的LLDPE与HDPE的熔体粘度要比非线型结构的HP-LDPE大。在熔体指数相同的情况下，HP-LDPE的熔体粘度明显低于LLDPE与HDPE，因此，前者加工时的熔体流动性明显比后两者好，螺杆负荷小，发热量也小。

聚乙烯的比热容、导热性、热膨胀系数等热性能与其分子量无关，但密度不同的聚乙烯，这些数值也略有差别，如表2.4所示[2.5]。

表2.4 聚乙烯树脂的热性能

热性能	LDPE (0.92 g/cm³)	HDPE (约0.96 g/cm³)
熔点，℃	105～110	125～130
热扭变温度［负荷453kPa (4.62 kgf/cm²)］，℃	40～50	60～82
长期使用最高温度①，℃	60	60
脆化温度，℃	<−50～<−100	<−50
导热系数，W/（m·K）	125.60	125.60
比热容，J/（kg·K）	2512.08	2302.74
线膨胀系数（20～40℃），10^{-5}/℃	20～24	12～13

① 间歇受热时，最高使用温度可提高20%。

2.2.2.3. 聚乙烯的抗环境应力开裂和抗蠕变性能

从聚乙烯树脂的实用性来看，抗环境应力开裂(ESCR)性能是重要的物性指标之一。聚乙烯的ESCR性能是因支链的增加、密度的降低而得到大大改善的。例如，当HDPE的密度从0.960降到0.940，其ESCR值立即从20h提高到700h[2.6]。在三种不同的聚乙烯树脂中，LLDPE的许多性能介于HP-LDPE和HDPE之间，但其ESCR性能却居三者之首。碳六和碳八高碳α-烯烃共聚的LLDPE，因其支链的增加，其ESCR值明显优于碳四共聚的LLDPE。

另一个受短支链增加、密度降低影响的性能是抗蠕变性或承受荷重的能力。这个性能在聚合物的使用上同样非常重要。只要密度稍稍下降一点，抗蠕变性就得到很大的改善。

可以这样说，增加聚乙烯的短支链，降低聚乙烯的密度而得益最大的，就是提高了ESCR性能和抗蠕变性。

聚乙烯在化学品和机械应力同时作用下会产生环境应力开裂。当聚乙烯与某些物质，尤其像某些醇类、酯类和热性液态烃类等极性有机溶剂接触而受压时，就会开裂得比预料的要快得多。这就是因为应力与化学品同时作用的结果。甚至一种弱溶剂或一种化学品，仅仅稍稍被HP-LDPE吸收，就可能引起开裂。表2.5是聚乙烯在某些液体中测定的ESCR值。前已述及抗环境应力开裂性能是随分子量增加和密度降低而增加的。表2.6是分子量不同而密度相同的低密度聚乙烯在各种试剂中的ESCR值。表2.7是分子量不同而密度也不同的ESCR值。图2.4所示为密度相同、分子量相同而分子量分布不同的聚乙烯对ESCR的影响[2.5]。

表2.5 不同密度的聚乙烯在50℃和各种介质中的ESCR值，h

试剂	高密度聚乙烯	低密度聚乙烯
水	>600	>600
5%肥皂溶液	135	>600
21%活性洗涤剂	65	110
21%非活性洗涤剂	55	4
乙醇	470	155
醋酸乙酯	310	13
丁酮	600	16
5%NaOH溶液	315	>600
冰醋酸	295	60
异辛烷	>600	0.5

表2.6 不同分子量的低密度聚乙烯的ESCR值，h[2.5]

试剂	熔体指数，g/10min				
	0.2	0.7	2	7	20
丙酮	未测	未测	20	0	0
苯胺	未测	未测	48	0.5	0.5
松节油	未测	43	8	0.5	0.5
硅油B511	未测	20	5	0.5	0
乙醇	未测	未测	18	0	0
丁醇	未测	未测	96	0	0
牛奶	未测	未测	未测	120	9
橄榄油	未测	未测	未测	1	0.25
柠檬香油	未测	未测	72	0	0

表 2.7　不同密度、不同熔体指数的聚乙烯的 ESCR 值[2.6]

聚乙烯类别	密度 g/cm³	熔体指数 g/10min	ESCR h
低密度	0.918	20	0.8
		7	1.7
		2	4.1
		0.7	>350.0
		0.2	>350.0
中密度	0.934	0.8	1.6
高密度（低压法）	0.945	0.5	40
		0.2	150
高密度（中压法）	0.960	0.7	30

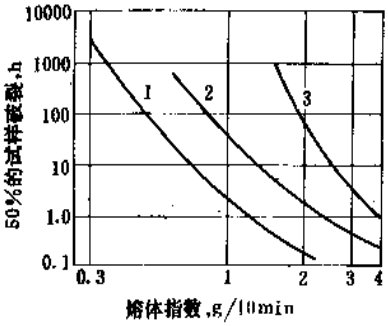


图 2.4　熔体指数与分子量分布对耐环境应力开裂性能的影响[2.5]
1—分子量分布较宽；2—分子量分布中等；3—分子量分布狭窄

2.2.2.4.　聚乙烯的热氧老化和光氧老化性能[2.5~2.8]　聚乙烯由于其分子结构上和聚合物中所含的微量杂质等内因，以及受大气环境和成型加工条件等外因的影响，会产生热氧老化和光氧老化。这些老化反应按自由基链式反应机理进行，结果导致聚乙烯发生降解反应为主的不可逆的化学反应，而使其性能变坏乃至完全失去使用价值。

聚乙烯在氧的存在下受热时则易发生热氧老化作用，这种热氧老化过程具有自动催化效应，因此当升高温度时，氧化加速进行，它可使聚乙烯的电绝缘性能变坏。此外，ESCR、伸长率等性能也会降低，并且脆性增加，严重时还会发生特臭气味。氧化作用的影响与受热的时间长短有关，例如将高密度聚乙烯制成的容器经短时间受热，其使用价值并无任何降低，如将其制成的电缆在60℃长时间受热，则其电绝缘性能会显著降低。

聚乙烯受日光中紫外线的照射和空气中氧的作用，使其分子中羰基含量增加而发生光氧老化作用，这种光氧老化作用是在常温下进行的，它可使聚乙烯分子解聚，并生成一部分支链体型结构。

热氧老化和光氧老化的过程是自由基链锁反应过程。首先是—C—C—或—C—H 键断裂，或氧分子直接攻击大分子链而使反应开始，生成自由基。该自由基可以进一步与氧结合生成过氧化物自由基，后者夺取一个氢原子后即生成烷基过氧化氢 R—OOH，同时产生新的自由基。而烷基过氧化氢可再分解为自由基而继续反应，或分解生成醛、酮等低分子化合物。使聚乙烯解聚为脆性的低聚物，还可能生成脂肪酸而发出特殊的臭味。

某些有机化合物如芳胺、酚等的存在，有助于自由基反应的链转移，这些化合物生成的自由基比较稳定，因而使氧化链锁反应的速度大为降低，产生了抗氧化作用，这些具有抗氧化作用的化合物就称为抗氧剂（另见抗氧剂和抗臭氧剂）。用于橡胶工业上的防老剂，可用作聚乙烯的抗氧剂。但是，一般的抗氧剂不能阻止光氧老化过程的进行，因为在日光的作用下，紫外线引发的链锁反应进行很快，而且是在固相中进行的，而抗氧化剂在固相中不能流动，故而不能及时与生成的自由基发生反应而阻缓链锁反应的进行。所以，为了防止或减慢光氧老化的作用，应在聚乙烯中添加能遮蔽光作用的稳定剂，例如炭黑或紫外线吸收剂（另见光稳定剂）。聚乙烯在受热成型加工过程中，特别是与大量空气接触的情况下，例如压延过程中或挤出、注射成型时，由于受热氧化而使聚乙烯的机械性能降低，加了抗氧化剂后虽可部分防止，但仍不能完全避免，因此改进聚合工艺及成型加工方法，以及采用改性的方法，可提高聚乙烯受外因作用的稳定性。

2.2.2.5.　聚乙烯的介电性能[2.5]　纯的聚乙烯不含极性基因，因此具有良好的介电性能。聚乙烯的分子量对其介电性能不发生影响，但聚乙烯中若含有杂质，如催化剂、金属灰分及分子中存在极性基团（羟基、羧基）等，则对其介电性能如介电常数、介电损耗（介电损耗角正切）等会发生不良影响。

在电流频率为 50～1×10^9Hz 范围内，聚乙烯的介电常数和介电损耗因数与电流频率无关，因此适合用作高频绝缘材料。聚乙烯的介电性能数据如表 2.8 所示。

(1) 介电常数　聚乙烯的介电常数与下列诸因素有关。

a. 与聚乙烯的密度有关。不同密度的聚乙烯其介电常数也不同，密度增加，介电常数也增高，如表 2.9 所示。

b. 与电流频率有关。频率为 100Hz 时的介电常数为 2.25，但在 1×10^9Hz 时的介电常数为 2.26。

c. 与加工过程中热处理的时间有关。聚乙烯在热加工过程中，由于与空气中的氧接触而发生热氧化作用，随着热处理时间的增加其介电常数增高，图 2.5 表示在

160℃热加工时，不同的辊轧时间对聚乙烯介电常数的影响[2.5]。

表 2.8 聚乙烯的介电性能[2.5]

介电性能	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯
介电常数		
10^3Hz	2.28～2.32	2.34～2.36
10^6Hz	2.28～2.32	2.34～2.38
3×10^7Hz	2.29	2.36
介电损耗角正切		
10^3Hz	0.0002	0.0002
10^6Hz	0.0003	0.0003
3×10^7Hz	0.0002	0.0001
体积电阻率，Ω·cm	6×10^{15}	$>6\times10^{15}$
介电强度，kV/mm	>20	>20

表 2.9 聚乙烯的密度与介电常数[2.2]

密度，g/cm³	介电常数（ASTM D150）
0.920	2.28
0.925	2.29
0.930	2.30
0.935	2.31
0.940	2.32

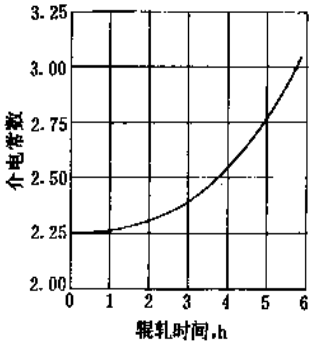


图 2.5 在 160℃，辊轧时间对聚乙烯介电常数的影响

d. 与测定介电常数时的温度有关　聚乙烯的介电常数与测定时的温度有关，温度降低介电常数升高，如图 2.6 所示（图中数据偏低，但趋势正确）。

(2) 介电损耗　聚乙烯是非热性材料，故其介电损耗很低。聚乙烯的介电损耗随温度的变化而略有变化。如果聚乙烯分子中含有少量极性基团，如羰基、羟基及羧基等，对聚乙烯的介电损耗会发生较显著的影响。这些极性基团的存在是因乙烯聚合时(高压低密度聚乙烯)用氧为催化剂或原料乙烯中含有少量杂质(如CO)，而使制得的聚乙烯含有羰基基团。聚乙烯在混炼成型过程中或长期使用后，也会因氧化和老化作用而产生羰基、羟基及羧基等极性基团。

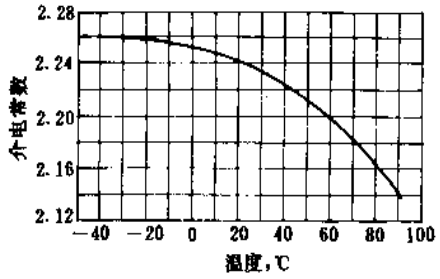


图 2.6 聚乙烯介电常数与温度的关系
(电流频率 3MHz)

实验证明，如原料乙烯中含有 0.4%的 CO，则所得聚乙烯的羰基含量高达 6%，此聚乙烯的介电损耗角正切约为 250×10^{-4}，比不含羰基的聚乙烯的介电损耗角正切高 100 倍。因此原料乙烯中 CO 的含量应尽量降低。

聚乙烯中含有羰基基团时，介电损耗随频率高低而有变化，例如含有 0.4%羰基的聚乙烯，当频率为 1×10^5Hz 时，介电损耗角正切为 10×10^{-4}，当频率升高到 1×10^8～1×10^9Hz 时，介电损耗角正切的最高值为 30×10^{-4}。

聚乙烯树脂在受热加工过程中与空气中的氧接触而发生热氧化，致使介电损耗显著增加。在聚乙烯塑料中如含有少量的添加剂(包括抗氧化剂、紫外线吸收剂、填料等)，则对其介电性能影响不大，如添加剂用量较大时，则根据添加剂化学组成的不同而产生不同程度的影响，例如炭黑用量低于 1%时，对介电性能影响不大，超过此范围则发生不良影响，其程度与炭黑的种类、在塑料中的分散程度以及颗粒大小有关。又如加 40%的陶土时，介电损耗即由 3×10^{-4}增加到 90×10^{-4}。

(3) 介电强度　纯的聚乙烯在室温下可承受频率为

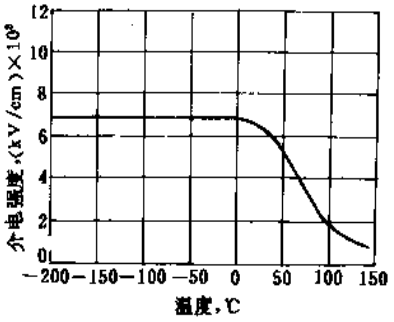


图 2.7 聚乙烯介电强度与温度的关系

50Hz的电压，即其介电强度可达60kV/mm。当温度逐渐升高，介电强度也随之降低，如图2.7所示。

在实际使用中，许可使用的介电强度远低于上列数据，最高为4kV/mm。

2.2.2.6. 聚乙烯的化学稳定性[2.9] 聚乙烯具有饱和脂肪烃的化学性质，因此它是高度稳定和不活泼的。不同密度的聚乙烯所含双键数目和支链数目不同，结晶度也不相同，所以它们的化学稳定性也略有差异。例如，低密度聚乙烯可溶于沸腾的苯中，而高密度聚乙烯在相同的条件下仅为苯溶胀。

聚乙烯在一般情况下可耐酸、碱及盐类水溶液的腐蚀作用，例如盐酸、氢氟酸以及硫酸等，即使在较高的浓度下对聚乙烯也无显著的破坏作用。但它不能耐具有氧化作用的酸，如硝酸在较低的浓度下也可使聚乙烯氧化，而使其介电性能变坏、机械强度降低。温度升高后的氧化作用更为显著。

聚乙烯对各种浓度的碱水溶液和各种盐类的水溶液都很稳定。具有氧化性的盐溶液如高锰酸钾溶液、重铬酸盐溶液对聚乙烯也无显著作用。

低密度聚乙烯长期与氯接触时，其强度降低不显著，但转变为脆性材料。含氯的稀薄溶液对聚乙烯没有作用。氟对聚乙烯的作用与氯相同。氟化物如三氟化硼对聚乙烯也没有腐蚀作用。

聚乙烯在室温下或低于60℃时不溶于一般有机溶剂中，但在较高温度时可溶于某些有机溶剂中，如脂肪烃、芳香烃和它们的卤素衍生物。

聚乙烯的分子量对于在有机溶剂中的溶解度和膨胀情况也发生一定影响。低分子量部分最易溶解，高分子量部分则在较高的温度下方可溶解。不同分子量的聚乙烯在二甲苯中的溶解度如图2.8所示。不同密度的聚乙烯吸收有机溶剂的量列于表2.10。

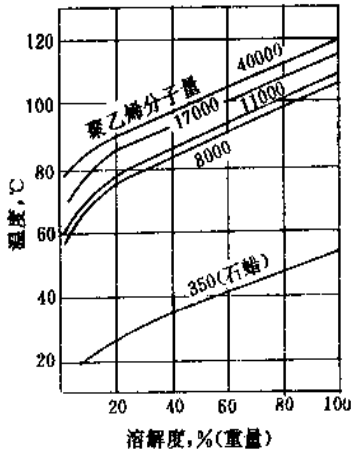


图2.8 不同分子量聚乙烯在二甲苯中的溶解度[2.5]

聚乙烯在下列腐蚀介质作用下的性能变化如表2.11所示。

表2.10 不同密度的聚乙烯吸收的有机溶剂量

(20℃，30d后)[2.5]

有机溶剂	重量增加，%	
	0.92 g/cm³ 聚乙烯	0.96 g/cm³ 聚乙烯
四氯化碳	42.4	13.5
苯	14.6	5.0
四氢呋喃	13.8	4.6
石油醚（沸点范围60～100℃）	12.8	5.8
乙醚	8.5	2.6
润滑油	4.9	0.95
环己酮	3.9	2.4
醋酸乙酯	2.9	1.6
油酸	1.81	1.53
丙酮	1.24	0.79
醋酸	1.01	0.85
乙醇	0.7	0.4
水	<0.01	<0.01

表2.11 聚乙烯在腐蚀介质作用下的性能变化[2.5]

腐蚀介质	浸渍30天后的重量变化，%		浸渍30天后的拉伸强度 MPa (kgf/cm²)	
	LDPE 27℃	HDPE 23℃	LDPE 27℃	HDPE 23℃
冰醋酸	0.86	0.60	11.36 (116)	17.26 (176)
硝酸（70%）	0.33	0.40	11.39 (119)	17.95 (183)
氢氧化钠（50%）	无	−0.01	11.38 (118)	17.95 (183)
硫酸（浓）	0.01	−0.02	11.37 (117)	17.95 (183)

2.2.2.7. 聚乙烯的物理机械性能 聚乙烯的物理机械性能与它的结晶度（密度）和分子量（熔体指数）有关，因此不同密度的聚乙烯，或相同密度不同熔体指数的聚乙烯，其物理机械性能也各异。

聚乙烯的密度与聚乙烯的物理机械性能的关系列于表2.12。

聚乙烯的刚性与密度的关系是，随着聚乙烯的密度升高，其结晶度也升高，刚性就增高。在3种聚乙烯中，HDPE的密度最高，其刚性也最高。但刚性几乎迅速地随聚乙烯的密度下降而下降，例如密度为0.960g/cm³的HDPE，其刚性为1000MPa，但当密度降到0.940g/cm³

时，其刚性就迅速下降到550MPa。在3种聚乙烯中，HP-LDPE的密度最低，所以它的刚性也最低。但相同密度的HP-LDPE和LLDPE，后者的刚性比前者的大，因此，相同厚度的薄膜，LLDPE薄膜的刚性比HP-LDPE的好。

表2.12 聚乙烯的密度与物理机械性能的关系[2.5]

随密度升高而升高的性能	随密度升高而降低的性能
浊度	渗透性（包括透气性、透湿性和耐油性）
拉伸强度	溶解度
刚性	伸长率
熔点	冲击强度
介电常数	耐环境应力开裂性

聚乙烯的冲击强度与密度的关系是，密度升高，结晶度升高，冲击强度降低。但LLDPE薄膜的冲击强度受LLDPE的共聚单体的影响很大。与1-丁烯共聚的LLDPE薄膜，其冲击强度与HP-LDPE的薄膜相当，但与1-己烯和1-辛烯共聚的LLDPE薄膜相比，则后者比前者的冲击强度有显著的提高。

聚乙烯的透气性与密度的关系是，密度增加，晶体阻挡层增加，透气性随之减小。例如与其它塑料薄膜相比，聚乙烯薄膜对氮、氧、二氧化碳的透气性较大，特别是低密度聚乙烯薄膜的透气性比聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等薄膜的透气性都大，而仅次于天然橡胶及甲基纤维素所制薄膜的透气性。高密度聚乙烯薄膜的透气性与聚苯乙烯薄膜的相当。对水汽的透气性来说，低密度聚乙烯薄膜要小于其它塑料薄膜。因此，聚乙烯薄膜不适用于包装需保持香味的物品，因为长期贮存会使香味消失，但适用于包装防潮或防水汽散失的物品。

各种介质对于聚乙烯的透气性，与其在聚乙烯中的溶解度有很大的关系，一般说来，非极性物质的透气性大于极性物质的透气性。

聚乙烯的伸长率与聚乙烯密度的关系是，密度降低，其非结晶组分增加，使聚乙烯变得更具有塑性，因而使其伸长率很快提高。

聚乙烯的密度升高，其结晶组分也增多，结晶区域也扩大。在结晶区域中存在球晶结构，当球晶的大小超过可见光波时，由于可见光的反射而呈现乳白色，因而使聚乙烯的透明度减小，浊度增大。

密度相同而熔体指数和分子量不同的聚乙烯，其物理机械性能相差很大，例如密度相同的高密度聚乙烯，其熔体指数不同时的性能变化如表2.13所示。

当熔体指数升高拉伸冲击强度下降，而悬臂梁冲击强度比拉伸冲击强度下降更快。断裂伸长率也下降很快。低温脆性只有在熔体指数较高时，两者才呈函数关系。ESCR对熔体指数非常敏感，熔体指数越低ESCR越大。熔体指数低于0.01的超高分子量聚乙烯，其ESCR值可大于1000h。

另一个对聚乙烯物理机械性能有影响的因素是分子量分布。分子量分布（MWD）的简便而实用的表示方式是，重均分子量（$\bar{M}_w$）对数均分子量（$\bar{M}_n$）之比，即$\bar{M}_w/\bar{M}_n$。分子量分布的最重要的特征是，以剪切敏感性或剪切特性来表示的熔体特性。分子量分布越宽，剪切敏感性也越大。剪切敏感性亦随熔体指数的下降而上升，所以应该在熔体指数相同的基础上来比较剪切敏感性。对聚乙烯的一些用途来说，高的剪切敏感性（宽的MWD）的聚合物最容易加工，而且可以获得高的挤出率。某些固态聚乙烯的物理机械性能亦有赖于分子量分布。均聚聚乙烯在熔体指数值一定时的分子量分布越宽，则密度越大，结晶也更完全。对ESCR值来说，特别是共聚物的抗环境应力开裂性能，在一定的熔体指数时，其抗环境应力开裂值常因分子量分布的增宽而变大。

表2.14是相同密度的LLDPE和HP-LDPE的熔体指数、分子量和分子量分布，与它们的物理机械性能的比较[2.16]。

树脂D是高压管式法生产的一种低熔体指数的HP-LDPE，它广泛用于制作重包装袋的一种高强度薄膜料。从表中可以看出，与LLDPE树脂A和B（均有较高的重均分子量和相应的较低的熔体指数）相比，由于树脂D是高压低密度聚乙烯，它具有长支链，因而在较低的重均分子量时，具有较低的熔体指数。长支链的缠结在较高的剪切率时，对粘度的影响较小，这在制作吹塑薄膜时是常见的。

表2.13 熔体指数与HDPE的性能关系[2.6]

性能	熔体指数，g/10min				
	0.2	0.9	1.5	3.5	5.0
拉伸冲击强度，kJ/m²	210	135	124	86	63
悬臂梁冲击强度，J/m	748	214	107	80	64
断裂伸长率（50cm/mm），%	30	25	20	15	12
ESCR（50%破裂，Bell试验），h	60	14	10	2	1
脆化温度，℃	<−118	<−118	<−118	−101	−73

表 2.14　HP-LDPE 和 LLDPE 的物理机械性能比较

性　能	LLDPE		HP-LDPE	
	A	B	C	D
密度，g/cm³	0.920	0.920	0.920	0.920
熔体指数，g/10min	1.0	0.6	6.0	0.3
重均分子量 $\overline{M}_w$	137700	167200	70400	99700
数均分子量 $\overline{M}_n$	19400	18000	14800	18800
分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	7.1	9.3	4.7	5.3
高剪切粘度	530	530	400	340
极限拉伸强度，MPa	32.4	22.4	12.6	16.1
极限伸长率，%	900	900	700	700
拉伸屈服强度，MPa	11.2	11.2	11.2	11.2
挠曲模量（2% s），MPa	357	350	378	378
熔点，℃	132	132	127	109

LLDPE 树脂 C 与 HP-LDPE 树脂 D 相比，它在低的重均分子量时，都有相当高的熔体指数和与树脂 D 较接近的分子量分布，结果熔体指数为 6.0 的树脂 C，却比熔体指数为 0.3 的树脂 D 加工时的粘度更高。

高压低密度聚乙烯的物理机械性能，可以熔体指数、密度和分子量分布为依据，这也同样适用于线性低密度聚乙烯，但其物理机械性能的绝对值在某些情况下有很大的不同。从表 2.13 可以看出，HP-LDPE 与 LLDPE 的拉伸屈服强度和挠曲模量都是树脂密度的函数，其绝对值也因密度相同而十分接近。极限拉伸强度对 HP-LDPE 和 LLDPE 来说，都随其重均分子量的增加而增加，然而 LLDPE 的极限拉伸强度，在与 HP-LDPE 的熔体指数相当的情况下，却比 HP-LDPE 的高得多。

树脂 C 代表 LLDPE 系列中的一个例子，即在一个较高的熔体指数时，会使其极限拉伸强度降低。类似的关系也存在于熔体指数与极限伸长率之间。

比较树脂 A 和 B，可以这样认为，宽分子量分布的树脂 B，若与树脂 A 具有相同的熔体指数，则其极限拉伸强度和极限伸长率均比较低。

2.3.　反应机理与工艺特征

聚乙烯的聚合过程概括起来主要有两种类型，一种是使用引发剂的自由基聚合——传统的高压法；另一种是使用过渡金属催化剂的催化聚合——包括淤浆法、溶液法、气相法和改良的高压法（CdF 法）。

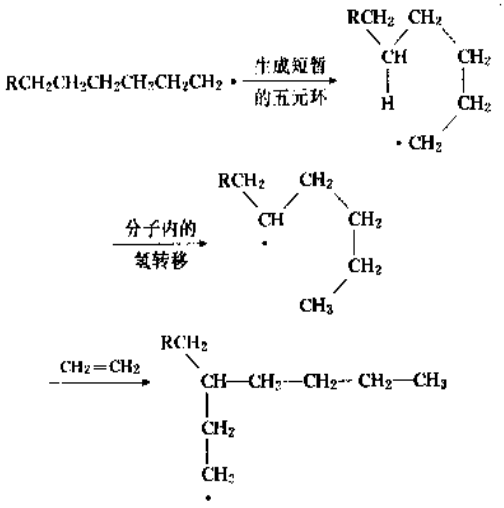
2.3.1.　自由基聚合

在整个聚烯烃生产中，唯有高压低密度聚乙烯是采用引发剂的自由基聚合。在传统的高压法聚乙烯的操作压力下，虽然乙烯处于其临界温度之上，但此时乙烯的密度在 0.4～0.6g/cm³ 的范围内，与液体乙烯相近，因此，可以认为是处于所谓的“液相”，所以在这种聚合系统中，存在着乙烯相与聚乙烯相。高压法的乙烯转化率在 20%左右，可以把乙烯相看作连续相，聚乙烯相看作分散相，在两相中都进行聚合。这种情况说明乙烯高压聚合过程的复杂性。

两相中所生成的聚乙烯分子也是有区别的，在聚乙烯相中主要生成长支链，而在乙烯相中主要生成短支链。为此，有必要进一步说明短支链和长支链的生成机理。

短支链或长支链的产生归因于链转移反应。链转移反应又可分为分子内的和分子间的两种机理。

短支链的形成是由于分子内链转移反应的结果，可以用下式表示：



也可以把此反应称作“反咬”反应（back-betting）。根据上述机理可以看出，短支链是以丁基支链为主，也有乙基支链生成。

短支链的生成反应速度与链增长速度之比，就决定了短链支化度（短支链的数目），可用下式表示：

$$R_b = k_b [R\cdot]$$

$$R_i = k_i [R\cdot][M]$$

$$R_b/R_i = k_b [R\cdot]/k_i [R\cdot][M] = k_b/k_i [M]$$

式中　R_b ——短支链的生成反应速度；

R_i ——链增长速度；

k_b ——短支链的生成反应速度常数；

k_i ——链增长速度常数；

$[R\cdot]$——自由基浓度；

$[M]$——单体乙烯浓度。

因此可以看出，当聚合压力增高，即单体乙烯浓度 $[M]$ 增大，R_i 增大，短支链就生成得少，聚乙烯的密度较高。当聚合温度升高，则短链支化度也增加，密度下降，这是根据实验测定的。支化反应的活化能比链增长反应的活化能大，所以升高温度有利于支化反应进行。

长支链的形成是由于分子间的链转移反应，其反应

机理可以下式表示：

$$P_1CH_2CH_2\cdot + P_2CH_2CH_2P_3 \xrightarrow[\text{氢转移}]{\text{分子间}}$$

增长链 死高分子

$$P_1CH_2CH_3 + P\dot{C}HCH_2P_3$$

死高分子 增长链

式中 P_1，P_2，P_3——聚乙烯分子链；

死高分子——指不带自由基的分子，但遇到自由基的分子可以起反应。

由生成的增长链再与乙烯聚合，这样得到的聚乙烯，其长支链的长度可与主链的长度相当。长支链生成的反应速度与链增长的反应速度之比，就决定了长链的支化度，可用下式表示：

$$R_i = k_i [R][P]$$

$$k_i/R_i = k_i [P]/k_i [M]$$

式中 [P]——聚乙烯浓度；

R_i ——长支链的生成反应速度；

k_i ——长支链的生成反应速度常数。

显然，当聚乙烯浓度[P]大时，长支链的生成就多，因此在上述乙烯相和聚乙烯相中，长支链主要在聚乙烯相中生成是容易理解的。然而在链增长的过程中，短暂的五元环构象，相对的说可能性较大，所以短支链的生成量较多。在聚乙烯相中溶解的乙烯量有限，所以长支链的生成量就少得多。通过红外光谱等的测定，HP-LDPE的分子中，主链的每1000个碳原子上有15～30个短支链和0.5～5个长支链。

工业生产上广泛使用多种烷烃来调节HP-LDPE的分子量，也是基于上述链转移机理。容易脱掉氢原子的烷烃，其调节的效果更好，因此含有叔碳原子上氢原子的异丁烷，其调节分子量的效果要比丙烷或乙烷更好。

乙烯高压聚合的反应器都必须达到能使两相高度混合，高度湍动。目前工业上使用的釜式和管式反应器都力求满足此要求。但这两种反应器有本质上的区别，所以制得的HP-LDPE在分子结构、性能和应用上也有一定的区别。

鉴于高压法是聚烯烃生产中唯一采用自由基聚合和引发剂的工艺技术，因此，高压法工艺的一系列特点也都源出于此。概括起来有如下几个特征：

(1) 由于使用不含金属组分的空气（氧）或过氧化合物作为引发剂，且不用溶剂，因此制得的聚乙烯质地最纯净，是现在唯一适用于制作高频电绝缘体的品种，如高频电缆、雷达用品等。

(2) 由于高压法是唯一可以制得含有长支链的聚乙烯工艺，因此HP-LDPE的加工性、制品的柔软性和透明度，都是其它聚乙烯品种所不及的。再因其质地最纯净，而有其独特的不可取代的应用范围，如电缆料（包括交联聚乙烯电缆料），中空制品和热收缩性薄膜，以及大有发展前景的挤塑涂层。

(3) 它可以和极性单体共聚，制得一系列重要的乙烯共聚物，包括乙烯-醋酸乙烯（EVA）、乙烯-丙烯酸酯（EA）、乙烯-丙烯酸（EAA）、乙烯-丙烯酸甲酯（EMA）、乙烯-丙烯酸乙酯（EEA）和离子交联聚合物（ionmer）等。这类共聚物的产量和用途正在日益增大。

2.3.2. 过渡金属催化聚合

除了传统的高压法之外，所有其它生产聚乙烯的工艺几乎全都使用催化聚合的方法，包括淤浆法、溶液法、气相法和改良的高压法。因此，催化剂在这些生产方法中具有极大的共性和重要性，它的制备技术也就成为乙烯催化聚合中的核心技术之一。

这种催化聚合有几种不同的名称，如“配位聚合”，“配合催化聚合”和“催化聚合”。而以“催化聚合”这一名称比较通俗易懂。所谓“过渡金属催化聚合”，是指工业生产上乙烯催化聚合所用的主催化剂都是过渡金属化合物而无一例外。其中大多数又是使用钛和钒。因为Ziegler教授和Natta教授所首创，所以又被广泛地称为Ziegler-Natta聚合和Ziegler-Natta催化剂。但它并不包括全部过渡金属催化剂，例如美国Phillips石油公司开发的铬系催化剂是氧化物，就不包括在Ziegler-Natta催化剂之内。

鉴于催化剂在乙烯的催化聚合反应中具有十分重要的地位，因此有必要进一步阐明。

(i) 第一代钛系催化剂 第一代钛系催化剂的主催化剂是四氯化钛（$TiCl_4$），助催化剂主要是一氯二乙基铝$(C_2H_5)_2AlCl$，这个催化体系与乙烯的聚合反应为：a. $TiCl_4$的烷基化和还原反应；b. 乙烯与Ti原子的配位-配位聚合；c. 乙烯的链增长。

这类催化剂体系有以下显著特征：a. 反应和反应产物很不稳定；b. 各项工艺条件对催化剂性能的影响十分敏感；c. 各种烷基铝［如$Al(C_2H_5)_3$，$(C_2H_5)_2AlCl$，$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$］的烷基化能力和还原能力不同，所得催化剂的活性和动力学行为也很不相同。

最早Ziegler用的是$Al(C_2H_5)_3$，但实践表明很难得到重复稳定的聚合反应行为和聚合物性能。反应或快或慢，聚乙烯得率忽高忽低，所得的聚乙烯分子量也时大时小。使用$(C_2H_5)_2AlCl$虽然活性低一些，但它与$TiCl_4$的反应缓和，组成也比较稳定，聚合行为和聚合物性能也比较稳定，这就是为什么工业生产上的第一代催化剂，基本上都选用$(C_2H_5)_2AlCl$为助催化剂的原因所在。

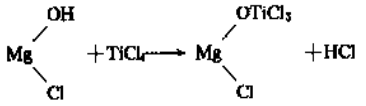
TiCl还原生成的β晶型TiCl的颗粒大，比表面积小，其活性中心大多是在$TiCl_3$表面上有晶格缺陷的部位的Ti原子形成的，因此其催化效率很低。性能的具体数据列于表2.15。

表 2.15　$TiCl_4$-$(C_2H_5)_2AlCl$ 催化体系的性能

项　　目	数　　据
催化剂比表面积，m^2/s	<20
活性中心浓度，mol/mol Ti	0.01 （根据动力学方法测定）
催化效率，g PE/g Ti	约 2000

这种催化剂体系的过渡金属 Ti 的利用率仅 1%左右，所以在工业生产上，聚合之后还必须经过醇洗、水洗和醇回收等的一系列后处理工序，致使流程长，成本高，这就是淤浆法聚乙烯第一代工艺存在的突出缺点。

(2) 第二代 Ti 系催化剂（载体型催化剂）　上述第一代钛系催化剂，在工业上持续使用了将近 10 年之久。60 年代初美国 Phillips 石油公司投入生产的铬系催化剂，用硅铝胶($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)作为载体，但它对钛系 Ziegler 催化剂似乎未能及时地给予启示和冲击。在这方面Solray 公司首先开发成功用羟基氯化镁 Mg(OH)Cl 作为载体，与$TiCl_4$结合而成第一个钛系载体型 Ziegler 催化剂。Solvay之所以选用 Mg(OH)Cl，其目的是让 $TiCl_4$ 与其中的 OH 反应，使过渡金属得以与载体紧密结合起来：



但该催化剂的活性不很高，达 200～500kg PE/g Ti 的水平。

后来，意大利 Montecatini 公司率先使用了无水$MgCl_2$作为$TiCl_4$的载体，获得了极大的成功，其催化剂活性高达 Mg PE/g Ti 之多，并很快推广到聚丙烯的生产上，从而引起了全世界塑料工业界和科技界的极大关注和兴趣。

近 20 年来，虽然人们广泛地开发了很多载体，但迄今为止 $MgCl_2$ 仍是最主要的载体，这是因为 $TiCl_2$ 和$MgCl_2$的分子结构相近，均属层状结构。Ti^{4+}和Mg^{2+}的离子半径十分接近，分别为 0.068nm (0.68Å) 和 0.065nm (0.65Å)，二者容易结合而生成 $MgCl_2 \cdot xTiCl_4$。严格地说，$MgCl_2$ 并不是惰性的和仅仅单纯地起着分散稀释作用的一种载体，它实际上对乙烯聚合的动力学行为等一系列特性都有很大的影响。

应该强调指出的是，各家公司在工业上实际使用的载体型催化剂，除 $MgCl_2$ 外，还广泛地使用了Mg(OH)Cl 和 $Mg(OC_2H_5)_2$，以及格氏试剂 RMgCl 等。但经 X 衍射图谱证明，使用上述几种镁化合物作为起始载体时，在催化剂制备过程中，与 $TiCl_4$ 接触反应后，无一例外地都可以基本上转化为 $MgCl_2$。因此从化学本质上看，它们都与 $MgCl_2$ 为载体的催化剂没有多大区别。需要进一步说明的两点是：

a. $MgCl_2$ 与 $TiCl_4$ 主要有两种不同的接触、反应过程，即两种不同的催化剂制备工艺。其一是将两者（或加其它组分）共研磨的工艺，即所谓的“研磨法”。其二是先将 $MgCl_2$ 制成醇合物或水合物，然后再与 $TiCl_4$ 反应的工艺，即所谓的“反应法”。

b. 用其它的镁化合物时，反应转化为 $MgCl_2$ 的过程也各不相同。因此，很重要的一点是，上述各种工艺所制备的催化剂，其化学组成、活性钛原子的分布、颗粒形态、比表面积、孔径和强度等都很不相同，这些因素对于聚合过程、聚合物的性能和应用，都有极大的影响。

关于烷基铝助催化剂。在钛系催化剂实现了载体化之后，助催化剂又从$(C_2H_5)_2AlCl$转向到 $Al(C_2H_5)_3$ 或 $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$。其理由可以这样解释：载体化之后的钛原子在 $MgCl_2$ 上高度分散，其浓度（含量）甚低，一般仅在 3～10%（重量）的范围内，加之如上所述，$TiCl_4$ 与 $MgCl_2$ 之间有某种程度的配合，因此 $TiCl_4$ 与烷基铝进行反应的能力被大幅度地削弱了，这样就能满足以使其承受强烷基化剂（强还原剂）的反应。

前面讲过的 3 种助催化剂，按其烷基化的能力和催化剂的活性来看，其先后次序是：$Al(C_2H_5)_3 > Al(i\text{-}C_4H_9)_3 > (C_2H_5)_2AlCl$。使用前两种烷基铝可以大幅度提高催化效率。

乙烯聚合的特性与丙烯聚合的特性既有相似之处又有颇大差别。其主要差别在于乙烯的分子对称，没有极性，不存在聚合的立体定向问题。所以在聚乙烯的催化剂组成中，并不是必须添加对提高立体定向能力起关键作用的给电子体。但在实际开发的聚乙烯催化剂体系中，添加给电子体的也为数不少，人们对其目的、作用和效果的说法不一，目前尚难定论。

在乙烯的聚合过程中，第二代高效催化剂的活性，比第一代常规催化剂的活性，之所以能够提高 3 个数量级（从 2kg PE/g Ti 提高到 1000kgPE/gTi）的原因是：

已知聚合速度

$$R_p = k_p [C^*] [M]$$

式中　$[C^*]$——活性中心浓度；

k_p——聚合速度常数；

$[M]$——乙烯浓度。

通过大量的研究工作表明，聚合速度 R_p 的提高主要是因为活性中心浓度 $[C^*]$ 的大幅度增加所致。丙烯聚合即使使用了高效载体催化剂，其活性中心浓度的测定值一般只在 10%或以下；而乙烯聚合不存在定向问题，比较容易形成对乙烯聚合的有效活性中心。载体化之后，乙烯聚合的活性中心浓度可以达到 35～70%。现在对第一代和第二代催化剂的乙烯、丙烯聚合动力学数据进行比较，见表 2.16[2,5]。

表 2.16　第一代和第二代催化剂的乙烯、丙烯聚合动力学数据比较①

单　体	催化剂	聚合温度 C	聚合速度 R_p② kg/（g Ti·h）	活性中心浓度 [C*]③ mol/mol Ti	聚合速度常数 k_p L/（mol·s）
乙　烯	TiCl	80	2.3	1%	12000
乙　烯	$TiCl_4/MgCl_2$	80	830	36%	10000
丙　烯	$TiCl_3$	70	0.17	0.5%	90
丙　烯	$TiCl_4$·EB/$MgCl_2$	70	4.6	1.5%	100

① 助催化剂是 $Al(C_2H_5)_3$。

② 乙烯浓度 [M] 为 0.1mol/L。

③ 给电子体是苯甲酸乙酯。

（3）双载体型催化剂　美国联合碳化学公司（UCC）在气相法 LLDPE 工艺上，首先采用了硅胶（SiO_2）和 $MgCl_2$ 两种载体的所谓双载体型催化剂，这是60年代 phillips 石油公司的 Cr/SiO_2 聚乙烯催化剂在钛系催化剂方面的发展。

起初这种催化剂是用浸渍法制备的，但此法比较复杂而又难以控制，于是 UCC 改用喷雾法制取母体组分，以控制催化剂的粒度在 10～250μm 范围内，这样聚合物颗粒可控制在 250～1500μm 之间，产品的密度范围在 0.91～0.97g/cm³，熔体指数为 22～32g/10min，催化剂的活性可达 50kg PE/g Ti 以上。

据 Katol 声称，给电子体可降低钛原子活性中心的电子密度，导致共聚单体 α-烯烃容易参与与乙烯的共聚反应，所以可降低生产中 α-烯烃对乙烯的摩尔比，以降低生产成本。给电子体的用量对控制 α-烯烃的共聚速度很重要。因此，使用双载体和 THF 给电子体的催化体系，是 UCC 气相法钛系催化剂的主要特征。

（4）双金属催化剂　工业上已有使用 Ti-V 或 Ti-Cr 的双过渡金属组成的催化剂生产聚乙烯的，最近又有 Ti-Hf 的双金属催化剂。使用这类催化剂是为了制得宽分子量分布的聚乙烯产品（其中包括双峰分子量分布的聚乙烯）。因为乙烯聚合时，每种过渡金属所组成的催化剂的活性中心浓度、链增长速度常数 k_p、链转移速度常数 k_m、链寿命和对分子量调节剂氢的敏感性都是不相同的，因此使用双金属催化剂制得的聚乙烯，具有更大的分子量分散性，也就是更宽的分子量分布。但是由于双金属催化剂的制备过程比较复杂，控制其组成和性能的稳定性也不太容易，所以一般不常采用。

（5）超高活性均相过渡金属催化剂——茂金属催化剂（metallocone catalyst）[2.10～2.12]　1980 年联邦德国 Kaminsky教授开发了均相茂锆-铝氧烷超高活性催化剂。乙烯聚合采用这种催化剂，在 0.9MPa（9bar）、90℃和 1h 的聚合条件下，可使 1g 锆制得 248mg 的聚乙烯。其代表性的催化剂体系是二茂二氯化锆-铝氧烷[$ZrCl_2(CH_3)$-AlO]，现在这种崭新的催化剂体系，已被看作是90年代中后期聚烯烃生产技术领域的又一个重大突破，并生产出新一代的高价值的聚烯烃产品。

茂金属催化剂体系实际上是茂锆、茂钛等与齐聚的铝氧烷助催化剂结合的产物。UCC 的 Steven Sqain 博士以“多分散性”（polydispersity）描述茂金属催化剂，他指出，“通常茂金属催化剂的多分散性 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 约为 2（理论极限值为 1），而钛催化剂体系的多分散性为 3～8，铬催化剂体系为 8～30。所以采用茂金属催化剂制得的聚烯烃的分子量分布都很窄，这与传统的钛系催化剂所生产的聚烯烃是明显不同的。用这种催化剂生产的线型聚乙烯，所含的共聚单体和短支链的数量，也与传统催化剂制得的聚合物迥然不同。Exxon 公司称，用传统催化剂制得的线型聚乙烯其共聚单体的含量平均为 10%，其每个分子链中的共聚单体含量是 0～40%。然而茂金属催化剂是独特的，用它制得的聚乙烯的分子链是均一的，这不仅仅是指分子链的长度，而且短支链之间的间隔也是均匀一致的。

Exxon 公司在 1991 年 6 月召开的 NPE 会议上，首次公开披露了采用这种催化剂技术（Exxpol）生产的第一代窄分子量分布的新产品（商品名为 Exact），并已加工成特种薄膜、电线电缆和弹性体投放市场。该公司宣称，他们计划建设工业规模的茂金属催化剂生产装置，并将生产分子量分布较宽的产品，以适应模塑制品和大宗薄膜市场的需要。Exxon 公司还有采用这种催化剂来实现其生产廉价的、具有工程塑料性能的聚烯烃的设想。与此同时，美国道化学公司、日本三井油化公司和德国 Hoechst 公司等均已拥有此类催化剂的专利，预计他们均能在 1995 年将此催化剂用于在建中的聚烯烃的工业生产装置[2.13]。

这种新型催化剂体系具有如下特点：

a. 活性中心浓度对乙烯或丙烯的聚合都达到 100%，不再需要载体。换言之，每一个金属原子都形成一个活性中心，因此这种催化剂的活性极高。这是它的

一个最突出的特点。

b. 每个单分子活性中心生成的分子链，其长度和共聚单体的含量，与其它单分子活性中心所生成的分子链都几乎相同。因此，制得的聚合物的分子量分布很窄。相比之下，在传统的催化剂中，只有1～3%的单分子具有活性，它们所生成的分子链均有不相同的长度，因此制得的聚合物就有较宽的分子量分布。

表 2.17　线性低密度聚乙烯薄膜（30μm 厚）性质比较[2.10]

项　　目	用 Exxpol 的 Exact 树脂	用 Ziegler-Natta 多中心催化剂
熔体指数，g/10min	1.7	1.7
密度，g/cm³	0.900	0.900
抽出物，%	1.6	9.0
熔点，℃	83	96～112
雾度，%	3.2	4.8
光泽度，%	80	90
正割模量，MPa		
纵向	71.66	65.4
横向	74.41	66.8
拉伸屈服强度，MPa		
纵向	4.0	4.0
横向	4.3	3.86
拉伸断裂强度，MPa		
纵向	42.7	37.2
横向	40.0	34.5
埃尔曼多夫撕裂，g		
纵向	120	100
横向	150	200
落标冲击，g	不断裂	680
60in 冲击，g	不断裂	580
拉伸冲击强度，kft·lbf		
23℃	4.1	3.0
−29℃	1.6	1.5
穿刺能，in·lbf/mil	26	24

注：1ft·lbf＝1.35582J、1in·lbf＝0.112985J；1in＝0.0254m；1mil＝25.4×10⁻⁶m。

c. 聚合活性寿命很长，乙烯可连续聚合5昼夜，具有活性聚合的特性。茂锆可在空气中长期存放而保持稳定，这对生产运转十分有利。

d. 这种新催化剂体系对LLDPE、ULDPE、HDPE等聚合物的分子链的长度和短链支化度，以及共聚单体的含量都具有前所未有的控制能力。它比传统催化剂能更好地控制聚合物的结构，可以生产链长均一、分子量分布窄、共聚单体分布均匀的聚乙烯产品。因此可使人们第一次对聚合物的全部参数（包括分子量、分子量分布、共聚单体的含量和晶体结构等）进行控制成为可能，从而可以按用户对树脂性能的要求进行制取。

e. 目前用此催化剂制得的树脂分子量分布极窄，因而其剪切强度高，熔体强度低，不大适合吹塑多层薄膜。而且现在的价格要比标准的聚乙烯树脂贵2～3倍。

有关Exxon公司Exact树脂的性能列于表2.17和表2.18。

表 2.18　注塑 LLDPE 的性能比较[2.5]

项　　目	Exxpol Ex 101	Exact Ex-201	普　通 LL-6201
熔体指数，g/10min	50	110	55
密度，g/cm³	0.923	0.923	0.926
螺旋流动，in	27.50	42.75	30.75
拉伸强度，MPa			
屈服	12.0	13.7	2.07
断裂	7.85	7.65	7.40
伸长率，%			
屈服	25	21	21
断裂	275	73	77
拉伸冲击强度，ft·lbf/in²	13.4	6.8	9.4
带缺口的悬臂梁冲击	不断裂	不断裂	不断裂
总能量抗冲，in·lbf	107	32	37
挠曲模量，MPa	362	473	458
收缩率，%	2.0	2.2	2.2

注：1ft·lbf＝1.35582N·m；1in·lbf＝0.112985N·m；1in＝0.0254m。

世界各国最近在对聚乙烯技术发展的评论中，都对锆系催化剂给予充分肯定并对其抱有期望。与此同时，最近在钛系和铪（HF）系等均相催化剂体系方面，也都取得了长足的进展。

关于过渡金属催化聚合的工艺特征，详见2.4. 生产方法。

2.4. 生产方法

聚乙烯的生产方法主要有4种：高压法、气相法、溶液法和淤浆法。

2.4.1. 高压法

高压法是乙烯在98.07～294.2MPa（1000～3000kgf/cm²）的高压下、150～300℃温度范围内进行聚合，制取聚乙烯的方法。

该方法的工艺特征是：反应条件苛刻，设备材质要求高，投资和运行费用高，但反应器很小，生产强度高，流程简单。

高压法有传统的和改良的两种，前者采用引发剂进行乙烯的自由基聚合，后者采用过渡金属催化剂，进行乙烯的催化聚合。

2.4.1.1. 传统的高压法 传统的高压法有管式法和釜式法两种。管式法的反应器是一组带夹套的厚壁管，长度可达2000m，停留时间35～50s，单程转化率20～30%[2.14]；釜式法反应器是带搅拌的釜，一般停留时间25～40s，单程转化率约15～20%，如两釜或多釜串联组成双区或多区反应器时，转化率将超过20%。

进反应器的纯乙烯在引发剂作用下聚合，出反应器的物料经闪蒸分出未反应单体，回收的单体循环使用，熔融状的聚乙烯经挤压、水下热切粒制成粒状。

管式法可以沿着反应器在不同位置注入不同的引发剂；釜式法一般采用一种引发剂，双区或三区的釜式反应器可以在各区采用不同的引发剂。常被用作引发剂的有氧气、过氧化物或空气加过氧化物。常用的过氧化物有：过氧化葵醇、过氧化特戊酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、过氧化新葵二酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和过氧化醋酸叔丁酯等。

图2.9所示为管式和釜式反应器的典型操作范围[2.15]。

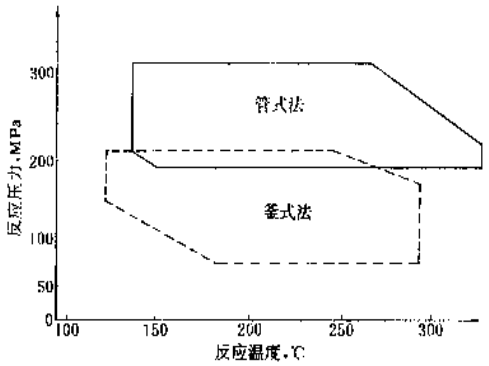


图2.9 釜式法和管式法的典型操作范围

(1) 管式法 采用该方法生产HP-LDPE的公司很多，如德国的BASF公司、Imhouson公司和日本三菱株式会社等都有自己的技术，虽然各有特点，但大同小异。图2.10为典型的管式法工艺流程图。

a. 原料配制和压缩 原料乙烯烃一次压缩机升压到25.5MPa (260kgf/cm²) 左右，与净化后的高压循环气混合，进入二次压缩机。调节剂丙烷或丙烯和引发剂氧气从不同点加入二次压缩机。生产共聚物时，共聚单体(醋酸乙烯)也进入二次压缩机。二次压缩机出口压力为205.9～274.6MPa (2100～2800kgf/cm²)。经二次压缩的原料气分为三股送入管式反应器。

b. 聚合和造粒 一股主流物料经预热到反应起始温度150～180℃后进入反应器，两股独立的冷气流分别进入两个冷却器，冷到45℃分3点进入反应器。反应器外夹套中，用循环热水移去反应热，并回收热量产生低压蒸汽。

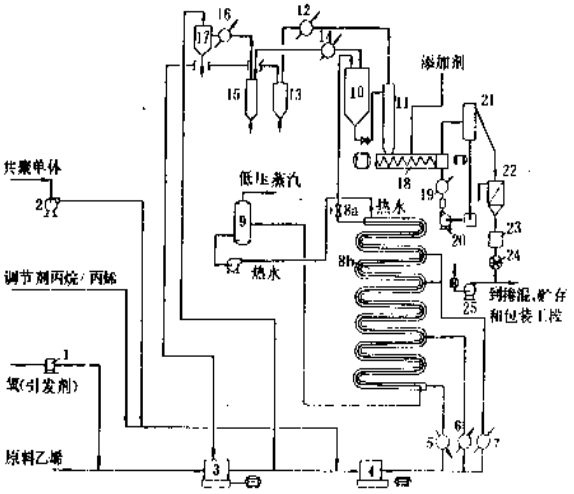


图2.10 典型的管式法高压聚乙烯工艺流程简图

1—氧气压缩机；2，20—泵；3—一次压缩机；4—二次压缩机；5—预热器；6，7，12，14，16—冷却器；8a—出料减压阀；8b—管式反应器；9—蒸汽发生器；10—高压分离器；11—低压分离器；13，15，17—分离器；18—挤压造粒机；19—软水循环系统；21—干燥器；22—振动筛；23—秤；24—旋转阀；25—风送系统

反应生成的聚乙烯或聚乙烯共聚物(EVA)与未反应气体一起通过出料减压阀排入高压分离器，大部分未反应气由此进入高压循环气的冷却、净化和分离系统。少量未反应气溶解在聚合物中，两者一起排入低压分离器。聚合物从低压分离器底部进入熔融造粒机，与加入的添加剂混合均化后，从造粒机模头中挤出并在水下被切成颗粒，然后被循环软水带出，送到颗粒干燥器，脱去水分后进入振动筛，除去不合规格的大小粒子，再由风送系统输送到掺混、贮存和包装工段。

c. 循环气冷却和净化分离 从高压分离器逸出的循环气体[27.46～32.36MPa (280～330kgf/cm²)，250～280℃]经冷却器降温到185℃后进入分离器，在此分出低聚物和润滑油，循环气体再进入第二个冷却器，降温到81℃，并被进一步除去低聚物和润滑油，然后进入二次压缩机一段进口。从低压分离器逸出的循环气也进入一个冷却器；冷到40℃后，进入分离器除去杂质和低聚物，净化后进入一次压缩机一段入口，再经二次压缩机循环使用。

(2) 釜式法 此法为英国ICI首先开发，后来英国USI公司和日本住友株式会社等相继采用此法生产高压聚乙烯[2.16]。

图2.11为典型的釜式法工艺流程简图。

a. 压缩和聚合 低压分离器来的循环乙烯经低压乙烯受槽进入一次压缩机的低压段，由29.42kPa(0.3

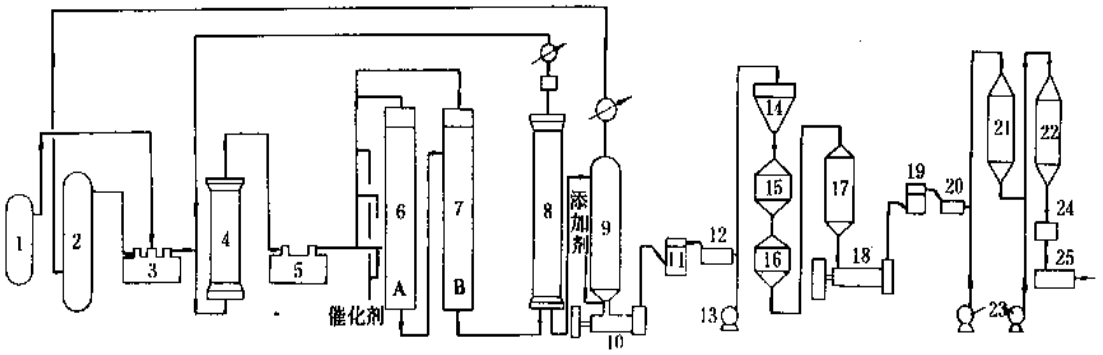


图 2.11　釜式法高压聚乙烯装置流程示意图

1—高压乙烯受槽；2—低压乙烯受槽；3—一次压缩机；4—混合器；5—二次压缩机；6，7—反应器 A，B；8—高压分离器；9—低压分离器；10，18—挤压机；11，19—离心干燥机；12，20—振动筛；13，20，23—鼓风机；14—贮斗；15，16—混合器；17—一次成品槽；21—二次成品槽；22—料斗；24—包装机；25—码垛机

kgf/cm²）升压到 3.24MPa（33kgf/cm²）与高压乙烯受槽来的新鲜乙烯［压力 3.24～3.43MPa（33～35kgf/cm²）］汇合一起进入一次压缩机高压段，加压到 22.56～27.46MPa(230～280kgf/cm²)，再与来自高压分离器的循环气一起进入二次压缩机，二段压缩后，升压到 127.5～245.17MPa（1300～2500kgf/cm²）。二次压缩机出口气体分别由 5 条管线送入聚合工段。该压缩机出口气体分成 4 股，每股为总量的 1/4，分别进入第一反应器的上、中、下 3 个进料口，另外一股的 1/4 原料气又分为两股，分别冷却后进入反应器 A 和 B 顶部的电机室，使电机直接冷却和润滑。2 台反应器串联操作，第一反应器生成的聚合物和未反应气经中间冷却后进入第二反应器，与顶部进入的原料一起进行反应，聚合转化率达到 17～24%。

反应用的引发剂是过氧化苯甲酸叔丁酯和 3，5，5-三甲过氧化己酰。

反应温度一般控制在 160～270℃，通过用调节引发剂加入量来控制反应温度；反应器为带夹套的厚壁圆筒，开车初期夹套内通蒸汽加热，正常操作时通冷却水移去反应热。

反应器压力控制在 107.87～245.17MPa（1100～2500kgf/cm²）视牌号而异。

b. 分离和造粒　在高压分离器 230℃，22.56～28.44MPa（230～290kgf/cm²）中熔融的聚乙烯和未反应气分离，91～94%的未反应气与低聚物一起从顶部逸出，进入两台串联的分离器，在此分出低聚物，气体再进循环气冷却器降温后进入二次分离器，再次分出低聚物，然后再次冷却，返回混合器，循环使用。

聚乙烯经高压分离器底部调节阀放至低压分离器；在 49kPa（0.5kgf/cm²）、220℃下将其余的未反应气体分离出来，气体经排出罐、低压循环气冷却器和低压乙烯受槽，进入一次压缩机入口，循环使用。低压分离器底部排出的聚乙烯进入挤压造粒机，水下热切粒，被循环水带到后工序再经干燥、筛分、送到掺混、贮存和包装工序。添加剂（抗氧剂、爽滑剂等）是在低压分离器中加入的。

2.4.1.2.　改良高压法[2-15]　1978 年法国 CdF 公司开发了改良高压法工艺技术（CdF 法），使其高压装置既能生产 HP-LDPE，也能生产 LLDPE。

此法工艺特征如下：

a. 工艺流程和聚合反应器与传统高压法基本相同，但聚合压力却降到 117.68MPa（1200kgf/cm²）左右，因为 Ziegler 催化剂的效率在 117.68～196.13MPa（200～2000kgf/cm²）范围内受压力的影响不大，因而可以较大幅度地降低压力，节省能耗，提高操作安全性。

b. 采用的 Ziegler 催化剂活性较高（150～400 kgPE/g 过渡金属），故产品不需脱灰。

c. 产品密度在 LLDPE 和 MDPE 范围内，熔体指数在 0.2～20g/10min 之间，反应压力 98.07～117.68MPa（1000～1200kgf/cm²），温度 150～300℃，共聚单体为 α-烯烃。

本方法可用于改造旧的传统的高压法装置。

工艺流程见图 2.12。

a. 压缩工段　乙烯烃一次升压到 7.85MPa，(80kgf/cm²)，二次升压到 98.07～117.68MPa（1000～1200kgf/cm²），共聚单体在二次压缩机入口加入。

b. 聚合工段　使用釜式多区反应器。压缩后的乙烯和催化剂淤浆分多处注入釜内。分子量用氢气调节；密度用共聚单体量调节；分子量分布通过改变工艺条件调节。聚合停留时间 60～150s。

聚合物料经减压后进入高压分离器，大量未反应的

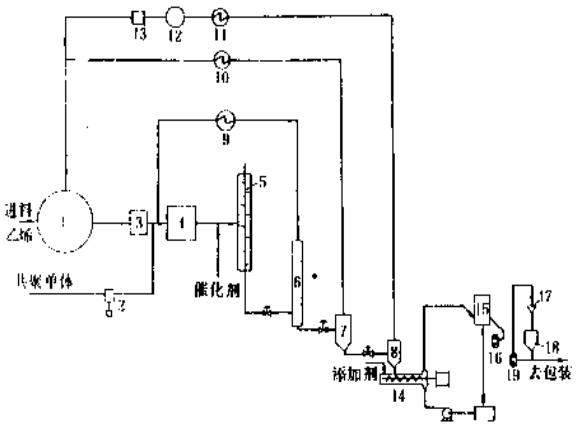


图 2.12 CdF 公司高压法工艺流程简图

1—加料罐；2—注入泵；3—一次压缩机；4—二次压缩机；5—反应器；6—高压分离器；7—低压分离器；8—贮罐；9，10，11—冷却器；12—乙烯罐；13—辅助压缩机；14—挤压造粒机；15—干燥机；16，19—振动筛；17—秤；18—贮斗

乙烯分离、冷却后返回二次压缩机入口；聚合物从高压分离器底部出来，再减压闪蒸进一步在低压分离器中分出乙烯等挥发组分，然后送到挤压造粒机。

c. 后处理工段 聚合物中加入添加剂，然后进挤压造粒机，水下切粒，粒子用循环水带出，再经干燥、筛分后用空气送到掺混、贮存和包装。

2.4.2. 气相法

1968 年美国联碳公司（UCC）建成第一套 Unipol 气相法生产装置，直到 1975 年英国石油公司（British Petrolcam Company，BP）建成其第一套气相法生产装置前，世界气相法工艺一直由 UCC 公司所垄断，虽然德国 BASF 和美国 Amoco 等公司也开发气相法聚乙烯工艺，但已经工业化的只有 UCC 和 BP 两家。

UCC 的 Unipol 工艺于 1968 年开始是生产 HDPE 的，1975 年，Unipol 的 LLDPE 工艺实现了工业化，到 1992 年止在运行的 Unipol 聚乙烯反应器共 57 台，总生产能力超过 5.5Mt/a[2.17]。1986 年底 BP 气相法反应器生产能力已达 685kt/a，可生产全密度聚乙烯。

气相法聚乙烯的生产能力占 HDPE 总能力的 10%；占 LLDPE 总能力的 70%，其中 75%可生产全密度聚乙烯。因此气相法是线型聚乙烯生产方法中最重要的一种。

此法的主要工艺特征如下。

① 采用流化床反应器使气相乙烯直接和固体催化剂接触（或与浆状催化剂接触）进行聚合。由于气相法不同溶剂或其它液态介质，单体的扩散、聚合速度及竞聚率等都与液相法工艺不同。

② 采用高效催化剂，活性很易达到 1mg/g Ti[2.18]，一般在 2.2～20kg PE/g Ti[2.19]之间，聚合物无需脱灰；加之工艺过程不用溶剂和其它液体介质，无需回收工序。结果工艺流程很简单，设备台数较少，投资及产品成本大幅度降低。

③ 反应条件缓和。Unipol 的反应温度在 75～115℃，压力在 1.96～2.35MPa（20～24kgf/cm²）；BP 工艺的温度为 75～95℃，压力为 1.86～2.16MPa（19～22kgf/cm²）与其它 3 种方法相比，气相法条件最缓和，因而大部分设备可采用碳钢，投资较少，生产安全。

④ 气相法借循环气体移出反应热，因此单程转化率只能在 2%左右，致使流化床生产强度较低，反应器体积很大，一个 100kt/a 的装置，床层体积约为 100m³ 左右，反应器体积约为 20m³ 多。80 年代中期以来 UCC 公司采用使共聚单体的部分冷凝液进入反应器，以其潜热帮助移出反应热的技术，使反应器生产强度提高，体积减小，但与其它工艺相比，仍然庞大。这样的反应器在切换牌号时势必造成较多过渡料，这是气相法的共同弱点。

⑤ UCC 的 Unipol 工艺同 BP 气相法工艺大同小异。现将主要不同点叙述如下。

a. UCC 产品范围较广，品种较多，采用 4 种不同催化剂（Phillips 型的铬系催化剂和 Ziegler 型的钛系催化剂等）生产全密度范围分子量分布由窄到宽、熔体指数由 0.91g/10min 到 125g/10min 的各种树脂。在各种工艺中，UCC 气相法产品范围最广（见图 2.13）。BP 工艺采用一种催化剂生产全密度聚乙烯，熔体指数由 0.35g/10min 到 30g/10min，分子量分布窄，当生产宽分子量分布的牌号时，要在挤压造粒时加助剂，但牌号较少。

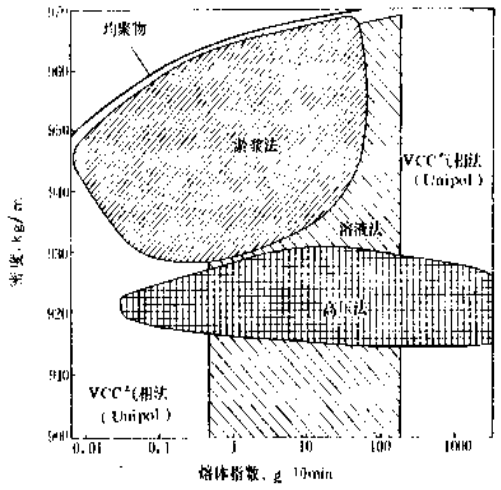


图 2.13 各种聚乙烯工艺的产品范围

BP 的催化剂不遵循阿累尼乌斯定律，在操作温度范

围内动力学行为较平稳，工艺中应用了预聚合技术，将低倍数聚合后的预聚物当作催化剂注入流化床，一方面避开了流化床内催化剂初活性过高引起热点和凝胶的问题，另一方面又因预聚物强度大，不易破碎，遏止了催化剂破碎后细粉过多造成系统堵塞的问题。BP 催化剂的特点见图 2.14。但 BP 催化剂制备较复杂，加上预聚反应系统，流程比 Unipol 长。

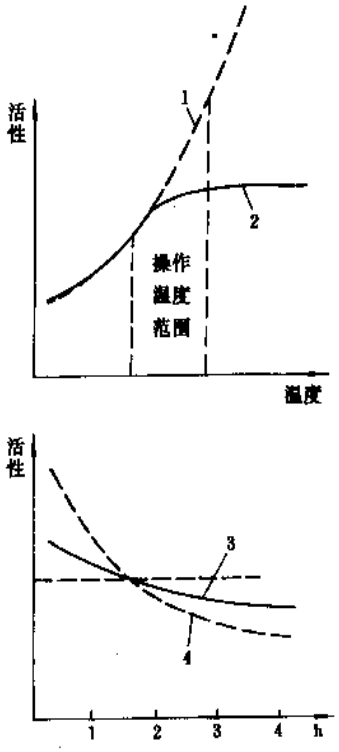


图 2.14　BP 催化剂的特性
1—遵循阿累尼乌斯定律的催化剂；
2—不遵循阿累尼乌斯定律的催化剂；
3—BP 催化剂；4—其它催化剂

2.4.2.1.　Unipol 聚乙烯工艺流程[2.20]　采用 Unipol PE工艺的装置一般由 4 部分组成：单体净化、聚合反应、树脂脱气和树脂造粒。其工艺流程见图 2.15。

(1) 单体净化　凡进入聚合反应器的单体（包括乙烯和共聚单体）都必须脱除氧、一氧化碳、二氧化碳、水、硫化物、甲醇和炔烃等对催化剂有毒的杂质。常用脱氧、脱氧化物的催化剂床和分子筛来脱除杂质。

(2) 聚合反应　聚合反应在流化床反应器中进行，该反应器下部为圆筒形，上部由一倒锥体和一半球组成。反应器底部有一气体分布板，板上是由粉状树脂形成的流化床层。

催化剂和助催化剂直接从分布板上方通入反应床层，鼓风机送入循环气使床层保持流化状态，并使反应

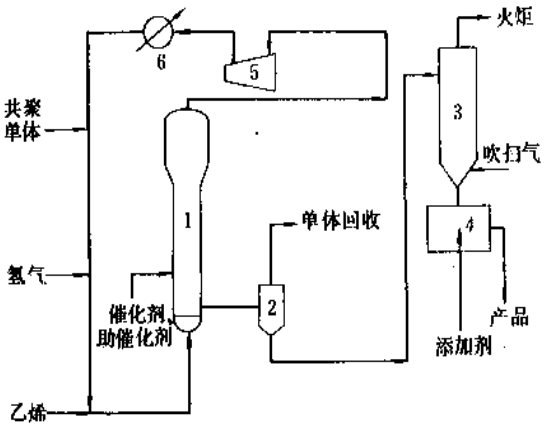


图 2.15　Unipol 聚乙烯工艺流程
1—反应器；2—产品卸料器；3—脱气仓；
4—挤压造粒系统；5—鼓风机；6—冷却器

单体与催化剂均匀混合，同时带走反应热。反应热在循环气冷却器中移出系统。

通过床层的气体质量速度应为 3～6 倍的 Gmf（流化所需最低气流速度，gas velocity at minimum fluidization）[2.21,2.22]。

分子量调节剂——氢气也和单体一起从反应器底部通入系统。

树脂的性能通过催化剂、助催化剂、共聚单体和氢气的加入量来调节。反应停留时间约 3h 左右。

(3) 树脂脱气　树脂从反应器出来经过特殊的卸料系统脱除未反应的单体；回收了单体的树脂循环到反应器，进入脱气仓，在此仓内进一步脱去树脂中吸附的烃类，从脱气仓下部通入一股吹扫气，与树脂逆流接触，将烃类吹出带走，同时也通入小股脱活剂，将聚合物上残余的活性中心杀死。

(4) 造粒　脱气后的树脂经过振动筛等设备除去大块，在进入造粒系统前，先与固、液态的添加剂混合。Unipol的造粒系统是由混炼器、熔融泵和造粒机紧密组合成三位一体，与其它工艺的相同系统相比，大约可节省能耗三分之一。

用循环软水带走粒状切片，经干燥分离水，送入料斗，再用空气送到掺混、贮运和包装工序。

2.4.2.2.　BP 气相法工艺流程　BP 气相法的工艺流程如图 2.16 所示。

BP 的反应环路和 Unipol 工艺一样，由反应器、循环气压缩机、循环气冷却器组成；反应转化率也是 2%左右，操作条件与 Unipol 相近，控制产品密度和熔体指数的手段相同，但由于催化体系不同，不能在反应器生产宽分子量分布的牌号，靠挤压造粒时加助剂来调整分子量分布。

BP 工艺采用预聚合技术，在搅拌釜中加入催化剂和

一定量的乙烯，生产预聚物，通过一系列处理使预聚物粒度为200μm[2,22]左右，且分布均匀，堆积密度为0.25g/cm³以上，并具有适当的Al/Ti比和活性，将预聚物当作催化剂加入流化床反应器，生成聚合物粒径为730μm左右，其粒度分布与预聚物一样，也比较均匀。

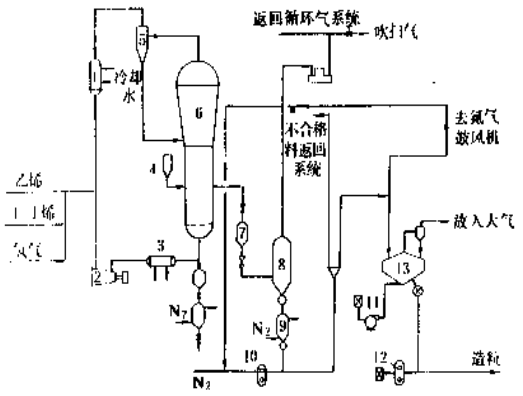


图2.16　BP气相流化床工艺流程简图

1—前冷却器；2—循环气压缩机；3—后冷却器；4—预聚物加料器；5—旋风分离器；6—反应器；7—出料器；8—脱气罐；9—吹扫罐；10—氮气鼓风机；11，12—空气鼓风机；13—干燥器

2.4.3.　溶液法

溶液法工艺的主要特征如下。

① 在较高温度（150～200℃或更高）和较高压力下[2.94～9.81MPa（30～100kgf/cm²）或更高]，乙烯在溶剂中聚合，生成的聚合物完全溶于溶剂，因而称之为溶液聚合。工艺过程中乙烯和共聚单体分布均匀，产品质量均匀。

② 采用的催化剂为Zeigler型，活性5～20 10kg PE/g Ti　有的工艺要脱灰（如杜邦催化剂未改进之前），但这些催化剂都能耐较高的反应温度。

③ 聚合反应时间短，反应器体较小，切换产品牌号时过渡料少，生产灵活性大。

④ 采用1-辛烯为共聚单体，C_8共聚的LLDPE性能最佳，所以溶液法适于生产高性能的LLDPE。

⑤ 反应温度高，有利于聚合热量的充分利用，从而为工艺本身提供加热和保温的热源，降低了能耗（如杜邦工艺）。

⑥ 乙烯单程转化率较高（88～95%），聚合釜中乙烯存量少，不易产生暴聚。

⑦ 工艺中采用的溶剂，在反应条件下，原料和聚合物溶解其中，溶液粘度随聚合物分子量的增大而升高，由于受粘度的限制，聚合物分子量不能太大。所以溶液法不适合生产高分子量（低熔体指数）的牌号。

⑧ 流程长设备多。原因有三：a. 溶剂需要回收；b. 有较多的溶剂和共聚单体溶在聚合物中，脱除较困难；c. 熔体流经的系统要保温，流程中必须有保温加热系统。因此溶液法投资较高，运行和维修费用较大。

采用溶液法工艺有杜邦、DSM和道化学3家公司。

2.4.3.1.　Sclairtech（加拿大杜邦工艺）　该工艺是溶液法中生产能力最大、发展最快的一种。1960年杜邦公司在加拿大沙尼亚建立第一套11kt/a的装置，到1990年，采用该工艺的生产能力已达720kt/a，还有780kt/a的（在建设之中），其中最大的反应器生产能力为300kt/a。

中压溶液法（Sclairtech）工艺流程如图2.17所示。

（1）聚合　乙烯升压后与净化过的循环共聚单体及溶剂（环己烷）一起进入冷却吸收器，在降温的同时充分混合溶解，用进料泵加压达到反应压力10.79～16.67MPa（110～170kgf/cm²），经温度控制系统达到反应温度（100～300℃），用加入的齐格勒型催化剂的量来控制乙烯转化率达95%左右，用氢来调节熔体指数。用共聚单体量调节聚乙烯密度。采用两个（或更多的）反应器，在不同温度和不同氢加入点条件下操作调节产品分子量分布。

在反应器出口加入脱活剂以中止反应，然后使反应物流升温到300℃，通过Al_2O_3吸附剂吸附脱除催化剂残渣；如采用改进后的新催化剂体系（ACS）则可免去脱催化剂的设施。然后，反应物料进入中压闪蒸器和低压闪蒸器脱除反应乙烯、共聚单体和大部分溶剂。

（2）后处理　熔体脱除单体、溶剂等易挥发物后与固体添加剂混合，进入挤压机和切料机，粒料被循环水带出，脱水后再用热水配成浆液，进一步洗出树脂中的溶剂，然后树脂进入汽提器，经蒸汽逆流汽提后，残留溶剂量小于500ppm，再进一步干燥，并用热空气送到掺混料仓和包装工序。

（3）溶剂回收　从中压和低压闪蒸器顶部脱出的乙烯、共聚单体和环己烷分别经一、二段冷凝器进入低沸塔，低沸塔顶物料再依次经过乙烯塔和共聚单体塔回收乙烯和共聚单体，低沸塔底物料送到高沸塔和树脂汽提塔处理，从高沸塔顶回收环己烷，从树脂汽提塔底排出油脂状低聚物。补充的共聚单体进入共聚单体塔，从该塔侧线还排出异构物2-丁烯。

2.4.3.2.　DSM公司的低压绝热溶液法（Compact）工艺　DSM的Compact工艺1972年首次在荷兰工业化，装置生产能力为35kt/a，只生产HDPE。经过10年左右的努力，1983年该装置能力提高到60kt/a，并且可以生产1-丁烯和1-辛烯共聚的LLDPE。1985年Compact工艺转让给日本，建立了一套60kt/a的装置，1987年DSM公司又建成一套60kt/a的装置。

DSM的Compact工艺流程见图2.18。

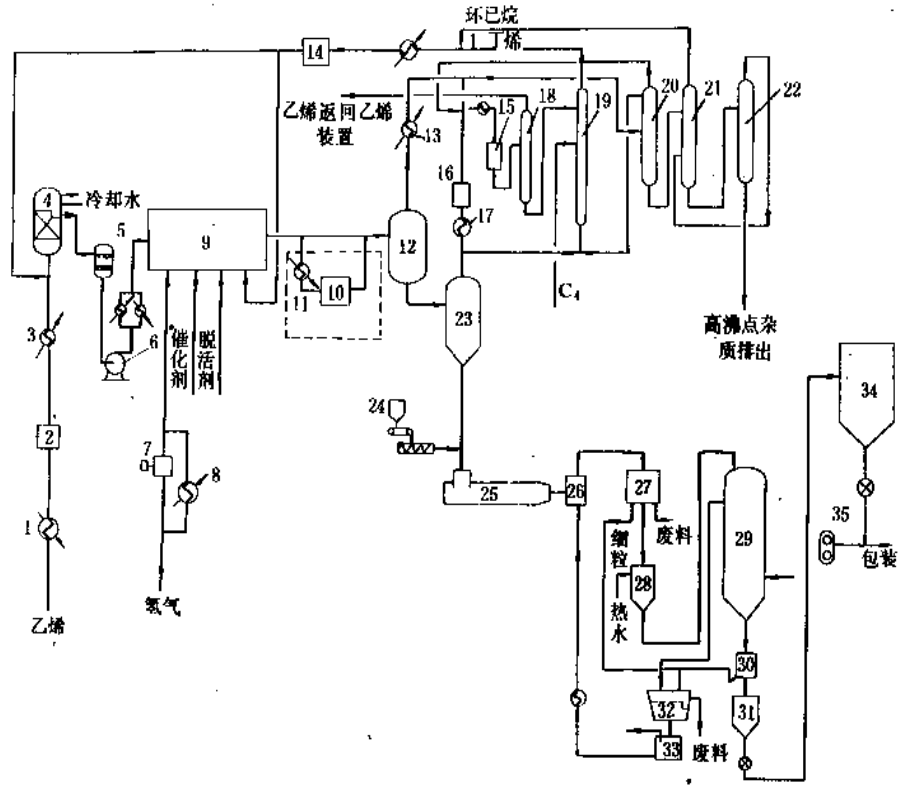


图 2.17　加拿大杜邦中压溶液法（Sclairtech）流程简图

1—加热器；2—乙烯进料压缩机；3，8，15—冷却器；4—吸收冷却器；5—高位槽；6—进料泵；7—氧气压缩机；9—反应器；10—溶液吸附器；11—加热器；12—中压闪蒸器；13，17—冷凝器；14—净化器；16—滗析器；18—乙烯塔；19—共聚单体塔；20—低沸物塔；21—高沸物塔；22—油脂塔；23—低压闪蒸塔；24—贮罐；25—挤压机；26—切料机；27—脱水分级器；28—再成浆槽；29—树脂汽提器；30—干燥器；31—料仓；32—细粒分离器；33—水槽；34—掺合系统；35—空气鼓风机

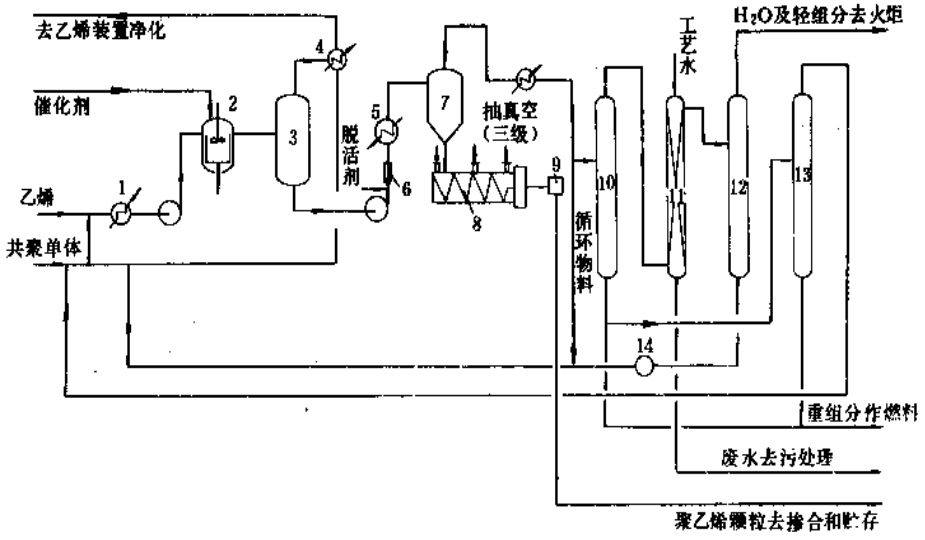


图 2.18　Compact 工艺流程简图（DSM 公司）

1—冷凝吸收器；2—反应器；3—第一闪蒸槽；4—冷凝器；5—加热器；6—静态混合器；7—第二闪蒸槽（脱溶剂槽）；8—挤压造粒机；9—颗粒干燥器；10—蒸馏塔（辛烯塔）；11，12—干燥塔；13—附加蒸馏塔；14—分子筛干燥器

虽然它也分为聚合、后处理和溶剂回收3个主要部分，但与杜邦工艺比较每个部分都有一些不同之处。

(1) 聚合 采用上、下两个搅拌器的绝热反应器，因此进料物流(乙烯、共聚单体和己烷)要过冷到－45℃以下，以维持反应温度在150～250℃之间；反应压力比杜邦工艺低，约为2.94～9.81MPa(30～100kgf/cm²)；停留时间稍长，为5min左右；单程转化率为90～96%。

(2) 后处理 和杜邦工艺一样，反应物流也经过二次闪蒸，但第一次闪蒸(反应压力6～8kgf/cm²)后溶液中含聚合物60%左右，要用齿轮泵加压后送到加热器，升温到200～220℃后，再进行第二次闪蒸，使聚合物浓度升到85%；为了使聚合物中含烃量降到要求的程度(1-丁烯共聚和均聚时含烃为100～300ppm；1-辛烯共聚时为200～500ppm)还要进一步在挤压造粒机抽真空脱除挥发组分。

脱活剂从第一闪蒸器后面齿轮泵出口加入。

(3) 溶剂回收 与杜邦工艺不同的是，Compact工艺中溶剂和共聚单体循环量较大为60～80%，因此进入溶剂回收部分的只有20～40%的量。

2.4.3.3. 美国道化学公司的低压冷却溶液法工艺

道化学公司溶液法生产的LLDPE产品为1-辛烯共聚物，以质量优异著称。该公司以出售产品为主，因此到1989年为止，该技术的生产能力为910kt/a，全部都是道化学公司自行建厂生产，并未进行过技术转让。

该工艺流程见图2.19。

(1) 聚合 采用C_8、C_9饱和烃作溶剂，经两个串联的反应器完成聚合，第一反应器乙烯转化率达88%(温度160℃，压力2.55MPa(26kgf/cm²)(表压)，第二反应器转化率达50%(温度160℃，压力1.82MPa(19kgf/cm²)(表压)，总的乙烯转化率为94%，溶液中聚合物浓度为10%。

两个反应器停留时间相同，都是15min；反应热移出方式都借助于溶剂和共聚单体的蒸发及冷凝液返回。不凝的氢、乙烯、其它低沸物和蒸汽经冷却降温返回反应器。催化剂和氢由第一反应器加入，第二反应器补加少量氢维持所需氢分压。

(2) 后处理 反应物流出第二反应器后不需脱活即进入单体气提塔，在塔顶于179℃下直接闪蒸到137.3kPa(1.4kgf/cm²)(表压)，聚合物溶液由上往下逐渐变浓，溶剂和共聚单体蒸气向上通过该塔，将未反应的乙烯全部气提出来。

气提塔底的聚合物溶液经过泵加压并升温到277℃，进入第一闪蒸槽，压力降为372.6kPa(3.8kgf/cm²)，温度降为178℃，再次升压升温至204℃，进行第二次闪蒸，此后熔体流入挤压造粒机料斗进入造粒及粒料气提系统，即可得聚乙烯成品。

(3) 溶剂回收 从单体气提塔顶出来的物料冷凝后大部分为溶剂和共聚单体，可直接循环到反应系统；未冷凝的气体压缩到2.61MPa(26.6kgf/cm²)(表压)，直接循环回反应系统，抽出少量不凝气，以防止系统中乙烷的累积。

两个闪蒸槽的闪蒸气都进入重组分塔，塔底重组分

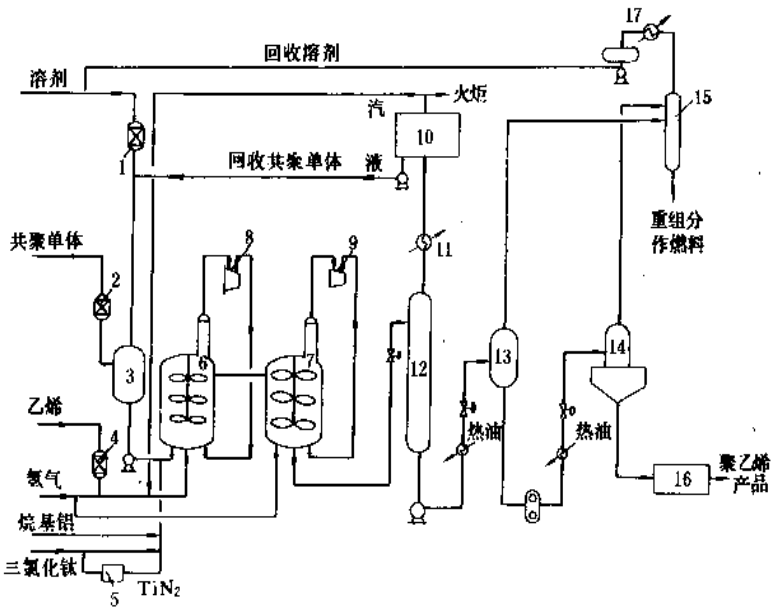


图2.19 低压溶液冷却法工艺流程图

1,2,4—处理槽；3—中间槽；5—硝化器；6—第一反应器；7—第二反应器；8,9—冷却风机；10—压缩、冷却、气液分离系统；11—冷却器；12—单体气提塔；13—第一闪蒸槽；14—第二闪蒸槽；15—单组分塔；16—造粒及气提系统；17—冷凝器系统

是低分子量聚合物（主要为辛烯齐聚物）和共聚单体中的杂质，重组分用来作热油系统的燃料；塔顶物是溶剂和共聚单体，被送回溶剂循环槽，经干燥后用于反应系统。

2.4.4. 淤浆法

淤浆法主要有 Phillips 公司的环管工艺（poticleform process）（简称 PFP）和三井油化、Höechst Solvay 等公司的搅拌釜工艺两种。

目前在各类聚乙烯生产方法中，淤浆法生产 HDPE 的能力最大，产量最高，如 1987 年世界总产量为 9.35Mt 左右，其中 82%是淤浆法生产的，溶液法和气相法生产的分别占总产量的 7%和 10%。

淤浆法的工艺特征如下。

① 该法生成的聚合物与溶剂形成淤浆，聚合温度、压力适中；采用高效催化剂，不必脱灰；流程中有溶剂回收，但聚合物脱除挥发分比溶液法容易，因此流程比溶液法简单，比气相法复杂；投资、操作费用、反应停留时间和反应器生产强度在气相法和溶液法之间，因而生产灵活性也居中。

② 保持反应物料在反应器中的均匀混合具有特殊的重要性。只有这样，才能保证乙烯充分及时地溶解并参加反应；才能使聚合反应处于动力学控制而不是扩散控制状态；才能将反应产物以恒定的浓度均匀地送出反应器；才能避免固体物在反应器中累积造成堵釜、暴聚的危险。所以环管反应器循环物流要保持高线速（6～10m/s）流动，保证充分和高效地混合。

③ 由于聚合物在溶剂中的溶解度随聚合物密度降低和分子量变小（熔体指数增高）而升高，生产低密度或高熔体指数的产品时，溶解在溶剂中聚合物使溶剂粘度升高，聚合物与溶剂分离困难，反应物流流动性变差，迫使装置降负荷运行，经济效益因而下降。因此，淤浆法主要用来生产 HDPE、MDPE 和超高分子量聚乙烯（UHMWPE），而不适合生产 LLDPE，也不适合生产高熔体指数的牌号。

2.4.4.1. Phillips 石油公司的环管轻稀释剂淤浆法工艺（PFP）　美国 Phillips 石油公司是环管聚合工艺的创始者，它的第一套环管工艺工业化装置建于 1961 年，能力为 13.5kt/a，只生产 HDPE。70 年代初开发了能生产 LLDPE 的催化剂，并采用了适当的稀释剂使之工业化。但由于经济的原因，Phillips 环管工艺主要生产中、高密度聚乙烯。80 年代末，该公司又开发了一种新催化剂可以在环管中生产全密度聚乙烯，共聚单体 1-己烯可由乙烯三聚而得，不必另外提供。

1986 年 phillips 公司拥有 530kt/a 生产能力的 PFP 装置，并向 10 个国家转让了技术，使全世界 phillips 环管反应器的总数达 75 台，总生产能力达 2.87Mt/a。

PFP 的工艺特点如下。

a. 采用高效的铬系和钛系催化剂，其中：

A 型：Si-Cr 催化剂。1964 年工业化，产品密度范围 0.949～0.960，熔体指数 0.1～0.7，分子量分布宽，产品适合吹塑和作板材。

B 型：Si-Cr-Ti 催化剂。1971 年工业化，产品密度范围 0.939～0.963g/cm³，熔体指数<0.1～0.9g/10min，分子量分布中等，产品适用于管材、电线电缆和薄膜。

C 型：Ti-Mg 催化剂。1979 年工业化，产品密度范围 0.938～0.970g/cm³，熔体指数 1～100g/10min，分子量分布窄，产品适用于注塑、滚塑和单丝等。

D 型：Ti-Mg 催化剂。1983 年工业化，产品密度范围 0.92～0.935g/cm³，熔体指数 0.3～30g/10min，分子量分布窄，产品适用于薄膜和注塑。

以上 4 种催化剂活性约为 3～30kg PE/g 催化剂，因此可以不必脱灰。

1990 年该公司又开发成功一种新催化剂，可使 PFP 工艺生产全密度范围的聚乙烯，而且可使乙烯三聚向反应提供共聚单体。

b. 采用环管反应器，管内物料高速循环（5m/s 以上），使环管内全部为湍流区，传热系数高达 3.24～5.02MJ/（m²·℃）[800～1200kcal/（m²·℃）]，不易形成凝胶，也不易挂壁；环管外的水冷夹套单位体积传热面高达 6.5～7.0m²/m³。因而反应器生产强度高，约为 120～200kg/（m³·h）。

c. 反应停留时间短，约 1h 左右，切换牌号较方便，过渡料少。

d. 反应单程转化率高，为 97～98%，循环物料量少；又因为采用轻稀释剂（异丁烷），很容易藉减压闪蒸脱除，与采用重稀释剂的工艺相比，装置的能耗较低。

PFP 工艺流程如图 2.20 所示[2.23]。

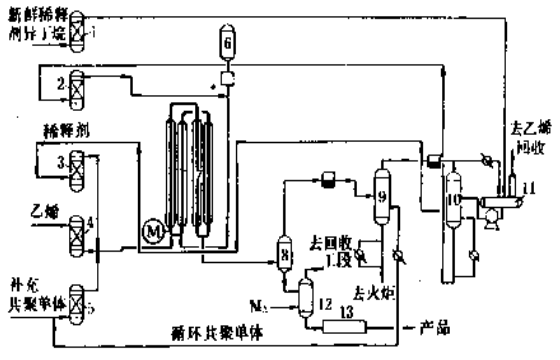


图 2.20　Phillips 公司环管轻稀释剂淤浆法工艺（PFP）流程示意图

1，2，3，4，5—处理器；6—催化剂罐；7—反应器；8—闪蒸器；9—第一分馏塔；10—第二分馏塔；11—受槽；12—干燥器；13—挤出机

(1) 聚合 经处理器除去水、氧等杂质后的乙烯、共聚单体(1-丁烯或1-己烯)和稀释剂异丁烷一起进入反应器。活化过的催化剂与异丁烷形成浆液,并升压到4.9kPa(50kgf/cm²)左右,经特殊的加料器加入环管反应器。

反应器由4根或6根带夹套的圆管组成,配有一台轴流循环泵,并形成一个环路。环内反应物料与生成的固体聚合物形成淤浆,在轴流泵驱动下,淤浆高速流动,使催化剂与反应物料充分混合,并产生湍流将反应热迅速通过夹套中冷却水导出。

反应温度70~110℃,压力3.43~4.02MPa(35~41kgf/cm²),停留时间1h左右,转化率97~98%,聚合物浓度为35%左右。

聚合物密度借进料中共聚单体浓度调节;反应产物分子量对A、B型催化剂来说是借反应温度调节的,对C、D型来说是借氢浓度调节的;分子量分布借采用不同类型的催化剂来调节。催化剂活性高不脱灰,产品灰分可小于0.03%。

(2) 后处理 环管每隔0.5min左右自动放料一次,物料进入沉降腿,再由此进入闪蒸器;6个沉降腿在程序控制下轮流开闭。

闪蒸罐压力为19.61kPa(0.2kgf/cm²),气体从顶部逸出,进入回收系统。固体从分离器中捕集下来,同闪蒸罐底部收集的固体一起进入干燥系统。

干燥器外有低压蒸汽夹套加热,并有氮气逆流吹扫,使湿含量合格。然后加入稳定剂,送至挤压机中造粒,经贮存、掺混及包装后出厂。

(3) 溶剂回收 从闪蒸器逸出的气体中含有氮、乙烯、1-丁烯、异丁烷和1-己烯等组分。混合气体经压缩、冷冻系统和一系列精馏塔处理。由第二分馏塔顶回收的乙烯送回乙烯装置或放入火炬,塔底是异丁烷,经处理器除去杂质后送回反应系统使用;第一分馏塔中部得到的是含异丁烷的1-丁烯,送回反应系统使用,塔底重组分排出系统,如采用1-己烯作共聚单体时,该塔塔底抽出回收的1-己烯,经进一步处理后回反应系统使用。

2.4.4.2 三井石油化学工业株式会社的重稀释剂搅拌釜工艺(CX工艺) 三井石油化学工业株式会社的CX工艺采用重稀释剂的搅拌釜式反应器淤浆法工艺。1976年首次工业化,装置能力80kt/a,只生产高密度聚乙烯。经过10多年的生产和开发,产品范围逐渐扩大,可以生产高分子量高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、宽分子量分布的适于大型中空容器和管材用的树脂等,单台反应器生产能力提高到120kt/a。1990年为止,已向10个国家转让了技术,世界CX工艺总能力达1.56Mt/a,其中164kt/a为三井油化拥有的工厂,300kt/a是1988年以后建设的,这表明近年来世界市场对CX工艺的产品需求还在增长。

CX工艺特点如下。

a. 采用高效的Ziegler催化剂($MgCl_2$为载体,主催化剂四氯化钛,助催化剂三乙基铝),活性在600kgPE/g过渡金属的水平,产品无需脱灰。

生产HDPE时采用PZ催化剂,生产MDPE时采用T1催化剂。

b. 采用重稀释剂——己烷,所以在反应温度范围内(75~85℃)反应压力较低(294.2~682.6kPa),反应条件温和。

c. 采用带搅拌器的釜式反应器,停留时间2h左右,12kt/a能力的反应器体积约为90m³,切换牌号较容易。

d. 产品范围从中密度到高密度(0.940~0.965g/cm³),熔体指数从$HLMI_5$ 0.06g/10min到MI 30g/10min,分子量分布从窄到宽都能做。能采用两个反应器生产双峰分子量分布的高分子量HDPE;可采用C_3、C_4和C_6的α-烯烃为共聚单体。与气相法等能生产全密度的工艺相比,该方法产品密度范围较窄,而且不能生产熔体指数较高的产品,产品牌号相对地较少,但产品质量较好。

CX工艺流程如图2.21所示。

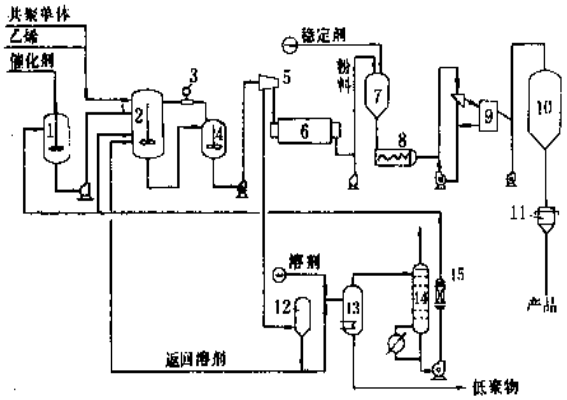


图2.21 三井油化的重稀释剂搅拌釜淤浆法工艺(CX工艺)流程示意图

1—催化剂配料槽;2—反应器;3—压缩机;4—闪蒸罐;5—离心机;6—干燥机;7—料斗;8—造粒机;9—氮气罐;10—贮仓;11—包装机;12—稀释剂槽;13—汽提塔;14—脱水塔;15—分子筛干燥器

(1) 聚合 CX工艺依靠搅拌器使反应物与催化剂混合,移出反应热的方式有3种:夹套通冷却水、未反应单体和部分己烷蒸发冷凝返回反应器和抽出部分淤浆在釜外冷却后返回反应器。

两台反应器可串联或并联;生产宽分子量分布的产品时采用串联方式,并可在两个反应器控制不同的反应条件。

表 2.19 低密度聚乙烯规格(GB 11115—89)

序号	项目		单位	轻膜料						农膜料						重膜料								
				PE-FSB-23D012			PE-FSB-23D022			PE-FAS-18D012			PE-FAS-18D075			PE-FA-18D006			PE-FA-18D002			PE-FA-23D003		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度		分/kg ≤	10	15	20	10	15	20	15	15	20	15	15	20	20	30	40	20	30	40	20	30	40
2	熔体流动速率(熔体指数)	标称值	g/10min	1.5			2.0			1.5			7.0			0.45			0.3			0.4		
		偏差	g/10min	±0.2			±0.4			±0.4			±1.5			±0.15			±0.06			±0.06		
3	密度 23℃	标称值	g/cm³	0.9222			0.9222			0.9182			0.9195			0.9182			0.9200			0.9212		
		偏差	g/cm³	±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015		
4	薄膜外观 鱼眼(0.3～2mm)		N/1200cm² ≤	14	20	30	14	20	30	15	20	30	15	20	30									
	薄膜外观 条纹(≥1cm)		cm/20m² ≤	20			20			20			20											
5	开口性			易于揭开			易于揭开						易于揭开											
6	雾度		% ≤	9.0	10.0	11.0	9.0	10.0	11.0															
7	拉伸强度①		MPa ≥	11.0			11.0			12.5			11.0			16.0	15.5	15.0	18.0	16.0	15.0	18.0	17.0	16.0
8	断裂伸长率①		% ≥	550			550			550			450			650	550	500	650	550	500	650	550	500
9	熔胀比	标称值																						
		偏差																						
10	软化点(维卡)		℃ ≥																					

序号	项目		单位	重膜料			注塑料									涂层料								
				PE-FA-23D002			PE-M-18D022			PE-M-13D022			PE-M-18D500			PE-H-18D045			PE-H-18D075			PE-H-13D075		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度		分/kg ≤	20	30	40	10	15	40	10	15	40	10	15	40	10	15	20	10	15	20	10	15	20
2	熔体流动速率(熔体指数)	标称值	g/10min	0.3			2.0			2.0			5.0			6.0			7.0			8.0		
		偏差	g/10min	±0.04			±0.3			±0.3			±7.0			±0.9			±1.0			±1.2		
3	密度 23℃	标称值	g/cm³	0.9212			0.9192			0.9175			0.9162			0.9190			0.9182			0.9162		
		偏差	g/cm³	±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015			±0.0015		
4	薄膜外观 鱼眼(0.3～2mm)		N/1200cm² ≤																					
	薄膜外观 条纹(≥1cm)		cm/20m² ≤																					
5	开口性																							
6	雾度		% ≤																					
7	拉伸强度①		MPa ≥	18.0	17.5	17.0	13.0	13.0	12.0	13.0	13.0	12.0	7.5	7.5	6.0									
8	断裂伸长率①		% ≥	650	550	500	500			500			370		300									
9	熔胀比	标称值														1.70			1.70			1.70		
		偏差														±0.1	±0.2	±0.3	±0.1	±0.2	±0.3	±0.1	±0.2	±0.3
10	软化点(维卡)		℃ ≥				85			85			73											

① 对于轻膜、农膜料该项指标为生产厂保证指标，实行定期抽查，每月不少于两次。

表 2.20 高密度聚乙烯规格(GB 11116—89)

序号	测试项目		单位	挤塑类								
				PE-EA-57D003			PE-EA-57D012			PE-FA-50D012		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度	色粒	粒/kg 树脂	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
		杂质	粒/kg 树脂	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60
2	熔体流动速率(熔体指数)		g/10min	0.24～0.36	0.24～0.36	0.20～0.40	0.70～1.1	0.70～1.2	0.70～1.5	0.88～1.3	0.88～1.3	0.70～1.5
3	密度		g/cm³	0.952～0.956	0.952～0.956	0.951～0.957	0.957～0.961	0.957～0.961	0.956～0.962	0.948～0.952	0.948～0.952	0.947～0.53
4	粉末灰分		% ≤	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05
5	拉伸屈服强度		MPa ≥	24.0	23.0	22.0	24.0	23.0	22.0	23.0	22.0	21.0
6	断裂伸长率		% ≥	120			150			500		
7	简支梁冲击强度		kJ/m² ≥									
8	悬臂梁冲击强度		J/m ≥									
9	鱼眼	0.8mm	个/1520cm²							0～1.5	1.6～3.0	3.1～8.0
		0.4mm	个/1520cm²							0～15	16～25	26～40
10	环境应力开裂		h ≥									
11	冲击脆化温度		℃ ≤									

序号	测试项目		单位	挤塑类								
				PE-FA-50G200			PE-GA-50D006			PE-GA-57D006		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度	色粒	粒/kg 树脂	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
		杂质	粒/kg 树脂	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60
2	熔体流动速率(熔体指数)		g/10min	13～19	13～19	11～21	0.36～0.54	0.36～0.54	0.30～0.60	0.48～0.72	0.48～0.72	0.40～0.80
3	密度		g/cm³	0.947～0.951	0.947～0.951	0.946～0.952	0.949～0.953	0.948～0.953	0.948～0.954	0.952～0.956	0.952～0.956	0.951～0.957
4	粉末灰分		% ≤	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05
5	拉伸屈服强度		MPa ≥	23.0	22.0	21.0	24.0	23.0	22.0	24.0	23.0	22.0
6	断裂伸长率		% ≥	150			500			120		
7	简支梁冲击强度		kJ/m² ≥									
8	悬臂梁冲击强度		J/m ≥									
9	鱼眼	0.8mm	个/1520cm²	0～1.5	1.6～3.0	3.1～8						
		0.4mm	个/1520cm²	0～15	16～25	26～40						
10	环境应力开裂		h ≥									
11	冲击脆化温度		℃ ≤									

续表

序号	测试项目		单位	挤塑类								
				PE-GA-57D012			PE-LA-50D012			PE-LA-57D006		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度	色粒	粒/kg树脂	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
		杂质	粒/kg树脂	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60
2	熔体流动速率(熔体指数)		g/10min	0.80～1.2	0.80～1.2	0.65～1.4	0.80～1.1	0.80～1.2	0.62～1.3	0.52～0.78	0.52～0.78	0.42～0.88
3	密度		g/cm³	0.954～0.958	0.954～0.958	0.953～0.959	0.949～0.953	0.949～0.953	0.948～0.954	0.952～0.956	0.951～0.956	0.951～0.957
4	粉末灰分		% ≤	0.02	0.03	0.05	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.04
5	拉伸屈服强度		MPa ≥	24.0	23.0	22.0	24.0	23.0	22.0	24.0	23.0	22.0
6	断裂伸长率		% ≥	120			500			500		
7	简支梁冲击强度		kJ/m² ≥									
8	悬臂梁冲击强度		J/m ≥									
9	鱼眼	0.8mm	个/1520cm²									
		0.4mm	个/1520cm²									
10	环境应力开裂		h ≥									
11	冲击脆化温度		℃ ≤									

序号	测试项目		单位	注塑类								
				PE-MA-50D045			PE-MA-57D045			PE-MA-57D075		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度	色粒	粒/kg树脂	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
		杂质	粒/kg树脂	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60
2	熔体流动速率(熔体指数)		g/10min	3.2～4.8	3.2～4.8	2.6～5.4	3.6～5.4	3.6～5.4	3.0～6.0	6.0～9.0	6.0～9.0	5.0～10.0
3	密度		g/cm³	0.950～0.954	0.949～0.955	0.949～0.955	0.958～0.962	0.958～0.962	0.957～0.963	0.956～0.959	0.955～0.959	0.954～0.960
4	粉末灰分		% ≤	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05
5	拉伸屈服强度		MPa ≥	26.0	25.0	23.0	26.0	25.0	23.0	26.0	25.0	23.0
6	断裂伸长率		% ≥	80			60			80		
7	简支梁冲击强度		kJ/m² ≥				10	9.0	8.0			
8	悬臂梁冲击强度		J/m ≥	45	40	35				35	25	20
9	鱼眼	0.8mm	个/1520cm²									
		0.4mm	个/1520cm²									
10	环境应力开裂		h ≥									
11	冲击脆化温度		℃ ≤									

续表

序号	测试项目		单位	注塑类						吹塑类		
				PE-MA-62D045			PE-ML-57D075			PE-BA-62D003		
				优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度	色粒	粒/kg 树脂	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
		杂质	粒/kg 树脂	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60
2	熔体流动速率(熔体指数)		g/10min	4.5～6.5	4.5～6.5	3.5～7.5	6.0～9.0	6.0～9.0	5.0～10	0.25～0.45	0.25～0.45	0.20～0.50
3	密度		g/cm³	0.962～0.966	0.962～0.966	0.961～0.967	0.956～0.960	0.955～0.960	0.955～0.961	0.958～0.962	0.958～0.962	0.957～0.963
4	粉末灰分		% ≤	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05
5	拉伸屈服强度		MPa ≥	26.0	25.0	23.0	26.0	25.0	23.0	26.0	25.0	23.0
6	断裂伸长率		% ≥	80			60			500		
7	简支梁冲击强度		kJ/m² ≥	5.0	4.0	3.0						
8	悬臂梁冲击强度		J/m ≥				30	25	20	300	250	200
9	鱼眼	0.8mm	个/1520cm²									
		0.4mm	个/1520cm²									
10	环境应力开裂		h ≥							25		
11	冲击脆化温度		℃ ≤							−70		

注：表中第1,2,3,5,9项为出厂必检项目，第4,6,7,8,10,11项为抽检项目。

表 2.21 线型低密度聚乙烯(企业标准)

项目 \ 牌号 / 基础树脂	DNDA-7145	DNDA-7146	DNDB-7143	DNDC-7150	DNDC-7148	DEX-8302	DFDA-7047	DFDA-7068	DFDA-7075	DEX-8218	DEX-8220	DFDA-6080	DFDA-7340	DFDA-7064	DFDA-7081	DFDA-7042	DFDA-7043	DFDA-7510	DFDA-7540	DNDA-7144	DNDA-7147	DNDA-1077
	DGL-2612	DGL-2612	DGM-3440	DGM-3928H	DGM-3450H	DGM-3430H	DGM-1810	DGM-1810H	DGM-1850	DGM-2670H	DGM-2610H	DFM-2076	DFH-2076	DGH-2685H	DGM-1810	DGM-1820	DGM-2230	DFH-2076	DFH-2076	DGL-2420	DGL-2650	DGC-3100
熔体流动速率(熔体指数) g/10min	12	12	4	2.8	5	3	1	1	0.5	0.7	1	0.76	0.76	0.9	1	2	3	0.76	0.76	20	50	100
密度,g/cm³	0.926	0.926	0.934	0.939	0.934	0.934	0.918	0.918	0.918	0.926	0.926	0.920	0.920	0.926	0.918	0.918	0.922	0.926	0.920	0.924	0.926	0.931
熔流比	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	65～85	65～85	30	30	30	30	65～85	65～85	30	30	30
松密度,kg/m³	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
已烷抽出率,%	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
金属含量,ppm	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	15	15	7	7	7	7	15	15	7	7	7
屈服强度,MPa	11	11	14.5	17	14.5	14.5	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	9	9	11	8.3	8.3	8.3	9	9	11	10.3	9
拉伸强度,MPa	9	9	12	13	12	26	17	26	20	25	24			25	17	12				8	9	9
割线模量,MPa	270	270	340	390	340	360	200	200	200	380	380	220	220	270	200	200		200	200	260	270	300
特性撕裂,kN/m							130	400	150					350	130	100						
冲击强度,MJ/m²	7	7	10	12	15	85	35	105	50	90	75	20	20	80	35	20	15	20	20	5	5	3
薄膜外观等级							−10	−10	−10	−10	−10			−10	−10	−10	−10					
脆化温度,℃	−60	−60	−60	−60		−60						−60	−60					−60	−60	−60	−60	−60
抗环境龟裂 F_{50},h	10	10	200	300	250							200	200					200	200	2.5		
浊度,%							13	17	12					17	7	14	16					
光泽(45°)							49	40	55					40	65	45	40					
介电常数																			2.3			
用途	罐容器						农膜					挤塑瓶	挤塑瓶	重包装	透明膜	包装膜		挤塑膜	电缆料	家庭用品		

(2) 后处理 聚合后的浆液减压闪蒸，使未反应乙烯和共聚单体逸出，经压缩机升压后返回聚合釜。淤浆从闪蒸罐底部进入离心机，分离出大部分稀释剂，得到含湿量30%的湿粉，再经过蒸汽夹套加热的干燥机驱出其余稀释剂，得到干粉，用氧输送到造粒、贮存和包装系统。

离心机的母液中主要是已烷和少量未反应的共聚单体。90%的母液直接返回聚合釜循环使用，其余送己烷回收系统处理。

(3) 己烷回收 回收的己烷经过碱液和水洗后进入汽提塔，塔底分出低聚物，塔顶气体进入脱水塔，蒸出水分和少量共聚单体。脱水塔底出来的己烷经分子筛干燥后，返回反应系统循环使用。

熔融状的低聚物排出后切成粒状送厂区外处理。

2.5. 产品规格及质量控制、测定方法

2.5.1. 产品规格

低密度聚乙烯、高密度聚乙烯的中国国家标准分别列于表2.19 (335页) 和2.20 (336页)，线型低密度聚乙烯的企业标准列于表2.21 (339页)。

2.5.2. 产品质量控制方法

高压法的反应机理及产品结构与其它生产线型聚乙烯的方法不同，因此高压法控制产品质量的手段也与其它方法不同。

2.5.2.1. 高压低密度聚乙烯的质量控制 产品的分子量 (以熔体指数MI表征) 受以下因素影响：反应压力升高，分子量变小 (MI升高)；链转移剂可使链的增长终止，所以增加链转移剂量，可使分子量变小 (MI升高)。

产品的密度随压力升高略有升高，随温度上升略有下降。此外，共聚单体的含量对产品密度影响很大，醋酸乙烯含量越高，产品的密度也越高。

产品的分子量分布、选用的生产方法及反应区的多寡有关：管式法的产品分子量分布较宽，釜式法的产品分子量分布较窄；两台釜式反应器串联，可改变每个反应器的压力和温度，也能得到分子量分布较宽的产品。

2.5.2.2. 线型聚乙烯的质量控制 生产线型聚乙烯的各种方法都采用加入链转移剂的方法来调节产品分子量，加入链转移剂越多，分子量越小，熔体指数MI越大。常用的链转移剂是氢，有的工艺如溶液法可用反应温度来调节分子量，温度升高，分子量变小，熔体指数增大。气相法和淤浆法要求反应温度稳定，不能用温度调节分子量。

产品的密度都是采用改变进料中共聚单体量来控制。同一种工艺，产品密度越低，则要求进料中含共聚单体越多。采用不同的共聚单体，要得到同样密度的产品时，所用的共聚单体量是不同的。以UCC的气相法为例：

要将产品密度调节到0.91～0.94g/cm³，不同共聚单体的用量如表2.22所示。

表2.22 共聚单体与乙烯的比例[2.24]

(产品密度：0.91～0.94g/cm³)

共聚单体	共聚物中含量 %(摩尔)	气体物料中共聚单体/乙烯，摩尔比
丙烯	3.0～10	0.2～0.9
1-丁烯	2.5～7.0	0.2～0.7
1-戊烯	2.0～6.0	0.15～0.45
1-己烯	1.0～5.0	0.12～0.4
1-辛烯	0.8～4.5	0.10～0.35

2.5.3. 产品质量测定方法

各种方法生产的聚乙烯，测定分子量 (以熔体指数表征)、分子量分布和密度的方法基本相同，只是随产品物性不同，测定时的条件要稍加调整。

2.5.3.1. 分子量 (以熔体指数表征) 的测定 树脂的平均分子量 (简称分子量) 可以用凝胶色谱测定，但这样不便于生产中进行工艺控制，因而采用熔体指数来表征平均分子量。随着分子量升高，熔体粘度增加，流动性变差 (反之亦然)。测定单位时间内，在一定负荷下，流过锐孔的熔体重量，即可测定树脂熔体的流动性，从而可知熔体的粘度大小，反映出树脂的分子量。

测定熔体指数的方法如下。

根据ASTMD-2238条件E，或ISO 1133条件4的规定，在190℃左右 (密度高时温度可稍高些)，使聚乙烯样料在2.16kg的标准负荷下，10min内通过模头，流出的克数即为熔体指数值，单位是g/10min。

当分子量大到一定程度，MI小于0.1时，将负荷增加到5kg或21.6kg[2.25]，此时测出的值表示为HLMI，并应注明重荷5或21.6，这个值被称为流动速率。

2.5.3.2. 分子量分布测定方法 分子量分布可以用重均分子量与数均分子量之比 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 来表示；也可以借助熔体对剪切的敏感性来表征分子量分布，即采用熔流比 (MFR) ——HLMI与MI之比来反映分子量分布；还可以采用应力指数 (stress exponent，SE) 来代表分子量分布。

这3种表示方法的关系是：

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 越大，MFR越大，SE越大；分子量分布越宽。

测定方法：

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$：凝胶渗透色谱，聚苯乙烯凝胶填充，溶剂为全氯乙烯，温度117℃[2.26]；

MFR：按照标准方法测定熔体指数值，然后在同一条件下将负荷增加到21.6kg（标准负荷的10倍），测出HLMI，即可算出熔流比[2.27]

$$HFR=\frac{HLMI\ 21.6}{MI}$$

SE_s：取负荷21.6kg（W_2）和6.48kg（W_6）下的MI_2和MI_6，以lg MI为纵坐标，剪切力（即负荷）的对数为横坐标，作直线取其斜率，即

$$SE_s=\frac{\lg MI_6/MI_2}{\lg W_6/W_2}$$[2.28]

2.5.3.3. 密度的测定方法 密度是单位体积的材料在温度t℃时的质量，通常以t表示标准实验室温度，可以为20℃、23℃和27℃[2.29]，密度单位为g/cm^3。

测量方法：

根据ISO的规定[2.29]，样品形状不同时测量方法也不同。如下所述。

A法为浸渍法，适用于成品状态的塑料，如板、棒、管和模塑制品；

B法为比重瓶法，适用于预成型的塑料，如模塑粉料、薄片等；

C法为浮标沉降法，适用于形状和A法所要求者类似的塑料和粒状塑料；

D法为密度梯度柱法，适用于形状和A法所要求者类似的塑料和粒状塑料。

中华人民共和国国家标准GB11115～11116—89规定对低密度聚乙烯按GB1033中D法——梯度管法或E法——密度计法进行测定，以D法为仲裁方法；对高密度聚乙烯也按GB1033测定，仲裁时采用D法。

有关仪器及方法步骤请查阅有关ISO标准和中国国家标准。

2.6. 产品用途及加工方法

2.6.1. 高压低密度聚乙烯

2.6.1.1. 用途 HP-LDPE最主要的用途是制成薄膜，用于包装或非包装。包装又分为食品包装和非食品包装。

食品包装包括烘烤食品、乳制品、冷冻食品、蔬菜、水果、肉类、海鲜和糖果糕点等的包装。

非食品包装包括重包装袋、工业用衬里、多层复合袋内衬、拉伸缠绕膜、捆包膜、杂品袋、购物袋和服装袋等。

非包装膜最常见的是日用品袋、农膜、垃圾袋和尿布衬垫等。

HP-LDPE另一个重要的用途是注塑，主要用作家庭用具、玩具和各种盖子、罩子等。另一重要用途是挤塑涂层。主要用于纸张涂覆、牛奶果汁等软包装涂层、复合膜热封层以及布和纸的防潮涂层等。

高压低密度聚乙烯制的管材和电线电缆套层也有一定市场，管材一般用于高压动力输送线。

线型低密度聚乙烯问世后，高压低密度聚乙烯的许多市场被其所渗透，有的甚至已被占去。但高压低密度聚乙烯[包括乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)]具有优良的热封性和高透明性，在挤塑涂层和高透明薄膜市场上占主要地位，而交联高压低密度聚乙烯做高压电缆套层仍然不可替代。

2.6.1.2. 加工方法 几乎所有的高压低密度聚乙烯都是用挤塑机加工的。大约只有不到2%是采用旋转成型（滚塑）和压延成型加工的。

薄膜、注塑、吹塑、电线电缆、管材、纵向挤出和挤出涂层的加工中都要采用挤塑机。

常用的单螺杆挤塑机由一圆柱形筒和一个与其紧密配合的螺旋状转子组成，基本上像一台螺旋泵，能使聚合物吸收高能剪切力，进而素炼和混合。

物料一次通过挤塑机，可以完成熔融、混合、均化和挤出等操作，具体步骤是：物料通过漏斗进入圆柱筒的一端，物料被螺旋推向前方，同时吸收机械剪切能，熔化和混合，在最后一段螺旋的作用下，熔体的压力上升，直至能通过模头（或喷嘴）挤出成型。一般挤塑机的直径为2～30cm，通常是6～15cm；长径比为12∶1～35∶1，一般是16∶1到30∶1之间；旋转速度可高达200r/min，通常为100r/min[2.30]。

双螺杆挤塑机是由两个互相啮合的螺杆组成的，这两个螺杆既可反向旋转也可同向旋转。

制品不同，熔体出挤塑机以后的处理方法也不相同。

注塑：熔体在152MPa(1500atm)下被注入空模之中，然后使模型冷却，开模，取出零件。

吹塑：熔体被挤成一个垂直向下的管状型坯，模子合在型坯上，插上一个空气注射喷嘴，用空气压力迫使型坯贴到模子壁上，再使之冷却，然后取出制品。

电线电缆套层、板材、纵向挤出、管材和挤出涂层等挤出成型：熔体连续地从挤塑机挤出，然后连续地附在基料上（如电线电缆和挤出涂层）或冷却辊上（如板材）或支架和冷却液中（如纵向挤出和管材）。挤出涂层中的基料，板材加工中的辊子都对熔体起冷却和凝固的作用，其它挤出操作都采用水冷却，最终产品可以到一定长度，切断或者卷在卷轴上。

薄膜主要有两种加工方法，一种是流延膜，也称为铸膜（cast film），另一种是吹膜。

流延膜和板材加工方法相仿，都是将熔体通过模头的狭缝挤到冷却辊上，只是流延膜的膜片较薄（板材厚

度一般大于3mm），挤出速度也较快。

吹膜生产线的流程和设备见图2.22。

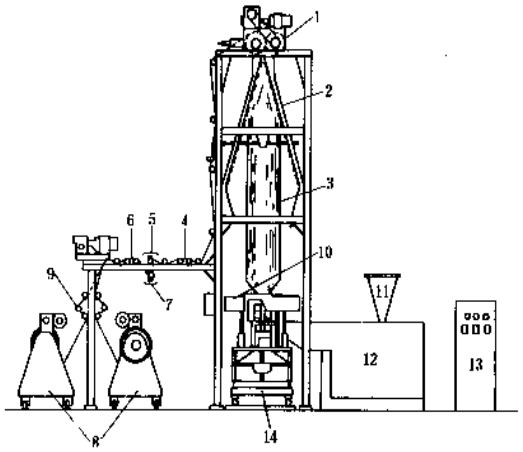


图2.22 吹膜的生产线的流程和设备简图

1—牵引辊；2—人字板；3—膜泡；4，6—纵向割缝器；5，7—处理站；8—双轴中心卷绕架；9—第二牵引辊；10—冷却风环；11—料斗；12—挤塑机；13—仪表盘

从挤塑机挤出的管状熔体，垂直向上牵引，卷到牵引辊上，通过管状挤塑状机注入空气，形成一个自由站立不受应力的膜泡，自下而上膜泡直径膨胀，形成薄膜，从膜泡外面提供冷却空气，通过牵引辊后，薄膜进一步冷却并卷在卷轴上。

2.6.2. 线型低密度聚乙烯

LLDPE的用途和HP-LDPE在许多方面是相同的，但由于树脂性能的差异，用途也有不同之处，不能完全相互替代。

在加工方面，LLDPE的流变性能与HP-LDPE很不相同，因此加工高压低密度聚乙烯有些制品的设备需作相应的改动才能用来加工线性低密度聚乙烯，加工条件也要作相应调整（如薄膜、吹塑、管材、电线电缆套层等）。

2.6.2.1. 用途 与HP-LDPE相比，LLDPE具有优良的韧性、刚性、耐环境应力开裂性能（ESCR）和电性能。70年代初，LLDPE投入市场时，因其制品性能优良，售价高于HP-LDPE。到70年代后期，因HP-LDPE的能耗和投资增大，相应地其生产成本不断增加，售价也相应升高，结果LLDPE和HP-LDPE的差价消失，LLDPE的市场也因之不断扩大。

随着生产和加工技术的发展，LLDPE的一些新性能（如薄膜的“呼吸性”）被发现，有些缺点（如加工性差、不够透明等）已被改进，从而使LLDPE不但占领了HP-LDPE原有的大部分市场，而且开辟了自己独占优势的新市场。

LLDPE按消费量大小的次序排列为：薄膜、注塑、挤塑涂层、电线电缆、片（板）材、滚塑、管材和吹塑。

在上述领域中，LLDPE只有在挤塑涂层、吹塑和高压电缆3个方面比HP-LDPE弱，其它用途都已经超过或即将超过HP-LDPE（美国LLDPE的消费量列于表2.23）。

表2.23 美国LLDPE消费量

分类	1988年消费量 kt	1993年消费量 kt	平均年增长率 %	LDPE市场占有率，%① 1988	1993
薄膜	1343	1867	6.8	46	54
注塑	240	288	3.7	55	61
电线电缆	116	154	5.9	65	82
板材等	52	104	14.9	45	60
旋转成型	50	68	6.4	92	94
管材	27	39	7.2	67	74
吹塑	7	14	14.9	21	35
挤出涂层	7	16	18.5	2	3
其它	150	263	11.9	43	52
合计	1992	2813	7.1	44	53

① LDPE包括LLDPE和HP-LDPE。

（1）薄膜 相同熔体指数和密度的LLDPE比HP-LDPE有较高的冲击强度、撕裂强度和拉伸强度，因此在韧性和强度相同时，LLDPE薄膜比HP-LDPE更薄，如果LLDPE和HP-LDPE按一定比例掺混，比如HP-LDPE加入30～40%的LLDPE，则薄膜厚度可减少30～40%（与100%HP-LDPE的膜相比）。

由于LLDPE结晶度较高，吹出的薄膜透明度较差，而且手感较硬；但LLDPE流延膜的光洁度可以有较大的改善。

和HP-LDPE一样，薄膜是LLDPE最大的市场，约2/3的树脂消费在薄膜制品上，而且也可分为包装膜和非包装膜两大类；几乎所有可用HP-LDPE的地方都能用LLDPE。

表2.24列出了各种用途薄膜对树脂性能的要求及竞争的树脂种类。

（2）注塑 与HP-LDPE相比，LLDPE树脂不但机械强度较好（刚性、拉伸、冲击等），而且还因熔点较高，应力松弛快，成型周期较短，特别是高熔体指数和窄分子量分布的LLDPE牌号，更适于快速注模的需要，且制品规则平整，低曲翘，ESCR相当高。这些优点，使LLDPE很快占领传统的HP-LDPE的注塑市场。特别是盖子，薄壁容器等。

表 2.24　不同用途的薄膜对树脂性能的要求及竞争的树脂种类

市　场	用　途	性能要求	竞争树脂
1. 包装			
(1) 食品包装	烘烤食品	中/高透明度，密封性，热封性，加工性	HP-LDPE，LLDPE，EVA，VLDPE
	农产品	密封性，透明度，加工性，防穿刺性	LLDPE 占优势
	冷冻食品	密封性，良好的低温性能	HP-LDPE，LLDPE（已代替 EVA）
(2) 非食品包装	拉伸缠绕包装	高光泽，高韧性，防穿刺性，拉伸强度高	LLDPE（已取代 PVC），HP-LDPE，EVA 纸板箱，VLDPE/LLDPE 共挤出
a. 商用/工业包装	收缩包装	良好的强度和收缩性，抗烧透性	HP-LDPE，乙烯/丙烯共聚物，PP，EVA，PVC，LLDPE/HP-LDPE 共混，MI<1宽分子量分布的 LLDPE 的收缩性超出 HP-LDPE
b. 零售货袋	杂货袋	韧性，刚度，抗撕裂，可印刷性	LLDPE，HMW- HDPE，LLDPE/HMW-HOPE 共挤出
	服装袋	中等透明度和光泽，加工性	HP-LDPE，LLDPE
	货物包	高质量印刷性	LLDPE
	重包装袋	韧性，密封性，刚度	高 α-烯烃共聚 LLDPE，HMW-HDPE
	工业衬袋	无特殊要求	HP-LDPE，LLDPE
	纺织物	透明度	HP-LDPE，LLDPE/HP-LDPE 共混
2. 非包装膜	垃圾袋	密封强度，中等韧性	LLDPE，LLDPE/ HP- LDPE 共混（80～85% LLDPE），C_6、C_8LLDPE，HMW-HDPE
	建筑/农用膜	韧性，防穿刺性，抗撕裂性	HP-LDPE/LLDPE 掺混
	尿布衬垫	特殊要求	中密度 LLDPE

因此，注塑是 LLDPE 的第二大用途。

(3) 电线电缆　由于 LLDPE 比 HP-LDPE 有较好的 ESCR性、抗摩擦性，较高熔融温度和较低导电损失，在电信及动力电缆绝缘料和护套料等用途上 LLDPE 占优势。

LLDPE 的介电损耗比 HP-LDPE 低得多（30MHz 频率下，HP-LDPE 损耗因子（clissipation factor）为 100×10^{-6}，而中密度的 LLDPE 只有 27×10^{-6}）这一特性使 LLDPE 在同轴电缆、控制和信号电缆等市场上进展很快。但高压动力电缆套层还是只有交联 HP-LDPE 才能胜任，因为这种电缆要求事故状态下有良好的高温性能和超负荷的能力。目前 LLDPE 可承受的最高电压为 2000V。不过高压动力电缆用量只占电线电缆总用量的 10%以下。

(4) 片（板）材　分子量分布窄的中密度的聚乙烯，能表现出与高分子量 HDPE 一样好的抗化学品性能，但加工性更好，容易挤出；此外，产品的抗穿刺性、抗撕裂性及粘接性、密封性都优于 HDPE。所以在片（板）材方面，密度较高的 LLDPE 用途很广，如地面隔膜、水库水渠衬垫和污水防渗漏衬垫等。

(5) 滚塑（旋转成型）　LLDPE 特别适合于滚塑加工。首先，因为其熔点高、耐热性好，因而辗磨速度可以提高，滚塑温度也可提高，使得循环周期可以缩短，加工厚壁产品不会出现内表面塑化不足外表面过熔的现象；其次，因为制品的性能好，韧性强，低温脆化温度可达－40℃（HP-LDPE 为－29℃），耐环境应力开裂性好，产品外观好：表面光滑、形状稳定。因此，LLDPE 滚塑制品在市场上占优势。可以制成农药和化学品容器、槽车、贮罐和化粪池等大型容器，也可以制成形状复杂的物件。

(6) 管材　LLDPE 管材主要用于农业滴灌方面和做输水管。

(7) 吹塑　LLDPE吹塑主要用作食品容器、桶衬里和各种小瓶子。

2.6.2.2. 加工方法　和HP-LDPE一样，LLDPE制品也主要是采用挤塑机加工（如薄膜、吹塑、注塑、电线电缆、管材、纵向挤出和挤出涂层），只有10%左右的树脂采用旋转成型和其它成型方法加工。

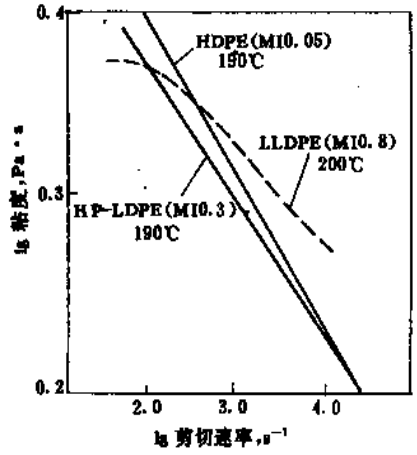


图 2.23　剪切力下的流动行为

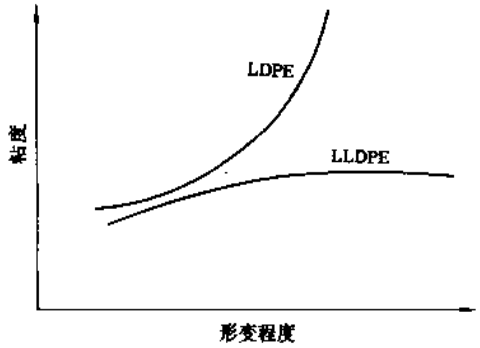


图 2.24　不同聚乙烯熔体的拉伸行为

但LLDPE的流变性能与HP-LDPE很不相同，因而有些加工HP-LDPE的设备和工艺条件必须改变，才能用于加工LLDPE。

(1) LLDPE的流变性能及其加工特点　窄分子量分布的LLDPE熔体流变性能有两个特点：①熔体对剪切速度的反应不灵敏，在低剪切力下，熔体指数相同的HP-LDPE粘度高于LLDPE；在高剪切力下，LLDPE熔体粘度下降速度低于HP-LDPE，致使其粘度高于HP-LDPE（可高出100～150%）（见图2.23），因此其流动性比HP-LDPE小得多，采用普通挤出机加工时需要的驱动功率就会明显高于加工HP-LDPE的。单位产量的能耗可能增加20～120%（随树脂熔体指数不同而异）。②熔体离开机头后，由于LLDPE的线型结构，分子间可相互滑动，应力较小，在牵伸力作用下，拉伸粘度低于相应的HP-LDPE（见图2.24）；熔体弹性也比较低，离模膨胀（die swell）较HP-LDPE低。这一特点对加工影响很大，如吹膜，则膜泡垂伸性大，稳定性差；如吹塑，则型坯控制困难；如挤出管材，则管子定径存在问题。所以窄分子量分布的LLDPE不适合做管材、电线电缆和吹塑等制品；做吹膜时，加工设备要修改。但这一特点却有利于其它加工方法：加工超薄膜时，LLDPE熔体张力小，很容易成型，不像HP-LDPE那样容易产生膜泡破裂（见图2.25），LLDPE熔体延伸性好，很适合加工制成片（板）材，或通过旋转成型（滚塑）制成容器。在注塑中，LLDPE熔体应力松弛时间短，制品内部残余应力小，形变较小，收缩性小，翘曲亦较小，制品性能非常好。所以窄分子量分布的LLDPE适用于注塑、滚塑、片（板）材等制品。

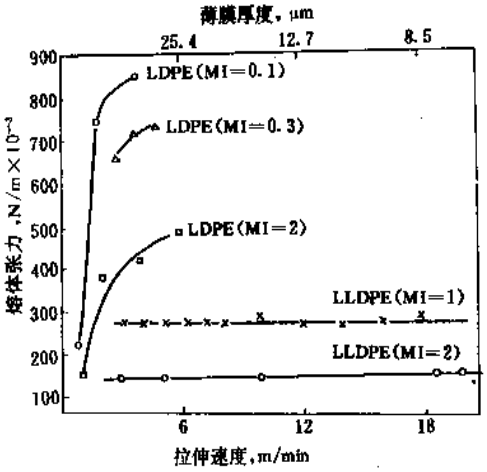


图 2.25　熔体张力和拉伸速度的关系

为了克服窄分子量分布的LLDPE的缺点，许多公司开发了分子量分布宽的LLDPE，其特点是熔体流动性能对剪切速度敏感，熔体弹性大、强度好，通过锐孔时有较大的熔体膨胀。因此适合于吹塑、管材和电线电缆套层等用途。

(2) LLDPE和HP-LDPE加工的不同

a. 吹膜　采用普通的HP-LDPE吹膜机时，必须对吹膜机螺杆、模头和风冷系统进行改造，才能保证加工窄分子量分布的LLDPE时的产量和膜的质量（透明度、强度等），具体细节参见文献[2.31]。

b. 注塑　采用HP-LDPE注塑机加工LLDPE只要调整成型工艺条件使加工温度提高些，选用熔体指数稍高的树脂，就能降低熔体粘度，提高充模量，产品的刚性不次于MI较小的HP-LDPE制品，但成型周期却缩短了，产品翘曲也低得多。

c. 挤出成型（管材、电线电缆等）　此类制品加工

时应选用宽分子量分布的LLDPE，加工温度比HP-LDPE提高15～20℃，就能改进加工性，得到ESCR更高、耐化学性和抗蠕变性更好的制品。

d. 吹塑　只要采用宽分子量分布、熔体指数的专用LLDPE树脂就能得到良好的加工性能、无熔体破裂、制品抗冲性和ESCR都优于HP-LDPE的制品。

e. 滚塑（旋转成型）　窄分子量分布、高熔体指数的LLDPE树脂，特别适合于滚塑：原料辗磨速度可提高，加工中温度比HP-LDPE高，制作循环周期较短，制品韧性好，ESCR高，翘曲性低。

2.6.3.　高密度聚乙烯和中密度聚乙烯

2.6.3.1.　用途　高密度聚乙烯（HDPE）和中密度聚乙烯（MDPE）的综合性能较好，它的强度、刚性、耐温性、耐油性、抗气体与溶剂的透过性都比HP-LDPE和LLDPE好，ESCR也很好；与聚丙烯相比，HDPE虽然机械强度和使用温度较低一些，但低温耐冲击性、染色性、抗静电性和光稳定性都较好；与PVC相比，HDPE的加工性、化学稳定性和机械强度都要好得多。因此HDPE的应用范围越来越广，市场持续增长。

在HDPE市场中，数量最大的是吹塑制品，其次是注塑制品、薄膜，然后是管材、板（片）材、电线电缆和滚塑制品等。

（1）吹塑　HDPE吹塑制品中占最大比例的是家用和工业用的化学品瓶、牛奶瓶、水瓶和饮料瓶等，这些瓶子用的树脂占全部HDPE吹塑消费量的70%左右。1987年美国HDPE吹塑制品消费量列于表2.25。

（2）注塑　虽然HDPE在许多用途上要和LLDPE及PP竞争，但仍然在注塑市场上占较大份额，有些原是HP-LDPE为主的用途，如家庭用具和厨房用具，因HPDE制品性能较好（硬度较大、光泽较好），而转向了使用HDPE。此外，熔体指数高的HDPE树脂的高流动性，使容器薄壁化，并缩短了加工周期，为HDPE开辟了新的市场。大约1/3的HDPE注塑树脂MI为20～40；大约1/5的HDPE/注塑树脂MI大于40。1987年美国HDPE注塑制品消费量列于表2.26。

（3）薄膜　薄膜原不是HDPE的传统市场，70年代中期HMWHDPE开发出来后，但加工困难，只能与LLDPE掺混使用或制成复合膜。但80年代中期，加工技术得到了改进，同时聚合工艺采用新催化剂使HMWHDPE的分子量分布加宽，HMWHDPE薄膜可以顺利地加工，制得的薄膜为0.55～0.6mm，比同样性能的HP-LDPE、LLDPE膜都要薄，因此降低了制品成本，广泛地用作购物袋、垃圾袋等。

HDPE薄膜消费量在1988～1993年之间以每年8%的速度增长，比LLDPE和HP-LDPE薄膜增长都快，所以在聚乙烯薄膜中HDPE的量虽然只占10%左右，它的发展是令人注目的。

（4）管材　HDPE管材韧性高、抗冲性和ESCR好，化学性能稳定，且抗渗透性好，因此市场日益增长。

HDPE管子分为硬壁管和波纹管两类。硬壁管常用作煤气管（主要是煤气分配管），与钢管相比，HDPE管有耐腐蚀、热熔焊接性好、耐久性好及经济性好等优点，因此逐渐取代了钢管。欧美日都已制定了系列化的

表2.25　美国1987年HDPE吹塑制品消费量

用　途	牛奶瓶	水　瓶	食物容器	家用工业化学品瓶	药品、化妆品、盥洗	提桶和大桶	摩托车油瓶	其它①	总　计
用量，kt	313	32	61	467	107	100	127	100	1307
占HDPE吹塑量比例，%	24.0	2.5	4.7	35.8	8.2	7.7	9.7	7.7	100.3

①“其它”中包括汽车燃油箱。

表2.26　1987年美国HDPE注塑制品消费量

用　途	食物容器	提　桶（开口）	家用器具	周转箱等	PET瓶的底座	玩　具	盖子等	其它①	共　计
用量，kt	132	220	127	86	50	48	41	118	822
占HDPE注塑量，%	16.0	26.8	15.5	10.5	6.1	5.8	5.0	14.4	100.1
备　注	与HP-LDPE，LLDPE及PP竞争		在有些用途上HDPE替代了HP-LDPE	与PP竞争	90%的PET瓶采用HDPE作底座				

①“其它”包括油漆桶、汽车零件、园艺用具、医疗用具和各种工业用品。

表 2.27 美国 1987 年 HDPE 管材消费量

管材分类及用途	硬壁管							波纹管	HDPE 管材树脂总计
	煤气分配管	供水管	油田管	工业矿用管	下水道衬里	其它	合计		
数量，kt	52	57	41	25	16	14	204	73	277
所占%	18.8	20.6	14.8	9.0	5.8	5.1	73.6	26.4	100.0

HDPE 管材标准，采用最多的是直径≤152.4mm(6in)、压力（表压）≤353.7kpa（60psi）的煤气管。

此外，硬壁管还用于供水管，直径可达 1.5～1.6m；油田用管（特别是油气收集管及输送管）管径可达 381～914.4mm（15～36in）；工业和矿用管（液体输送和矿山排渣、排水管），常用在耐酸碱和使用温度较高的情况下；钢管衬里，用于输送盐水、CO_2 及腐蚀性介质；热水管（主要用交联高密度聚乙烯）等。

波纹管用于地下排水、公路及建筑物排水管等，管径大多为 101.6～152.4mm（4～6in），有的可达 406.4mm（16im）。

80 年代初 HDPE 管材中波纹管用量比硬壁管大；80 年代后期，硬壁管用量超过了波纹管。1987 年美国 HDPE 管材消费量列于表 2.27。

（5）片（板）材 HDPE 片（板）材是高速发展的新兴产品，主要用途是制作地面隔膜片（用来防止净水污染和污水扩散）、防震垫（取代硬纸板和木头用于大件运输、垫板、货架及托盘等）和卡车车厢垫板。

（6）电线电缆套层 HDPE 电线电缆套层在 PE 树脂同一用途的总量中占的份额还不大，在英国 1987 年为 20%，1993 年约为 27%，但由于 HDPE 有良好的机械性能，优良的韧性和 ESCR 性能，和 LL-DPE 一样，在许多用途上已代替了 HP-LDPE，如通信电缆的发泡绝缘料、电话电缆的导管；MDPE 也被采用来作动力和通讯电缆的护套料等。

（7）单丝和扁带 主要用做渔网、编织袋、编织绳等。

（8）滚塑 滚塑市场不大，1987 年美国 HDPE 中只有 50～60kt用于滚塑，其中有交联高密度聚乙烯和不交联高密度聚乙烯。

制品主要是大容器、大贮罐、食物运输箱、水箱、游艇、垃圾箱及形状复杂的零部件。

2.6.3.2. 加工方法 和其它两种聚乙烯一样，HDPE 制品主要采用挤塑机加工（包括吹塑、注塑、薄膜、管材、片材、电线电缆及带材、纤维等），也有一部分采用滚塑等方法加工。

由于吹塑和注塑是 HDPE 的两种最大的用途，现作重点介绍。

（1）吹塑 HDPE 吹塑后制成中空容器，吹塑方法有 3 种：即挤吹（EBM）、挤拉吹（ESBM）和注拉吹（ISBM）。

现代吹塑技术的主要发展方向是提高冷却效率、降低制品加工周期和制品大型化。

围绕此目的，有的公司采用低温空气和氮气来辅助循环水，以带走吹塑件的热量，有的公司在吹塑件内使用液态 CO_2 冷却。

目前已能加工的大型中空容器的容积可达 500L。

为了开发和扩大吹塑制品市场，80 年代中期开发了一些新工艺。

在吹塑件模腔内刻标记，使成型和标记的印刻（或刻度）同时完成，节省了印标设备，使标记更加耐久，又提高了效率。HDPE 对油脂有较好阻隔性，但易被氧化，易被 CO_2、烃类和有机溶剂所渗透，采用多层（3～7 层，以尼龙等为阻隔材料）共挤出。或将 HDPE 与尼龙等防渗透材料掺混以及对容器表面作防渗透处理（氟化、磺化）来改善制品的阻隔性能。

（2）注塑 HDPE 注塑技术的新发展主要是高速注塑和薄壁容器加工技术的开发，模腔内刻标记和模塑周期内装配组合技术的实现。

高速注塑和薄壁容器的生产要求采用低分子量、高熔体指数的树脂，但熔体指数高的 HDPE 树脂 ESCR 性能差，刚性和抗冲性也不好。高熔体指数的中密度聚乙烯树脂的出现，解决了这个矛盾，采用熔体指数 60～120 的中密度聚乙烯，不但注塑品生产周期短（只要几秒钟），而且产品 ESCR 性能好，低翘曲，抗冲性也好。

模腔内印标记技术与吹塑件相同，不再赘述。

模塑周期内实现装配组合，可将手柄、合页等部件在成型时装到制品上，这样做比传统的成型后装配提高生产率 50%，因而被广泛采用。

（3）其它挤塑 HDPE 挤塑技术与 LLDPE、HP-LDPE 挤塑技术是相同的，只是 HDPE 加工温度稍高。

HDPE 薄膜加工技术有如下特点。

HDPE 薄膜大都采用高分子量树脂制成，这种树脂性能很好，但膜泡稳定性差、密封性差，不易加工。为解决此问题，一方面开发了高分子量（熔体指数为 0.05～0.09，HLMI 为 6～12）、双峰分子量分布而密度较低（约为 0.947～0.954g/cm³）的 HDPE 专用树脂，这种树脂加工性能好，特别适宜于制成薄膜；另一方面是改进加工

机械；采用新型的HMWHDPE挤出设备，改进膜泡冷却方式，提高膜泡稳定性，实现了HMWHDPE微薄膜的快速生产，吹塑时的线速可达120m/min，产率可达180～230kg/h，薄膜的折幅宽度可达3m左右。

此外，另一个值得注意的方面是多层复合膜加工技术的发展。复合膜大多用于防渗透和保鲜包装，采用的树脂除HDPE以外，还有EVA、离子键聚合物、尼龙、OPP和PVOC等树脂，进行二层或多层复合共挤出，使HDPE膜的阻隔性、密封性得以提高。加工方法可以为吹膜或流延膜，吹模共挤出较为经济。

(4) 滚塑 HDPE滚塑加工的设备与加工其它聚乙烯的一样，只是加工温度更高一些，详见HP-LDPE和LLDPE。

滚塑中采用交联HDPE的技术很值得重视。

随着密度升高，HDPE的ESCR性能降低，随着分子量升高，ESCR性能也升高，为了得到机械强度好的制品，树脂应采用高密度的，为了同时得到好的ESCR，又应采用高分子量（低熔体指数）的HDPE，但滚塑加工要求低分子量（高熔体指数）的树脂，这样制品性能和加工技术两者对树脂的要求产生了矛盾。采用交联HDPE就可以解决此矛盾：用熔体指数高的HDPE树脂为原料进行滚塑，在加工过程中加入交联剂，使熔化后的树脂发生交联，形成分子量很高的树脂，使制品的ESCR和机械性能都得到显著改善。

交联有多种方法，如过氧化物交联、辐射交联和硅烷化学交联等，在滚塑中常采用过氧化物交联。

2.6.4. 超高分子量聚乙烯

2.6.4.1. 用途 超高分子量聚乙烯（UHMWPE）的分子量高达300万～600万，因而它具有优良的抗冲击性、耐磨性（超过尼龙、聚四氟乙烯、聚碳酸酯、聚甲醛和ABS），极好的自润滑性、耐低温性和抗化学腐蚀性。

这些性质赋于UHMWPE特别的用途，它经常被当作工程塑料使用：利用它极好的抗冲击性，可制造纺织机械中受力极大的零件，如清棉机盖板、手柄、闸带和滚轮等；利用它的耐磨、耐腐蚀性、可制造易磨损、常接触腐蚀介质的机械零件，如叶轮、阀门、滑板、传送带导轨、泵组件、吸水箱盖、刮刀片、轴承衬垫和离合轮等；利用它的优良耐磨、抗压、抗挠和防水性、可制成煤炭、采矿用的衬板，不但耐磨而且可防止煤灰粘壁或冻结；利用它极强的抗化学腐蚀性和韧性，可制成化学工业中常用的泵、旋塞、阀门、隔离物、绝缘塞、垫片、吹风机收缩接头和轴承等。此外，UHMWPE还被用来制造义肢、外科支撑工具、雪鞋鞋底和保龄球道等医用、体育用具。

2.6.4.2. 加工方法 UHMWPE的熔点较高、熔体粘弹性高，很难进行加工，经过剪切作用虽然可使加工粘度降低，但会导致分子链段明显降解，制品性能下降，为此加工UHMWPE有特殊的方法和技术。

(1) 挤出 可采用双螺杆挤出机，为了避免高剪切力导致分子降解，要进行特殊设计，成型温度约180～200℃，螺杆转速10～15r/min，最好采用同向旋转的双螺杆，必要时加入一些添加剂。

制品为管材、板材或异形材，然后再经过机械加工做成机械零件。

(2) 注塑 日本三井株式会社，德国Hoechst公司开发的注塑技术不是使粉末熔融，而是融结，实际上是将活塞式注塑机同压力机或压铸机结合在一起进行注塑成型。Hoechst公司新开发的注塑成型机可在200～230℃、注入压力100MPa（1000bar）及螺旋转度>150情况下加工。加工范围可由1g到2000g。

(3) 超高速融结压力加工 这种技术的核心是采用转动叶片式混合器，使树脂在几秒钟（不是几分钟）内升温，粉料融结到一块（不是熔融），当达到最佳成型温度时，将料送到压力机模具中成型。加工周期10～30s。

2.6.5. 极低密度聚乙烯-超低密度聚乙烯

2.6.5.1. 用途 由于极低密度聚乙烯-超低密度聚乙烯（VLDPE-ULDPE）具有比LLDPE更好的抗穿刺、抗撕裂性，更低的软化点，更好的热封性、粘结性、柔韧性和透明性，良好的阻隔性（对气味和水汽），使其成为极好的改性材料，因而它最主要的用途是与HP-LDPE、HDPE、LLDPE和PP等共混。对这些塑料改性，使制品（主要是薄膜）的低温性、热封性、电性能和透明性得到很大改善。同时，由于它的良好热封性、粘结性和透明性使其成为EVA的代替品，可用于复合膜的粘结层或多层膜的结构层。由于它成本较低且加工中无毒无臭，受到用户欢迎。由于它的柔韧性和优良的电性能使之成为那些必须经受挠曲和低温的电线电缆的掺混料及工业用拉伸缠绕膜原料。

由于VLDPE-ULDPE尚处于开发阶段，今后它将拥有更广泛的应用领域。

2.6.5.2. 加工方法 由于VLDPE-ULDPE并不单独使用，总是作为改性剂与其它塑料掺混使用或共挤出，因此加工方法与原来相同，只需根据VLDPE-ULDPE加入的比例适当调节加工温度等操作条件即可。

2.7. 经济概况

2.7.1. 世界聚乙烯市场的供应和需求

在世界合成树脂市场上，聚乙烯的供应和需求都占第一位。首先是低密度聚乙烯（包括HP-LDPE和LLDPE），1990年的总产量为18.64Mt，总需求量为

18.48Mt，供需之间基本平衡。预计1995～2000年，全世界低密度聚乙烯市场的生产和消费仍将维持基本平衡状态，见表2.28。

亚太地区1990年HP-LDPE/LLDPE的总产量为1.56Mt，总需求量为2.6Mt，缺口达1.04Mt，自给率仅60%，见表2.29。

其次是高密度聚乙烯，1990年世界高密度聚乙烯的产量为10.85Mt（包括传统HDPE装置的和全密度HDPE-LLDPE装置中的HDPE产量，下同），需求量为10.98Mt，供需之间基本平衡。预计1991～1995年世界HDPE的供需仍将基本维持在13.8Mt左右。这种供需关系将延续到2000年以后，见表2.30。

在全世界HDPE总的供需平衡中，西欧和北美的供给略大于需求，而亚太地区的供给略小于需求。预计2000年后中国的需求，可望平衡。

从以上各表可以看出，按全世界3种聚乙烯的生产能力来看，1995年以前，HP-LDPE始终占第一位，但在1995年以后LLDPE的生产能力就跃居第一。从地区的发展情况来看，美国LLDPE的生产能力1991年开始超过HP-LDPE而仅次于HDPE。但西欧HP-LDPE的生产能力，即使到2005年仍将大于LLDPE，尽管LLDPE在西欧的发展速度很快，而HP-LDPE基本停滞不前。日本的HP-LDPE生产能力，从1990年开始就一直保持在1.3Mt的水平上，而LLDPE的发展速度却成倍地增长，预计到2005年日本LLDPE的能力将超过HP-LDPE。就亚太地区来看，1991年LLDPE的能力已开始超过HP-LDPE，尽管在这个地区HP-LDPE的能力仍将继续增长，但其增长速度却远远落后于LLDPE。

表2.28 世界低密度聚乙烯的生产和消费，kt

年　份	1983	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	2000	2005
1. HP－LDPE能力											
美国	3115	3425	3505	3380	3370	3370	3370	3370	3370	3370	3370
加拿大	215	307	312	317	317	242	167	167	167	167	167
西欧	5353	5298	5328	5288	5353	5453	5483	5543	5553	5553	5553
日本	1664	1075	1219	1327	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
拉美	776	1271	1271	1271	1281	1331	1361	1361	1341	1321	1321
东欧	1638	2078	2188	2308	2308	2310	2323	2323	2353	2703	2703
非洲	123	128	128	128	128	128	128	128	128	128	128
中东	240	270	295	350	355	355	355	380	485	505	505
亚太地区	1006	1248	1253	1303	1410	1630	1690	1790	1885	2178	2278
总能力	14130	15100	15499	15672	15872	16169	16227	16412	16602	17025	17375
2. LLDPE能力											
美国	1090	1945	2305	2950	3560	3695	3785	3860	3860	4380	5320
加拿大	490	1045	1055	1105	1160	1290	1390	1440	1550	1690	2085
西欧	540	1185	1220	1340	1740	1835	1835	1880	2245	2665	3735
日本	97	410	486	526	691	841	927	957	957	1077	1577
拉美	110	120	120	120	120	220	410	735	885	1198	1598
东欧	290	535	555	605	655	675	770	995	1255	2150	2150
非洲	50	80	90	100	100	100	150	505	705	770	770
中东		870	915	960	960	960	1270	1830	1940	1940	1940
亚太地区	40	415	557	1196	1661	2096	2252	2642	3487	4547	5462
总能力	2707	6605	7303	8902	10647	11712	12789	14844	16884	20417	24637
3. HP-LDPE＋LLDPE总能力	16837	21705	22802	24574	26519	23881	29016	31256	33486	37442	42012
4. 总产量	13065	18054	17893	18643	18508	19088	19876	20738	21632	25920	30406
5. 总消费量	12782	17904	18048	18477	18466	19137	19938	20826	21662	25916	30407

表 2.29　亚太地区 HP-LDPE/LLDPE 供需，kt

年　份	1983	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	2000	2005
1. HP-LDPE 生产能力											
澳大利亚	135	135	135	135	135	155	180	180	180	180	180
中国	310	361	361	361	401	441	441	441	441	521	521
中国台湾	215	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
印度	110	92	92	142	184	184	184	264	344	542	642
朝鲜	25	30	35	35	35	35	35	35	35	35	35
韩国	150	160	160	160	185	345	360	360	360	360	360
巴基斯坦									15	30	30
新加坡		160	160	160	160	160	180	200	200	200	200
泰国	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
总能力	1006	1248	1253	1303	1410	1630	1690	1790	1885	2178	2278
2. LLDPE 生产能力											
澳大利亚	40	40	40	40	40	125	176	176	176	176	176
中国		80	130	270	430	640	745	915	1115	1465	2005
中国台湾			10	120	120	120	120	120	240	360	360
印度					80	135	135	185	235	360	360
印度尼西亚								100	400	600	900
韩国		115	192	491	661	746	746	746	746	746	746
马来西亚									100	360	360
新加坡		180	185	190	190	190	190	190	195	200	200
泰国				85	140	140	140	210	280	280	355
总能力	40	415	557	1196	1661	2096	2252	2642	3487	4547	5462
3. HP－LDPE＋LLDPE 总能力	1046	1663	1810	2499	3071	3726	3942	4432	5372	6725	7740
4. 总产量	877	1452	1463	1560	1710	2051	2301	2568	2864	4285	5239
5. 总消费量	1565	2593	2572	2607	2657	2894	3144	3404	3678	4915	6251

表 2.30　世界 HDPE 生产与消费，kt

年　份	1983	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	2000	2005
1. 传统 HDPE 生产能力											
美国	2775	3335	3340	3145	3605	3955	4347	4347	4347	4347	4527
加拿大	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
西欧	2265	2439	2484	2579	2859	3109	3129	3129	3129	3229	3229
日本	932	846	878	893	913	913	913	913	913	913	913
拉美	285	504	514	614	709	742	752	762	802	902	1002
东欧	280	265	250	255	310	315	320	380	380	380	380
非洲	65	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
中东				30	30	30	60	170	240	250	250
亚太地区	476	1276	1360	1485	1570	1875	1930	1980	2030	2105	2405
总能力	7128	8800	8961	9136	10131	11074	11586	11816	11976	12261	12841
2. 总产量①	6479	10481	10522	10854	11149	11674	12386	13084	13804	17008	20451
3. 总消费量	6432	10473	10767	10981	11147	11675	12386	13097	13816	17013	20449

① 总产量中包括传统的 HDPE 装置的产量和全密度聚乙烯装置中的 HDPE 产量。

表 2.31 美国、西欧、日本 HDPE 和 HP-LDPE/LLDPE 消费结构

树脂	HDPE（1987年消费量）						HP-LDPE/LLDPE（1988年消费量）					
地区	美国		西欧		日本		地区	美国		西欧		日本	
单位	kt	%	kt	%	kt	%	单位	kt	%	kt	%	kt	%
吹塑	1310	39	909	39.4	126	17.0	薄膜	2917	65.3	3854	75.0	656	51.7
注塑	825	25	606	26.3	108	14.6	注塑	435	9.7	318	6.2	93	7.3
薄膜	300	8	330	14.3	288	38.9	挤出涂层	354	7.9	335	6.5	223	17.6
管材	275	8	222	9.6	36	4.9	电线电缆	177	4.0	206	4.0	70	5.5
纤维			44	1.9	35	4.7	片材	116	2.6				
片材	105	3					滚塑	54	1.2				
电线电缆	50	2					管材	40	0.9	162	3.2	16	1.3
其它	470	14	197	8.5	198	19.9	吹塑	32	0.7	71	1.4	46	3.6
							其它	345	7.7	188	3.7	165	13.0
总计	3335	99.0	2308	100.0	791	100.0	总计	4470	100.0	5134	100.0	1269	100.0

2.7.2. 世界主要地区聚乙烯市场的消费结构

不同地区的聚乙烯市场消费结构不尽相同。表 2.31 列出了美国、西欧和日本的 HDPE 和 LDPE（包括 HP-LDPE 和 LLDPE）的消费结构。从该表可见在欧美的 HDPE 的消费结构中，吹塑和注塑都大于薄膜，而日本则相反。在 LDPE 的消费结构中，日本和西欧与美国相同的是薄膜的消费都占首位，但不同的是日本和西欧的挤出涂层都大于注塑，而美国则相反。

2.7.3. 世界聚乙烯市场的发展特点

从 70 年代中期以来，纵观世界聚乙烯市场的发展趋势，有以下几个特点：

（1）LLDPE 的崛起及其对 HP-LDPE 市场的全面渗透，迫使 HP-LDPE 的发展基本上于停滞状态。

（2）HDPE 在保持其传统市场优势的同时，开始在一些新的领域，如薄膜、电线电缆等市场上与 LDPE 竞争，并以高速度发展。

（3）在此期间出现了许多既能生产 LLDPE，又能生产 MDPE 和 HDPE 的全密度聚乙烯装置。这些装置可以根据市场的变化而灵活调节树脂品种的生产，从而打破了以往一种生产装置只能生产一种聚乙烯的局限性，使之具有很大的灵活性和市场应变能力。

（4）为了克服某一种树脂性能上的不足，多种树脂混配使用日渐增多，尤以 LLDPE 和 HP-LDPE 的混配最为普遍。新近日本三井油化公司又推出了一种新型聚乙烯树脂组合物，它是将具有一定规格的 LLDPE、HDPE 和 HP-LDPE 3 种树脂分别按 30～50%、20～40%和 10～40%的重量比混配，制成一种兼顾强度、刚性、光泽性和耐低温性等的薄型重包装薄膜。

纵观以上特点，可以看出，各种聚乙烯之间的相互竞争和相互渗透日趋剧烈，从而导致不同的树脂的生产方法和应用范围不象以往那样单一，因此人们开始把聚乙烯当作一个统一的市场来看待。

2.7.4. 聚乙烯生产工艺的技术经济比较

生产聚乙烯的工艺方法——高压法、淤浆法、溶液法和气相法，因它们的反应机理和工艺技术不同，导致生产流程和工艺条件各异，因而原料和公用工程的消耗上，以及设备台数和材质的要求上均不相同，所以各种装置的投资和成本也有较大的差别。表 2.32 列举了各种装置的投资比较。表 2.33 列举了各种工艺的消耗指标。

根据投资和消耗指标，再以一种有代表的产品牌号为例，对各种工艺的生产成本进行比较，其结果列于表 2.34。从表可以看出，气相法和中压溶液法的成本最低，淤浆法和低压溶液法的成本次之，高压法的成本最高。

在实际的经营活动中，一个生产装置不可能始终生产一个牌号，总要根据市场的要求而切换牌号的。但在切换牌号时，反应器越大、停留时间越长、更换催化剂越多，则不同牌号之间的过渡料就多，为切换而损失的操作时间也长，由此而造成产品成本上升的幅度就大。在这种情况下，气相法粒料的成本升高幅度较大。溶液法和 phillips 环管法及气相法粉料的成本升高幅度较小，而高压法的产品成本仍然居高不下。

表 2.32　各种聚乙烯装置的投资比较（100kt/a 规模），百万美元①

生产方法和特点	界区内投资	界区外投资	总固定资产投资	投资额从小到大的次序
UCC 公司 Unipol 粉料产品	18.2	8.8	27.0	1
道化学公司低压冷却溶液法，粒料	19.1	12.8	31.9	2
杜邦公司中压绝缘溶液法，粒料	24.4	15.8	40.2	3
UCC 公司 Unipol 粒料产品	28.1	13.8	41.9	4
Phillips 轻稀释剂淤浆法，粒料	27.9	14.4	42.3	5
Solvay 重稀释剂淤浆法，粒料	28.7	14.2	42.9	6
DSM 低压绝热溶液法，粒料	28.1	15.8	43.9	7
BP 气相法，粒料	30.6	13.8	44.4	8
三井油化，Hoechst 重稀释剂淤浆法	30.5	15.1	45.6	9
高压釜式法均聚物和 EVA 共聚物	54.4	20.0	74.4	10
高压管式法均聚物，EVA 和 EBA	55.7	18.9	74.6	11

① 1984 年中期美国海湾价格。

表 2.33　几种典型聚乙烯工艺的消耗指标

项　　目	Unipol 气相法				杜邦溶液法			淤浆法		高压法	
	HDPE		LLDPE		0.96	0.946	0.919	DSM	Phillips	釜式	管式
	C_4 共聚	C_6 共聚	C_4	C_6	—	C_4	C_4	C_4	C_4	均聚	均聚
乙烯，t/t PE	0.993	0.998	0.940	0.933	1.011	0.999	0.946	0.948	0.923		
共聚单体，t/t PE	0.025	0.020	0.078	0.085		0.017	0.080	0.071	0.087		
单体总耗量，t/t PE	1.018	1.018	1.018	1.018	1.011	1.016	1.026	1.019	1.010	1.026	1.027
溶剂（或稀释剂），t/t PE					0.012	0.012	0.012	0.016	0.005～0.015		
催化剂、化学品，美元/t PE	9.92	9.92	9.92	9.92	6.5	3.6	6.35	9.44	6.5	6.6	6.6
公用工程消耗											
电，kW·h/t PE	355	355	325	325		330		400	550	1113	1071
蒸汽，kg/t PE	65	65	65	65		400		1050	440	−1200	−410
燃料，m^3/t PE						1.06MJ (253kcal)		1475	0.01		
冷却水，t/t PE	75	75	75	75		200		210	225	153	142
冷凝液，t/t PE								0.66		1.48	

表 2.34　不同工艺方法各生产一种代表性牌号的成本比较

工艺方法	密度 g/cm^3	熔体指数	共聚单体 %	产品价格① 美分/lb
UCC 气相法（粉料）	0.918	1.0	C_4/7.6	27.22
杜邦中压溶液法（粒料）	0.924	5.1	C_4/7.0	28.09
UCC 气相法（粒料）	0.918	1.0	C_4/7.6	29.75
BP 气相法（粒料）	0.918	1.0	C_4/7.6	30.18
道化学公司低压冷却溶液法（粒料）	0.930	1.0	C_6/4.9	30.20
DSM 低压绝热溶液法（粒料）	0.920	4.4	C_4/8.0	31.00
三井油化、Hoechst 搅拌釜式淤浆法	0.940	0.2	C_4/2.3	31.13
phillips 轻稀释剂淤浆法	0.935	35.0	C_4/5.1	31.83
Solvay 重稀释剂淤浆法	0.926	1.0	C_6/5.7	32.28
高压釜式法	0.938	1.5	VA/18.0	39.11
高压管式法	0.936	2.0	VA/18.0	42.42

① 产品价格＝经营成本＋10%折旧＋15%投资回收率。

3. 聚丙烯

3.1. 概 述

Natta 于 1954 年成功地将丙烯聚合成为具有高度立体规整性的聚丙烯（等规聚丙烯 [9003-07-0]），并创立了定向聚合理论。这一突破促进了人们对有机金属化学和聚合反应的兴趣，聚丙烯的优异性能更引起了人们的极大关注。3 年后，于 1957 年 Montecatini 公司就利用 Natta的成果，在意大利 Ferrara 建立了规模为 6000t/a 的生产装置。同年，Hercules 公司在美国建成了 9000t/a 的装置。其后世界各国纷纷建厂，使聚丙烯很快成为重要的热塑产品之一。

聚丙烯[25085-53-4]为半透明无色固体，无毒无嗅，密度为 0.90～0.91g/cm³，是最轻的树脂之一。

聚丙烯的世界需求量年平均增长 6%以上，高于其它热塑性塑料。

聚丙烯发展迅速，其主要原因如下。

(1) 性能优异。具有高强度和高耐热性，较高的耐磨性、耐应力开裂性和低蠕变性，抗张强度、屈服强度和刚性都高于高密度聚乙烯；具有优异的高介电性能，且由于吸水率极低而不受空气湿度的影响，因而耐击穿电压高；具有高度的耐酸碱、耐溶剂和耐其它化学品的性能；具有熔点高，制品能在沸水或蒸汽中使用（消毒）。

(2) 单体丙烯来源丰富且价格较低。而且，由于催化剂的研制成功和生产工艺的进步，使得聚丙烯的工艺流程简化，能耗、生产成本和投资都大大降低，因而便于大规模生产。

(3) 聚丙烯易于加工，并由于成型加工的改进和应用领域的扩大，较易占领市场。

(4) 通过共聚、共混、接枝、定向以及其它工艺方面的改进，产品性能可在很大范围内得到改进，能够满足热和机械性能方面的要求，使产品走向多品种化和功能化，从而开拓了许多新的应用领域，提高了产品的附加价值。

3.2. 结构和性能

3.2.1. 立体化学和结晶性

用 Ziegler-Natta 型催化剂的聚合反应，可以得到 3 种特殊立体结构的聚丙烯，即 Natta 指出的等规、间规和无规 3 种形式[3.1]。立体定向的等规物和间规物能够结晶，而立体无规物则不能。大多数聚丙烯产品基本上是等规物，也会附带产生少量无规物、立体嵌段聚合物（有规和无规链段）和更少量的间规物，这取决于所使用的各种特定的催化剂和反应条件。

聚丙烯可以区分为不同的结构层次。第一个结构层次属于单个大分子，在此基础上才开发出任何其它类型的结构层次。

在单体插入大分子时，其双键打开，形成一个不对称的碳原子，然后以 R 和 S 两种相反的空间构型重复排列成不同的大分子。若重复插入的单体单元都是相同的构型，则可得到等规大分子，见图 3.1a。若 R、S 有规则地交替排列，则形成间规大分子，见图 3.1b。若 R、S 不规则地自由增长排列，则得到无规大分子，见图 3.1c。

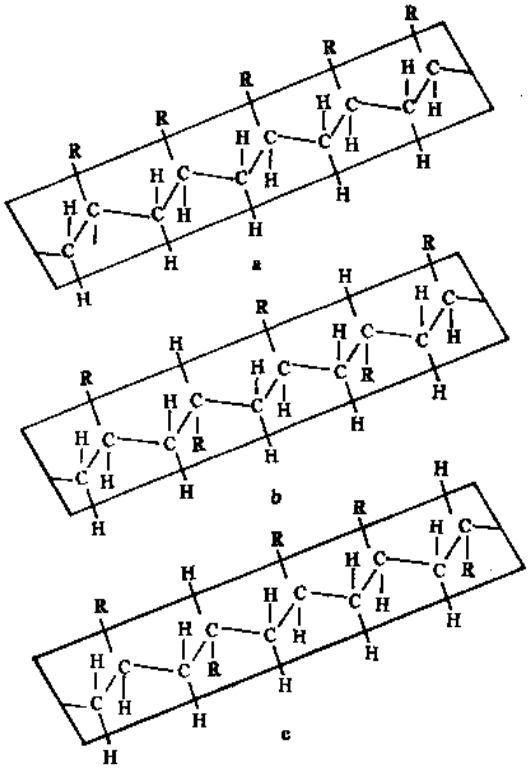


图 3.1 聚丙烯大分子的不同构型

a. 等规物；b. 间规物；c. 无规物

由于甲基之间的空间障碍，等规大分子链为螺旋形排列，同时是三元对称，即在 3 个单体单元之后，甲基又重复到原来的位置（见图 3.2），每重复一次的距离为 0.65nm。这样就可以出现 4 种形式的螺旋排列：两种是右手式的，其甲基侧链反向倾斜；另两种是左手式的[3.2]。间规大分子链为四元对称，每重复一次的距离为 0.74nm。

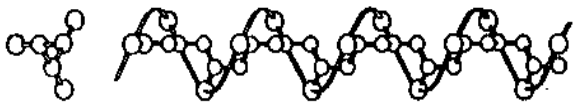


图 3.2 等规聚丙烯的链构型

第二个结构层次是更为复杂的三度空间排列，这是通过结构规整的等规或间规大分子的空间相互作用，或者是由相同大分子的不同链段本身重合在一起而产生的。其后进一步发展成为真正的晶体网络。等规聚丙烯最初始的单元晶胞为单斜晶系，它包含有12个单体单元，结晶密度为0.936g/cm³[3.3]。间规聚丙烯的单元晶胞为斜方晶系，其中含有48个单体单元，晶体密度为0.91g/cm³[3.4]。晶胞常数值列于表3.1。

表3.1　聚丙烯晶胞常数

常　数	等　规	间　规
a, nm	0.664	1.45
b, nm	2.096	0.58
c, nm	0.650	0.74
β	99°20′	90°

等规聚丙烯的晶型主要为α型[3.5]，但也有其它如β和γ型以及近晶型。把聚合物的熔体在低温下骤冷可以得到近晶态[3.6]，这种近晶态含有螺旋形分子，但在大范围内则为无序。将α型聚丙烯自100～130℃迅速冷却可以得到β型[3.7]。高压下结晶则得到γ型[3.8]。β和γ型加热后可转变成α型。

在晶形聚丙烯中，大分子本身在三度空间内反复重叠，形成层状结构，见图3.3，其大小取决于结晶条件，一般在10～50nm之间。层状晶体进一步聚集则完成更高层次的排列，称之为球晶，见图3.4。在这种聚集体中存在一种中心的晶核，层状大分子从晶核出发向四周散射增殖。根据结晶条件不同，球晶最小是几个μm，但也可大到100μm。在截面偏光的情况下进行光学显微镜观察，可以看到典型的马氏（Maltese）机构模型。由于光学性能和机械性能与球晶的大小和数量有关，这些性能可以通过加入作为聚合物中心的成核剂而加以改进。球晶之间的边界处是聚合物的薄弱区。

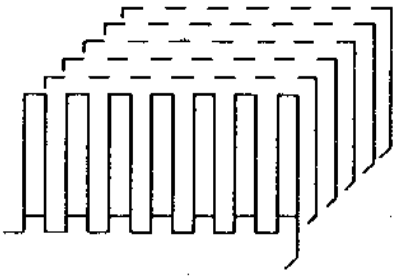


图3.3　层状结构简单模型



图3.4　聚丙烯球晶

等规、间规和无规聚丙烯的性质见表3.2。制备间规聚丙烯因要求在低温（−78℃）下聚合，难于制备，所以尚在进行研究而未工业化生产。

表3.2　等规、间规和无规聚丙烯的性质

性　质	等　规	间　规	无　规
密度，g/cm³	0.92～0.94	0.89～0.91	0.85～0.90
熔点，℃	165	135	
在碳氢化物中的溶解性（20℃）	不溶	中	高
屈服强度	高	中	非常低

3.2.2.　表征技术

3.2.2.1.　红外光谱　由红外光谱可以得到有关大分子结构的信息。等规聚丙烯的红外吸收谱带产生于规则螺旋链的振动，与物相内的有序程度无关[3.9,3.10]。典型的谱带处于1167、997和841cm⁻¹处。这些谱带在聚合物熔融时消失或强度大大减弱[3.11]。

3.2.2.2.　质子核磁共振　高分辨度的质子核磁共振(PMR)，特别是^{13}C核磁共振可以提供沿大分子链排列分布的详细信息[3.12～3.15]。利用它不仅可以直接定量测定等规序列和三单元组的相对含量[3.16～3.18]，还可以测出五单元组、六单元组大分子较长链段的细微结构[3.19]。

3.2.2.3.　热分析　用差热分析(DTA)和微分扫描热量法（DSC）可以测出有关转变温度、熔点、熔化热、熔化和结晶动力学等参数。由熔化曲线的形状可以表示出结晶的分布情况[3.20]。

3.2.2.4.　X射线衍射法　X射线衍射法(XRD)被广泛用于测定聚丙烯的结晶度[3.21]。典型等规聚丙烯的衍射图谱见图3.5。图中的斜线部分所包括的面积属于无规聚丙烯，由该峰面积和总峰下面积的关系可以计算出结晶度。X射线衍射峰的峰宽还可以提供有关结晶大小和结晶是否完整的信息。

3.2.2.5.　分级　采用高温液液和低温液晶分级的方法，可以将高聚物分成不同的级分。一般说来，前一

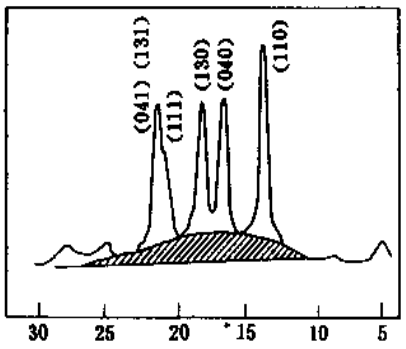


图 3.5 等规聚丙烯的典型 X 射线衍射图

方法主要着眼点于分子量，而后一方法则主要是针对立体定向度。

梯度淋洗技术也是聚丙烯分级的一种方法[3.22]。这种技术是基于高聚物在萃取液中溶解度的不同，按照分子量实现分离。为了使沉淀的聚丙烯处于无定形而不是结晶状态，萃取过程要在较高温度（约 60℃）下进行，以避免按等规度分级。

还有一种方法是分级沉淀。该法是在更高的温度（约 130℃）下，向聚合物的溶液中逐次加入少量的非溶剂，使聚合物部分沉淀下来以完成分级分离[3.23]。同淋洗分级一样，过程中也必须使聚丙烯处于无定形状态。

3.2.2.6. 分子量和分子量分布 聚丙烯包含有长度不同的大分子，分子量分布数值颇宽，因此只能用平均分子量进行表征。测定数均分子量（$\overline{M}_n$）用渗透压法[3.24]、冰点降低法或沸点升高法。测定重均分子量（$\overline{M}_w$）用光散射法[3.25]。

由重均分子量与数均分子量之间的比值，就可在一定程度上测定出分子量分布的范围。上述比值可以根据半经验式[3.26]，由聚合物的动态剪切行为测出。若大分子的分子量相同（均一分布），该比值等于 1。分子量差别越大（多元分布），该比值也相应增大。为了使分布曲线能更深入反映分子量分布的真实情况，有必要先把聚合物分级成若干份数，越多越好，然后测定每一级分的重量和分子量[3.27]。比较快的测定方法是凝胶色谱法（GPC）或体积排出色谱法（SEC）[3.28~3.30]。

3.2.2.7. 等规度测定 使用一系列不同沸点的溶剂逐次萃取聚合物，就能够按着立体定向度（即等规度）将无规、立体嵌段和等规组分的聚丙烯分开[3.31]。但是这种方法并非与分子量完全无关。另一种分离方法称为分步结晶法[3.32]，即首先将全部聚合物在较高温度下全部溶解在溶剂中，然后逐级降温，并收集每次降温后分离出来的聚合物级分。这一分离技术的基础主要在于立体定向性，而受分子量的影响很小。

3.2.2.8. 特性粘数 特性粘数 $[\eta]$ 是表示聚丙烯分子量最方便的方法，可用稀溶液的粘度测得。然后应用 Mark-Houwink 方程式：

$$[\eta] = K\overline{M}_v^{\alpha}$$

用已知分子量的均一部分进行校正后，即可求得粘均分子量（$\overline{M}_v$）。上式中 K 和 α 的数值因所用溶剂而不同。若在四氢萘中于 135℃测定，则分别为 1.93×10^{-4} 和 0.74[3.33]；若在十氢萘中于 135℃测定，则分别为 2.38×10^{-4} 和 0.745[3.34]。对单分散聚合物而言 $\overline{M}_v=\overline{M}_w$。一般工业聚丙烯的重均分子量比粘均分子量约高 30%。

工业上也常用熔体流动速率测定熔体指数（ASTM D1238）去估算聚丙烯的分子量。表 3.3[3.35]列举了一系列商品聚丙烯熔体指数、特性粘数和分子量的值。

表 3.3 典型商品聚丙烯的熔体指数、特性粘数和分子量①

Pro-fax② 牌号	熔体指数③ g/10min	特性粘数④ dl/g	$\overline{M}_v$	$\overline{M}_w$
61XX	60	1.3	120000	156000
62XX	30	1.5	140000	180000
63XX	15	1.7	170000	220000
64XX	6.5	2.05	210000	270000
65XX	4	2.25	250000	325000
66XX	2	2.6	290000	380000
67XX	0.8	3.1	360000	470000
68XX	0.4	3.5	420000	550000

① 聚丙稀密度接近 0.9g/cm³，$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 7～9。

② Hercules 公司商品牌号。

③ 按 ASTM D1238 方法测定。

④ 在十氢萘中于 130℃测定。

3.2.3. 结构对物理机械性能的影响

决定聚丙烯物性的结构因素为：与等规度密切相关的结晶度，平均分子量和分子量分布[3.36~3.41]。这些结构因素对物理机械性能的影响可以归结为：屈服和断裂拉伸强度、弯曲刚度、硬度、负荷下变形、耐磨性能、低温脆性和软化温度等性质随结晶度（密度）的增加而提高，断裂拉伸率和冲击强度则随之而下降[3.35]。

一般情况下，平均分子量增加，分子量分布变窄，则熔体流动性、结晶度和密度均降低。这是由于长链分子必然是处于高粘度介质中，可流动性减少[3.41]，不易结晶。所以，平均分子量增加、分子量分布变窄所引起的上述物理量的变化规律正好与上述结晶度增加的情况相反。

聚丙烯大分子链的长短与熔体的流动性密切相关，而熔体指数这一宏观物理量也是其它物理性质的参变数，它们之间的关系列于表 3.4[3.35]。此外，影响热和剪切历史的成型方法和条件，以及测试速率如条件也都影响其物理性质或测定值[3.41,3.42]。

增加无规物、立体嵌段物含量，或在一定程度上增

表 3.4　不同熔体指数的聚丙烯的典型性质

性　　质	测定方法①	熔体流动类型②		
		高	中	低
熔体指数（230℃），g/10min	D1238	15	4	0.8
结晶熔点，℃	双折射法	167	167	167
密度，g/cm³	D792	0.906	0.904	0.904
拉伸模量（0.51cm/min），MPa	D863	1551	1503	1310
拉伸屈服强度（5.1cm/min），MPa	D638	37.2	36.5	35.2
拉伸屈服伸长率（5.1cm/min），%	D638	8.5	10	12.5
挠曲刚度（厚3.18mm），MPa	D747	1172	1103	1034
挠曲模量，MPa	D790	1862	1793	1586
缺口悬臂梁冲击强度，J/m	D256	32	42.7	80
洛氏硬度	D785	102	160	96
负荷下变形（13.8MPa，24h，50℃），%	D621	4.5	4.5	5.5
热变形温度（0.455MPa），℃	D648	105	105	103
线膨胀系数，10^{-5}/℃				
−30～0℃	D696		7.1	
0～30℃	D696		9.7	
30～60℃	D696		11.0	
压缩模量，MPa	D695	2069	2069	2069
压缩应力（偏离1%），MPa	D695	37.6	37.6	37.6
压缩应变（偏离1%），%	D695	2.8	2.8	2.8
吸水率（浸24h），%	D570	0.02	0.02	0.02
环境应力开裂（浸入100% Igepa）③	D1693	无	无	无
介电常数				
10kHz	D1531	2.26	2.26	2.26
100kHz	D1531	2.26	2.26	2.26
1000kHz	D1531	2.26	2.26	2.26
损耗因子				
10kHz	D1531	0.0002	0.0002	0.0002
100kHz	D1531	0.0003	0.0003	0.0003
1000kHz	D1531	0.0003	0.0003	0.0003

① 除指明者外，均用 ASTM 方法于 23℃测定，DXXX 为 ASTM 的编号。

② 聚丙烯熔体流动类型（高，中，低）各自为 Hercules 公司 Pro-fax6323，6523 及 6723 牌号。

③ 一种多乙氧基化的烷基芳烃（General Aniline & Film Corp. 生产）。

表 3.5　聚丙烯均聚物和共聚物的性质

性　　质	测试方法	均聚物	无规共聚物	无规三元共聚物	抗冲击型多相共聚物	合金型多相共聚物
密度，g/cm³	ASTM D1505	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
熔体指数，g/10min	ASTM D1238L	0.3～35	1.8～10	5.5	0.3～40	1～20
拉伸屈服强度，MPa	ASTM D638	33～37	26～30	25	26～30	16～28
拉伸屈服伸长率，%	ASTM D638	10～14	12～15	>500	11～15	8.2～13
挠曲模量，MPa	MA 17074	1400～1780	850～1140	750	1100～1450	650～1450
缺口悬臂梁冲击强度，J/m	ASTM D256					
23℃		28.4～165.6	29.4～98	68.6	>68.6～>490	55～588
−20℃					24.5～68.6	39.2～88.2
洛氏硬度	ASTM D785	88～99	77～87		77～90	40～80
热变形温度（0.46MPa），℃	ASTM D648	89～90	70～86		80～90	55～86
维卡软化点（0.1MPa），℃	ASTM D1525	152～155	120～138	120	148～155	126～142
螺旋流动长度，mm	MA 18544	320～>800	450～800		330～>800	546～645

加间规物含量，可降低结晶度、模量、刚度和硬度，而冲击强度增加。通过引进共聚单体也可以影响聚丙烯的分子结构，生产出具有不同物性的聚合物[3.43]。丙烯均聚物、无规共聚物及多元共聚物的物性比较列于表3.5[3.44]。

3.3. 聚合催化剂

3.3.1. 非均相催化剂

3.3.1.1. 非均相催化剂类型及发展过程 1954年Natta用合成聚乙烯的Ziegler催化剂[3.45,3.46]首次合成了有序立体结构的聚丙烯，但是聚合产物中仅有30～40%具有等规物的特点，其余的则为结构不均匀、呈橡胶粘稠状的无规物。Natta很快认识到聚合物的等规性直接与催化剂表面的均匀性有关。若在聚合反应中使用以$TiCl_4$还原得到的固体结晶$TiCl_3$[3.47]与Al $(C_2H_5)_2Cl$或Al $(C_2H_5)_3$相结合，则可得到含等规物较高的产品。

以后的研究表明[3.48]，$TiCl_3$具有不同的α、β、γ和δ晶型。δ型与Al $(C_2H_5)_2Cl$相结合可以得到最佳结果，使聚合物的等规度达到90%左右。后来由Montecatini公司建立了工业生产装置，但在该装置的工艺过程中仍有庞大的脱灰和脱无规物工序。这种情况在其后的发展过程中，不断得到改进[3.49,3.50]。Hercules公司发现了用氢作为分子量调节剂的作用[3.51]。Esso公司用$AlCl_3$和$TiCl_3$形成的固体溶液代替纯$TiCl_3$，改进了催化剂的性能[3.52]。三菱油化公司在$TiCl_3$中加入给电子体（如羧酸酯类），使产品的等规度提高到92～94%[3.53]。以上这些以$TiCl_3$为主体的催化剂被称之为第一代催化剂。

在催化剂的进一步完善过程中提出将$TiCl_4$和$Al(C_2H_5)_2Cl$反应生成的$TiCl_3$，先用给电子体（如正丁醚或异戊醚）处理，再用$TiCl_4$处理，得到高立体定向的催化剂，而其活性也比δ-$TiCl_3$高4～5倍[3.54]，被称为第二代催化剂，于1971年由Solvay公司投入工业生产。由于该催化剂活性仍不够高，用以生产聚丙烯其灰分含量约达300ppm，故仍需有脱灰工序。中国北京化工研究院早期开发的配合Ⅱ型催化剂，其性能也属于这一代催化剂[3.55,3.56]。

在上述这类催化剂中，仅有少部分位于晶体侧面、边缘及缺陷处的钛具有活性[3.57]，其余大部分只起到载体的作用[3.58]。设想若把活性钛负载于其它载体上，其活性将可以得到很大的改进，而残留的少量载体在聚合反应后即使不加以去除，也不会像$TiCl_3$那样，对聚合产物的质量产生不利的影响。在这种思路指导下，发展出以$MgCl_2$为载体的新一代催化剂，一般称之为第三代催化剂，也称为高效催化剂。

自从以$MgCl_2$为载体的催化剂出现以后，相继提出了以有机镁、烷氧基镁、氧化镁、氢氧化镁、金属镁等为原料的催化剂，但在催化剂的制备工艺中，都有与氯化剂接触的过程。多数认为，在成品催化剂中实质上还是形成了氯化镁。用活性$MgCl_2$作为载体[3.59]，增加了催化剂的效率，这主要是因为δ型$TiCl_3$与活性$MgCl_2$晶型和结晶参数相似[3.60]，$TiCl_3$易于在$MgCl_2$上分散负载。这类催化剂在浆液聚合工艺中可以免去脱灰工序，从而简化了工艺流程，如三井油化公司较早开发使用的$MgCl_2$·$TiCl_4$·PhCOOEt-$AlEt_3$·CH_3PhCOOEt催化剂体系[3.61]。

第三代载体催化剂的聚合工艺虽然已做到可以不脱灰，但因所得聚合产物的等规度尚偏低，仍需脱除其中的无规物。1986年以后，在大量研究工作的基础上，更换了给电子体，开发出更新一代的所谓超活性第三代催化剂[3.62～3.63]，以$MgCl_2$·$TiCl_4$·Ph $(COOi\text{-}Bu)_2$-$AlEt_3$·Ph_2Si $(OMe)_2$体系[3.64]为代表，性能得到了极大改进，不仅催化剂的效率进一步提高，而且聚合物的等规度可高达98%左右，粒形及表观密度均大有改善，在聚合工艺中可以去除脱无规工序。这种催化剂寿命长，适宜于生产嵌段共聚物。据专利报道[3.65,3.66]，趋向于用环烷基烷氧基硅烷为外给电子体，以避免Ph_2Si $(OMe)_2$所造成的残留毒性。Drusco[3.67]在报道Himont-三井油化公司催化剂的特性时认为，这类催化剂的性能及聚合产物的性质均与聚合条件及催化剂体系中烷基铝与外给电子体的比例有关。

Himont公司[3.68]还进一步开发了球形载体催化剂，它不仅保持了上述超活性催化剂的优点，并可直接生产出直径1～5mm的球形大颗粉料，这种产品可不经造粒直接使用。现该公司的生产装置中使用的FT4S型催化剂即属于此类。据报道[3.69]，在聚合过程中向粉料中直接加入添加剂，可以解决产品稳定化的问题。现已有商品牌号生产，名为“Valtex”。

上述历代催化剂的特性汇总列于表3.6[3.60]。

催化剂的性能与所用的聚合工艺密切相关，如中国北京化工研究院开发的N-型催化剂（亦即Brici催化剂），具有超活性第三代催化剂的各项特点，用于液相本体聚合时，催化剂效率可以达到≥50kgPP/g催化剂或≥2500kgPP/gTi(70℃，2h)[3.70]。

3.3.1.2. 催化剂制备 第一代催化剂是以$TiCl_4$和金属铝在芳香族溶剂中，于100～200℃还原成为$AlCl_3$·$3TiCl_3$的固体溶液，再经研磨使结晶$TiCl_4$自α型转变为δ型，借以增加比表面积并改进性能[3.71～3.75]。

第二代催化剂[3.76]是在烃类化合物中，于0℃用$TiCl_4$和Al $(C_2H_5)_2Cl$经还原反应制得$3TiCl_3$·$AlCl_3$，其表面积约为1m²/g，然后于35℃用异戊醚或正丁醚处理，除去大部分$AlCl_3$。再用$TiCl_4$于65℃处理，并用烃类化合物洗涤，得到的成品催化剂比表面积可达150m²/g。催化剂在冷冻下贮存，以保持其活性。

表 3.6　历代催化剂的特性①

催化体系	活性		等规度 I %	聚合物形态	工艺特点
	kgPP/g 催化剂	kgPP/g Ti			
第一代					
$3TiCl_3 \cdot AlCl_3$-$AlEt_2Cl$	0.8～1.2	3～5	88～91	不规则粉状	脱灰、脱无规
第二代					
$TiCl_3 \cdot R_2O$-$AlEt_2Cl$	3～5	12～20	约 95	规则微球	脱灰，不脱无规
第三代					
$TiCl_4 \cdot ED$②$\cdot MgCl_2$-$AlEt_3 \cdot ED$	5	300	约 92	不规则粉状	不脱灰，脱无规
超活性第三代					
TiCl-ED②$\cdot MgCl_2$-$AlEt_3 \cdot ED$	15	600	约 98	规则颗粒，大小及粒度分布可控	不脱灰，不脱无规（不造粒）

① 在己烷中间歇聚合，70℃，0.7MPa，4h。

② ED 为给电子体。

制备以 $MgCl_2$ 为载体的第三代载体催化剂和超活性第三代载体催化的方法一般可分为以下几种：

(1) 催化剂由无水 $MgCl_2$、给电子体和含钛化合物研磨而成[3.59]。

(2) 无水 $MgCl_2$ 和给电子体一起经研磨后，于 80℃以上用 $TiCl_4$ 处理，再用烃类化合物洗涤得到催化剂[3.62]。无水 $MgCl_2$ 和给电子体羧酸酯（一般为苯甲酸乙酯）的摩尔比为 2～15，在装有钢球的振动磨中研磨 20～100h，$MgCl_2$ 被活化，由结晶有序式转变成 δ 无序式，同时晶粒变小。产物于 80～130℃用过量 $TiCl_4$ 处理两次，再用烃类化合物多次洗涤后干燥。在 $TiCl_4$ 处理过程中，部分路易氏碱（给电子体）被萃取出来，而 $TiCl_4$ 则进入催化剂。最后形成的固体物中含 Ti 约 0.5～3.0%（重量）、羧酸酯 5～15%（重量），其余为 $MgCl_2$。成品催化剂的比表面积>100m²/g。催化剂中的活性 $MgCl_2$，其晶体的边缘、角和表面缺陷处，由于 Mg 和 Ti 的离子半径接近[3.77]，以及与卤化物结晶相似[3.60]而得以与钛化合物牢固结合，后者不会因多次洗涤和真空处理而被去除。裸露的钛原子使聚合活性中心增加[3.78～3.81]。$MgCl_2$ 容易与给电子体作用，也会影响到活性中心的立体选择性。

(3) 通过化学反应制备催化剂。又可分为浸渍法和溶液析出法。

a. 浸渍法　由于聚丙烯有复现催化剂物理形态的特性，因此制备出球形催化剂就能从聚合釜中直接制得球形聚丙烯粉料。用这种方法制备催化剂时，先制成球形载体，然后再经给电子体和 $TiCl_4$ 处理，得到球形固体催化剂。制备无水 $MgCl_2$ 球形载体，过去曾用氯化镁的水合物（$MgCl_2 \cdot nH_2O$）或氯化镁和脂肪醇的加成物（$MgCl_2 \cdot n$ROH），经熔化后进行喷雾造粒成粒形成品，但这样制备出的载体较易破碎。日本三井石油化学株式会社[3.82]则采用将 $MgCl_2$、乙醇和表面活性剂加到精制煤油中于 120～125℃反应后，在高速搅拌及压力下，通过细管喷到－10℃以下的低温介质中急冷成固体球形载体上。调节管径、管长及流速可以控制载体的粒度和粒径分布，方法简便，粒径分布窄。Himont 公司[3.68]则是将均一乳化液在高速搅拌下骤冷，也可得到合格的球形载体。上述制得的球形载体先经脱醇（也可不脱醇），再用给电子体和 $TiCl_4$ 处理，得到多孔、高比表面、高活性和高选择性的球形催化剂。

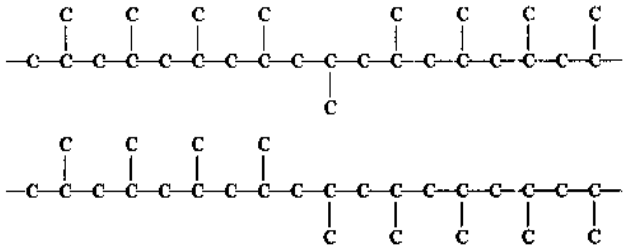
b. 溶液析出法　是将镁化合物溶于溶剂中，制成均匀溶液，然后在助析剂的存在下使之再从溶液中析出，这是目前效果最佳的方法。各个公司采用不同的方法制备镁化合物溶液。三菱油化株式会社使用钛酸酯[3.83]使镁化合物溶解。也曾使用有机膦化合物[3.84]以及有机环氧化合物与有机膦的混合物[3.85]。窒素公司将醇和钛酸酯一起使用[3.86]。其析出的方法也各不相同，三井石油化学工业株式会社[3.87]是用 $MgCl_2 \cdot n$ROH 制成均一溶液，如将 $MgCl_2$ 和 2-乙基己醇加入到癸烷中，于 130℃反应成均一溶液后，加入邻苯二甲酸酐作为助析剂、于 130℃混合使苯二甲酸酐溶解，溶液冷到室温后缓慢滴加到－20℃的 $TiCl_4$ 中，析出固体物，然后缓慢升温加入给电子体邻苯二甲酸二异丁酯；过滤，收集固体物，再用 $TiCl_4$ 处理，经 110℃的癸烷和己烷充分洗涤后，过滤干燥，得到成品催化剂。在足够的低温下析出固体物，以及缓慢地使混合物升温，均有利于生成较大颗粒及类球形催化剂。

3.3.1.3.　非均相催化剂的新动向　Lock[3.88]等开发了新型高立体定向性聚合催化剂[$TiCl_3$/$(RCP)_2TiMe_2$，R=H、Me、*t*-Bu]（CP为环戊二烯）。该体系由于比较简单，在常温下即有进行等规聚合的活性（但非常低）而引起人们的兴趣，曾我、柳原[3.89]等发现，采用 Solvay 型 $TiCl_3$ 代替 H-$TiCl_3$，对各种 α-烯烃、苯乙烯聚合显示出极高的等规性。他们分别采用各种以 $MgCl_2$ 为载体的钛催

表 3.7 以烷基钛配合物为助催化剂进行丙烯聚合的结果

烷基钛配合物	固体催化剂	催化剂活性 kgPP/(gTi·h)	等规度 II,%
Cp_2TiMe_2	$TiCl_3$(Solvay 型)	0.06	99
Cp_2TiMe_2	$TiCl_3$	0.02	95
$(MeCp)_2TiMe_2$	$TiCl_4/MgCl_2$(共粉碎法)	0.12	90
Cp_2TiMe_2	$TiCl_4/MgCl_2$(浸渍法)	1.97	96
$(MeCp)_2TiCH_2(Me)AlMe_2$	$TiCl_3$	0.04	93
$(MeCp)_2TiCH_2(Me)AlMe_2$	$TiCl_4/MgCl_2$(共粉碎法)	0.94	87
$(MeCp)_2TiCH_2(Me)AlMe_2$	$TiCl_4/PhCOOEt/MgCl_2$	1.90	93
$Cp_2TiCH_2(Me)AlMe_2$	$TiCl_4/DNBP/MgCl_2$	3.70	95
$Cp_2TiCH_2(Me)AlMe_2$	$TiCl/DNBP/Mg(OEt)_2$	2.40	97

注：聚合条件为丙烯压力 0.1MPa，庚烷 100ml，助催化剂浓度 5～7mol/L，40℃，2h。



(Ⅰ)

(Ⅱ)

图 3.6 等规聚合物的两种微观结构

化剂作为固体催化剂，并用 $(RCp)_2TiCH_2(Me)AlMe_2$ 代替 $(RCp)_2TiMe_2$，对丙烯聚合的活性和规律进行研究，其结果列于表 3.7[3.90]，从而开发出用浸渍法制备的 $TiCl_4$-$MgCl_2$ 和 Cp_2TiMe_2 完全不含给电子体，也能成为具有一定活性，且立体定向性高的催化剂体系[3.91]。

另外，曾我[3.92]等用 $MgCl_2$ 和 $TiCl_3 \cdot Py$（Py 为吡啶）配合物机械粉碎后的混合物，在有机溶剂中用 $Et_3Al_2Cl_3$ 处理，得到载钛量低 [Ti=0.043%（重量）] 的催化剂，用 Et_3Al 为助催化剂进行聚合，得到 II%=0 的完全为无规的聚丙烯。

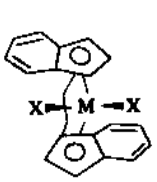
自三井油化和 Himont 等公司用新型立体定向催化剂生产聚丙烯以来，具有多种用途的无规物的来源受到影响。因此曾我等人的研究结果引起人们很大的兴趣。

3.3.2. 均相催化剂

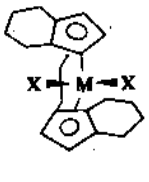
用均相催化剂进行烯烃聚合，过去一直是以钒系催化剂进行乙烯丙烯共聚和丙烯间规聚合。由于 Kaminsky-Sinn 催化剂的问世，现在已可以合成各种立体定向性聚合物。所谓 Kaminsky 催化剂是由水和 $AlMe_3$ 缩合得到的甲基铝氧烷（MAO）和 Ti、Zr、Hf 的环戊二烯基化合物制成的均相催化剂[3.93]。其中过渡金属的性质及周围配位体的结构对催化剂的性能有很大的影响。配位体的空间效应和电子效应，如分子大小、手征性和碱度等性质都起重要作用[3.94]。近年来，这方面的研究非常活跃，并在合成定向聚合物和聚合机理方面取得明显的进展。

3.3.2.1. 等规聚合 在乙烯聚合中显示出高活性的 Cp_2ZrMe_2-MAO 催化体系，对丙烯聚合也有较高的活性，但生成的是无规物。Ewen[3.95]用 Cp_2TiPh_2 作为过渡金属化合物，在－85～0℃的低温下进行丙烯聚合，发现虽是非手性活性中心，但可得到等规聚丙烯。经查明，这种聚合物的微观结构，不同于用固体催化剂得到的等规聚丙烯（Ⅰ），而是具有（Ⅱ）的结构特征，见图 3.6。

但是，Ewen[3.95,3.96]和 Kaminsky[3.97]等采用手性 Ti、Zr 或者 Hf 的配合物 rac-Et $[Ind]_2MX_2$（1）和 rac-Et $[H_4Ind]_4MX_2$（2）进行丙烯等规聚合，发现可以得到微观结构与（Ⅰ）相同的等规聚丙烯。

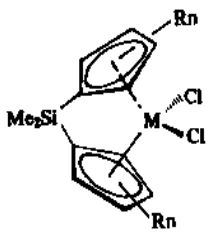


(1)



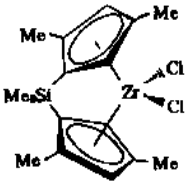
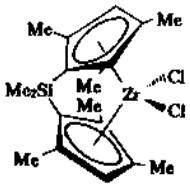
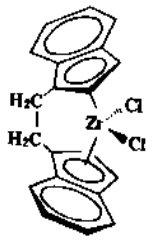
(2)

聚合物分子量分布的分散度 $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ 约为 2，催化活性中心被认为是均质的。



(3)

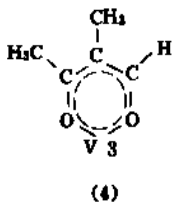
表 3.8　硅交联二茂基过渡金属催化剂的性能

项　　目	新开发的催化剂		原 Kaminsky 催化剂
			
催化剂活性，10^6g PP/（mol·m·h）	11.1	1.59	21.0
聚丙烯重均分子量 $\bar{M}_w$	86500	133900	35900
聚丙烯的熔点，℃	160.4	162.0	142.3
聚丙烯等规度 [*mmmm*]，%	97.1	97.7	85.2
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1.93	1.99	2.50

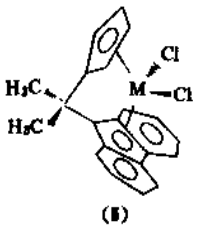
注：聚合条件为 p（$C_3^=$）=0.3MPa；30℃；2h；甲苯=500ml，[M]=（1～2）×10^{-6}mol；Al/M=1000。

山崎[3.98,3.99]等开发出硅交联二茂基金属衍生物的新型 Kaminsky 催化剂（1）。据报道，在 2 位或 5 位上持有甲基的化合物可以得到高立体定向性（[*mmmm*]=97～98%）、高分子量而且熔点也高（160～163℃）的聚合物。这类催化剂的性能见表 3.8。

3.3.2.2. 间规聚合　VCl_4-AlR_2Cl-甲苯醚体系[3.100]和 V（acac）$_3$-AlR_2Cl 体系[3.101]催化剂在低温（−78℃）下可使丙烯聚合得到间规聚合物。土肥[3.102]等合成了各种乙酰丙酮钒化合物，并研究了聚合反应，结果发现化合物（4）在−40℃以下聚合得到间规聚丙烯。同时，Ewen[3.103]发现由 Hg 或 Zr 的配合物（5）和 MAO 形成的催化体系，在接近常温的聚合温度下可得到规则性高的间规聚合物。例如，采用 Hf 配合物在 25℃，丙烯聚合得到 [*rrrr*] =0.86，$\bar{M}_w$=1.3×10^5，$\bar{M}_w/\bar{M}_n$=1.9 的间规聚丙烯。

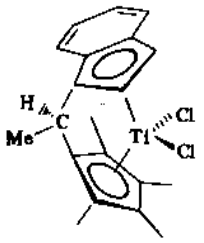


(4)

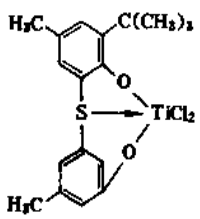


(5)

3.3.2.3. 低立体定向聚合　用通常的 Kaminsky 体系催化剂可生成完全无规或者间规、等规均聚物，但一般不生成采用非均相 Ziegler-Natta 催化剂体系得到的立体嵌段无规聚合物。Chien[3.104]等采用 Et [Ind]$_2ZrCl_2$-MAO 体系在不同温度下进行丙烯聚合，将 70℃得到的聚合物用溶剂萃取分级，结果发现没有己烷不溶物。戊烷不溶-己烷可溶级分含有 67%[*mmmm*]，用 X 射线衍射测定其结晶度为 59%，它与通常的等规聚丙烯（α 结构）不同，主要由 γ 结构（93%）组成。另外，采用配合物（6）和 MAO 进行丙烯聚合可得到热塑性弹性体[3.105]。



(6)



(7)

角五[3.106]等提出用硫交联的醇氧配合物（7），可得到含有较多丙烯反转单元的高分子量无规聚丙烯。

综上所述，均相催化剂近年来在许多方面取得了突破性的重大进展。过去认为由于聚合时需要很高的 Al/M 比，按助催化剂计算，则聚合物收率低，同时铝氧烷（MAO）需用 $AlMe_3$ 制备，因而成本较高，且某些金属化合物的制备较复杂，也为工业化增加了困难，但最近得到了一定程度的解决，使用均相催化剂生产间规聚丙烯正在工业化中[3.107]。

3.4. 聚合过程及机理

3.4.1. 聚合过程的机理

对于丙烯聚合过程的反应机理，归纳起来，主要有两种，即单金属活性中心模型及双金属活性中心模型。

单金属活性中心模型理论认为[3.108～3.112]，单独的过渡金属化合物并无活性。以 $TiCl_3$ 催化剂为例，它必须和烷基铝作用，生成配合物才具有活性。按照单金属活性中心模型的理论，活性中心是呈八面体的过渡金属 Ti 原

子及一个空位（其它位置被烷基铝反应的烷基所占据），以及四个配位体（对 $TiCl_3$ 来说就是 Cl 原子）组成。

聚合反应的历程见图 3.7。

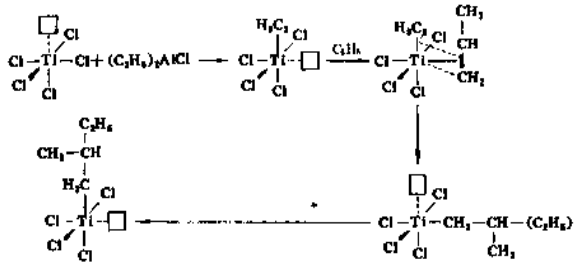
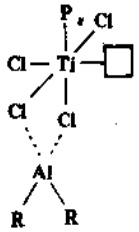


图 3.7 聚合反应的历程

首先，单体插入过渡金属形成 π 鳌合物，减弱了 Ti—C 键，单体进入过渡金属和碳原子之间，然后空位与增长链交换位置，因为在催化剂晶格中，两个位置是不同的。由于链增长的每一步都是丙烯双键上的碳原子被极化，生成 π 鳌合物然后插入。因此，对于全同结构的等规聚合来说，插入时的取向是由每个活性中心的特性来决定的[3.113,3.114]。而对于间规聚合，则决定其立体结构的是插入单体的最后单元，因为它阻止了后来的单体以相同方式插入[3.115,3.116]。而无规物活性中心上因为没有适当的空间位阻，结果生成了无规聚合物[3.117]。

双金属活性中心模型理论[3.118]认为，烷基铝也是活性中心的一部分，结构示意图见（8）。



(8)

活性中心是由 Ti、Al 两种金属联合组成的，因而称为双金属活性中心模型。

通常称丙烯聚合反应机理为“阴离子配位机理”。“配位”的意思是强调单体丙烯在插入生长链之前，需要与过渡金属配合配位。而“阴离子”是指链端可以当作阴离子来考虑[3.119]。整个聚合过程是配位转移的过程，其中 Ti—C 键的形成是进行这一过程的关键。

从理论上讲，如果在聚合时交替地加入不同的单体，就可以得到嵌段共聚物。但是，在实际过程中，由于每个聚合物分子的平均生长时间仅在数分钟以内（对 $TiCl_3$ 催化剂，在 70℃时平均生长时间为 360～600s[3.120]和 160s[3.121]。对 $MgCl_2$ 高效催化剂，在 45℃时为 5s[3.122]），因而很难得到真正的嵌段共聚物。目前工业上生产的所谓嵌段共聚物，准确地说，仅仅是不同类型的聚合物在分子链水平上的混合物。因此有人提出应称其为“多相共聚物”。通常它们是 60～90%的均聚物和乙烯-丙烯橡胶状物质的掺混物。理想的情况应该是，不论链的长短，每个分子链都有相同百分数的共聚单体。但是，现在的工业生产方法还做不到这一点。

两种单体原料混合物和共聚产物的组成关系如下[3.123]：

$$\frac{m_1}{m_2}=\frac{M_1(r_1M_1+M_2)}{M_2(r_2M_2+M_1)}$$

m_1，m_2 为共聚合物中两单体的摩尔分数；M_1，M_2 为原料的摩尔分数；r_1，r_2 为单体的活性比，其定义为：

$$r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}};\quad r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}$$

式中 k_{11}，k_{12}，k_{21}，k_{22}分别为两单体的 4 种可能加成反应的速度常数。因此，共聚物组成由原料组成和活性比决定。

共聚物的结构取决于单体单元在链中的组成和分布，它是反应活性比的函数，在理想条件下，$r_1 \cdot r_2$ 的物理意义是：

$r_1 \cdot r_2<1$　单体交替分布趋势；

$r_1 \cdot r_2=1$　单体无规分布趋势；

$r_1 \cdot r_2>1$　单体嵌段分布趋势；

它通常适用于均相体系。对于聚丙烯的催化体系来说，共聚反应的产物主要取决于催化剂的类型，而不受聚合条件、促进剂和组分比例的影响[3.124]。

丙烯聚合的速度方程式可用下式表示：

$$R_p=K_p \cdot [C^*] \cdot M$$

式中　R_p——反应速度；

$[C^*]$——活性中心浓度；

M——丙烯单体浓度；

K_p——聚合反应速度常数。

从方程式可以看出，丙烯的聚合反应速度是与反应速度常数、活性中心浓度以及丙烯单体浓度成正比。但是，反应速度随时间而变化，先增加后衰减，最终到稳态。最初的增长是由于新活性中心的活化作用，这一点高效催化剂尤为明显[3.146,3.132]。动力学受催化剂和聚合条件的影响[3.60,3.133]，主要是由催化剂的化学物理结构以及活化剂的性质所决定。对于不同类型的催化剂，如 Ti-Mg 高效催化剂及常规 $TiCl_3$ 催化剂，它们的 K_p 及 $[C^*]$ 有很大差别，通常前者大约是后者的 100 倍和 10 倍[3.134]，因此它们的聚合反应速度相差很大。有关 $[C^*]$ 及 K_p 的数值见表 3.9。

一般认为，$MgCl_2$ 有增大活性中心浓度及反应速度

表 3.9　以卤化钛为基础的催化体系的[C*]和 k_p

催化剂体系	温度 K	[C*] Mmol/molTi	K_p $dm^3/(mol \cdot s)$	方法①	文献
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$②	343	7～17		MW 和 ^{14}C	[3.120]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$②	343	3～6		MW 和 ^{14}C	
α-$TiCl_3/Al(iC_4H_9)_3$	353	5.4	2.9	K	[3.122]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$	343	5.2		I	[3.125]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	333	4		I_2	[3.126]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	343	1	40	TQ	[3.127]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	343	36	1.1	^{14}C	[3.128]
α-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	343	0.03	71	^{14}CO	[3.121]
δ-$TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	343	28	124	TQ	[3.129]
δ-$TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3/Al(C_2H_5)_3$	343	5.8	100	^{14}CO	[3.121]
δ-$TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	343	1.7	90	^{14}CO	
δ-$TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	333	12	13	^{14}CO	[3.130]
δ-$TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$		13.7～20	5.9～8.2	^{14}CO,丙二烯	[3.131]
δ-$TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3/Al(i\ C_4H_9)_3$	343	8	90	^{14}CO	[3.121]
$TiCl_3$ · Solvay/$Al(C_2H_5)_2Cl$	333	7.9～27.3	7.6～17.2	^{14}CO,丙二烯	[3.131]
$TiCl_4/MgCl_2(P)/Al(C_2H_5)_3$③④	343	5.2	740	^{14}CO	[3.121]
	343	42	800	^{14}CO	[3.121]
$TiCl_4EB/MgCl_2(P)/Al(C_2H_5)_3$④⑤	343	2.7	870	^{14}CO	[3.121]
		6.8	1250	^{14}CO	[3.121]
$MgCl_2/TiCl_4/EB/Al(C_2H_5)_3$④⑤	338	80	500	^{14}CO	[3.79]
$MgCl_2/TiCl_4/EB/Al(C_2H_5)_3$④⑤	318	25	970	MW	[3.78]

① MW＝分子量变化法；K＝动力学法；I＝抑制法；I_2＝非放射碘法；^{14}C＝放射性烷基法。

② 研磨 $TiCl_3$。

③ 由烷基卤化镁得到的 $MgCl_2$；(P)为存留在 $MgCl_2$ 中的有机聚合物。

④ 与正庚烷中不溶聚合物有关的数据。

⑤ EB——乙基苯甲酸盐。

常数的效果。另外，还有一些因素影响聚合速度，如烷基铝化合物的种类，铝/钛比率，以及催化剂或聚合过程中所增添的第三组分，都会影响聚合反应的速度。

丙烯聚合的聚合度 X 可用下式表示[3.135]：

$$\frac{1}{X}=\frac{\text{链终止反应速度}}{\text{链增长反应速度}}$$

$$=\frac{K_1+K_2[p]+K_3[p]\sqrt{c_{Al}}+K_4[p][C_{Ti}]\beta}{K_p[p]}$$

式中　K_p——反应速度常数；

K_1——自发分解常数；

K_2——单体终止反应常数；

K_3——AlR_3 的终止反应常数；

K_4——催化剂的终止反应常数；

c_{Al}——烷基铝浓度；

C_{Ti}——催化剂浓度；

β——常数，其数值在 0.1～1.0 之间。

影响聚丙烯聚合度的因素是：单体分压加大，聚合度增大；反应温度升高和加氢等因素则可使聚合度下降；增加第三组分也可能改变聚合度。

3.4.2.　聚合物粒子的增长过程

非均相的 Ziegler-Natta 催化剂能使聚合物粒子重复其颗粒形态。因此，人们可以利用控制催化剂颗粒性状的办法来控制聚合物颗粒的性状，包括颗粒的大小、形状、密度和结构。通常用常规 $TiCl_3$ 催化剂制得的聚合物的粒子体积约比母体粒子增大 7 倍[3.136]，而 Ti-Mg 高效催化剂可增大 30～40 倍[3.124]。

(1) 催化剂粒子的结构　无论是 $TiCl_3$ 类型催化剂，还是 Ti-Mg 高效催化剂，其每个催化剂粒子都是由尺寸很小的微晶体，分多个层次不断聚集，最后才成为催化剂颗粒。所不同的是，它们的微晶大小及聚集层次有所差别。例如 $TiCl_3$ 类型的催化剂，其初级微晶的尺寸约为 0.01～0.1μm，而最终聚集成的催化剂粒子，其直径约为 20～40μm[3.137]。Ti-Mg 高效催化剂的初级微晶尺寸更小，聚集层次则更多。以中国的 BRICI（高效）催化剂为例，它分为 4 个聚集层次，初级微晶仅为 0.0067μm，而最后聚集成的催化剂粒子为 2.3μm[3.138]。

从形态上看，由于催化剂合成方法及条件不同，所

获得的催化剂粒子的形态也不相同。大体上可分成两类：一类是开孔结构，形态呈蓬松珊瑚状。另一类是闭孔结构，形态呈重叠层蘑菇状。而这两种不同形态的催化剂粒子制得的聚合物，在密度、孔隙度以及表面积等方面均不相同，具体见表 3.10。

表 3.10 不同形态聚丙烯粒子性状的比较[3.139]

粒子结构①	密度 g/cm³	孔隙度 cm³/cm³	表面积 m²/g
闭 孔	0.83	10.3	5.3
开 孔	0.74	16.8	8.2

① 以 α-$TiCl_3$ · 0.4$AlCl_3$ 催化剂为例测定。

（2）聚合过程中催化剂粒子的变化 在丙烯聚合时，从显微镜下可以看见催化剂的颗粒被分隔成为较小的粒子。Natta 根据动力学研究提出[3.120]，在生长着的聚合物链的机械力作用下，构成催化剂颗粒的聚集体被分隔成为较小的结晶粒子，并且这种机械力继续破坏较小的结晶粒子，使其成为更小的晶粒。这样，聚合物就把催化剂的颗粒分隔开来。但是，它们并未散开各自成为新粒子，而是被聚合物“拉住”，这样原来的催化剂颗粒就变成了一种较大的催化剂-聚合物粒子。

（3）聚合粒子生长过程机理 对于催化剂颗粒在聚合过程中生长成聚合物的历程，Wristers 提出了理想的生长历程图[3.140]（见图 3.8）。他把聚合物粒子的形成过程分成了很多级，其成粒顺序如下：

A. 聚合物的螺旋
B. 单丝和薄层
C. 原纤维
D. 纤维
E. 子粒子（亚微粒子）
F. 粒子

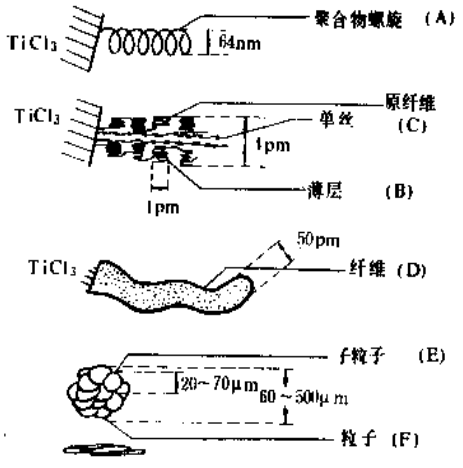


图 3.8 聚丙烯粒子的生长历程（理想状态）

Wristers 提出，纤维是用 Ziegler-Natta 催化剂制造的所有聚烯烃粒子的基本形态结构。而催化剂的初级粒子对纤维的结构有直接影响。通常低效率的催化剂制得的聚合物呈小球形，而高效率的催化剂制得的聚合物呈纤维状，效率中等的，聚合物的形状处于两者之间。

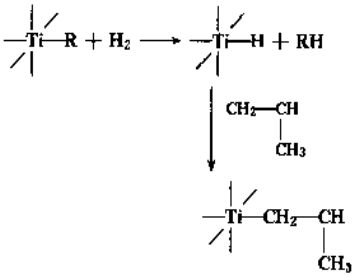
3.4.3. 分子量的调节

分子量调节就是要控制聚合物大分子链的增长，其实质就是控制链终止反应，而且是以链转移的方式来控制链终止反应。有很多途径来实现链终止反应，例如：加入有机或无机化合物；依靠烷基金属化合物或不饱和烃的存在；由机械力或提高温度等等。但是在上述众多的方法中，有相当一部分方法虽然可以起到链终止的作用，但它们同时又起到了消灭活性中心的作用。例如：

$$\underset{\text{活性中心}}{Ti-R} + BuCl \longrightarrow \underset{\text{死中心}}{Ti-Cl} + BuR$$

由式可见，有活性的 Ti—C 键被转化为没有活性的 Ti—Cl 键，R 被 Cl 取代。因此，用这种方法实现链终止反应，必然要以破坏催化剂活性为代价。

理想的链中止反应，应当是只实现链转移而不破坏催化剂活性，并且也不改变原催化体系的聚合特性，如分子量分布等等。能够达到这样要求的，也是目前使用得最好和最广的办法，就是用氢作为链转移剂。其反应历程如下[3.141]：



这个方法的优点在于，用氢进行链转移和终止反应以后，所生成的端基是饱和的，不会生成烯端基。并且对聚合物的分子量分布无大影响。另外，这个方法还有使用方便、价廉和在聚合物中不留残渣的优点。

除去加氢而外，在适当的条件下，烷基金属化合物也是一种比较有效的链转移剂。例如，丙烯聚合采用 $Al(C_2H_5)_3/\alpha$-$TiCl_3$ 催化体系时，如果使用较高的 $Al(C_2H_5)_3$ 浓度，则聚合物分子量降低。如果另外加入 $Zn(C_2H_5)_2$ 也可以有效地起链转移作用。它可以使聚丙烯的分子量降低，但不影响等规度和总的聚合速度。

3.5. 工业生产方法

丙烯聚合采用 4 种工艺方法，即溶液法、溶剂浆液法（简称溶剂法）、本体浆液法（简称本体法）和气相法。溶液法是早期采用的方法。丙烯在 160～170℃的温度和

2.8～7.0MPa的压力下进行聚合，所得到的聚丙烯溶解在溶剂之中。这种方法可以迅速测定其聚合物粘度，易于控制分子量和分子量分布，但所生成的树脂分子量低，特别是工艺流程长、无规物多达20～30%，生产成本极高。

3.5.1. 原 料

聚丙烯所用原料为α直链烯烃，其中主要是丙烯。丙烯的性质和生产方法等见丙烯和文献[3.142～3.146]。

表3.11 $TiCl_3$催化体系聚合用丙烯规格[3.147]

项 目	化学级			聚合级		
	最低	典型	最高	最低	典型	最高
丙烯浓度，%	90	92	95	99.7	99.8	99.8
杂质，最大ppm						
乙烯	500	300	50	50	20	5
丁烯	500	500	50	50	20	10
C_4烃类		200	100			
饱和烃	5000	1500	1500	1000	200	200
不饱和烃总量	100	100	100			
丁二烯	20	20	20	10	5	3
甲基乙炔	10	10	5	10	10	5
丙二烯	50	10	10	10	5	3
硫	5	5	2	5	5	2
O_2和N_2	10	5	2	10	10	5
CO	5	5	5	10	5	3
CO_2	10	10	10	5	5	5
H_2O	20	20	20	5	5	2
H_2				20	5	1
甲醇					5	
重烃	1500	1000	500			

表3.12 $TiCl_3$催化体系气相聚合用丙烯规格[3.148]

组 分	最低值	最高值
单体，%（摩尔）		
丙烯	99.5	
丙烷		0.5
甲烷及乙烷，ppm		0.04
乙烯，ppm		45
乙炔、甲基乙炔、丙二烯，ppm		6
C_4，ppm		10
CO，ppm		5
CO_2，ppm		5
O_2，ppm		5
H_2，ppm		10
H_2O，ppm		10
S（如H_2S），ppm		2
甲醇，ppm		5

不同的催化体系对丙烯和其它共聚单体的规格有不同要求。而单体中有毒物质的种类和数量，又随单体的生产工艺及所用的原料不同而有所变化。对于采用Ziegler-Natta催化体系的丙烯聚合过程来说，主要毒物是乙炔、二烯烃、一氧化碳、二氧化碳、氧、水、醇、硫化氢、羰基硫等含硫组分及其它有毒重金属如砷等。对于$TiCl_3$催化剂溶剂聚合、气相聚合所需单体规格，以及$MgCl_2$高效催化剂聚合所需单体规格见表3.11、表3.12、表3.13。

表3.13 $MgCl_2$高效催化体系聚合用丙烯乙烯规格[3.149]

杂质，ppm（体积）	丙烯中含量（最大）	乙烯中含量（最大）
丁二烯	10	
丙二烯	5	10
甲基乙炔	5	5
O_2	2	5
CO	0.3	0.5
CO_2	5	5
H_2O（重量）	5	5
COS	0.03	0.03
总硫（重量）	1	1
甲醇	5	5
C_6～C_{12}烃类（绿油）	20	

烯烃单体的精制方法很多：用分子筛、氧化铝可以除去H_2O和CO_2；用Cu和Zn的氧化物催化剂可以将CO转化为CO_2；通过NaOH或H_2可以将COS转化为H_2S和CO；H_2S可以用金属氧化物吸收；还可以用高浓度烷基铝降低水分、乙醇和CO_2含量；以及用吸附催化剂脱除砷或砷化物。

3.5.2. 溶剂法

3.5.2.1. 常规催化剂溶剂法 采用溶剂作稀释剂，将丙烯和催化剂加入到几个串联的反应器中，在50～80℃、1～2MPa下进行聚合反应，生成的聚合物成粉粒状悬浮在稀释剂中。反应结束后的浆液，经闪蒸脱除未反应的单体、脱除催化剂残渣和脱除无规聚丙烯等工序，然后干燥造粒得到成品。该工艺由于使用常规催化剂，水平较低，必须考虑脱除催化剂残渣（即脱灰）和脱除无规物问题，而溶剂的存在有利于脱灰和脱无规物。因此，该工艺曾经是聚丙烯的一种主要工业生产方法，出现了很多专利技术，如Montedison、Hercules、Solvay、三井油化、三井东压、住友化学等等。该技术的代表性工艺是意大利的Montecatini溶剂法工艺技术。它使聚丙烯工艺于1957年首次实现工业化。其后，虽然很多公司都开发了溶剂法工艺技术，它们在诸如操作温度、压力、浆液浓度、稀释溶剂和脱灰剂的选择及工艺方法，以及反应

表 3.14　三井油化两种催化剂的聚合指标比较

项　目	活　性 kg PP/g Ti	等规度 %	表观密度 g/ml	灰　分 ppm	Ti ppm	平均粒度 μm
B-1①	6	90	0.42	400	9	320
TK-Ⅰ②	1000	98	0.47	300	1	350

① 为三井油化常规催化剂牌号。

② 为三井油化高效催化剂牌号。

器的结构和形式等方面有所差别，但是整个工艺的基本步骤和方法是类似的。以 Montedison 工艺为例，其流程简图如图 3.9 所示。

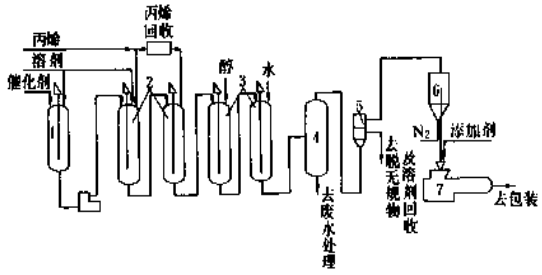


图 3.9　Montedison 溶剂法聚合工艺流程

1—催化剂配制槽；2—聚合釜；3—脱渣（催化剂残渣）罐；4—洗涤器；5—离心机；6—干燥机；7—造粒机

该工艺的技术特点是：

(1) 由于溶剂的存在，有利于催化剂残渣的洗涤脱除，也有利于无规聚丙烯的分离脱除。因此，该工艺技术较适应于常规催化剂的情况。特别是在 70 年代以前，由于当时的单体及电力价格较低，因此，该工艺技术的经济效益良好。

(2) 该工艺由于采用多个反应器串联的技术，不但可以用氢气来调节控制聚合物的分子量，而且还可以利用控制不同反应器的熔体指数来控制聚合物的分子量分布。各反应器的分子量控制相同时为窄分布，控制不同时则为宽分布。另外，由于有洗涤工序，可以生产高纯净的树脂牌号，如电容器薄膜牌号等。

(3) 生产共聚物时，由于溶剂的存在，共聚合所生成的无规状或橡胶状聚合物会在溶剂中溶解，从而降低了共聚物的质量，并增加了生产的困难，因而此工艺技术在共聚合方面以生产低乙烯含量的共聚物为宜。

Montedison 常规催化剂溶剂聚合工艺技术的消耗定额参见文献 [3.150]。

3.5.2.2.　高效催化剂溶剂法　自从采用高效催化剂以后，溶剂法聚合工艺大大简化，导致了生产成本和建设费用的大幅度下降。三井油化的高效溶剂法工艺技术可作一代表。

三井油化的高效溶剂法工艺，在采用了超高活性的高效催化剂以后，省去了原工艺中的酯化、洗涤、甲醇回收及无规物脱除等工序，流程较采用常规催化剂时大大简化。

其工艺流程简图如图 3.10 所示。

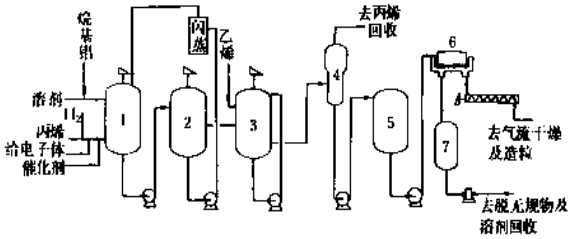


图 3.10　三井油化溶剂法丙烯聚合工艺流程

1，2，3—第一、第二、第三聚合釜；4—闪蒸罐；5—贮罐；6—离心机；7—母液罐

该工艺的主要特点是：

(1) 聚合工艺为多釜串联，在 60～70℃、0.1～1.0MPa 条件下，以己烷为溶剂进行连续聚合。由于采用超高活性催化剂，聚合指标大幅度提高。具体见表 3.14[3.151]。

(2) 由于采用高效催化剂，无规物减少，因而一部分母液可以不经回收处理，直接返回聚合釜使用。采用不同催化剂时母液成分的比较列于表 3.15[3.152]。

表 3.15　采用不同催化剂时母液成分的比较

项　目	单　位	B-Ⅰ催化剂	TK-Ⅱ催化剂
无规物	g/L	32	4
等规物	g/L	4	0

(3) 由于聚合物的粒型好、表观密度大、细粉少，因此离心分离后的滤饼经干燥后，很容易将粉料中的己烷含量降至 0.1%（重量）以下。

(4) 均聚物的抗冲击强度、屈服强度、刚性等和共聚物的低温抗冲击强度指标，都较常规催化剂生产的树脂有明显提高。

(5) 消耗定额有明显的改善，见文献 [3.153]。

3.5.3. 气相法

该法是1969年首先由BASF公司工业化的。该工艺的特点是使催化剂在充满丙烯气体的反应器中，在40～90℃、25～35MPa条件下进行气相聚合反应。所得到的固体聚合物粉粒，只需与丙烯气体分离即可得到产品。该工艺技术完全省去了脱灰、脱无规物、溶剂回收和聚合物干燥等工序，最大限度地简化了流程。另外，由于不使用溶剂，在进行共聚时，所生成的橡胶相不会发生被溶剂溶解的情况。因此，它是一种既经济又有效的抗冲共聚生产技术。

气相法的反应器有各种类型，包括立式搅拌床、卧式搅拌床和沸腾流化床等。目前开发这一技术的公司很多，除了前已提到的BASF外，还有UCC-Shell公司、Amocol公司、窒素株式会社等。

3.5.3.1. 常规催化剂气相法　BASF的气相聚合工艺是这种方法的代表性工艺，于60年代实现工业化。由于它没有闪蒸、干燥、溶剂回收、脱灰和脱无规物工序，因此工艺流程短，设备台数少，基本建设投资和生产成本较低。

其工艺流程简图如图3.11所示。

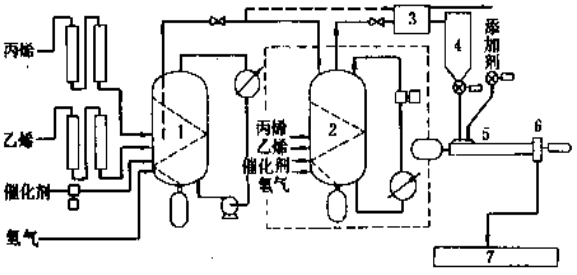


图3.11　BASF气相法丙烯聚合的工艺流程

1，2—第一、第二反应器；3—脱活罐；4—粉料仓；5—挤压机；6—造粒机；7—包装系统

该工艺技术的特点是：

(1) 它与流化床气相聚合的差别是，反应器内气相单体的流动速度保持在流化速度以下。因此，时空产率要比流化床气相法高。

(2) 向反应器内通入液相丙烯，令其吸收聚合热后气化，可以有效地除去聚合热。

(3) 该工艺所采用的反应器为釜式反应器，内装双螺带式搅拌器。目的是使催化剂体系中的钛、铝、给电子体在反应器内的比例尽可能均匀，并且使物料不容易挂壁和堵塞。但是，其搅拌器的动力消耗比液相搅拌大得多。

(4) 由于BASF所使用的催化剂效率仅为50000～60000g聚合物/gTi，因此聚合物中催化剂残渣较多，需要脱氯、脱臭，并在挤出造粒时需要加氧化物一同挤出，使残渣变成金属氧化物和有机氯化物。

其Norden商标树脂的质量列于表3.16[3.154]。

表3.16　Norden商标树脂的质量规格

项　　目	数　　据
等规度，%	96～98
灰分，ppm	
造粒前 Ti	25
造粒后 Ti	300～500
造粒后 Al	100
氯含量，ppm	
造粒前	150～200
造粒后	30～50
熔体指数，g/10min	1.8～45
共聚物中乙烯含量，%	
无规聚合物	2～6
抗冲聚合物	7～15（最大25%）

基本牌号12个，加添加剂后牌号可到45个。

3.5.3.2. 高效催化剂气相法　采用高效催化剂进行气相聚合的工艺技术，以UCC公司与Shell公司合作的Unipol流化床气相聚合技术最具代表性。这是最新一代的聚丙烯生产技术，从1985年问世到1990年底，全世界用此技术所建生产装置的能力已达到1000kt/a。

其工艺流程简图见图3.12。

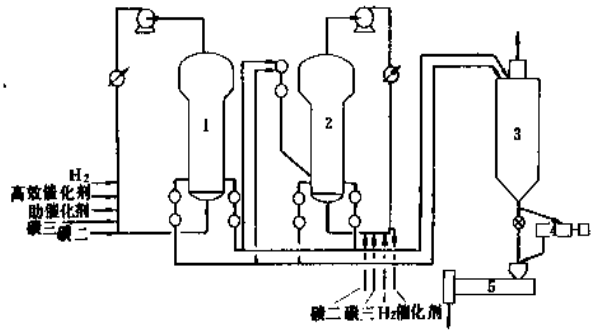


图3.12　Unipol流化床气相聚合的工艺流程简图

1，2—第一、第二反应器；3—料仓；4—筛；5—干燥造粒机

Unipol工艺技术的特点是：

(1) 采用流化床反应器是该工艺技术的主要特征。单条流化床反应器生产线（一个均聚釜、一个共聚釜）的聚丙烯最大生产能力可达90kt/a。

(2) 工艺流程中没有预聚合工序，均聚合及无规共聚合在一个反应器内完成。生产抗冲共聚物时需要再串联一个反应器。由反应器排出的聚合物料（含2%的气相

单体),经脱气后即可送去混料造粒工序,流程大大简化。

(3) 采用超高活性催化剂 (SHAC),可获得高的聚合指标。见表 3.17。

表 3.17 SHAC 催化剂在 Unipol 工艺上的聚合指标[3.163]

项目	聚合温度 ℃	催化剂活性 kg/g 催化剂	熔体指数 g/10min	等规度 %	Ti ppm	二甲苯可溶物 %
Ⅰ	65		3	95	0.4	3.7
Ⅱ	85	20~25	5	98	1.4	1.9
Ⅲ	85		12	99	1.0	1.7

(4) 生产装置运转周期,经过最近几年不断改进,抗冲共聚物的生产周期为半年到一年,均聚物则可达数年。

(5) 该技术可以生产均聚物、无规共聚物及抗冲共聚物等各种产品。基本树脂牌号为 15 个,加添加剂后牌号达 50 个。

(6) 技术经济指标较先进。用该技术建装置的投资,可比其它新一代的工艺低 20%。生产费用则每吨聚丙烯可节省 20~40 美元。

(7) BASF 和 Unipol 技术的消耗定额列于表 3.18[3.154]。

表 3.18 BASF 和 Unipol 气相法聚合工艺的消耗指标

公司及产品	单体 t	蒸汽 t	电 kW·h	冷却水 t	氮气 m^3 (标准状态)
BASF					
均聚物	1.02	0.3	490	100	46
无规共聚物	1.02	0.3	510	105	46
抗冲共聚物	1.04	0.3	610	120	46
Unipol	1.017	0.27~0.31	305~360	75~80	45~55

3.5.4. 本体法

本体法的特点是把丙烯既做为聚合单体又做为稀释溶剂来使用,在 50~80℃、2.5~3.5MPa 条件下进行聚合反应。当聚合反应结束后,只要将浆液减压闪蒸就既可脱除单体又可脱除稀释剂,既简单又方便。另外,用单体当稀释剂,因为单体浓度很高,这对提高催化剂效率非常有利,通常要比同样条件下的溶剂法高出 2~3 倍。而且可以使用化学纯的丙烯。在聚合反应器方面,除了传统的釜式反应器外,还有效率很高的环管反应器。开发此工艺技术的公司很多,如 Dart, Phillips, 三井东压, Elpaso, Eastman-昭和油化, 住友化学等等。

中国除采用连续本体法的工艺技术外,还自行开发了间歇本体法技术,它是采用常规配合型催化剂或高效催化剂,50~80℃、2.5~3.5MPa 的条件下,在釜式反应器中进行间歇本体聚合,当反应器临近干锅时,停止反应,减压脱除未反应单体,然后用空气使催化剂脱活即可得到粉料产品。该工艺技术流程十分简单,投资很省,见效快,灵活性大,虽然产品质量稍差,但可满足一般使用,因而发展极快,已有 50 多套生产装置建成投产,近年来,随着高效催化剂的推广使用,产品质量已接近其它工艺技术的水平,显示了良好的发展前景。

3.5.4.1. 常规催化剂本体法 在与 Montedison、BASF 差不多的时间,Phillips 石油公司、Dart 公司等开发了在液相丙烯中进行聚合的本体聚合方法。

其工艺流程简图如图 3.13 所示。

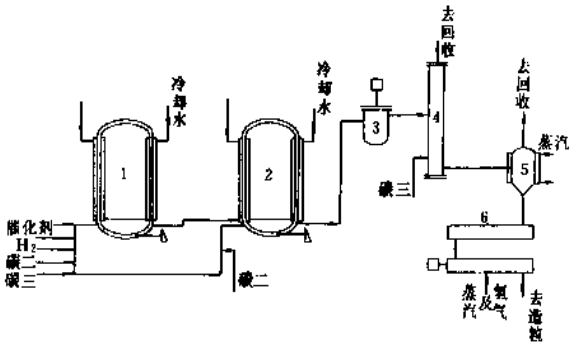


图 3.13 Phillips 本体法聚合工艺流程简图
1, 2—第一、第二反应器; 3—脱活槽; 4—洗涤塔; 5—蒸汽吹净器; 6—干燥机系统

该工艺技术的特点是:

(1) Phillips 公司采用的环管型反应器具有全容积装料、单位反应容积所占有的传热面积大、传热系数高、生产强度高,而且环管内物料流速快、凝胶少、切换牌号的时间短,设备结构简单等特点。

(2) 中国采用 Solvay 型常规催化剂生产。近年来采用了北京化工研究院研制的 BRICI 催化剂,使"Phillips/BRICI PP Process"工艺技术可实现不脱灰、不脱无规物。

(3) 有良好的经济指标。据美国化学系统公司 1983 年对 Phillips 环管本体工艺及 UCC-Shell 公司的 Unipol 气相法工艺进行的对比研究,结果两者投资与成本相近[3.153]。

(4) 树脂商品名为 Marlex,有 12 个基本牌号。主要为均聚物及无规共聚物。产品主要用于纤维,其土工布产量占美国的 80%。

3.5.4.2. 高效催化剂本体法 本体法采用高效催化剂的工艺可以三井东压工艺技术作代表。该公司于 1979 年研制出高活性催化剂 (SAC),相应的本体聚合工艺则于 1983 年开发成功。

其工艺流程简图见图3.14。

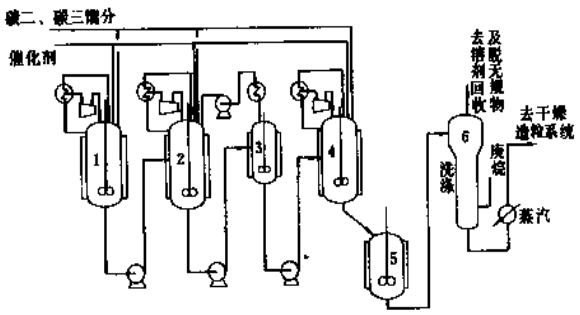


图3.14　三井东压本体法聚合工艺流程图

1—预反应器；2—第一反应器；3—脱气槽；4—第二反应器；5—脱活罐；6—洗涤塔

该工艺的主要特点是：

(1) 采用高效催化剂 (SAC)，聚合活性：均聚为750kg/gTi，共聚为500kg/gTi。产品等规度用丙烯洗涤前为93～95%，洗涤后为95～97%。

(2) 聚合工艺为先用一个预聚合釜与两个均聚釜串联连续聚合，后面串有两个并联的间歇式聚合釜，交替使用，进行嵌段共聚。据称这主要是为了保持恒定的乙烯丙烯配比，以保证共聚物的质量。在流程中仍保留有丙烯洗涤工序。

(3) 商品名称为Noblen，共有26个商品牌号。

该工艺的消耗定额见文献 [3.153]。

3.5.5.　本体-气相组合法

根据对前面几种工艺技术的深入研究，人们发现：对于丙烯聚合来说，液相本体聚合工艺的技术经济指标优越。而对气相法来说，其突出的优点是：在生产抗冲共聚物时，可以避免所生成的橡胶相在稀释剂中溶解。因此，把本体法和气相法组合起来，利用液相本体法生产均聚物，气相法生产抗冲共聚物，以发挥各自的特长，这样就出现了本体气相组合法工艺技术。开发此技术的公司是Himont和三井油化，它们都采用最新一代的高效催化剂。

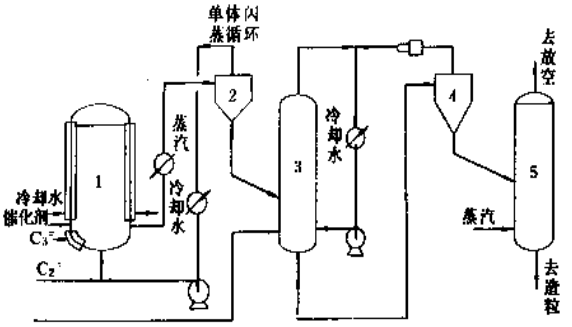


图3.15　Spheripol本体气相组合法聚合工艺流程

1—均聚反应器；2—闪蒸器；3—共聚反应器；4—脱气罐；5—脱活塔

3.5.5.1.　Himont本体-气相组合法　Himont公司是全世界最大的生产聚丙烯的公司。该公司开发了先进的Spheripol组合工艺技术。

其工艺流程简图见图3.15。

Spheripol工艺技术的特点是：

(1) 采用了高性能的球型催化剂FT-4S，其聚合指标见表3.19。

表3.19　FT-4S球型催化剂的聚合指标[3.153]

项目	活性 kg/g催化剂	等规度 %	表观密度 g/ml	颗粒度 mm	颗粒分布
指标	15～20	95～97	0.5	1～3 圆球型	窄

(2) 聚合工艺是采用环管反应器，用液相本体法进行预聚合及均聚反应 (包括无规共聚反应)。采用密相流化床串联在均聚合之后进行气相共聚反应。这样的安排充分发挥了本体法在均聚中和气相法在共聚中的特长。

(3) 产品质量优良。其产品的共同特点是白度高，物理机械性能好。特别是所生产的多相共聚物、无规三元共聚物及聚烯烃合金等产品，有效地扩展了聚丙烯的用途。从反应器直接生产出来的球型树脂，由于加了热稳定剂、抗氧剂和其它添加剂，不但实现了无造粒，而且还进一步改善了聚丙烯树脂的性能，并可降低10%的熔融能耗，增加挤出率5～15%[3.164]。

(4) 经济性好。基建投资比常规溶剂法省40%，比高效催化剂溶剂法省20%。省去造粒后，投资可再节省20%[3.163]。由于公用工程和原料消耗低，人工费用少，因此生产成本低 (见表3.20)。

表3.20　Spheripol工艺与其它工艺的成本比较[3.153]，美分/kg

公司名称	Spheripol	Amoco	BASF	Unipol	Shell
均聚					
美国	48.59	53.35	51.46	52.25	55.12
欧洲	57.28				
抗冲					
美国	48.15		52.25	52.96	56.75
共聚					
欧洲	57.43		61.71		

Sheripol工艺的消耗定额见文献 [3.153]。

3.5.5.2. 三井油化本体气相组合法 三井石油化学工业株式会社开发的本体气相组合法工艺技术与Himont公司的Spheripol工艺相类似。定名Hypol工艺，于1984年实现工业化。

Hypol工艺的技术特点是：

(1) 采用具有高性能的第二代高效催化剂，即Hy-HS-Ⅱ或TK-Ⅱ催化剂。该催化剂的聚合指标见表3.21。

表3.21 Hypol工艺Hy-HS-Ⅱ催化剂的聚合指标[3.153]

项目	活性 kg/gTi	等规度 %	表观密度 g/ml	颗粒度 mm	颗粒分布 32～42目,%
指标	>10000	97～98	0.46	0.6	96.4

(2) 用该技术所生产的树脂，特别是抗冲共聚物的质量优于溶剂法工艺所生产的产品，其树脂中的总灰分在100ppm以下，残钛含量在4ppm以下。能生产包括嵌段共聚物在内的各类产品。

a. 均聚物产品：具有高等规度和刚性；

b. 抗冲共聚物产品：抗冲共聚工艺能控制嵌段共聚物中均聚物和共聚物的数量组成，并能改善共聚物组分分散的均匀性；

c. 无规共聚物产品：所生产的薄膜(Cpp和Ipp)具有很好的光学性能、耐低温冲击强度和低温热封性能。

(3) 可以控制聚合物的性状。此工艺采用的Hy-Hs-Ⅱ催化剂可以生产出质量优良的微球形聚合物，其典型分布列于表3.22。

表3.22 Hypol工艺用Hy-Hs-Ⅱ催化剂生产树脂的典型分布[3.153]

目数，目	20	32	42	60	80	145
%	1.6	78.4	18	1.2	0.4	0.4

平均粒度为600μm，粉料平均表观密度为0.46g/ml。

上述几个公司本体法和本体-气相组合法聚合工艺的消耗定额列于表3.23。

表3.23 各种本体法和本体-气相组合法聚合工艺消耗定额

公司、方法及产品名称	单体 t	蒸汽 t	电 kW·h	冷却水 t	氢气 m^3 (标准状态)
Phillips本体法					
均聚物及无规共聚物	1.01～1.015	0.4	300～500	120	100
三井东压					
均聚物	1.015	0.98	451～468	150	43～46
共聚物	1.034～1.040	1.34～1.53	554～625	210～270	55
Himont本体气相组合(Spheripol)					
均聚物	1.010	0.3	120	100	30
无规共聚物	1.010	0.3	120	100	30
多相共聚物	1.010	0.3	150	120	30
三井油化本体气相聚合(Hypol)					
均聚物	1.020	0.3	300	180	85
无规共聚物	1.020	0.3	450	180	85
嵌段共聚物	1.020	0.3	420～510	180	85

表3.24 世界聚丙烯生产能力、开工率及需求[3.155]

年份	1988	1989	1990	1991	1992	1995 (预计)	2000 (预计)
生产能力，Mt	12.4	14.0	16.12	18.72	19.5	19.5	19.5
开工率,%	88	82	74	67	66	74	88
需求量，Mt	10.91	11.43	11.97	12.5	12.93	14.43	17.19

3.6. 经济概况

3.6.1. 世界聚丙烯的生产能力、产量和需求

世界一些国家聚丙烯的生产能力、产量、需求、消费等情况列于表3.24～表3.27。

表3.25 一些国家和地区各种聚丙烯的消耗比例[3.156]，%

国　别	均聚物	无规共聚物	嵌段共聚物
美　国	80	4	16
西　欧	74	2	24
日　本	43	25	32

表3.26 一些国家和地区各种聚丙烯生产工艺所占比例[3.157]，%

生产工艺	美国	西欧	日本	其它国家
溶剂法	42.9	68.8	79.5	89.0
本体法	37.4	14.5	20.0	8.3
气相法	12.8	10.9		2.7
组合法	6.9	5.8	9.5	

表3.27 中国聚丙烯生产能力、产量及需求量[3.158～3.160]，kt

年　份	1985	1987	1988	1989	1990	1991
生产能力	172	386.5	512	621	886	1000
产　量	132.4	177.5	267.8	292.7	385.3	575.9
需　求	549.5	468.5	866.1	589	66.56	1235.3

3.6.2. 各种生产方法的技术经济比较

在聚丙烯的各种工艺技术中，溶液法由于流程长，投资及操作费用高而被淘汰。

溶剂法在常规催化剂的年代，由于溶剂的存在，有利于脱灰、脱无规物，而且当时原料便宜能源费用不高，因此曾是一种主要的生产方法。70年代中期以后，能源及原料费用大幅度上涨，高效催化剂出现之后虽然可以不脱灰和不脱无规物，使技术经济指标有相当程度的提高，但是由于溶剂的存在不但使流程复杂化，增加了投资和操作费用，而且由于单体浓度低而使反应速率下降，特别是在共聚时，对产品的质量有一定的影响。因此，无论从技术还是经济的角度来衡量，它都已无法与本体法和气相法竞争，即便是改用了高效催化剂也是如此。因而目前在全世界所有新建的聚丙烯装置中，已极少采用此技术[3.161]。

目前聚丙烯生产工艺中，主要是本体法、气相法和本体气相组合法。对于本体法和气相法的比较，在均聚及共聚反应中情况有所不同。

气相法和本体法的投资及生产成本分别列于表3.28和表3.29。

表3.28 各种生产方法建设投资比较[3.262]

产品名称	溶剂法	本体法	气相法
均聚物	100	75	74
嵌段共聚物	108		76

表3.29 本体法与气相法生产成本比较[3.153]

项　目	成本，美分/kg	
	本体法（Phillips）	气相法（UCC/Shell）
原料费	46.0	46.0
公用工程费	2.0	1.5
操作费	2.2	2.2
管理费	2.2	2.2
经营成本	52.4	51.9
折旧	6.6	7.3
净成本	59.0	59.2

虽然不同来源的数据有些出入，但综合起来，对均聚来说，两种方法的技术经济指标差别不大。而气相法在如何使液体的烷基铝和给电子体均匀分散在反应器内的气相空间，形成一个有效而均一的催化体系，并使每一个催化剂粒子都能良好分散，不产生热积累而粘结等方面，不如液相本体法有利，再加上环管反应器的时空效率大大超过气相反应器，因此使用环管反应器的本体法显得更为有利。

共聚工艺的比较　对于共聚工艺，本体法的最大弱点是，由于稀释溶剂的存在，反应生成的橡胶状物质容易被溶剂溶解，闪蒸后又会析出，包裹在聚合物颗粒的外表，造成产品质量的不均一。另外，两种工艺的能耗比较（见表3.30），气相法也优于本体法。

表3.30 不同聚合工艺的能耗比较[3.163]，GJ

项　目	蒸汽	电	单体损耗	溶剂损耗	能耗当量	相对能耗
本体法	2.5	5.7	2.4	0.5	11.0	1.4
气相法	0.5	5.7	2.0		8.1	1.0

因此，对于共聚来说，气相法的技术经济指标比本体法优越。本体气相组合工艺即是将上述两者的优点相结合而产生的。

综上所述，在丙烯聚合生产聚丙烯的各种工艺方法

中，目前液相本体法、气相法和组合法都是有竞争力的工艺方法。但从技术发展的趋势看，气相法的发展余地可能更加广阔。

3.7. 产品规格及测试方法

3.7.1. 产品规格

中国聚丙烯产品规格见国标 GB 1276—90。产品质量分 3 级，优级品等规指数>96%。均聚物、嵌段共聚物（多相共聚物）、无规共聚物、混合物分别以 H、C、R、M 表示。按用途分有 B—吹塑、C—压延、E—挤塑、F—薄膜、K—电缆及电线绝缘材料、L—单丝、M—注塑、P—管材、R—旋转成型、S—发泡材料、T—扁丝、Y—纺丝 12 种类型。聚丙烯规格（中国国家标准）列于表 3.31[3.164]。中国自行开发的液相小本体法聚丙烯暂行标准见表 3.32[3.164]。

表 3.31 聚丙烯规格（GB 12670－90）

序号	项目 \ 类别 / 牌号 / 级别		注塑类											
			PP H-M-012			PP H-M-022			PP H-M-022-A			PP H-M-045		
			优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		1.1～1.9		0.90～2.1	2.2～3.8		1.8～4.2	1.9～3.1		1.5～3.5	3.8～6.2		3.0～7.0
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0			96.0			96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	31.0	30.0	28.0	31.0	30.0	28.0	31.0	30.0	28.0	31.0	30.0	28.5
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥	19			17			17			17		
		−20℃ ≥												
7	软化点（维卡），℃	≥	150			150			150			150		
8	洛氏硬度（R 标尺）	≥	95			95			95			95		
9	雾度，%	≤												
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm												
		0.4mm												

序号	项目 \ 类别 / 牌号 / 级别		注塑类									挤出扁丝类		
			PP H-M-075			PP H-M-015			PP B-MP-012			PP H-T 022		
			优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		5.2～8.8		4.2～9.8	8.2～14		6.6～15	0.98～2.0		0.82～2.2	1.7～2.9		1.4～3.2
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0						96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	31.0	30.0	28.5	32.0	31.0	29.0	22.5	21.0	20.0	31.0	30.0	28.0
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥	15			15								
		−20℃ ≥							30	25	23			
7	软化点（维卡），℃	≥	150			150			135					
8	洛氏硬度（R 标尺）	≥	95			95			75					
9	雾度，%	≤												
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm												
		0.4mm												

续表

序号	项目	类别	挤出扁丝类									挤出平膜类		
		牌号	PP H-T-045			PP H-T-045—A			PP H-TL-045			PP H-F-012		
		级别	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		2.6～4.4		2.1～4.9	4.5～7.5		3.6～8.4	2.6～4.4		2.1～4.9	1.1～1.9		0.90～2.1
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0			96.0			96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	31.5	30.5	28.5	31.5	30.0	28.5	30.5	29.5	27.5	29.0		
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥												
		−20℃ ≥												
7	软化点（维卡），℃	≥										150		
8	洛氏硬度（R标尺）	≥												
9	雾度，%	≤												
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm												
		0.4mm												

序号	项目	类别	绳索丝类			吹塑薄膜类			涂覆类			纺丝类		
		牌号	PP H-L-022			PP H-I-015			PP H-H-300			PP H-YL-022		
		级别	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		1.9～3.1		1.5～3.5	7.1～12		5.7～13	20～32		16～36	1.7～2.9		1.4～3.2
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0			96.0			96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.03
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	30.0	29.0	27.0	30.0			29.0			31.0	30.0	28.0
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥												
		−20℃ ≥												
7	软化点（维卡），℃	≥												
8	洛氏硬度（R标尺）	≥												
9	雾度，%	≤				6.0								
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm	0～8			0～1.0	1.1～3.0	3.1～5.0				0～3.0	3.1～5.0	5.1～8.0
		0.4mm	0～40			0～10	11～20	21～30				0～15	16～25	26～40

续表

序号	项目 \ 类别 / 牌号 / 级别		纺丝类								
			PP H-YL-045			PP H-YL-075			PP H-YL-140		
			优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		2.6～4.4		2.1～4.9	6.8～11		5.4～13	10～18		8.4～20
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0			96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	31.5	30.5	28.5	31.5	30.5	28.5	32.0	31.0	29.0
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥									
		−20℃ ≥									
7	软化点（维卡），℃	≥									
8	洛氏硬度（R标尺）	≥									
9	雾度，%	≤									
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm	0～3.0	3.1～5.0	5.1～8.0	0～3.0	3.1～5.0	5.1～8.0	0～3.0	3.1～5.0	5.1～8.0
		0.4mm	0～15	16～25	26～40	0～15	16～25	26～40	0～15	16～25	26～40

序号	项目 \ 类别 / 牌号 / 级别		纺丝类								
			PP H-YL-180			PP H-YL-300			PP H-YL-300-A		
			优级	一级	合格	优级	一级	合格	优级	一级	合格
1	清洁度（色粒），个/kg		0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20	0～5	6～10	11～20
2	熔体流动速率（熔体指数），g/10min		13～22		11～25	20～32		16～36	26～44		21～49
3	等规指数，%	≥	96.0			96.0			96.0		
4	粉末灰分，%	≤	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
5	拉伸屈服强度，MPa	≥	31.0	30.0	28.0	31.0	30.0	28.0	31.0	30.0	28.0
6	悬臂梁冲击强度，J/m	23℃ ≥									
		−20℃ ≥									
7	软化点（维卡），℃	≥									
8	洛氏硬度（R标尺）	≥									
9	雾度，%	≤									
10	鱼眼，个/1520cm²	0.8mm	0～4.0	4.1～8.0	8.1～16	0～4.0	4.1～8.0	8.1～16	0～4.0	4.1～8.0	8.1～16
		0.4mm	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60	0～20	21～40	41～60

注：1. 第1、2、4、5、10项及共聚物PP B-MP-012的第6项为出厂必检项目，其余为抽检项目。

2. 表中聚丙烯树脂国标牌号与企业商品名对照见附录A（参考件）。

表3.32 小本体法聚丙烯规格

项目	优级品	一级品	合格品	项目	优级品	一级品	合格品
等规指数，%	>96	>94	>90	灰分，ppm	≤300	≤400	≤600
熔体指数，g/10min	0.2～12	0.2～12	0.2～12	钛含量，ppm	≤25	≤30	≤50
表观密度，g/ml	≥0.45	≥0.45	≥0.4	氯含量，ppm	≤200	≤250	≤300
挥发分，%	≤0.2	≤0.3	≤0.5				

3.7.2. 测试方法

等规指数表示等规结构的聚丙烯在树脂中所占的比例，采用正庚烷萃取法测定[3.165]。也可用红外光谱或质子核磁共振法测等规构型或等规序列[3.166]。

此外，有表观密度测试法 GB-1636—79，树脂灰分测定法 GB-1635—79，塑料拉伸试验法 GB-1040—79，塑料悬臂梁冲击试验法 GB-1843—80，邵氏硬度试验法 GB-2411—80，软化点试验法 GB-1633—79，包装用树脂卫生标准分析法 GB-3560—85 等。

3.8. 用 途[3.167~3.170]

聚丙烯的用途十分广泛，主要有以下几个方面。

3.8.1. 注射制品

注射制品是聚丙烯的主要应用领域，约占总消费量的 40～50%。该制品用于汽车及工业零部件，如保险杠、阻流器、方向盘、仪表盘、蓄电池外壳、冷却风扇、阀体、泵体、泵盖、压滤机框等；家用电器，如冰箱、洗衣机、洗盘机部件、电风扇叶片及罩、电视机背壳及偏转线圈骨架、录音机及录像机外壳等；各种包装箱及容器，如啤酒及清凉饮料瓶、糖果和糕点等用的周转箱，工具箱、行李箱、航空容器、化学容器等；医疗卫生用的注射器及医疗器具，家俱、日用品，如座椅、盘杯、篮、筐、篓、桶、小型容器、盖子及玩具等。

3.8.2. 薄 膜

聚丙烯薄膜有未拉伸薄膜（CPP）、吹塑薄膜（IPP）、双向拉伸薄膜（BOPP）、微孔膜等。

未拉伸薄膜、吹塑薄膜的透明性、光泽度接近玻璃纸，透氧率仅为 LDPE 薄膜的一半，水蒸汽透过困难，适用于防潮包装物品；拉伸强度和刚性好，耐热 140℃，可蒸煮杀菌，复合性好，可作蒸煮食品袋，良好的电绝缘性、化学稳定性适于作电绝缘材料，胶粘带带基。

将未拉伸薄膜、吹塑薄膜经单向拉伸可成拉伸方向强度高、伸长率低的单向拉伸薄膜。将这种薄膜切成宽度适宜的窄带、细丝可做织物、绳索材料。用它生产的捆扎带、捆包带、重包装袋，不但强度高、重量轻、而且不霉变，得到了广泛使用。

双向拉伸薄膜的透明性、光泽、机械强度和耐低温性更好，除作一般包装材料外，亦作热收缩包装膜、复合薄膜、胶粘带带基。

聚丙烯微孔薄膜具有适当的微孔尺寸，不仅耐酸、耐碱、电阻低，而且透气性和耐热性好，易热封，细菌不能透过，已在医药卫生、气体分离技术、气体液体超净化、膜蒸发、膜蒸馏以及大规模集成电路、高性能电池等许多领域广泛应用。

3.8.3. 管材与板材

聚丙烯管具有重量轻、强度高、耐热、耐腐蚀、施工方便等优点，可在 80℃长期使用，在 100～200℃短期使用。在 60℃或更高的温度下能耐酸碱，可作工业管道使用，用于工业排水系统、排废管、排气管，建筑排水管、采暖热水管、水利农业排灌管。

聚丙烯板有工业民用波纹板、压制板、热成型的片材作食品轻包装，浴盆和箱子衬里，液体贮槽、汽车挡泥板等。

3.8.4. 纤维与无纺布

聚丙烯纤维俗称丙纶，是仅次于聚酯、尼龙、聚丙烯腈的第四大合成纤维，常作地毯、工业材料、装饰布和衣服。

无纺布作过滤材料，医疗卫生绷带、尿布、服装衬里和高速公路及蓄水池的垫层等。

3.8.5. 中空制品

聚丙烯中空容器广泛用作医药瓶、输液瓶、洗涤剂瓶等。

此外，聚丙烯还可作涂料、合成纸、合成木材等。

3.9. 聚丙烯改性品种

通过化学方法，如共聚、接枝、氯化、氯磺化或交联等改变聚丙烯的分子结构。或者用物理方法，如共混、增强、填充、加入添加剂而改进或赋予聚丙烯以新的性能，扩大应用范围，所生产的新品种及改性品种的性能见表 3.33[3.171]。

3.9.1. 丙烯共聚物

3.9.1.1. 丙烯无规共聚物[3.172~3.174] 丙烯与乙烯等共聚单体聚合而得丙烯链节中无规则地分布着乙烯链节的无规共聚物。由于乙烯阻止丙烯结晶化的结果，使无规共聚物的结晶度、刚性、熔点均低于均聚物，而透明性改进，韧性和冲击强度提高。性能改进的程度取决于共聚单体的类型、比率及共聚方法。一般无规共聚物中乙烯含量提高 1%，其熔点降低 5℃。浆液法生产的无规共聚物，其乙烯含量低于 5%。气相法可生产高乙烯含量，如 7%、甚至 12%的无规共聚物，它广泛用于透明包装薄膜、吹塑成型和薄膜密封层等。此外，还有丙烯与高碳 α-烯烃的无规共聚物，以及三元无规共聚物，如丙烯、乙烯、1-丁烯三元无规共聚物可用于食品等快速包装的低温热封薄膜。

3.9.1.2. 丙烯多相共聚物[3.167,3.175~3.177] 丙烯均聚物的低温抗冲击性差。采用均聚和共聚多个聚合反应器生产抗冲击性聚丙烯，是由丙烯均聚后再进行丙烯与

表 3.33 聚丙烯主要改性品种性能

性能	测试方法	单位	均聚物	共聚物		
				中抗冲物	高抗冲物	无规物
平均密度		g/cm³	0.905	0.905	0.905	0.905
屈服拉伸应力	ASTM D638	N/cm	3432	2942	2275	2500
	50mm/min	(kgf/cm)	(350)	(300)	(232)	(255)
挠曲模量	ASTM D790	MPa	1569	1373	657	745.3
	(0.1mm/mm min)	(kgf/cm²)	(16000)	(14000)	(6700)	(7600)
Izod 冲击强度	ASTM D256	J/m	40	85	(200)	85
	(23℃)					
	ISOR(0℃)	缺口	25	35	100	30
	(−40℃)				60	25
洛氏硬度	ASTM D785		95	90	75	178
软化温度	ASTM D1525	℃	148	147	143	128
热变形温度	ASTM D648	℃				
4.6kgf/cm²			105	100	93	90
18.6kgf/cm²			68	60	50	55

性能	测试方法	单位	玻璃纤维增强		滑石粉填充均聚物		滑石粉填充共聚物	
			20%	30%	20%	40%	20%	40%
平均密度		g/cm³	1.04	1.12	1.04	1.24	1.04	1.24
屈服拉伸应力	ASTM D638	N/cm	7257	8620	3795	3432	2844	2794.9
	50mm/min	(kgf/cm)	(740)	(879)	(387)	(350)	(290)	(285)
挠曲模量	ASTM D790	MPa	4962	6552.8	3373	4285.5	3138	3530.4
	(0.1mm/mm min)	(kgf/cm²)	(50600)	(66820)	(34400)	(43700)	(32000)	(36000)
Izod 冲击强度	ASTM D256	J/m	70	100	28	15	40	30
	(23℃)							
	ISOR(0℃)	缺口	55	85	22	13	32	24
	(−40℃)		40	70	20	10	25	17
洛氏硬度	ASTM D785		107	109	105	110	98	94
软化温度	ASTM D1525	℃	158	164	150	150	147	147
热变形温度	ASTM D648	℃						
4.6kgf/cm²			156	158	125	133	114	130
18.6kgf/cm²			140	148	80	97	75	88

性能	测试方法	单位	40%碳酸钙填充聚丙烯		橡胶改性品种		
			均聚物	共聚物	未填充	典型	矿物填充
平均密度		g/cm³	1.24	1.24	0.895	1.04	1.14
屈服拉伸应力	ASTM D638	N/cm	2490	2030	1804	2000	1902
	50mm/min	(kgf/cm)	(254)	(207)	(184)	(204)	(194)
挠曲模量	ASTM D790	MPa	2700.7	2250.6	980.7	1353	1701.5
	(0.1mm/mm min)	(kgf/cm²)	(27540)	(22950)	(10000)	(13800)	(17350)
Izod 冲击强度	ASTM D256	J/m	60	65	450	(350)	(600)
	(23℃)						
	ISOR(0℃)	缺口	37	40			
	(−40℃)		23	25	50	40	50
洛氏硬度	ASTM D785		100	89	48	50	52
软化温度	ASTM D1525	℃	150	147	126	140	135
热变形温度	ASTM D648	℃					
4.6kgf/cm²			125	122	85	94	94
18.6kgf/cm²			75	66	46	52	52

乙烯等共聚单体的共聚，制得由聚丙烯、乙丙橡胶和聚乙烯组成的多相共聚物，亦称嵌段共聚物。它具有乙丙橡胶与聚乙烯，以壳-芯形态的微粒，均匀分散在聚丙烯连续相中的结构。乙丙橡胶在聚丙烯与聚乙烯相间起相容剂的作用。控制三相成分的比例，可获得刚性、抗冲击性均衡、抗泛白的高抗冲击性共聚物，广泛用于汽车、工业零部件及家用电器。共聚物韧性的大小取决于共聚单体的类型、比率及共聚方法。采用浆液法生产时，由于弹性体成分易溶于溶剂中，共聚物中的弹性体成分含量少。气相法可生产弹性体成分达20%以上的多相共聚物。

3.9.2. 接枝聚丙烯[3.177,3.178]

在有机过氧物的存在下，聚丙烯与极性单体，如丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸、马来酸酐、次甲基丁二酸等通过反应挤出工艺进行接枝共聚，或与聚苯乙烯进行接枝共聚[3.178]，赋予聚丙烯以极性，可改进聚丙烯的粘接性、涂饰性、油墨印刷性。极性聚丙烯可作共挤出复合膜的粘接层、热熔胶，也作聚丙烯与各种极性聚合物，如尼龙、胺端基丁腈橡胶共混用的相容剂，或作填料、玻璃纤维增强材料的偶联剂，以提高聚丙烯的机械性能和热性能。

3.9.3. 氯化与氯磺化聚丙烯[3.179,3.180]

聚丙烯氯化生产氯化聚丙烯的方法有3种。如以过氧化苯甲酰为引发剂，在光照射条件下，聚丙烯粉末与惰性粒子，如TiO_2、SiO_2混合，在流化床中氯化的固相法；聚丙烯粉末悬浮在水中氯化的悬浮法；以四氯化碳、四氯乙烷或四氯乙烯为溶剂，使聚丙烯粉末溶解于溶剂中氯化的溶液法。氯化聚丙烯无毒，熔点100～150℃。氯化时聚丙烯的熔点随氯化度的增加而迅速降低，待氯含量在30%左右时，熔点最低，氯化度大于30%时，其熔点相应升高。相同氯含量的氯化聚丙烯又因生产方法而异。相对溶解度则随氯化度的提高而增大，氯化度低于30%的产品难溶于溶剂。氯化度相当高时，均相产品更易溶解。通常溶解度相同的产品，其非均相产品的氯化度大约是均相产品的3倍。非均相产品的粘接性高于均相产品，二者的粘接性随氯化度的提高而变小。

高氯化度(63～67%)的产品作氯代橡胶代用品，油墨、油漆的粘结剂，易燃物的添加剂。低氯化度(20～40%)的产品用于粘合剂，聚丙烯薄膜热封涂层，聚丙烯制品的印刷油墨和油漆的载色剂。

在过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈存在下，聚丙烯在50～70℃溶于四氯化碳溶剂中，通入Cl_2和SO_2进行氯磺化反应制得氯磺化聚丙烯，亦作涂料、粘合剂用[3.181]。

3.9.4. 交联聚丙烯[3.182,3.183]

具有交联结构的聚丙烯，其力学性能、耐热性能有很大提高。聚丙烯经电子射线照射进行辐射交联，或采用有机过氧化物的化学交联均可产生交联结构。但前者设备昂贵，制品形状受到限制，后者加工温度范围窄。日本三菱油化株式会社开发的水交联法聚丙烯"リソクロン"，采用聚丙烯与乙烯基三甲氧基硅烷接枝共聚的硅烷改性聚丙烯，与水接触便产生交联反应，生成网状结构，其耐热性提高20～30℃，耐蠕变性提高1.5～5倍，耐磨、耐油性、低温特性都有大幅度的提高，工艺简单、生产成本低。产品用于汽车工业、家用电器及工业零部件以代替尼龙、聚甲醛等工程塑料。三井东压株式会社研究丙烯与烯基硅烷采用钛系催化剂共聚制硅烷改性聚丙烯，其制品与氧接触交联的方法[3.183]。

3.9.5. 共混改性聚丙烯[3.184～3.191]

聚丙烯与橡胶、热塑性弹性体、塑料共混用以改善冲击强度、低温脆性。与乙丙橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯共混，冲击强度提高3～7倍，耐寒性提高8～10倍。其中乙丙橡胶与聚丙烯的相容性最好，可形成乙丙橡胶以极细微粒(<1μm)均匀分散在聚丙烯连续相中的特殊结构，在保持结晶聚丙烯高刚性、高强度的同时，可大大改善低温韧性，其改性效果最佳，实用价值最大。1981年美国孟山都公司开发的乙丙三元橡胶(EPDM)改性聚丙烯，商品名为Santoprene。其性能见表3.34[3.185]。其脆化温度随EPDM含量的增加而降低，使用温度范围宽(－60～150℃)，永久变形小，一些物理机械性能可与氯丁橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶媲美，耐疲劳及耐磨性突出。可用热塑性塑料加工的方法进行注射、挤出、吹塑成型，制品用于汽车工业、家用电器、工业零部件等方面。

三元共混物，如聚丙烯与乙丙橡胶、聚乙烯的共混物，改进耐冲击性和透明性有实效。而聚丙烯与乙丙橡胶、无机填充的三元共混物具有均衡的冲击韧性、刚性、尺寸稳定性，收缩率小，宜作汽车仪表盘，可与ABS、改性PPO相比。

1985年孟山都公司又推出聚丙烯与丁腈橡胶共混的耐油性改性产品"Geolast"，在120℃的耐油性接近一般丁腈硫化橡胶。适用于汽车工业、石油工业、设备仪表及液压传动装置构件、工业胶管、燃料油箱、软管、电线电缆护套等。

聚丙烯与SBS热塑性弹性体共混，低温冲击强度提高3倍，脆化温度降到－60℃。与SEBS共混改进加工性、冲击强度。而PP-SEBS-HDPE共混物的拉伸强度、冲击强度比PP-SEBS-PS、PP/SEBS和PP/HDPE都高。

聚丙烯与LDPE、HDPE、ABS、EVA共混，有利于提

表 3.34 Santoprene 性能

项 目	测试方法 ASTM	单 位	201－73 101－73	201－80 101－80	201－81 101－87	203－40 103－40	203－50 103－50
硬度（25℃）	D2240	邵氏	73A	80A	87A	40A	50A
密度（25℃）	D297	g/cm³	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94
拉伸强度（25℃）	D412	MPa	7.7	9.9	15.5	18.7	27.4
断裂伸长率（25℃）	D412	%	375	400	530	600	600
100%拉伸模量（25℃）	D412	MPa	3.3	4.6	7.0	8.8	10.2
撕裂强度	D624	MPa					
25℃			2.7	3.6	5.4	7.6	11.4
100℃			1.1	1.4	2.7	4.3	5.9
永伸伸长（25℃）	D412	%	14	20	33	48	61
压缩永久变形	D395	%					
25℃			25	27	35	39	
100℃			33	39	52	65	
脆化温度		℃	<－60	<－60	<－60	<－40	－34
磨耗（25℃）	D1630	NBS	54	84	201	572	>600

表 3.35 玻璃纤维增强聚丙烯性能

玻璃纤维含量	0	20	20 化学偶联	30	40	40 化学偶联
相对密度	0.90	1.04	1.04	1.13	1.22	1.22
吸水性（24h），%	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.05
成型收缩率，cm/cm	0.015	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004
拉伸强度，MPa	32.3	58.3	75.5	61.8	68.6	96.1
伸长率，%	15.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0
拉伸模量，MPa	1274.8	3726.3	4118.5	4412.7	5099.1	5491.4
弯曲强度，MPa	41.2	54.9	82.4	57.9	61.8	130.4
弯曲模量，MPa	2059.3	4118.57	4118.57	5491.4	6864.2	6864.2
压缩强度，MPa	34.3	41.2	68.6	44.1	48.0	89.2
热变形温度，℃	104	149	154	154	160	160
连续使用温度，℃	105	105	105	105	105	105

高拉伸强度、模量、热变形温度三者的协同作用，有良好的综合性能。聚丙烯与工程塑料，如尼龙、PBT 的共混合金已实用化[3.188~3.191]。

3.9.6. 玻璃纤维增强聚丙烯[3.171,3.192]

在聚丙烯中加入玻璃纤维，可大幅度提高聚丙烯的强度和耐热性，而保持优良的抗疲劳性和耐化学药品性。最经济实用的方法是采用直径 6～15μm 的玻璃短纤维与聚丙烯共混挤出造粒。不含偶联剂的玻璃纤维增强聚丙烯，聚丙烯与玻璃纤维间的键非常弱，玻璃纤维有外拉趋势。而采用硅烷偶联剂，或用马来酸酐、丙烯酸接枝改性的聚丙烯作偶联剂，进行化学偶联，有利于提高聚丙烯树脂与玻璃纤维间的粘接强度，结果聚丙烯的冲击强度提高 3 倍，拉伸强度、弯曲强度提高 2 倍以上，刚性提高 4 倍以上，热变形温度可达 158℃，抗蠕变性更佳，线性热膨胀性变小，成型收缩率大为降低，可与尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛等工程塑料媲美。玻璃纤维增强聚丙烯的性能见表 3.35[3.186]。

3.9.7. 填充聚丙烯[3.190,3.192~3.195]

聚丙烯中加入无机填料，如滑石粉、碳酸钙、云母、石膏、石棉、炭黑、木粉、稻壳粉、硅藻土、高岭土等，提高聚丙烯的刚性、耐热性、尺寸稳定性，降低成型收缩率和成本。其性能的改进与填料的种类、含量、形状、大小、表面状态，及填料在聚丙烯中的结合状态有关。粒径小、粒度分布均匀的填料有利于提高刚性和冲击强度。

加入硬脂酸锌、酞酸酯以利改善填料在聚丙烯中的分散性，加入硅烷偶联剂或丙烯酸改性聚丙烯，增强填料与聚丙烯间的化学结合力，会大大提高拉伸强度、弯曲模量、热变形温度，达到玻璃纤维填充的性能。滑石粉填充改性的效果比碳酸钙好，40%滑石粉填充聚丙烯的刚性提高3倍，而用碳酸钙填充仅提高2倍。滑石粉改性结果更接近工程塑料，常用于生产汽车仪表板和构造复杂的制件。

聚丙烯中加入呈薄片状的云母，对聚丙烯有二维增强作用。云母在聚丙烯中的分散性比滑石粉、碳酸钙、玻璃纤维好。其改性效果处于滑石粉改性与玻璃纤维增强之间。弹性模量高于玻璃纤维改性。其制品翘曲变形小、尺寸精度高，且片状云母对气体、液体有屏蔽作用，可用于食品、医药包装，或作汽油箱。

3.9.8. 阻燃聚丙烯[3.196]

聚丙烯的氧指数18%，水平燃烧速度1.8～4.1cm/min，这种燃烧性严重影响它在要求阻燃较高的建筑、车辆、航船、电子电器等方面的应用。为此在聚丙烯树脂中添加阻燃剂、阻燃助剂、填充剂，用以生产阻燃聚丙烯。常用的阻燃剂有卤化物，如六溴环十二烷、四溴双酚A、十溴联苯醚。采用十溴联苯醚生产的阻燃聚丙烯可达到UL 94-V-0或UL 94-V-5级燃烧标准，热变形温度≥130℃，抗弯强度≥34.32MPa (350kgf/cm²)，拉伸屈服强度≥26.48MPa (270kgf/cm²)，对改善器件性能、提高安全性、可靠性效果显著。阻燃助剂常用三氧化二锑，它与卤化物并用时，生成密度很大的$SbBr_3$等气相卤化锑，覆盖在树脂表面有阻隔空气和热、捕捉游离基的作用。此外，在聚丙烯树脂中添加水合氧化铝而具有阻燃和消烟作用，并可降低制品成本。

3.9.9. 发泡聚丙烯

聚丙烯中加入化学发泡剂制成密度低(0.01～0.7g/cm³)、微孔结构、耐热、绝缘、可吸收能的发泡聚丙烯。它有交联、非交联、高发泡与低发泡之别。以二乙烯基苯作交联剂、偶氮二甲酰胺作发泡剂，由50～70%聚丙烯与50～30%LDPE或MDPE生产交联发泡聚丙烯，其体积膨胀率一般为1～30倍。杜邦公司生产超高倍率(60倍以上)的发泡聚丙烯作缓冲包装材料。低发泡聚丙烯具有重量轻、隔音隔热好、外表似木的特点，广泛用作家具、汽车、电器、建筑材料、仪表外壳、乐器和包装方面。

3.10. 加工方法[3.168,3.197,3.198]

聚丙烯采用通用热塑性塑料常用的注射成型、挤出成型、吹塑成型、热成型等加工方法。

3.10.1. 注射成型

注射成型采用柱塞式或螺杆式注射机。聚丙烯经熔化、注射、冷却定型，然后将制品脱模、整修。根据注射机的类型、制品形状大小、模具构造和树脂牌号，其注射温度约为200～270℃，比物料充满模腔的最低温度高20～30℃。模具温度20～80℃，注射压力100～150MPa，制品成型收缩率一般为1～2.5%。延长注射时间、增大注射压力、降低模具温度或注射温度，有利于降低收缩率、提高制品质量。

3.10.2. 挤出成型

聚丙烯树脂在挤出机中经加热、加压，使其成熔融流动状态，然后从口模将其连续挤出而成型。此法用以生产聚丙烯薄膜、管、片、单丝、纤维、造粒用条料等。

3.10.2.1. 薄膜 聚丙烯吹塑薄膜采用挤出-吹胀法生产。挤出机的长径比一般为28～33。聚丙烯熔体通过环形机头后被引入的空气吹胀成管状膜坯，冷却固定尺寸后，重新加热，通入加热到一定温度的压缩空气，使其拉伸定向，吹胀比为5.5∶1，最后经电火花处理而成。聚丙烯平膜用挤出-浇铸法生产。采用长径比30的单螺杆挤出机，聚丙烯熔体经T型机头的缝隙挤到表面光滑的冷却辊上，冷却得到未拉伸的平膜。

将吹塑薄膜或平膜经纵向拉伸，横向拉伸制得双向拉伸聚丙烯薄膜。

3.10.2.2. 管材与板材 采用单螺杆或双螺杆挤出机挤出生产聚丙烯管。单螺杆挤出机长径比28～30，单螺纹等距不等深，螺距与螺杆直径相等，压缩比最好为4，不能低于2.8。加料温度180℃，逐渐提高到220～240℃，待模具温度逐渐冷却到60℃，再对挤出的管进行冷却定径。

挤出生产聚丙烯板采用长径比大于28的单螺杆挤出机，螺杆的进料、压缩、计量部分等距，压缩比3.5～3.6。进料温度180℃，挤出机末端温度250℃，挤出的板材经三辊压光机冷却成制品。

3.10.2.3. 纤维 采用长径比大于30、压缩比为3.5的螺杆挤出机，挤出温度240～300℃，熔融的聚丙烯经过滤通过喷丝头后冷却，拉伸取向成纤维。单丝拉伸比8∶1，复丝拉伸比5∶1。纤维性能取决于所选用的树脂牌号、挤出温度、骤冷时间和温度、拉伸比及退火时间和温度。

3.10.3. 吹塑成型

聚丙烯的吹塑成型有挤出-吹塑和注射-吹塑两种技术，用挤出机或注射机先形成熔融型坯，进入模具后再由压缩空气吹塑使之紧贴于模具表面被冷却成型为制品。挤-拉-吹和注-拉-吹中空成型技术更有利于提高中

空制品的弹性模量、拉伸强度、透明度，可节省原材料、降低成本。多层吹塑技术在使中空制品有明显增长。

3.10.4. 热成型

将聚丙烯置于夹层辐射加热器间加热到熔点(150～175℃)以上，再转移到模具上加工成所需形状。均匀控制模具温度、经水雾等快速冷却使收缩率最小。

4. 聚1-丁烯

4.1. 概 述[4.1～4.3]

聚1-丁烯[25036-29-7]是结晶度低于聚乙烯和聚丙烯的线型聚烯烃热塑性塑料。有均聚物和共聚物两种品种。自1954年Natta首先制得聚1-丁烯后，美国Mobil公司和德国Hüls公司相继建起了生产装置。由于1-丁烯单体来源有限、价格较贵、聚合技术较难、成本较高，故其市场开发无法与聚乙烯和聚丙烯相比，因此工业进展缓慢。但是，聚1-丁烯具有一些很有吸引力的性能，例如，突出的耐热抗蠕变性，优异的韧性、耐环境应力开裂性、耐磨性、耐化学品性、介电性和很好的机械强度。适合作管子、薄膜和薄板，尤以用作热水管最佳。现在美国Shell公司和日本三井石油化学工业株式会社都在生产。

4.2. 结构和性能[4.3～4.5]

聚1-丁烯的结构式为 $\left[H_2C-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\right]_n$，其乙烯侧链沿主链在空间呈有序排列，成为一种半结晶性的聚合物。工业产品的等规度为98～99.5%。

4.2.1. 晶体结构[4.3]

聚1-丁烯同聚丙烯一样是一种多晶型聚合物，它的晶体形态有Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅰ′、Ⅱ′5种，各种晶体特点见表4.1[4.3,4.4]。其中最重要而有实际价值的是Ⅰ型和Ⅱ型，这是Natta等人早期工作所发现的两种晶型物。

将熔融的聚1-丁烯冷却会生成Ⅱ型晶态，它是四方形晶胞，具有11/3螺旋构型。Ⅱ型晶态是热力学不稳定态，熔点100～120℃，密度0.9g/cm³。Ⅱ型微晶在室温下大约7天会逐渐转变成Ⅰ型晶态，Ⅰ型是菱形晶胞，具有1/3螺旋构型。它是一种最稳定的结构，熔点121～136℃，密度0.95g/cm³。

从Ⅱ型转变到Ⅰ型的转变过程中，基本上所有的四方晶体都转变成为菱形晶体。与此同时，聚合物的外观、物理性能也随之发生变化，聚合物的结晶度、熔点、密度相应提高，刚性、强度更好。但Ⅱ型转变到Ⅰ型后不可逆转。

Ⅲ型晶体可由溶液聚合和聚合物溶液中沉淀得到，它是斜方晶胞，具有1/4螺旋构型。熔点96℃。Ⅲ型晶体在室温下稳定，在接近熔点温度时转变成Ⅱ型，并持续转变到Ⅰ型。动力学和热力学的研究表明，菱形结构的Ⅰ型在任何温度下都比四方晶形结构稳定，在接近斜方晶形的熔点时，菱形结构又比斜方晶形结构稳定，在较低的温度下亦然。

Ⅰ′型结晶结构是不同于Ⅰ型的另一种散式菱形，熔点为95～100℃。Ⅱ′型是新发现的一种结晶结构。

4.2.2. 结晶度和晶型转变因素[4.3～4.5]

等规聚1-丁烯的结晶度大约为50%。从Ⅱ型转变到Ⅰ型后，均聚物的结晶度约48～55%，共聚物根据乙烯含量多少的不同，其结晶度大约在35～45%范围内。影响晶型转变的因素很多，如温度、压力、取向、是否加入成核剂、掺混、共聚等。

温度对晶型转变的影响最大。Ⅱ型结晶转变成稳定的Ⅰ型结晶，一般在很宽的温度范围内自发产生，在室温下这种转变最快，大约7天的时间能完全转变，温度太高(>50℃)或太低(<10℃)都会减慢转变速度，退火和热处理会大大影响结晶结构、改变结晶速度和晶型的转变。

外界压力的作用能迅速提高结晶转变速度。对样品施以压力或定向取向能明显促进Ⅱ型到Ⅰ型的这种转

表4.1 聚1-丁烯的晶体形态及性能

晶 型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅰ′	Ⅱ′
红外谱图，cm^{-1}	925 810	900	900，810	925，792	
晶型形态	菱形	四方形	斜方形	散式菱形	
熔点，℃	121～136	100～120	96	95～100	
密度，g/cm^3	0.95	0.90			
硬度(邵氏D)	65	39			
拉伸强度，MPa	15.17	4.41			
伸长率，%	350	350			

变。在大约10MPa的液压下，几秒钟便完全转变。

加入成核剂或影响结晶速度的聚合物，如聚丙烯，可促进Ⅱ型向Ⅰ型的转变，成核剂应选用熔点比聚1-丁烯的熔点高、稳定性好、在聚合物中不溶、无挥发性、无反应性、无极性和极性基化学结构的物质。如硬脂酸、硬脂酸盐、水杨酸、山梨酸、苯磺酸钠等。与聚丙烯掺混时，聚丙烯的结晶相起成核剂的作用。

利用1-丁烯共聚物的共结晶可加速或终止结晶的转变。聚1-丁烯链上有乙烯、丙烯、戊烯存在时，便加速形成稳定的Ⅰ型结晶。由Ⅱ型结晶转变到Ⅰ型结晶的速度取决于共聚单体的种类、单体浓度、单体分布、结晶度和结晶相的结构。有大于C_5 α-烯烃，如3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯存在时，会妨碍结晶转化。

4.2.3. 性　能

聚1-丁烯的结构和结晶特性使其成为一种具有综合性能相当好的聚合物。与其它聚烯烃的某些性能比较见表4.2[4.3]。它具有良好的机械性能，突出的抗蠕变性、耐低温流动性和耐环境应力开裂性。并具有耐磨性、可挠曲性和高填料填充性，聚1-丁烯的性能见表4.3[4.3]。它不仅有良好的介电性能和耐化学药品性。而且有很好的机械强度和高韧性。它的屈服值、拉伸强度、冲击强度分别是低密度聚乙烯的2倍、6～10倍、3～4倍。与其它聚烯烃相比，聚1-丁烯的耐应力开裂性最好（见表4.4[4.3]）耐蠕变性比聚乙烯、聚丙烯高，在不超过屈服点的应力作用下，突出的耐蠕变性一直到80℃仍可保持不变。聚1—丁烯在受热条件下仍显示出很好的机械性能，它的耐热性使之可在80～150℃下长期使用，在热水中的使用温度上限达110℃。耐磨性可与超高分子量聚乙烯相比，适宜作浆液输送管、灌溉用管、金属管衬里、传送带等。它的模量比聚乙烯、聚丙烯低，质地柔软，更适合作挠性管。缺点是脆化温度比聚乙烯高。

表4.2　聚1-丁烯与其它聚烯烃的性能比较

聚　合　物	密　度 g/cm³	熔　点 ℃	拉伸强度 MPa
聚1-丁烯	0.910～0.915	122～135	28～30
低密度聚乙烯	0.910～0.925	125～130	20
线型低密度聚乙烯	0.910～0.940	130～135	25～35
高密度聚乙烯	0.940～0.960	130～135	21～35
聚丙烯	0.910	165～175	30～35
聚4-甲基-1-戊烯	0.830	240	28

表4.4　耐环境应力裂纹性能比较[4.3]

聚合物	熔体指数 g/10min	密　度 g/cm³	曝晒时间 h	破坏率 %
聚1-丁烯	0.4	0.913	15,000	0
聚1-丁烯	2.0	0.911	15,000	0
聚丙烯	0.7	0.901	15,000	40
聚乙烯	0.2	0.921	22.4	85
聚乙烯	0.2	0.921	40.0	100
聚乙烯	5.6	0.959	16.0	100

4.2.4. 表征技术

对聚1-丁烯的多晶型状态可用X射线衍射法（XRD）、差示扫描量热法（DSC）、透射电子显微镜（TEM）、红外光谱和密度的测量予以表征。常用的X射线衍射法测得Ⅰ型和Ⅱ型的两个峰值分别为9.9°和11.9°。

测聚1-丁烯立构规整性最简单的方法是萃取法，但此法并不十分准确。

用红外光谱作常规分析、样品用量少，但需要厚度稳定的薄膜。

用^{13}C-NMR法测聚合物的绝对规整性。当样品分子

表4.3　等规聚1-丁烯性能[4.3]

项　　目	单　　位	测试方法 ASTM	均聚物	一般共聚物	高共聚物
熔体指数	g/10min	D-1238	2～20	1～4	0.2～20
密度	g/cm³	D-1505	0.915	0.90	0.895～0.911
拉伸屈服强度	MPa	D-638	14	12	5.5
拉伸断裂强度	MPa	D-638	29～31	32	16～21
断裂伸长率	%	D-638	350	350	400
弹性模量	MPa	D-638	250	190	52～69
Izod冲击强度	J/m	D-256	不断	不断	不断
邵氏硬度	D	D-2240	55	50	32～38
脆化温度	℃	D-746	−18	−20	−34
熔点	℃	DTA	124	102	102

量较高时，萃取法测的等规度比^{13}C-NMR 法高，当样品分子量较低时，萃取法测的等规度值比^{13}C-NMR 法低[4.5]。

4.3. 单 体

1-丁烯单体可从 C_4 馏分中分离得到，或通过乙烯二聚合成。1-丁烯的物理常数见列于表 4.5[4.6]。聚合级 1-丁烯的规格列于表 4.6[4.7]。聚合之前需除去存在于单体中的某些杂质。用 4A 型分子筛可吸附除去 H_2O、CH_3OH、CO_2 和 C_2～C_3 烃。

表 4.5 1-丁烯的物理常数

项 目	数 值
冰点，℃	−185.35
沸点，℃	−6.3
相对密度 d_4^{25}	0.5888
临界温度，℃	146.4
临界压力，MPa (atm)	4.02 (39.7)
临界密度，g/cm^3	0.234
汽化热，J/g (cal/g)	390.68 (93.36)
熔化热，J/g (cal/g)	68.66 (16.4)
折射率 n_D^{20}	1.3777

表 4.6 聚合级 1-丁烯规格

项 目	美国 Petro-Tex 产品	齐鲁石化公司产品
纯度，%	>98.5	>99.0
丁烷，%	0.5	0.4
异丁烯，%	0.6	<0.5
2-丁烯，%	0.2	<0.1
丁二烯，%	0.2	120ppm
羰基化合物，ppm	<10	<10
甲基乙炔，ppm	<10	<5
H_2O，ppm	<25	<25
O_2，ppm	<10	<1
CO，ppm		<0.1
CO_2，ppm		<0.5
CH_2O，ppm		<10
S，ppm		<1
乙烯，ppm	<40	
N_2，ppm		<1
C_3，ppm	<60	

4.4. 聚 合

4.4.1. 催化剂[4.3～4.4]

1-丁烯聚合生产聚 1-丁烯使用的催化剂为 Ziegler-Natta 催化剂。早期使用三氯化钛-二乙基氯化铝 ($TiCl_3$-$AlEt_2Cl$) 催化剂。1-丁烯聚合可得到等规度为 98%的聚 1－丁烯。含镁、钛、氯、给电子体的固体催化剂组分与有机铝和外给电子体组成的聚合催化剂体系，具有高立规性和高活性[4.8]。采用 $MgCl_2$ 载体高效钛系催化剂组分，添加苯甲酸乙酯给电子体和助催化剂（三乙基铝：二乙基氯化铝：苯甲酸乙酯=1.5：1.5：1.0)催化剂体系时，1-丁烯聚合活性可从 1～1.5kg PB/g 催化剂提高到 4kg PB/g 催化剂，当给电子体用二苯基二甲氧基硅烷，助催化剂改用三异丁基铝的催化剂体系时，聚合活性可提高到 6～7kg PB/g 催化剂，等规度达 97%。内给电子体系采用邻苯二甲酸二异丁酯，外给电子体采用二苯基磷氯化物的钛系催化剂体系，聚合活性达 440PB/g Ti[4.9]，二氧化硅为载体的钛系催化剂用于气相聚合，可得到粒度规整的聚 1-丁烯、采用二氯乙烯双四茚锆与甲基铝氧烷组成的均相催化剂体系，1-丁烯聚合收率高达 2640kgPB/(mol Zr·h) (20℃)[4.5]可得到等规度高、分子量分布窄的聚 1-丁烯。这种新催化剂显示出更高的活性。

4.4.2. 聚合方法

1-丁烯聚合生产聚 1-丁烯可使用浆液法、本体法、气相法，间歇或连续地进行生产。

4.4.2.1. 浆液法 德国 Hüls 浆液法生产等规聚 1-丁烯的示意流程见图 4.1[4.10]。C_4 馏分原料与循环丁烯经单体净化脱丁二烯后，含有 50%1-丁烯的物料经两个蒸馏塔分别除去高沸点馏分和低沸点馏分，所得的 1-丁烯单体进入第一个聚合釜，加入催化剂进行聚合，聚合浆液经水洗脱除催化剂残渣后，离心分离出聚合物，而液相经蒸馏除去无规物，未反应的 1-丁烯循环使用。

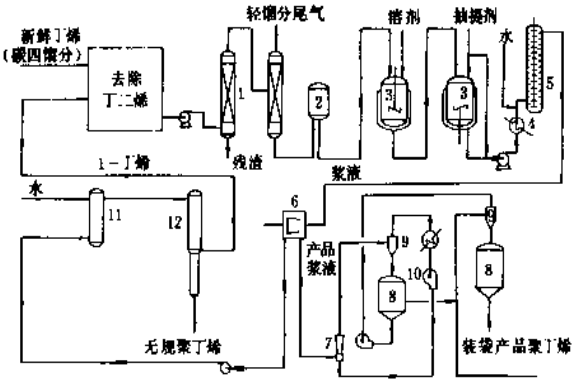


图 4.1 德国 Hüls 浆液法聚 1-丁烯流程

1—精馏塔；2—缓冲罐；3—聚合反应釜；4—冷却器；5—抽提器；6—离心机；7—喷射器；8—料仓；9—旋风分离器；10—鼓风机；11—C_4 洗涤塔；12—精馏塔

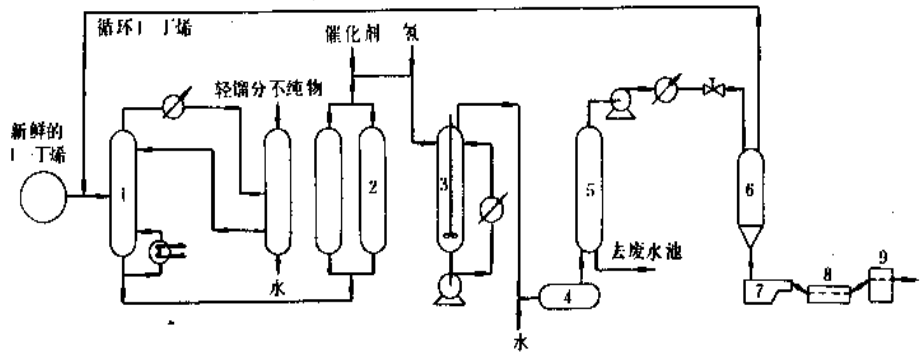


图 4.2　Mobil—Witco 本体法 1-丁烯聚合流程
1—精馏塔；2—干燥器；3—反应器；4—混合器；5—沉淀器；
6—闪蒸器；7—挤压机；8- 冷却器；9—造粒

日本三井石油化学工业株式会社在 Hüls 公司工艺技术基础上，使用 $TiCl_3$-$AlEt_2Cl$ 催化剂体系，开发经乙烯或丙烯预聚后再进行 1-丁烯浆液聚合的方法，可生产表观密度大的聚 1-丁烯[4.11]。

4.4.2.2.　本体法　Witco-Mobil-Shell 本体法工艺示意流程见图 4.2[4.10]。使用 $TiCl_4$-$MgCl_2$-苯甲酸乙酯催化剂，$AlEt_3$ 为助催化剂，1-丁烯在过量单体中聚合，生成的聚合物溶于单体中。聚合级 1-丁烯与回收的 1-丁烯混合，汽提除去轻馏分后，用分子筛干燥至水分低于 10PPm，再与 Ziegler-Natta 催化剂一起进入聚合釜；用氢控制聚合物分子量，聚合反应温度控制在 40～90℃，反应压力 0.93MPa (9.5kgf/cm²)，使 1-丁烯保持液相。改变聚合温度、氢用量、催化剂浓度和停留时间，可控制聚合物的性质。控制反应条件使生成的聚合物溶于过量的单体中，不存在浆液聚合产生的结块问题。聚合产物经水抽提脱除催化剂残渣，灰分＜50PPm，聚合物的等规度高，无需脱除无规聚合物，闪蒸回收未反应的 1-丁烯，在熔融的聚 1-丁烯中加入添加剂，稳定剂混合挤出造粒。

4.4.2.3.　气相法　日本出光石油化学工业株式会社研究开发气相法生产聚 1-丁烯，采用钛系高活性催化剂，聚合温度 55℃，氢与 1-丁烯的摩尔比为 0.005，结果聚合活性达 160kgPB/gTi，聚 1-丁烯的等规度为 98%，表观密度 0.39g/cm³，残留钛 7ppm，残留氯 110ppm[4.8]。芬兰 Neste Oy 与日本出光石油化学株式会社合作开发了新一代聚 1-丁烯工艺技术，使用高活性 Ziegler-Natta 配位催化体系，一步制得稳定的 I 型结晶聚 1-丁烯，仅需聚合、干燥、造粒 3 个工序，不需要脱除催化剂残渣和无规物，工艺简单，投资、能耗和成本均低[4.12]。

4.5.　共　聚[4.3～4.4]

聚 1-丁烯结晶转变行为给贮存和环境温度下的使用带来许多问题。由于Ⅱ型结晶向 I 型结晶转变后，其密度增大而引起模塑件的收缩变形。为便于获得稳定的 I 型结晶，可通过 1-丁烯与其它 α-烯烃进行共聚的方法，阻止Ⅱ型结晶的形成，一般采用 Ziegler-Natta 催化剂很容易进行共聚，所用的共聚单体有乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1 戊烯。其中最普遍采用的是乙烯、丙烯。共聚单体对聚 1-丁烯由Ⅱ型结晶转变到 I 型结晶的转化速度有明显的影响，见表 4.7[4.7]。尤以丙烯的效果最好，它可完全阻止Ⅱ型结晶的形成，在丙烯含量达 22%时，不会形成Ⅱ型结晶，而且熔点高，结晶度有明显的降低。

表 4.7　1-丁烯共聚物的晶型转变

共聚单体种类	共聚单体含量 %（摩尔）	Ⅱ型结晶 %（重量）（在 20～25℃冷却 5min）	I 型结晶度 %（重量）	熔点 ℃
0	0	100	51	136
1-戊烯	32	65	48	115
	51	0①	37	95
丙烯	16.5	9	45	
	22	0	32	120
乙烯	33	16	16	约 90

① 冷却 30min。

由 1-丁烯与乙烯、丙烯制得的三元共聚物，其密度 0.87g/cm³，熔点 76℃。这种共聚物由Ⅱ型到 I 型的转变速度快，不到 0.1h 完成转变，制品的成型收缩率变化小，低温冲击性好，在－10℃下的冲击强度为 0.1kJ/m (10kg·cm/cm)，拉伸强度为 33.3MPa (340kgf/cm²)。产品分子量分布宽，加工性好，适于生产透明薄膜、管子[4.13]。

4.6. 经济概况[4.3,4.14]

1975年西德Hüls公司建成12kt/a的浆液法生产装置，后因经济性差被迫停产。1967年美国Mobil公司在德克萨斯州波蒙特（Texas Beaumont）建立1.8kt/a本体法半工业生产装置。1972年Wicto化学公司引进Mobil技术，在路易斯安那州塔夫特建11kt/a生产装置。1977年美国Shell化学公司又从Wicto公司购买下此装置加以改进，生产能力扩大到23kt/a。该规模装置界区内投资2.3亿美元，总固定投资3.3亿美元。目前Shell公司生产能力已达35kt/a。日本三井石油化学工业株式会社使用Hüls技术，经改进建成500t/a的中试装置。估计到1995年世界聚1-丁烯将达40kt。

4.7. 用 途[4.2,4.3]

聚1-丁烯的主要用途有管材、薄膜、模塑品，也作改性剂用，潜在用途是纤维、电缆。1985年在各种用途的分配中管材占80%，薄膜占15%，其它占5%。

4.7.1. 管 材

聚1-丁烯最大的用途是管材，如热水管、耐压管、耐磨管。一般输送热水用金属管时，管的寿命缩短，而1-丁烯塑料管具有突出的耐应力开裂性、抗蠕变性、耐磨性、耐热性，使用温度可到90℃，在105～110℃下可短时间使用。良好的柔软性、低弯曲模量使管子便于加工、施工方便，可减少管接头，提高经济性。机械强度高，可生产薄壁管，节省树脂用量，降低单位管长的成本。这种塑料管可与聚氯乙烯管、聚丙烯管、高密度聚乙烯管、交联聚乙烯管竞争。目前小口径管用作住宅热水管、太阳能热水管、温泉引水管、温室热水管、道路和机场融雪用热水管、热泵管、消防水龙头和各种特种软管。大口径管可用于采矿、化工和电力工业部门输送有磨损性和腐蚀性的物料。聚1-丁烯的耐磨性比聚氨酯好，更适宜用于淤浆管道的弯曲部位或作金属管的内衬。

4.7.2. 薄 膜

聚1-丁烯薄膜透明、韧性好、耐热，使用温度可达100℃。抗蠕变、耐冲击强度、撕裂强度、耐刺穿性比其它聚烯烃薄膜好，可作小包装薄膜、重包装袋使用。但由于价格高，应用受到限制。因此利用其优异性能开发特种薄膜、拉伸薄膜、收缩薄膜、食品袋、医药包装袋、工业用薄片、防锈片、电器用材料等。

4.7.3. 改性剂

聚1-丁烯与其它聚烯烃具有很好的相容性，可作其它树脂的改性剂，用以提高冲击强度、耐环境应力开裂性、抗蠕变性。与EVA共混可生产耐撕裂、拉伸强度好的薄膜。与高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯共混，可改进聚乙烯的耐应力开裂性、韧性、加工性。利用聚1-丁烯与聚丙烯具有最佳相容性的特点，作聚丙烯的改性剂，生产汽车保险杠、仪盘仪的使用量在不断增长[4.15]。在PET中掺混5～10%的聚1-丁烯，亦可提高PET的冲击强度。

4.7.4. 复合物

利用聚1-丁烯可以填充大量填料的优点（填充量可高达80%）[4.5]，以改进聚1-丁烯的性质，降低成本，而又不损害其原有的特性。炭黑的填充量可大于35%，用于挤出管子可提高耐应力开裂性。填充炭黑对聚1-丁烯机械性能的影响见表4.8[4.6]。

表4.8 炭黑填充聚1-丁烯后的机械性能

炭黑填充量，%	0	3	23
密度，g/cm³	0.912	0.915	1.02
拉伸强度，MPa	27	27	18
屈服强度，MPa	15.5	15.5	17
弯曲模量，MPa	180	180	53
断裂伸长率，%	350	350	350
邵氏硬度	65	65	69
缺口冲击强度，J/m	不断	不断	117
熔体指度，g/10min	0.5	0.5	0.1
线膨胀系数，1/℃	15×10^{-5}	15×10^{-5}	15×10^{-5}

聚1-丁烯的介电常数低，与导电填充料掺混作电缆包覆层，功率损失小，能保证在高压电流下长期稳定。

4.7.5. 其 它

利用熔融纺丝法由聚1-丁烯或它的共聚物开发高弹性纤维，用聚1-丁烯纤维生产纸、布、帐篷、无纺布等。欧洲和日本注重开发聚1-丁烯的发泡材料。此外，目前正开发的新用途，如热熔胶、密封材料、增粘树脂，与各种接枝共聚物混合作金属粉末涂料等。

5. 聚4-甲基-1-戊烯

5.1. 概 述

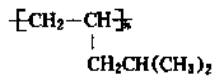
聚4-甲基-1-戊烯[24979-98-4]是由丙烯二聚制得4-甲基-1-戊烯（4-MP-1）单体，再经定向聚合而成的立体等规聚合物。它具有突出的透明性、耐热性、耐化学药品性。1955年Natta用Ziegler催化剂首先获得等规结构的聚4-甲基-1-戊烯。1965年英国ICI实现工业化，其商品名为Tranparent Polymer X（简称TPX）。后因市场开发困难而停产。1975年日本三井石油化学工业株式会社用英国ICI专利技术建成2000t/a的生产装置[5.1]，1983

年扩大到6000t/a。美国Phillips公司已将530t/a实验装置扩大到1320t/a，并计划在休斯顿建33kt/a的生产装置[5.2]。

5.2. 结构和性能

5.2.1. 结　构[5.3,5.4]

聚4-甲基-1-戊烯同聚丙烯、聚1-丁烯一样，是一种立体规整性的聚烯烃，其结构式为（9）。



（9）

它类同于聚丙烯的甲基侧链被异丁烯所取代。聚合物呈螺旋构型，相当于2圈螺旋内有7个重复的单体单元。退火样品的结晶度为65%，一般加工制品的结晶度为40%，其结晶为四方晶系，$a=b=1.866$nm（18.66Å），$c=1.380$nm（13.80Å）。聚合物的相对密度为0.83，熔点235～240℃，玻璃化转变温度20～50℃。

5.2.2. 性　能[5.5～5.7]

聚4-甲基-1-戊烯的性能见表5.1。它兼具非结晶树脂所具有的透明性、耐热性和结晶树脂所具有的耐药品性及电气特性。它是一种最轻的热塑性塑料。对可见光的透过率为90%。透明性不亚于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯。对紫外光的透过率优于玻璃和其它透明树脂。

表5.1　聚4-甲基-1-戊烯与其它树脂性能比较[5.4,5.6]

项目		单位	聚4-甲基-1-戊烯					聚丙烯	聚碳酸酯	聚苯乙烯
			RT18	DX820	DX845	MX001	MX002			
物理性质	熔体指数	g/10min	26	18	8	26	22			
	密度	g/cm³	0.833	0.833	0.835	0.835	0.835	0.90	1.20	1.05
	熔点	℃	240	240	240	235	235	165	T_g150	T_g100
机械性能	屈服强度	MPa	23.5	23.0	23.5	14.0	15.0	26.0～34.0		
	断裂强度	MPa	17.5	17.5	17.5	15.0	16.0	35.0～45.0	60.0～85.0	35.0～63.0
	断裂伸长率	%	25	20	25	120	120	600～800	60～100	1～2.5
	弯曲强度	MPa	36.0	36.0	36.0	18.0	20.0	90.0～130.0	77.0～91.0	
	弯曲初期弹性模量	MPa	1300	1300	1300	450	500	1500	2000～2500	3000
	缺口冲击强度	kJ/m²	15		15	>50	>50	18		
	洛氏硬度		85	80	85	35	35	90	M60～70	M65～80
光学性能	透明度	%	92		90	91	91	75	90	90
	浊度	%	1.5		2.0	1.5	1.5	80	2	2
	折射率 n_D^{20}		1.463		1.463	1.463	1.463	1.50	1.58	1.60
热性能	维卡软化点	℃	173	173	173	142	145	130	150	90
	热变形温度	℃	90		90	80	80	110	102	90
	膨胀系数	cm/(cm·℃)	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	1.17×10^{-4}	8×10^{-5}	7×10^{-5}	7×10^{-5}
	比热容	J/(g·℃) [cal/(g·℃)]	1.97 (0.47)	1.97 (0.47)	1.97 (0.47)	1.97 (0.47)	1.97 (0.47)	1.92 (0.46)	1.25 (0.30)	2.09 (0.50)
	燃烧性	cm/min	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54			
电气性能	体积电阻率	Ω·cm	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	10^{15}～10^{16}	$>10^{6}$
	击穿电压	kV/mm	65	65	65	63	63	25～30	15	20～30
	介电常数		2.12	2.12	2.12	2.12	2.12	2.2～2.4	3.0～3.5	2.4～2.5
其它	成型收缩率	%								
	纵向		2.1		2.1	1.6	1.6	1.5～3.0	0.5～0.7	0.5
	横向		1.7		1.7	1.6	1.6			
	吸水率	%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.15	0.05～0.5

由于结晶部分密度（0.828g/cm³）与非结晶部分密度（0.838g/cm³）极为相近，其制品的透明性和结晶性与成型条件无关。热变形温度与聚丙烯大体相同，但熔点高达240℃，维卡软化点173℃，均比聚丙烯高。这种优良的热性能使聚4-甲基-1-戊烯制品可用蒸汽直接消毒。电性能不亚于聚四氟乙烯和低密度聚乙烯，是介电常数最低（在2.21×10^6Hz条件下）的合成树脂，电绝缘性好（体积电阻$>10^{16}\Omega\cdot$cm，击穿电压65V/mm）。能耐硫酸、硝酸、浓盐酸、氢氧化钠水溶液、部分芳烃和卤代溶剂等化学药品。产品无毒，所制食品用具、容器和包装材料符合美国FDA标准。但机械强度较差，在常压、低温下的断裂伸长率比聚丙烯小、抗冲击性较差，透明级的抗冲击强度仅好于聚苯乙烯，其它强度与聚丙烯大致一样。但它具有某些特殊功能，由于其密度小，有粗的结晶结构，透气性好，对氧的透过率为4.0×10^4ml/（$m^2\cdot24h\cdot atm$），对氮的透过率为9.9×10^3ml/（$m^2\cdot24h\cdot atm$），因此利用它对氧、氮透过率差别大的特点可作富氧膜。此外，聚合物的异丁基支链大，使其表面张力低达24×10^{-3}N/m，仅次于氟树脂，可作特种包装膜用或作片状成型料的剥离膜。

5.3. 单 体

4-甲基-1-戊烯在标准条件下是一种无色液体，易与有机溶剂混合。沸点53.8℃，冰点−156.63℃，相对密度（20℃）为0.6637，折射率（n_D^{20}）1.3827，蒸气压（20℃）29.5kPa[5.3]。单体生产采用丙烯二聚法，使用固定床反应器，在碱金属钾催化剂的存在下，反应温度130～160℃、反应压力2～15MPa，空速为0.2～$2h^{-1}$，4-甲基-1-戊烯的选择性达90%[5.8～5.9]。而用含石墨0.5%的碳酸钾为载体，负载碱金属钾和钠的催化剂，二聚反应温度157℃，压力10MPa，空速$0.85h^{-1}$，丙烯的转化率为85%，4-甲基-1-戊烯的选择性在92%以上[5.10]。BP公司的4-甲基-1-戊烯生产流程见图5.1。使用列管式固定床反应器，内装含1%石墨的碳酸钾负载钾和钠的催化剂。由于二聚产物中4-甲基-1-戊烯（沸点53.88℃）与顺-4-甲基-2-戊烯（沸点56.3℃）、反-4-甲基-2-戊烯（沸点58.55℃）的沸点仅差2.4℃，故需用高效精馏塔分离二聚产物，并脱除二聚产物中未反应的丙烯，最后可得纯度97.5%的4-甲基-1-戊烯。目前日本三井石油化学工业株式会社的生产能力达30kt/a[5.11]，英国BP公司已建生产能力为25kt/a的装置[5.12]，美国Phillips公司在建生产能力为50kt/a的装置。4-甲基-1-戊烯单体用作生产TPX以及LLDPE的共聚单体[5.13]。

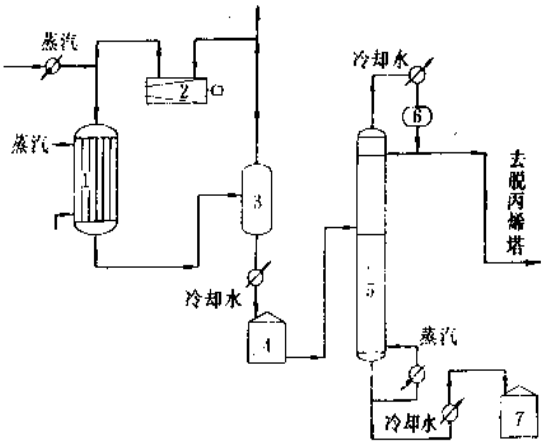


图5.1 聚4-甲基-1-戊烯工艺流程
1—二聚釜；2—压缩机；3—分离机；4—缓冲槽；5—粗产品塔；6—回流罐；7—副产品储槽

5.4. 聚 合

4-甲基-1-戊烯的聚合同丙烯聚合一样，使用Ziegler-Natta催化剂，在烃稀释剂中进行浆液聚合，或在过量的4-甲基-1-戊烯单体中进行本体聚合。工艺流程见图5.2。使用传统的$TiCl_3$-$AlEt_2Cl$催化剂体系进行浆液聚合时，催化剂与稀释剂一起加到聚合反应器中，加热到50～70℃时，单体连续或间歇地进料，用氢调节分子量，通过甲醇处理反应混合物，得到粒状聚合物。

改进催化剂的制备方法及催化剂体系，采用预聚一本体聚合工艺技术，可高效率地生产等规度高、表观密度大的聚合物。用反应法制的含镁、钛、氯、邻苯二甲酸二异丁酯的催化剂，它与三乙基铝、三甲基甲氧基硅烷组成的聚合催化剂体系，在聚合温度30～80℃下，聚合活性可高达24000g PMP/mmol Ti，产品等规度98.2%，表观密度0.40g/cm³[5.14]。

4-甲基-1-戊烯与其它α烯烃，如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等进行共聚，改变4-甲基-1-戊烯的结构，得到冲击强度、透明度比均聚物好的共聚物。采用含Ti 3.1%、含Cl 56.0%、Mg 17.0%、邻苯二甲酸二异丁酯20.9%的高活性催化剂，它与三乙基铝、三甲基甲氧基硅烷组成的催化剂体系，在70℃进行4-甲基-1-戊烯与1-己烯的共聚，聚合活性达104900g PMP/mmol Ti，共聚物中含4-甲基-1-戊烯64.5%，含1-己烯35.5%。4-甲基-1-戊烯与1-丁烯共聚，聚合活性达88000g PMP/mmol Ti，共聚物中含1-丁烯31.5%[5.15]。4-甲基-1-戊烯与1,5-己二烯共聚制的无规共聚物，与均聚物相比，其结晶度较低，达34%。而玻璃化转变温度高，耐热性好[5.16]。

5.5. 用 途[5.1～5.6]

聚4-甲基-1-戊烯具有突出的透明性、耐热性、耐蒸汽、耐化学药品、无毒、电气性能好的特点，主要用途如下。

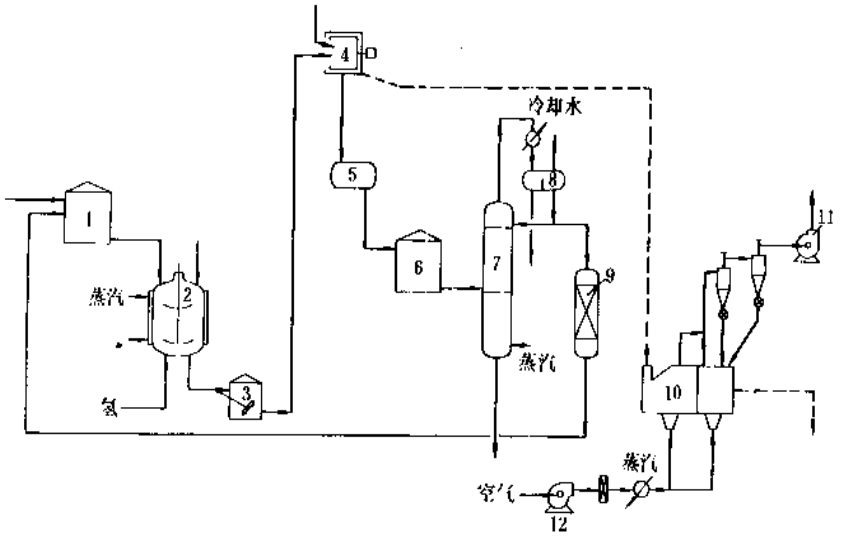


图 5.2　聚 4-甲基-1-戊烯聚合工艺流程

1—贮罐；2—聚合反应釜；3，5，6—缓冲罐；4—离心机；7—单体塔；8—倾析器；9—脱水塔；10—干燥系统；11，12—风机

(1) 医疗器具　由于该产品的透明、耐热、耐化学药品，且加工性好，适合作医疗器具，如注射器、输血输液装置用的零部件、连接器，胃镜用的零部件，呼吸器、喷药器、手术用具等。并且可以高温蒸汽消毒，或进行化学消毒，它是唯一能这样处理的透明塑料。

(2) 实验室器具、化妆品容器　该产品的密度小，作为玻璃的代用材料可用于制造烧杯、烧瓶、量筒、吸液管等实验室器具，经久耐用。用聚 4-甲基-1-戊烯加工的包装瓶、瓶盖等其透明性、耐热性比聚丙烯好。

(3) 家用电器、电子材料　聚 4-甲基-1-戊烯制品耐蒸汽、耐油、耐热，不吸收微波，可用来生产电子高频食品加热容器、煮咖啡器、自动洗碗机、煮鸡蛋器、音响设备、复印机零件、线圈骨架、接线柱、电子部件防护罩等。

(4) 电气绝缘材料　由于该产品的耐热性、电气特性好，可用于耐热电线、军用电缆、宇航电缆、油井电缆、电子电气配线材料等。聚 4-甲基-1-戊烯薄膜作电容器材料显示出其优异性能。

(5) 其它　用于太阳能集热系统，光存储材料，脱模纸，富氧分离膜等。

5.6.　成型加工[5.4]

可用一般热塑性塑料成型加工的方法进行注射成型、吹塑成型和挤出成型。该聚合物的熔融温度高，熔融区域窄，熔体粘度低，流动性比聚丙烯好，注射成型压力约为聚丙烯的 1/3。流动性有明显的触变性，容易取向，可采用 L/D=600 的条件下薄壁成型。注射模塑温度为 270～330℃，模具温度约 20～80℃，成型收缩率为 1.5～3.0%，挤出成型用单螺杆或双螺杆挤出机。

6.　安全技术

在聚烯烃及其制品的生产过程中，使用的许多化工原料、辅助原料、溶剂、催化剂和产品大多是易燃易爆物质，而且容易产生静电和粉尘积累，反应条件或操作控制不当，容易发生事故，必须予以重视[6.1]。

6.1.　各种化工原料、辅助原料、溶剂以及产品的安全性能和措施[6.2～6.7]

各种化工原料、辅助原料和溶剂等的安全性能参见乙烯、丙烯、丁烯、烃、氢、一氧化碳、乙醇、丁醇、

表 6.1　几种聚乙烯和聚丙烯粉尘爆炸特性

名　称	着火温度，℃		爆炸下限	引燃能量	最大爆炸压力
	粉　尘	粉尘云	g/m³	MJ	MPa
高密度聚乙烯	380	390	20	30	517
高压低密度聚乙烯		410	20	10	588
聚丙烯		420	30	25	519.4

醋酸乙烯、乙醛、有机酯等条目。

完全聚合的聚烯烃及其制品是无毒的，但若其中残留有乙烯、丙烯等单体、催化剂残渣及添加剂等，对人体的健康有一定影响。

聚烯烃及其制品易燃，一旦着火不能自熄。它的燃烧是一个热氧化裂解的链锁反应，火焰扩散，同时产生烟雾和有毒热解气体，如一氧化碳、甲醛等，对呼吸道粘膜有刺激作用，大量吸入能引起窒息中毒。

几种聚乙烯和聚丙烯粉尘爆炸特性如表6.1所示。

为防止燃烧、爆炸事故的发生，在生产过程中必须严格遵守安全操作规程和措施，并特别注意如下两点：

(1) 生产装置要确保无漏泄，并具备双电源供电，以免一旦断电，聚合反应器的搅拌器停转而造成暴聚事故；

(2) 采用密闭的氮气流系统输送聚合物粉粒料，避免粉尘积聚。全部生产设备、物料流管道均应采取有效措施排除静电放电和确保接地可靠。

6.2. 催化剂的安全技术[6.1,6.3]

三甲基铝遇空气燃烧，遇水爆炸，必须在氮气流中进行装卸。用液态烃稀释至15%(重量)或更低浓度时，液体表面产生白色烟雾，此时与空气接触不会自燃。

三甲基铝及其溶液与人体接触时，将导致严重烧伤。被烧伤的部分应立即用大量水冲洗(浸入冰水中更好)并以硼酸药膏涂擦伤口，然后将病人送去医院。

三甲基铝燃烧或分解时，产生一种带刺激性的氧化物(白色烟雾)。吸入此雾对呼吸系统均有不良影响。当吸入浓度约为15mg/m³的烟气时，还会发生类似重流行性感冒症状的所谓"FUME"发烧。烷基铝氯化物燃烧或分解时，除产生上述氧化物外，还生成盐酸。

三甲基铝必须贮存在专设的隔离区，制定严格的安全措施，绝对禁止泄漏至空气中。一旦泄漏出来，要用干化学品，蛭石干砂，CO_2灭火器。不允许使用水、泡沫灭火器，四氯化碳灭火器。

三甲基铝的取样分析和操作时，要用专用的取样器，放在退过火的玻璃瓶中，并存放在指定地点。所有上述工具使用前都必须彻底干燥，并用N_2置换吹扫。无关的器具和药品都不得放在该指定地点之内，以免误用。

操作三甲基铝时要带皮手套和面罩。排放废时，要先用煤油或己烷稀释至≤15%(重量)然后逐渐使之排入大量的水中分解。

四氯化钛催化剂是一种黑色固体。通常用己烷淤浆的形式装运。该催化剂置于空气中会释出具有刺激性气体。它不自燃，但挥发出来后必须用水吸收，使其分解，否则遇火源会产生火灾。

$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$是一种透明或黄色液体，与水接触生成甲醇，甲醇影响催化剂的活性，所以必须用氮气输送、封存，不要使其吸湿而分解。

7. 包装、贮存和运输

聚烯烃树脂一般采用内衬聚乙烯薄膜的聚丙烯编织袋包装。每袋净重20kg或25kg。欧美各国多采用25kg。

聚烯烃树脂应贮放在通风、清洁、干燥的仓库内，要避免直接光照，不得与易燃物品和腐蚀性物品混放，并要远离火种。

欧美等国采用3种不同的包装、运输方式：第一种是散装，粒状产品直接散装在火车(或汽车)槽车上运出；第二种是20袋合装，将20袋已包装成25kg一袋的产品装入一个大纸箱中用汽车运走；第三种是将40袋码垛，再用线性低密度聚乙烯的拉伸缠绕薄膜缠绕起来，然后用汽车或火车外运。

参考文献

[1.1] 化学经济，37(4)，95(1990).

[1.2] プラスチックス，42(6)，18(1991).

[1.3] 塑料时代，36(12)，203(1990).

[1.4] *Modern Plastic International*，21(1)，51～56(1991).

[1.5] *Chemical Week*，148(8)，6(1991).

[1.6] 同[1.4]，21(7)，10(1991).

[1.7] "Avisit to Unipoc World"，May，1991(交流资料).

[1.8] 同[1.4]，42(11)，7(1991).

[2.1] 化学经济，37(4)，95(1992).

[2.2] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 16，p. 386、1981.

[2.3] 同[2.2]，p. 424.

[2.4] 同[2.2]，p. 388.

[2.5] 赵德仁著，《聚乙烯》，98～118页，上海科学技术出版社，上海，1986年。

[2.6] 同[2.2]，p. 427.

[2.7] 栗原福次著，吴一硕译，《塑料的老化》，148页，国防工业出版社，北京，1977年。

[2.8] 化学工业部合成材料老化研究所，《高分子的老化与防老化》，化学工业出版社，北京，1983年。

[2.9] 同[2.2]，p. 426.

[2.10] *Plastic Technology*，37(12)，15～17(1991).

[2.11] *Modern Plastic*，68(10)，46～49(1991).

[2.12] 同[2.11]，69(4)，15(1972).

[2.13] *Chemical Week*，152(23)，58(1993).

[2.14] 同[2.2]，p. 412.

[2.15] Quantum公司交流资料，1991年(内部资料)。

[2.16] CdF公司交流资料，1984年(内部资料)。

[2.17] Mcmaster，L. P.，"The Gas Phase Process，Presented at the Plastics and Rubber Institute Conference"，London，May 19，1992.

[2.18] US 4302565(1981).

[2.19] US 4011382(1977).

[2.20] *Chemical Technology*，22(10)，616(1992).

[2.21] Wen, C.Y., Yu, Y.H.,《化学工程进展专题讨论会专辑》,100～111页,1966年。
[2.22] EP143002;US4497904(1985).
[2.23] 同[2.20],22(10)618(1992).
[2.24] US 4302566(1981).
[2.25] ASTM D-2238-F;ISO1133-7,8.
[2.26] US 4379759(1983).
[2.27] ASTM D2238-E,F;ISO1133-4,7.
[2.28] ASTM D1238-E.
[2.29] ISU/R1183—1970(E),p.410.
[2.30] 同[2.2],p.415.
[2.31]《线性低密度聚乙烯工艺技术及加工》(内部资料),138页,中国石油化工总公司,北京,1985年。
[3.1] Natta,G.,*Chem Ind (London)*,47,1520(1957).
[3.2] Natta,G.,Corradini,P.,*J. Polym. Sci.*,39,29(1959).
[3.3] Natta,G.,Corradini,P.,Cesari,M.,Atti,*Accad Naz Lincei. Mem. Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*,Sez 11,21,365(1965).
[3.4] Natta G.,Porri L.,Corradini P.,Morero D.,*Atti Accad. Naz Lincei Rend Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*,20,560(1956).
[3.5] Natta,G.,Peraldo,M.,Corradini,P.,*Atti Accad. Naz. Lincei Mem. Classe Sci. Fiz. Mat. Nat.*,26,14(1959).
[3.6] Tarner,A.,Anzlewood,J.M,Rockett,D.,R.,*Makromol. Chem.*,74,134(1964).
[3.7] Kardos,J.L.,Christiansen,A.,W.,Baer,E.,*J. Polym. Sci. Part A2*,4,777(1966).
[3.8] Natta,G.,Corradini,P.,*Nuovo Cimento Suppl.*,5,40(1960).
[3.9] Liang,C.Y.,Pearson,F.,G.,*J. Mol. Spectro.*,5,40(1960).
[3.10] Peraldo,M.,*Gazz,Chim. Ital.*,89,798(1959).
[3.11] Tadokoro,H. et al.,*J. Chem. Phys.*,42,1432(1965).
[3.12] Randall,J. C.,"Polymer Sequence Determination, Carbon—13 NMR method",Academic Press,Inc.,New York,1977.
[3.13] Zambelli,A.,Locatelli,P.,Bayo,G.,Bovey,F.A.,*Macromolecules*,8,687(1975).
[3.14] Zambelli,A.,Natta,G.,*Macromolecules*,11,485(1978).
[3.15] Randall,J.C.,*J. Polym. Sci. Phys. Ed.*,12,703(1974).
[3.16] Stehling,F.C.,*J. Polym. Sci. A*,2,1815(1964).
[3.17] Woodbrey J.C. *J. Polym. Sci. B*,2,315(1964).
[3.18] Woodbrey,J.C.,Trementozzi,Q.A.,*J. Polym. Sci. C*,8,113(1965).
[3.19] Grassi,A.,Zambelli,A.,*Macromolecules*,21,617～622(1988).
[3.20] Slade,P.E.,Jenkins,L.T.,"Techniques and methods of Polymer Evaluation",vol. 2,Marcel Dekker,Inc.,New York,1970.
[3.21] Natta,G.,Corradini,P.,Cesari,M.,*Rend Accad. Naz. Lincei Ser.* 8,22,11(1957).
[3.22] Shyluk,S.,*J. Polym. Sci.*,62,317(1962).
[3.23] Kinsinger,J.B.,Hughes,R.E.,*J. Phys,Chem.*,63,2002(1959).
[3.24] Cimpa,G.,*Chim. Ind.* (*Milan*),38,298～303(1956).
[3.25] Flory,P.J.,"Principles of Polymer Chemistry",Cornell University Press,Ithaca,New York,1953.
[3.26] Zeichner,G.,Patel,P.,"Paper Presented at the 2nd World Congress of Chemical Engineering",Montreal,P.Q.,Canada,1981.
[3.27] Cantow,M.J.R.,"Polymer Fractionation",Academic Press,Inc.,New York,1967.
[3.28] Moore,J.C.,*J. Polym. Sci. Part A2*,2,835(1964).
[3.29] Grubisc,Z.,Rempp,P.,Benoit,H.,*Polym. Lett.*,5,573(1967).
[3.30] Slade,P.E.,"Techniques and methods of Polymer Evaluation",vol. 4.,Marcel Dekker,Inc.,New York,1975.
[3.31] Natta,G.,*Chim. Ind.* (*Milan*),39,275(1957).
[3.32] Kamath,P.M.,Wild,L.,*Polym. Eng. Sci.*,6(3),213(1966).
[3.33] Moraglio,G.,*Chim. Ind.* (*Milan*),41,879(1959).
[3.34] Schlote,T.G.,Meijerink,N.L.,Schoffelers,H.M.,*J. Appl. Polym. Sci.*,29,3763(1984).
[3.35] "Kirk Othmer",2nd ed. vol. 14,pp. 288～290,1975.
[3.36] Wijga,P.W.O. *Soc. Chem. Ind.* (*London*) *Monograph*,(5),35～45(1959).
[3.37] Crespi,G.,Ranalli,F.,*Plastics Inst.* (*London*) *Trans. J.*,29(79),21～29(1961).
[3.38] Wells,C.D.,Nichols,G.J.,*Plastics Inst*(*London*) *Trans. J.*,29(79),21～29(1961).
[3.39] Dyer,B.S.,Campbell,G.,*Plastics*(*London*),26(285),157～163(1961).
[3.40] Hauck,J.E.,*Mater. Design Eng.*,64(2),89～104(1966).
[3.41] Shearer,N.H.,Jr.,Guillet,J.E.,Coover,H.W.,Jr.,*Soc. Plastics Engrs. J.*,17(1),83～88(1961).
[3.42] 同[3.39],26(286)107～112(1961).
[3.43] Burkle,M.D.H.,*Plast. Mod. Elast.*,76(oct. 17929).
[3.44] 齐鲁石油化工,17(5),25(1989)。
[3.45] BE 533362(1953),Ziegler,K..
[3.46] US 3112200,3112301(1963),(Montecatini);Natta,G.,*Angew. Chem.*,76,430(1950);Natta,G.,*Chim. Ind.* (*Milan*),37,38(1955);Natta,G.,*J. Polym. Sci.*,16,143(1955).
[3.47] Klemm,W.,Krose,E.,*Z. Anorg. Chem.*,253,209(1947).
[3.48] Natta,G.,Corradini P.,Allegra,G.,*J. Polym. Sci.*,51,399(1961).
[3.49] Sittig,M.,"Polyolefin Production Processes",Noyes Data Co.,Park Ridge,N.J.,1976.
[3.50] Boor,J,."Ziegler Natta Catalysts and Polymerization",Academic Press,Inc.,New York,1979.

[3.51] US 3051690(1955),(Hercules Power Co.).
[3.52] US 3128252 (1956). (Esso Research and Engineering Co.).
[3.53] GB 1092390(1966),(Mitsubishi Petrochemical Co.).
[3.54] DE—OS 2213086(1972),(Solvay & Cie SA).
[3.55] 毛炳权等,石油化工,14(12),705(1985)。
[3.56] 毛炳权等,塑料工业,1,24(1982).
[3.57] Rodriguez, L. A. M., Vanlooy, H. M., *J. Polym. Sci. Part A1*,4,1971(1966).
[3.58] Chumaevskii,N. B., *Makromol. Chem.*,177,747(1976).
[3.59] GB 1286867(1969);BE 785332(1972),(Montedison).
[3.60] Barbe,P. C.,Cecchin,G.,Noristi,L., *Adv. Polym. Sci.*, 81,1(1987).
[3.61] 公開特許公報 昭56—136805(1981),(三井石油化学工業株式会社);公開特許公報 昭57—74307(1982),(三井石油化学工業株式会社).
[3.62] DE—OS 2643143(1975),(Montedisen and Mitsui Petrochemical Ind.);EP 29232(1979),(Montedisen).
[3.63] Galli,P.,"Prtpylene:A Quarter of Century of Increasing Successful Developments",Paper Presanted at the IUPAC International Symposium on Macromolecules, Florence, Italy,1980.
[3.64] 公開特許公報 昭58—83006(1983),(三井石油化学工業株式会社);公開特許公報 昭59—47210(1984),(三井石油化学工業株式会社).
[3.65] EP 350170(1990).(Mitsui Petrochemical Co.).
[3.66] 特許公報 昭64—01104601(1989),(Mitsui Petrochemical Co.).
[3.67] Drusco, G. D., Rinaldi, R., *Hydrocarbon Processing*,63 (11),113(1984).
[3.68] CN 1047302(1990),(Himont Co.).
[3.69] *Plastic World*,47(8),14(1989).
[3.70] CN 1006071 B(1989),毛炳权等(北京化工研究院)。
[3.71] US 4784983 (1988), Mao, B. et al. (Beijing Research Institute of Chemical Industry).
[3.72] US 4861847 (1989), Mao, B. et al. (Beijing Research Institute of Chemical Industry).
[3.73] US 3424774 (1969), (Esso Research and Engineering Co.).
[3.74] Tornquist, E., Richardson, J. T., Wilchinsky, Z. W., Looney,K. W., *J. Catal.*,8,189(1967).
[3.75] Wilchinsky, Z. W., Looney, K. W., Tornquist, E., *J. Catal.*,28,351(1973).
[3.76] DE—OS 2213086(1972),(Solvey & Cie SA).
[3.77] Soga,K.,Katano,S.,Akimoto,Y.,Kogye,T., *Polym. J.*, 5(2),128(1973).
[3.78] Suzuki, E., Tamura, H., Doi,Y.,Keii, T., *Makromol. Chem.*,180,2275(1979).
[3.79] Giannini,U., *Makromol. Chem.*, *Suppl.* 5,216(1981).
[3.80] Kashiwa, N., Yoshitake, J., *Makromol. Chem Rapid. Commun.*,3,211(1982).
[3.81] Barbe, P. C., Noristi, L., Barnzzi,G., Marchetti,E., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*,4,249(1983).
[3.82] 公開特許公報 昭56—136805(1981)(三井石油化学工業株式会社);公開特許公報 昭57—74307(1982)(三井石油化学工業株式会社);公開特許公報 昭58—138711(1983)(三井石油化学工業株式会社);公開特許公報 昭59—17210(1984)(三井石油化学工業株式会社).
[3.83] 公開特許公報 昭54—40293(1979)(三菱油化株式会社).
[3.84] 公開特許公報 昭58—19307(1983)(三菱油化株式会社).
[3.85] 公開特許公報 昭58—183708(1983)(三菱油化株式会社).
[3.86] 公開特許公報 昭60—192708(1985)(窒素株式会社).
[3.87] 公開特許公報 昭58—83006(1983)(三井石油化学工業株式会社).
公開特許公報 昭59—47210(1984)(三井石油化学工業株式会社).
[3.88] US 4408019(1983)(Hercules Inc.).
[3.89] Soga, K. et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 9, 23 (1988); *Makromol. Chem.*,189,2839(1988).
[3.90] 同[3.89],8,273(1987).
[3.91] 同[3.89],10,293(1989).
[3.92] Soga,K. et al, *Macromolecules*,22,3824(1989).
[3.93] 触媒,33(8),536(1991).
[3.94] Ewen, J. A., "Catalytic Polymerization of Olefins," p. 271,1986.
[3.95] Ewen,J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 106,6355(1984).
[3.96] 同[3.95],109,6544(1987).
[3.97] Kaminsky,W. et al., *Angew. Chem.*, 97,507(1985).
[3.98] Yamazaki,H. et al., *Chemistry Letters*,1853(1989).
[3.99] Nikkei,"New materials",p. 52,1990.
[3.100] Zambelli, A. et al., *J. Polym. Sci. Part C*, 16, 2455 (1967). Makromol. Chem. 112,160(1968).
[3.101] Doi,Y. et al., *Macromolecules*,12,814(1979).
[3.102] 同[3.101],19,2896(1986).
[3.103] 同[3.95],110,6255(1988).
[3.104] Reiger,B.,Chien, J. C. W., *Polym. Bull.*, 21, 159 (1989).
[3.105] Chien, J. C. W. et al., in Keii, T., Soga, K. (eds), "Proceeding of International Symposium on Recent Development of Olefin Polymerization Catalysts", p. 535,Kodensha Elsevier,Tokyo,1990.
[3.106] Miyatake,T. et al., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*,10, 349(1989).
[3.107] *Plast. Tech.*,38(3),29~31(1992).
[3.108] Cossee,P., *Tetrahedron Lett*,17,12(1960).

[3.109] Cossee, P, "Proceedings of the International Congress on Coordinating Chemistry", p. 241, 1961.
[3.110] Cossee, P. ,*J. Catal.* ,**3**,80(1964).
[3.111] 同[3.110],**3**,99(1964).
[3.112] 同[3.110],**3**,89(1964).
[3.113] Zambelli, A. , "NMR Basic Principles and Progress", vol. 4, p. 101, Springer, Berlin, 1971.
[3.114] Crains, W. O. ,Zambelli, A. ,Roberts, J. O. ,*Macromolecules*,**4**,330(1971).
[3.115] Locatelli, P. , Immirzi, A. , Zambelli, A. ,*Makromol. Chem.* ,(176),1121(1975).
[3.116] Pimno, P. et al. , "Stereoselection and Stereoelection in Olefin", in Chien, J. C. W. (ed.) "Coordination polymerization", Academic Press. Inc. ,New York, 1974.
[3.117] Ingberman, A. K. ,Levine, I. J. ,Turbett, R. J. ,*J. Polym. Sci.* ,*Part A* 1,**4**,2781(1966).
[3.118] Rodriguez, L. A. M. , Vanlooy, H. M. , *J. Polym. Sci*, *Part A*-1,**4**,1971(1966).
[3.119] C. E. 席尔森布特主编、唐上培、杨新源译,《聚合过程》,348 页,化学工业出版社,北京,1984 年。
[3.120] Natta, G. ,Pasquon, I. ,*Adv. Catal.* ,**11**,1(1959).
[3.121] Zakharov, V. A. et al. ,*Polym. Sci. Technol. Coord*, *Polym.* , **19**,267(1983).
[3.122] Chirkov, N. M. , "Proceedings of the IUPAC International Macromolecules Symposium", p. 297, Bucharest. Romania, 1969.
[3.123] Mayo, F. R. ,Lewis, F. M. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**66**,1594 (1944).
[3.124] "Encyelopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed. vol. 13, 1988.
[3.125] Kissin, Yu. , Mezhikovsky, S. M. ,Chirkov, N. M. ,*Eur. polym. J.* ,**6**,267(1970).
[3.126] Caunt, A. D. ,*J. polym. Sci.* ,**64**,49(1963).
[3.127] Coover, H. M. ,Jr. ,Guillet, J. E, Combs, R. L. Joyner, F. B. ,*J. polym. Sci.* ,*Part A*,**4**,2583(1966).
[3.128] Chien, J. C. W. ,*J. Polym. Sci.* ,*part A*, 1:425(1963).
[3.129] Kako, E. ,Shuvmans, H. J. L. ,Lavender, J. V. ,Mendelson, R. A. ,*J. polym. Sci.* ,**58**,681(1962).
[3.130] Varzelhan, V. ,Burger, T. F. ,Stein, D. J. ,*J. Macromol. Chem.* **183**:489(1982).
[3.131] Tait, P. J. T. , "Macromolecular Chemistry", vol. 1, p. 3. Londen Royal Society of Chemistry, London, 1980.
[3.132] Stitz, R. et al. ,*J. Polym. Sci. Polym. Chem. , Ed.* ,**22**,2625 (1984).
[3.133] Pasquon, I. ,Giannini, U. ,in Anderson, J. R. ,Boudart, M. (eds), "Catalysts, Science and Technology", vol. 6. Spinge-verlag, Berlin, 1984.
[3.134] プラスチックス エージ,**36**(3),137(1990).
[3.135] 戈铎、慧星,《国外聚烯烃生产技术进展》,144 页,上海市化工局,1982 年。
[3.136] Stauffer Chemical Co. , "Anderson Chemical Division. Preliminary Ticlz Technical Data", Collection of Technical Bullatins, 1962.
[3.137] 孙伯庆等译,《齐格勒-纳塔催化剂和聚合》,190 页,化学工业出版社,北京,1986。
[3.138] Hawdeg, G. R. ,Welch, M. B. , Hsich, H. L. , "A new Chinese propylene polymerization Catalyst", R&D phillips petrolaum Co. ,1991.
[3.139] Wristers, J. , *J. Polym. Sci.* , *Polym. Phys. Ed.* , 11, 1619 (1973).
[3.140] 同[3.139],11,1601(1973).
[3.141] US 3051690(1974), Vandenberg, E. J. (Hercules).
[3.142] Yaws, G. L. , "Physical properties", MCGraw Hill Inc. ,New York, 1977.
[3.143] Reid, R. C. , Prausnitz, T. M. , Sherwood, T. K. , "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed. , McGraw-Hill Inc. ,New York, 1977.
[3.144] Gallant, R. W. , "Physical Properties of Hydro Carbons", vol. 1, Gulf Publishing Co. , Houston, Tex. , 1968.
[3.145] Dymond, J. H. ,Smith, E. B. , "The Virial Coefficient of Gases, A Critical Compilation", p. 72. Clarendon Press, London, 1969.
[3.146] Spitz, R. , Lacombe, J. L. , Guyot, A. , *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* ,**22**,2641(1984).
[3.147] Hahn, A. ,Chaptal, A. ,Sialalli, J. ,*Hydrocarbon processing*, 54(2),89(1975).
[3.148] Ross, J. F. , Bowles, W. A. , *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* ,**24**,149(1985).
[3.149] "Catalyst for polypropylene", Himont Inc. ,Wilmington, Del. Tech. Bull. ,1985.
[3.150] 叶安瑜,"聚丙烯",《合成树脂及塑料国外发展水平及趋势》,143 页,1986 年(内部资料)。
[3.151] 邹少军,"燕山聚丙烯装置改造的技术问题",《全国聚烯烃树脂行业第三届年会论文集》,1988 年(内部资料)。
[3.152] 王嘉向,《聚丙烯技术改造引进项目后评估》,1988 年内部资料)。
[3.153] 《聚丙烯》,中国石油化工总公司发展部,1987 年(内部资料)。
[3.154] *Plastic world*,**47**(6),14(1989).
[3.155] 黄伯琴,石油化工技术经济,(1),69~74(1992)。
[3.156] *CHEK*,**18**(10),14~19(1986).
[3.157] Хим. пром. за'рубежом,(3),14(1987).
[3.158] 《转变观念,开拓市场,迅速发展塑料新产品》,中国石油化工总公司生产部,1992 年(内部资料)。
[3.159] 《世界通用塑料市场发展动向》,中国石油化工总公司科学技术情报研究所,1992 年(内部资料)。
[3.160] 《炼厂气间歇本体法聚丙烯技术改造》,北京化工研究院,1990 年(内部资料)。

[3.161] *Chemical Week*,**146**(13),20(1990).
[3.162] Stevers,J.,*Hydrocarbon Processing*,**49**,179(1970);*CA*,**74**,31987(1971).
[3.163] *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*,**24**(1),153(1985).
[3.164] 钱德基、许宏华编,《最新国内常用树脂产品牌号》,102～129页,江苏省科学技术情报学会,南京,1992年。
[3.165] GB 2412－80.
[3.166] 同[3.119],371～372页。
[3.167] GB 3862－83.
[3.168] 高木谦行等编著,向阳译,《聚丙烯树脂》,58页,76页,科学出版社,北京,1972年。
[3.169] 沖田 泰介,小林 啓逸等,プラスチックス,**29**(8),32～59(1978).
[3.170] Frankfurt, W. Strobel, *Kunststoff*, 77(10), 969～971(1987).
[3.171] ICI, *Engineering Material and Design*, **28**(9), 73～78(1984).
[3.172] 角五 正弦,高分子,**37**(11),808～809(1988).
[3.173] Robert,D,Leaversuch,*Mod,Plast. Int.*,**20**(10),46～48(1990).
[3.174] 公開特許公報 平1－104610(1989),木岡護,豊田昭徳(三井石油化学工業株式会社).
[3.175] 藤井 文志,角五 正弦,プラスチックス エージ,**37**(3),175～181(1991).
[3.176] 同[3.173],**19**(1),21～25(1989).
[3.177] 同[3.173],**20**,(3),61～62(1990).
[3.178] 公開特許公報 平1－123811(1989),横山益造,中野博(三菱油化株式会社).
[3.179] 公開特許公報 平3－21604(1991),姜熙東(韓国).
[3.180] Fujimoto.,F.,*Paint and Resin*,**56**(1),36～40(1986).
[3.181] 公開特許公報 昭52－17549(1977),加藤 邦興(制鉄化学工業株式会社).
[3.182] 井上 敬,出口 自治夫,日化協月報,**42**(3),2～7(1989).
[3.183] 公開特許公報 平1－311104(1989),浅沼正,大伸澤子(三井東圧株式会社).
[3.184] 塚井治,ポリマーダイジエスト,**40**(7),34～44(1988).
[3.185] 片山 誠三,荒川 利夫,プラスチックスエージ,**29**(10),82～86(1983).
[3.186] 龚浏澄等著,《塑料成型加工实用手册》,121页,北京科学技术出版社,北京,1990年。
[3.187] *Chem. Week*,**137**(8),5(1985).
[3.188] *Mod. Plast.*,**62**(9),14(1985).
[3.189] 同[3.187],**142**(5),27(1988).
[3.190] 原田 博之,プラスチックス エージ,**36**(3),145～151(1990).
[3.191] 公開特許公報 昭61－60746(1986),間下 健太郎,藤井 文志,大前 忠行(住友化学工業株式会社).
[3.192] Tim Stevens,*Material Engineering*,(1),39～44(1990).
[3.193] Asbok,M. A.,Stepben,*Plast. Engineering*,**43**(4),41～43(1987).
[3.194] 奥野健次,木庄徹,プラスチックス エージ,**25**(12),97～100(1979).
[3.195] Adur,A.,Constable,R.,Humeniv,F,*Plast. Composition*,**12**(1),53(1987).
[3.196] 北京化工研究院,《阻燃聚丙烯》,1992年(内部资料)。
[3.197] "Kirk－Othmer" 3rd ed,vol 16,P. 466,(1981).
[3.198] 李镇江,塑料加工,(3),1～11(1987)。
[4.1] Kemp, S. G., *Plast. Rubb. Process*, **3**(2), 169～173(1983).
[4.2] 大久保 最幸,林秀樹,プラスチックス,**36**(1),166～171(1985).
[4.3] Luciani, L., et al, *Progress in Polymer Sciesce*, **13**(1),37～59(1988).
[4.4] "Kirk Othmer",3rd ed,vol. 16,pp. 470～478,1981.
[4.5] Shell Chemical Co.,*Mod. Plast.*,**66**(11),39(1989).
[4.6] I. D. Rubin 著,天津合成材料研究所译,《聚1－丁烯的制备和性质》,80页,燃料化学工业出版社,北京,1974年。
[4.7] 于之坤,齐鲁石油化工,**16**(4),64～68(1988)。
[4.8] 公開特許公報 平1－168707(1989),近藤正彦,山脇隆(出光石油化学株式会社).
[4.9] 公開特許公報 昭63－57611(1988),田中明,今林秀樹,舟橋隆夫等(出光石油化学株式会社).
[4.10] C.E.席尔奈斯特,J.斯凯斯特著,唐士培、杨新源等译,《聚合过程》,399～408页,化学工业出版社,北京,1984年。
[4.11] 特許公報 昭64－6208(1989),福井邦輔,宮本鎮徳(三井石油化学工業株式会社).
[4.12] Anon,*ECN*,**41**(1107),25(1985).
[4.13] 公開特許公報 昭64－24812(1989),山 隆(出光石油化学株式会社).
[4.14] Taffe,P.,*Chem. Age*,**115**(3034),10(1977).
[4.15] 石油化学新報,(2575),6(1990).
[5.1] 大井秀三郎,プラスチックス,**36**(1),153～155(1985).
[5.2] *Modern Plastics*,**66**(9),18～20(1989).
[5.3] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 16, pp. 471～478, 1981.
[5.4] Mark, F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 9, pp. 450～459, John wiley & Sons, Ine, 1968.
[5.5] 機能材料,**10**(12),64～67(1990).
[5.6] 大井秀三郎,降矢克昭,プラスチックス,**33**(7),70～76(1982).
[5.7] 同[1.2],**35**(3),47～54(1984).
[5.8] 永岡建紀,ペトロテック,**6**(1),52～57(1983).

[5.9] US 4595781(1986),Charles,A. D. (Phillips).
[5.10] 公開特許公報 昭 58－114739(1983)，河本圭司，加藤敬五，会山高弘(三井石油化学工業株式会社).
[5.11] *European Chemical News*,**43**(1151),6(1984).
[5.12] *European Plastics News*,**12**(7),3(1985).
[5.13] 同[5.11],**47**(1243),28(1986).
[5.14] 公開特許公報 昭 59－206418(1984),柏典夫,福井邦輔(三井石油化学工業株式会社).
[5.15] 公開特許公報 平 2－3106(1990),桥公明,南修治(三井石油化学工業株式会社).
[5.16] 公開特許公報 平 1－129007(1989),古武 顯 一,木谷公明,柏典夫(三井石油化学工業株式会社).
[6.1] 中国石油化工总公司安全监察部编，《石油化工安全卫生监督指南》,180～185 页,中国劳动出版社,北京,1991 年。
[6.2] "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering",2nd ed. ,vol. 10,p. 406,John Wiley &sons,Inc. ,1987.
[6.3] 中国石油化工总公司安全监察部编，《石油化工毒物手册》,142 页,中国劳动出版社,北京,1992 年。
[6.4] International Labour Office,"Encyclopedia of Occupational Health and Safety", vol. Ⅰ, L-Z, pp. 1071 ～ 1080, p. 1296,Geneva,Switzerland. 1972.
[6.5] Weiss, G. , "Hazardons Chemicals Data Book",2nd ed. , p. 843,Noyes data corporation,1986.
[6.6] 欧英鸿编,《塑料手册》,23～44 页,76 页，兵器工业出版社,北京,1991 年。
[6.7] "Kirk-othmer", 3rd ed. , vol. 16, pp. 467～477,1985.

juxiting xianwei

聚烯烃纤维　Polyolefin Fibers

蔡致中　辽阳石油化纤公司纤维二厂

1. **概述**…… 393
2. **性能**…… 394
2.1. 物理性能…… 394
2.1.1. 结构…… 394
2.1.2. 应力与应变…… 394
2.1.3. 蠕变与应力松弛…… 394
2.1.4. 热性能…… 395
2.1.5. 静电性…… 395
2.1.6. 聚高碳烯烃纤维的性能…… 395
2.2. 化学性能…… 395
2.2.1. 化学稳定性…… 395
2.2.2. 化学降解与光氧化降解…… 396
2.2.3. 阻燃性能…… 396
2.2.4. 染色性…… 396
3. **生产方法**…… 396
3.1. 原料准备…… 396
3.1.1. 原料聚合物…… 396
3.1.2. 着色母粒与其它添加剂…… 397
3.2. 纺丝工艺…… 397
3.2.1. 挤压纺丝…… 397
3.2.2. 冷却成形…… 397
3.3. 长丝后加工…… 398
3.3.1. 传统工艺…… 398
3.3.2. 一步法连续膨体长丝（BCF）工艺…… 398
3.3.3. 一步法全拉伸丝（FDY）工艺…… 399
3.3.4. 高速纺变形丝（POY-DTY）…… 399
3.3.5. 空气变形丝（ATY）…… 399
3.4. 短纤维后加工…… 399
3.5. 纺丝直接成布…… 400
3.5.1. 纺粘法非织造布…… 401
3.5.2. 熔喷法非织造布…… 401
3.6. 单丝生产…… 402
4. **新产品新技术**…… 402
4.1. 聚丙烯纤维…… 402
4.1.1. 细旦与超细旦纤维…… 402
4.1.2. 硬弹纤维…… 402
4.1.3. 高收缩纤维…… 402
4.1.4. 高吸水纤维…… 403
4.2. 聚乙烯纤维…… 403
4.2.1. 复合纤维…… 403
4.2.2. 超高分子量聚乙烯纤维(HUMW-PE)…… 403
5. **经济概况**…… 403
6. **应用**…… 404
6.1. 地毯…… 404
6.2. 装饰布…… 404
6.3. 工业用…… 404
6.3.1. 土工布与过滤材料…… 404
6.3.2. 卫生材料…… 404
6.3.3. 卷烟滤嘴丝束…… 404
6.3.4. 其它工业用途…… 404
6.4. 衣着应用…… 404
参考文献…… 405

1. 概　述

聚烯烃纤维的定义是以至少85%的聚乙烯、聚丙烯或其它烯烃类成纤聚合物为原料所制成的合成纤维[1]。1930年英国第一次制得低密度聚乙烯并应用于单丝生产。1955年采用联邦德国K. 齐格勒发现的催化剂及1957年采用美国菲利浦石油公司(Phillips Petroleum Company)发现的催化剂分别实现高密度聚乙烯工业化生产，被应用于绳索工业。1954年，G. 纳塔及其同事们在K. 齐格勒重大发现的基础上，即在常压下用 $TiCl_4$ 和 $Al(C_2H_5)_3$ 二元催化剂聚合成高分子量的线型聚合物的基础上，在米兰工学院用 $TiCl_3$-$Al(C_2H_5)_3$ 催化剂使丙烯聚

合成分子结构高度规整的立体定向聚丙烯，并于1957年首先在意大利蒙特卡蒂尼公司（Montecatini S. p. A.）实现工业化生产。1959年，聚丙烯纤维投入生产。60年代聚丙烯纤维曾一度得到高速度发展。70年代初，由于耐老化、染色性等问题以及缺乏专用设备等原因，曾一度出现停滞。至70年代中期，以上问题得到解决，才真正进入一个高速发展时期。至90年代初，世界聚烯烃纤维已占合成纤维总产量15Mt的8%左右，即年产1.2Mt，其中聚乙烯纤维占2～3%。80年代以来，中国聚烯烃纤维（以聚丙烯纤维为主）生产也进入了一个高速发展时期。中国聚丙烯纤维商品名为丙纶。聚丙烯纤维的主要用途是铺地与装饰材料，其次是工业用途如土工材料、卫生材料与农用覆盖物等，少量用于衣着。

聚乙烯纤维（中国商品名为乙纶，但不包括单丝）以单丝为主，近年来也出现了传统法短纤维、聚丙烯聚乙烯复合纤维、纺粘法非织造布以及高强高模纤维等新品种，主要用于工业领域。

其它聚烯烃纤维如聚丁烯、聚甲基丁烯和聚甲基戊烯等也已实验成功。

2. 性 能

聚烯烃纤维的性能的主要特点是相对密度小、熔点和玻璃化温度低、结晶度高、吸湿率低、耐酸碱性好、具有较好的力学性能；但耐热性、染色性和耐光性较差。

2.1. 物理性能

2.1.1. 结 构

等规聚丙烯分子结构的特点是具有立体规整性。大分子重复单元 $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$ 头尾相接，每隔一个碳原子有一个取代甲基，并按螺旋轨道规则分布。每两个单元之间的旋转角为120℃，由3个重复单元组成一个完整的螺旋单位，见图1。这种结构可以赋予聚丙烯有高度的结晶性，从而获得必要的纤维物理机械性能与化学稳定性。已知晶态有五种[2]即 α、β、γ、δ 与准晶。其中 α 态为最具稳定性的单斜晶系。而准晶态则为松散的不完全晶体，因而具有更好的加工性能。结晶聚丙烯的密度为0.936g/cm³，而无定形体则为0.853g/cm³。熔体密度因温度不同而变化，300℃时为0.75g/cm³，230℃时为0.8g/cm³。熔点176～180℃，软化点145～150℃。固体比热容2.7kJ/(kg·K)[0.65kcal/(kg·℃)]，熔体比热容1.8～1.93kJ/(kg·K)[0.43～0.46kcal/(kg·℃)]，固体与熔体的导热系数分别为0.52W/(m·K)与0.22W/(m·K)。

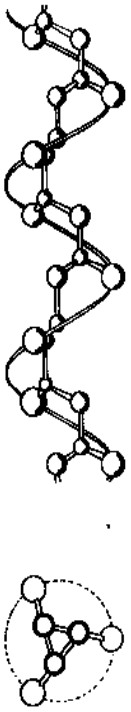


图1 等规聚丙烯的螺旋形结构

2.1.2. 应力与应变

聚烯烃纤维由于本身的弹性特征而形成独特的应力应变规律。它非但要受到分子参数、稳定剂与添加剂的影响，还要受到温度与形变速率的影响[3,4]。对比其它合纤，其初始模量较低，断裂伸长较大，但断裂功则不相上下。聚烯烃纤维的典型性能如表1[5]。不同用途的聚丙烯纤维的应力-应变参数见表2[3,6]。

表1 聚烯烃纤维的典型性能

项目	断裂强度 N/tex	断裂伸长率 %	弹性模量 N/tex	密度 g/cm³	熔点 ℃
聚丙烯	0.44～0.79	15～30	2.6～4.0	0.9	165
聚乙烯	0.18～0.35	20～40		0.92～0.96	115～135

注：1. 断裂强度单位N/tex乘以11.3即为g/d值。

2. 干湿态值均相同。

聚烯烃单丝应力应变性能见表3[6]。

2.1.3. 蠕变与应力松弛

聚丙烯是一种典型的粘弹性高分子材料。聚丙烯纤维在低于断裂强度的条件下经受反复应力应变周期时，这种粘弹性就会显示出来。在应力不变情况下，形变继

表 2　不同用途聚丙烯纤维的应力-应变参数

纤维品种		总纤度 dtex	单丝纤度 dtex	断裂强度 cN/dtex	断裂伸长率 %	初始模量 cN/dtex
长丝	地毯用连续膨体长丝	1650～2200	10～20	2～3	70～100	25
	工业用丝	800～1000	8～10	5～7	20～30	120
	装饰用丝	300～800	5～8	3～4	40～60	80
	衣着用丝	50～150	1～2.5	3.5～4.5	30～50	50
	烟用丝束	4.2万～5.8万	6～9	1.7～2.6	200～380	20
短纤维	针刺地毯		15～20	2.5～3	130	25
	毛型纺纱		3～3.5	3～3.5	100	50
	棉型纺纱		1.5～2.5	4～4.5	60	60
	卫生材料用非织造布		1.5～2.5	1.5～2.0	250	20

表 3　聚烯烃单丝性能

项　目	断裂强度 N/tex	断裂伸长 %	模量 N/tex	5%伸长弹性恢复率,%	密度 g/cm³
低密度聚乙烯	0.1～0.3	20～80	0.2～1.1	95	0.92
高密度聚乙烯	0.3～0.6	10～45	1.8～4.4	100	0.95～0.96
聚丙烯	0.3～0.6	14～30	1.8～5.3	98	0.9～0.91

续增长，即为蠕变，其规律性可用 Voigt 模型来表征（弹簧与粘壶并联）。在应变不变的情况下，应力逐渐减少，称为应力松弛，其规律可以用 Maxwell 模型来表征（弹簧与粘壶串联）。控制拉伸与定型工艺条件，如拉伸倍数、温度、速度、定型的温度、时间、在工艺流程中的位置，可以调节纤维的回弹性、尺寸稳定性、耐磨性与收缩性能[7,8]。

2.1.4.　热性能

聚烯烃纤维的热转变温度见表 4。

表 4　聚烯烃纤维的热转变温度

类　别	玻璃化温度 T_g,℃	熔点 T_m,℃	软化点 T_s,℃	热降解温度 T_d,℃
高密度聚乙烯纤维	−120	130	125	
聚丙烯纤维	−18	170	165	290

聚丙烯纤维的 T_g 实际上是一个平均概念，实际上不同结构的 T_g 差别很大，如无规物为常温，等规物在−12～+30℃之间。

聚丙烯在无氧情况下，在300℃以上才发生微小降解，但在更高温度下会迅速降解，所以在聚丙烯纤维生产中要避免局部过热现象。在有氧的情况下，会发生热氧降解。它比热降解要快得多。其反应机理是自由基与氧分子在某些催化因素（如过氧化物自由基或金属杂质）作用下发生连锁反应，使分子量急剧下降。这种反应一般为一级反应，因而有可能建立温度、时间与分子量之间数量关系公式[9,10]。聚乙烯的降解机理与聚丙烯相类似。

2.1.5.　静电性

聚丙烯的体积电阻率高达 $10^{16}\Omega\cdot cm$。近年来，高层建筑与交通运输业对化纤织物的抗静电性能提出了严格要求。解决聚丙烯纤维抗静电问题有3个途径：一是表面处理，但由于聚丙烯纤维吸附能力差，所加的表面活性剂很易剥落。二是在纺丝前加抗静电母粒，中国已有成熟技术[11]。体积电阻率可降至 $10^{8}\Omega\cdot cm$ 左右。三是在纺丝或纺织加工中加一些导电物质如碳纤维或金属纤维。

2.1.6.　聚高碳烯烃纤维的性能[12]

聚丁烯、聚戊烯、聚甲基丁烯、聚甲基戊烯、聚甲基己烯与聚苯乙烯均可以得到足够大的分子量与结晶性并用以制成纤维。除聚丁烯与聚戊烯外，熔点都在200℃以上，特别是聚甲基戊烯纤维，成纤性更好。当然，与其它聚烯烃纤维一样，存在着不耐高温问题。

2.2.　化学性能

2.2.1.　化学稳定性

一些常用的聚丙烯纤维的化学稳定性数据见表5[13]。

表 5　聚丙烯纤维的化学稳定性能

化学品名称	浓度 %(重量)	温度 ℃	时间 d	强力损失 %
硫酸	50	70	7	12
磷酸	100	70	7	6
三氯乙烯	100	50	7	4
硝酸	20	70	7	0
苯	100	70	7	0
盐酸	100	70	7	0
烧碱	20	70	7	0
次氯酸钠	10g/L	50	7	0
过氧化氢	10	70	7	100
三氯乙烯	100	87	4h	100

在100℃以上，常用试剂溶解聚丙烯的能力大小次序如下：四氯乙烯＞三氯乙烯＞四氯化碳≒三氯苯＞甲苯≒四氯乙烷＞四氢化萘≒十氢化萘＞二甲苯。

2.2.2. 化学降解与光氧化降解

化学降解是指在聚丙烯中加入分子量调节剂以加速其热氧化降解，使熔体粘度下降，因而有可能实现低温纺丝。可控流变性树脂（CR树脂）与中国的降温母粒技术便是一些成功范例[14]。过氧化异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二过氧叔丁基己烷以及过氧化叔丁烷等均可用作分子量调节剂。

聚丙烯在300～400nm（3000～4000Å）紫外线引发下能产生光化学反应。这种反应实际上是光子参与激发自由基导致分子重排的连锁反应，而聚合物中的金属元素更能起催化作用，使分子量急剧下降，物理性能恶化，颜色变黄，即所谓老化。未经防老化处理的聚丙烯纤维在150℃下经历30min或在大气中曝晒12d便会发脆。为此，已开发出大批稳定剂，其中主抗氧剂为受阻酚、受阻胺与芳胺类化合物等。其机理是能够与自由基结合形成稳定的化合物使连锁反应终止。其方式可以是捕捉自由基使之二聚或歧化为苯醌与多环化合物；也可以是对自由基给予电子或氢原子如叔胺、仲芳胺等。商品有1010［四（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸）季戊四醇酯］，264（2,6-二叔丁基对甲苯酚）等。此外还要加入辅助抗氧剂以破坏连锁反应形成的过氧化物。它们主要是硫醇或亚磷酸酯如硫代二丙酸二月桂酯（DLTDP）与硫代二丙酸二硬醇酯（DSTDP）。另一种是为了钝化金属如对苯二胺等。紫外线吸收剂是一种比聚丙烯更快吸收紫外线从而保护聚丙烯不起光化学作用的稳定剂，商品名有UV531（2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮），UV327［2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯基)-5-氯-苯并三唑］。也可以用镍铬络合物如2002［双（3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸单乙酯）镍］与UV1084［2,2′-硫代双（对叔辛基苯酚）镍-正丁胺络合物］。近年来还出现了具有多种稳定功能、效率更高的受阻胺即空间受阻胺，商品名Tinuvin 770［癸二酸双（2,2,6,6-四甲基-4-哌啶）醇酯］。

2.2.3. 阻燃性能

现代建筑标准要求纺织品具有一定阻燃性能以确保安全。聚丙烯纤维在大气中，能缓慢燃烧，其极限氧指数＜20%。阻燃聚丙烯纤维是在纺丝时在熔体中加入阻燃剂如卤素化合物、磷化物、三氧化二锑与能量猝灭剂等。其机理是阻燃剂使燃烧物质发生一种难燃的气体或者是阻燃剂本身产生难燃的气体。卤素化合物在纺丝时要腐蚀设备，对环保工作不利，所以现在正努力开发无卤素阻燃剂。中国已试制出阻燃与抗静电双功能聚丙烯纤维，其极限氧指数≥27%，符合中国民航TY2500—0029标准[15]。

2.2.4. 染色性

聚烯烃由于缺乏极性基团而无法对纤维或纺织品进行染色。聚丙烯经改性可以进行纤维或成品染色，即所谓可染聚丙烯纤维。其方法一是采用接枝共聚、共混等方法在树脂中引入活性基团，然后将纤维染色，一是把配位体有机金属络合物加入到树脂中，所制成的纤维用相应的特殊分散性媒染染料进行染色[16,17]。意大利Montedison公司的Meraklon DL纤维即是由聚丙烯与碱性缩聚物或山梨酸甲酯共混纺丝而得到的可染聚丙烯纤维[18]。最近用等离子体处理聚丙烯纤维以改进其染色性的研究也已取得成果[18]。

3. 生产方法

聚烯烃纤维一般采用熔融纺丝法生产。聚合物经过螺杆挤出机熔融并送往纺丝组件经喷丝板孔纺丝成形，再经风冷或水冷成为初生纤维。然后经拉伸、定型即成为成品纤维。一些特殊品种也采用熔喷、闪蒸、膜裂或凝胶等新的纺丝方法。

3.1. 原料准备

3.1.1. 原料聚合物

聚丙烯纤维对原料聚丙烯切片的质量要求随纺丝工艺与纤维品种不同而异。主要控制指标是分子量（熔体流动指数MFI）与分子量分布（数均分子量与重均分子量之比$\overline{M}_n/\overline{M}_w$），其次是等规度、灰分。详见表6。

表6 聚丙烯纤维对聚丙烯切片的质量要求

项 目	熔体流动指数 g/10min	分子量分布	等规度 %	灰分 ppm
中粗旦丝	18～25	4～6	＞95	＜400
细旦丝（高速纺）纺粘法非织造布	25～35	＜4	＞96	＜300
熔喷法非织造布	300～1000	＜3	＞96	＜250

聚乙烯纤维对聚乙烯切片要求必需是高密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯，因为其成纤性与结晶性较好，见表7[19]。

表7 纤维用聚乙烯切片质量

项 目	熔点，℃	密度，g/cm³	结晶度，%
高密度聚乙烯	131	0.96	60～80
线性低密度聚乙烯	115	0.936	50～55

3.1.2. 着色母粒与其它添加剂

由于聚烯烃大分子无极性基团，所以很难与染料发生化学键反应，必需采用原液染色法。其原理为用分散性能良好的颜料制成色母粒与原色切片混合后进行挤压纺丝。色母粒制造工艺分两类。一种是湿法，即颜料经研磨加水制成色浆，然后加转相剂进行捏合转相，再经浓缩、蒸发、水洗、干燥成为颜料浓缩物。然后再加入载体进行挤压造粒即成为色母粒。一种是干法，即不经转相而经强烈研磨与捏合进行造粒，然后再经最终造粒以达到一定的粒度与均匀度。颜料类别因色而异。白色、黑色或不大鲜艳的紫红色可用无机颜料，成本较低。黄色、橙色、蓝色、绿色与鲜艳的紫红色应用有机颜料。色母粒的热稳定性至少要300℃。颜料颗粒度<1μm并且不会再凝聚。载体可以用聚丙烯或聚乙烯，其流动性能要好于原料聚丙烯切片。

配色技术是指根据用户提供的纤维或织物色样来选择色母粒的品种规格并制订配方。一般纤维厂均设有稀释用的专用造粒设备以降低色母粒浓度，提高其混合比例以避免色差。

色母粒与聚丙烯切片在挤压纺丝以前混合的方法有两种，即切片混合法与熔体注入法。切片混合法混合前的计量方法又可分为重量法与体积法。前者计量准确但设备较贵。对一些色差要求很严的浅色丝，甚至要采用全色粒法。以上计量混合设备同样适用于其它添加剂如阻燃剂、抗静电剂、改性剂、分子量调节剂等。

3.2. 纺丝工艺

3.2.1. 挤压纺丝

聚丙烯熔体在纺丝过程中的表观粘度大大高于其它合纤，约有10000mPa·s(10000cP)，并且还要与色母粒等添加剂进行充分混合，所以要求挤压机具有更强的剪切捏合能力。具体方法是：增大长径比，达到28～30，增大压缩比，改进螺杆设计如屏障型、双螺纹分离型，在螺杆出口处增设捏合区如销钉式或犁钉式混合头等。由于捏合摩擦加剧，大量机械能转化为热能，所以正常运行时螺杆需要冷却，以免聚合物在超温下降解并破坏颜料分子。挤压机与纺丝箱之间要设置熔体过滤器与静态混合器。喷丝板的设计要根据单丝纤度、孔数、纺丝拉伸倍数与速度等进行测算，综合考虑熔体在喷孔中的流动速率、切变速率与切应力，由于应力释放与熔体流变性而导致的喷口膨化效应、吹风冷却形式以及初生纤维定向与截面等因素来确定孔径、孔形、长径比与孔的分布方式。切变速率一般不应超过$3000s^{-1}$。各种纺丝工艺条件见表8。

聚乙烯的纺丝工艺与聚丙烯基本相似，但由于聚乙烯熔点更低，流动性能差，所以一般以单丝为主。

3.2.2. 冷却成形

聚丙烯纤维由于比热容大、密度小、传热系数低，所以对冷却要求高于其它合纤。不同品种与设备的冷却条

表8　聚丙烯纤维纺丝工艺条件

项目		拉伸前纺丝速度 m/min	每位成品总纤度 dtex	成品单丝纤度 dtex	喷丝板孔数 个	孔径（或当量径） mm
长丝	POY	2500	66～165	2.2～4.4	30～50	0.35
	UDY	600～900	66～165	2.2～4.4	30～50	0.35
	UDY	500～700	330～880	5.5～11	60～80	0.5～0.6
	BCF	500～700	1650～2200	11～22	100	0.6～0.7
	FDY	500～800	66～165	2.2～4.4	30～50	0.35
	FDY	400～600	330～1100	5.5～11	60～100	0.5～0.6
短纤维	UDY	600～800	550～1100	1.7～3.3	300	0.35
	一步法短程	30～50	6.6万～10万	1.7～4.4	2万～3万	0.4～0.5
	一步法短程	30～50	6.6万～10万	11～22	0.5万～0.7万	0.6～1.0
	一步法短程	30～50	17万～20万	1.7～4.4	4万～6万	0.4～0.5
	一步法短程	30～40	17万～20万	11～22	2万～3万	0.6～1.0
一步法烟用丝束		80～120	4.6万～6.4万	7～10	0.6万	0.6～0.7
纺粘法非织造布		2500～5000		2.2～5.5		0.4～0.6
熔喷法非织造布		1万～2万		0.1～1		0.3～0.35

注：POY—预定向丝；UDY—未牵伸丝；FDY—全牵伸丝；BCF—连续膨体长丝。

表 9 聚丙烯纤维冷却工艺条件

项目		每位成品总纤度 dtex	成品单丝纤度 dtex	吹风高度 m	风速 m/s	吹风形式	吹风温度 ℃	排风方式
长丝	POY	66～165	2.2～4.4	2	0.5～0.7	侧吹	<17	自然
	UDY	66～165	2.2～4.4	1.5	0.5～1.0	侧吹	<17	自然
	UDY	330～880	5.5～11	1.5	0.7～1.0	侧吹	<17	自然
	BCF	1650～2200	11～22	1.5～2.0	0.7～1.2	侧吹	<17	强制
	FDY	66～165	2.2～4.4	1.5	0.5～1.0	侧、内环	<17	强制
	FDY	330～1100	5.5～11	1.5	0.7～1.2	侧、内环	<17	强制
短纤维	UDY	550～1100	1.7～3.3	1.5	0.5～1.0	侧吹	<17	自然
	一步法短程纺丝	6.6万～10万	1.7～22	0.02～0.03	5～10	侧吹	<30	强制
	一步法短程纺丝	17万～20万	1.7～22	0.01～0.02	20～50	外环	<30	自然
一步法烟用丝束		4.6万～6.4万	7～10	0.05	6～10	外环	<17	自然
纺粘法非织造布			2.2～5.5	1～1.5	0.5～2	侧吹	<17	自然
熔喷法非织造布			0.1～1		300～500	并行	室温	自然

件见表 9。

调整冷却速率可以获得不同最终产品，如缓冷（徐冷）可以改善膨化效应，急冷可以使初生纤维得到更多次晶结构，为高倍拉伸创造条件，不对称冷却可以获得具有潜在卷曲性能的纤维。

3.3. 长丝后加工

3.3.1. 传统工艺

传统工艺即纺丝、拉伸加捻、加强三步法工艺。拉伸加捻要求热板与热辊双区加热。粗旦工业丝要用重旦拉伸机。由于聚丙烯的相对密度与传热系数均低于其它合纤，所以纺同样规格的丝时要降低速度。拉伸丝可以再加捻或合股加捻后经定型、络筒出厂。加捻最好用倍捻机，合股加捻则可以在倍捻机上用直接并捻工艺。定型可以在络筒前进行，也可以在络筒后进行。定型设备可以采用烘房式。丝筒子连小车一起推入，60～70℃定型 24h，使纤维得到充分松弛。假捻法变形工艺也适用于聚丙烯长丝，但温度要降低，速度要减慢。假捻转子最好不用锭子式，以免局部摩擦过热破坏纤维结构。三步法复丝弹力丝生产工艺由于流程长、能耗大、成本高，所以世界上均致力于革新技术，逐步取代。

3.3.2. 一步法连续膨体长丝（BCF）工艺

一步法连续膨体长丝（BCF）工艺即纺丝、拉伸、变形、网络、定型与卷绕一气呵成的新工艺。典型的流程见图 2。从纺丝下来的初生纤维经冷却上油后，由牵引辊以恒速喂入拉伸区。拉伸一般是在两对加热的牵伸辊间进行。辊的加热方式为电感应或电阻加蒸汽夹套以保持表面温度均匀。第一对起加热作用，使纤维在一定温度下拉伸 3～4 倍。第二对拉伸辊起定型作用。然后丝束进入热空气变形器。其原理是将丝束用高于软化点的热空气强制吸入一个填塞管内。丝束在其中以可塑状态堆积一定时间，然后被推出填塞管，到达一个通过孔板吸气并缓慢回转的冷却鼓。丝束在其表面仍保持填塞状态并被空气强制冷却，随后被输出辊以高速引出，此时填塞

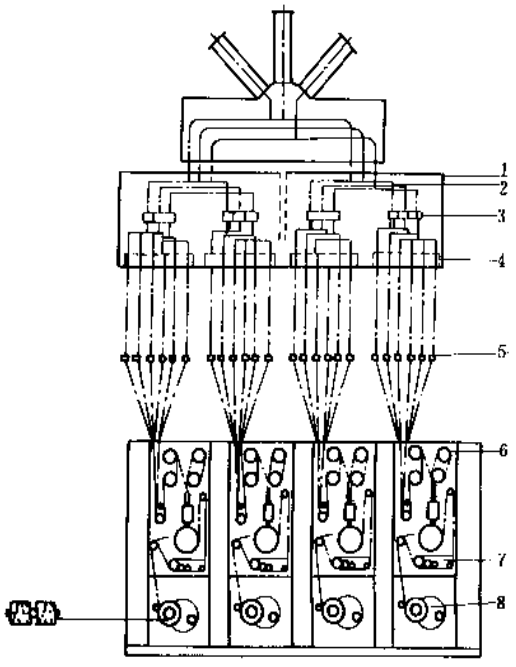


图 2 一步法 BCF 的纺丝装置

1—螺杆；2 纺丝箱体；3—静态混合器；4 计量泵；5—纺丝组件；6—上油装置；7—拉伸变形机；8—卷绕头

状态被拉开而卷曲，经冷却后已被固定。接着进入网络器，以取得纺织加工所必需的网络度。网络时也可以喷些蒸汽以提高网络效果，还可以起到补充定型作用。卷绕采用自动换筒的高速卷绕机，速度1500～2000m/min。有张力控制器保持卷绕张力恒定。这一点对聚丙烯纤维来说特别重要。如张力波动不但影响成形外观，并且会由于聚丙烯纤维缓慢收缩而无法落筒，甚至破坏卷绕筒子。

用这种工艺可以生产70dtex/44F至2000dtex/100F范围的丙纶膨体长丝。意大利Delebio公司是世界上目前唯一生产细旦丙纶膨体长丝的生产厂。其变形器设有以丝束柱塞高度来控制变形空气温度与卷绕速度的自动控制装置，因而使成品质量更加稳定[20]。

为适应品种多样化，不少设备制造厂已开发出三色甚至六色的聚丙烯连续膨体长丝，即在一台纺丝机上用多台螺杆挤压机纺出不同颜色的丝，然后集合一起进行拉伸变形。聚丙烯连续膨体长丝质量指标见表10。

3.3.3. 一步法全拉伸丝（FDY）工艺

一步法全拉伸丝（FDY）设备亦称纺牵联合机，用一步生产复丝或工业丝。这种设备有垂直与水平两种模式。垂直式与一步法连续膨体长丝设备相似，但缺少变形部分。水平式则类似短纤后加工设备，进行集体拉伸，分头卷绕。生产高强工业丝时，必须采用分段拉伸，所以拉伸对辊数量要相应增加。垂直式纺速远高于水平式，所以在相同能力下水平式要配备更多的卷绕头。影响聚丙烯全拉伸丝可纺性及质量的关键是：熔体流变性要适合于高倍拉伸与高速卷绕的要求，拉伸辊表面状态良好并且温度均匀（±1℃）以及卷绕以前丝路的张力控制适当。由于全拉伸丝的热拉伸、定型、松弛均在高速下进行，丝条在卷绕筒管上仍有较大的内应力与剩余收缩率，并且不可能像变形丝那样有卷曲性能而得到缓冲，所以卷绕张力的控制就显得更为突出。一般卷绕速度比最后一个拉伸辊或导丝辊速度要低1～3%，所有导丝器的表面状态也必须进行严格检验与控制。聚丙烯全拉伸丝的质量指标见表11。

3.3.4. 高速纺变形丝（POY-DTY）

聚丙烯预取向丝在技术上虽然可行，但难度较其它合纤大。理由是：高倍纺丝拉伸对熔体的流变性要求更高；预取向丝的张力更难控制。因此，聚丙烯预取向丝设备上备有一对单独传动的导丝辊，可以独立调速以控制卷绕张力。拉伸变形工艺则要注意温度适合聚丙烯特点。假捻转子最好不采用锭子式以免局部过热损伤纤维。

3.3.5. 空气变形丝（ATY）

近年来以聚丙烯长丝为主要原料的空气变形丝在装饰布领域中已取得显著进展。其原理是将不同颜色、不同纤度甚至不同纤维以不同的喂入速度进入空气变形喷嘴，用400～600kPa（4～6bar）压缩空气在用水润湿的情况下将各种纤维交缠在一起。超喂的纤维在芯丝外形成大小不等的毛圈，就形成五彩缤纷的空气变形丝。空气变形丝的技术关键是喷嘴。Du Pont，Heberlein，Airtext等公司均有专利产品。中国也已开发出自己的喷嘴技术。纤度范围330～6600dtex，最高可达11000dtex。该机还可以配备一套花色纱设计装置，可以用它生产出任意组合的竹节纱、花色纱并实现电脑化。

3.4. 短纤维后加工

短程纺丝技术的出现使聚丙烯纤维生产实现一步法

表10　聚丙烯连续膨体长丝质量指标

项目	总纤度 dtex	单丝纤度 dtex	相对强度 cN/dtex	断裂伸长率 %	卷曲收缩率 %	沸水收缩率 %	网络度 个/m	含油率 %
细旦	78～165	1.5～3	3～3.5	60～100	>10	<5	>50	1～1.5
中旦	330～660	5～8	2.5～3	70～120	>16	<4	>35	1～1.2
粗旦	1650～2200	15～20	2～2.5	90～150	>16	<4	>25	1～1.2

表11　聚丙烯全拉伸丝质量指标

项目		总纤度 dtex	单丝纤度 dtex	纺丝速度 m/min	相对强度 cN/dtex	断裂伸长率 %	沸水收缩率 %	120℃热空气收缩率 %	含油率 %
垂直式	普强	220～660	3.3～6.6	2500	4～5	50～60	<5	<8	1～1.5
	高强	880～1100	8.8～11	2000	6～7	25～30	<6	<10	1～1.5
水平式	普强	220～660	3.3～6.6	120～150	4～5	50～60	<5	<8	1～1.5
	高强	880～1100	8.8～11	100～120	7～8	20	<6	<10	1～1.5

成为可能，取消了传统的平衡间与集束设备，从而大大简化了生产。厂房面积仅为传统的1/3，体积为1/5，耗电为1/2，生产成本可降低30%[21]。典型的短程纺丝流程见图3、图4。短程纺丝的喷丝板出丝方向可分为下行式(Automatik，BARMAG等)、上行式(James Mackie，PFE等)与旁行式(Moplefan)。拉伸前上油一般采用油盘接触式。拉伸机组由5辊或7辊组成，根据产品要求选择加热与否。加热方式为循环热油或水夹套加热。拉伸辊组之间有加热箱，以蒸汽加热。拉伸倍数按产品要求在1～8倍之间调节，必要时采用多段拉伸。拉伸后根据用途再上油或不再上油。卷曲采用填塞箱式，借调节卷曲辊压力、填塞箱进入丝束温度与张力等来控制卷曲效果。卷曲箱部件与卷曲辊均设有内循环水冷装置，以避免摩擦超温引起纤维粘连甚至结焦。卷曲后经定型以消除内应力，加快松弛过程，稳定纤维质量。有的设备(BARMAG)以加热的第二拉伸辊组代替定型机。定型后即进入切断机，一般为压切式，比滚刀式可减少倍长纤维。打包机可用半自动或全自动，每包重200kg左右。不同用途的聚丙烯质量指标见表12。

聚乙烯也可以制成短纤维，中国采用传统工艺，纤度2.7dtex，断裂强度3.1cN/dtex，断裂伸长率27%，用于絮片生产，起粘合作用，粘合温度135℃。

3.5. 纺丝直接成布

将纺丝与非织造布生产合而为一，从聚合物切片直接制成织物。



图3 Automatik公司连续法短程纺生产线

1—切片；2—螺杆挤压机；3—喷丝头；4—排烟装置；5—控制柜；6—拉伸辊；7—加热甬道；8—卷曲机；9—定型烘箱；10—切断机

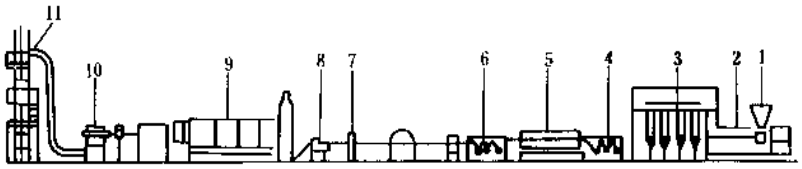


图4 意大利Moderm Finetex公司短程纺生产线

1—料斗；2—挤压机；3—纺丝机；4—拉伸机Ⅰ；5—拉伸浴；6—拉伸机Ⅱ；7—张力辊；8—卷曲机；9—热定型；10—切断机；11—打包机

表12 聚丙烯短纤维质量指标

项目	纺纱用			非织造布用		
	精梳毛纺	粗梳毛纺	棉纺	薄型热轧	针刺装饰	针刺地毯
纤度，dtex	3.3～6.6	6.6～11	1.65～2.2	1.65～2.8	3.3～11	16.5～22
相对强力，cN/dtex	4	3.5～4	4.5	1.5～2	2.5～3.5	2～3
断裂伸长率，%	50～60	50～60	30～40	300～350	70～100	100～150
卷曲数，个/cm	6～8	5～7	6～10	6～10	4～8	3～6
沸水收缩率，%	<0.7	<0.7	<0.5	<2	<1	<1
120℃10min收缩率，%	<2	<2	<1	<5	<2	<2
含油率，%	0.7～0.8	0.8～1.0	0.7～0.8	0.7～0.9	0.6～0.8	0.6～0.8
切断长度，mm	70～150	100～150	40	40～50	60～90	60～90

3.5.1. 纺粘法非织造布

纺粘法非织造布(spunbond)的特点是将连续丝条直接均匀地铺在向前移动的网上，然后经热轧或针刺成为非织造布。这种工艺的纺丝部分要求聚丙烯熔体有很好的流变性以满足高倍气流拉伸的要求。喷丝板设计呈多样化。Reifenhauser 公司用长条形整块大喷丝板，最大长度达 3.2m。N. W. T 公司用单个矩形板，其它公司均用圆形板。拉伸是工艺关键之一。除杜邦公司采用机械拉伸外，其余均为气流拉伸。Reifenhauser 公司采用全负压拉伸，丝条借负压形成的气流在窄缝处产生 3000m/min 以上的高速，使丝束以 2500m/min 速度被拉伸，单丝纤度可降至 2.2dtex。Zimmer (Lurgi)，N. W. T，Filteco，Moderne 等公司均采用喷嘴拉伸与负压抽吸相结合的方法，用 0.6～1.0MPa (6～10bar) 压缩空气将丝束进行拉伸并送至输送带上。为达到铺网均匀，丝条在上网前均设有匀化装置。杜邦公司用高压静电 (20kV) 使丝束自行扩散。Reifenhauser 公司借调节气流通道宽度来平衡风速，一些公司则采用机械匀化机构。可以借调节输送带速度来调节成品非织造布的单位面积重量(厚度)。必要时可设 β 或 γ 射线测厚仪对车速进行连续在线自动控制。重量调节范围为 15～200g/m²。输送出来的纤网经热轧即为成品。轧辊可以设计成各种刻花图案，用热油加热。调节轧辊的温度与压力可以获得不同强度与柔软度的非织造布。纤网的针刺可以连续进行，也可以单独工序进行。多层纤网并合针刺可以得到不同厚度的针刺土工布[22,23]。Reifenhauser 公司的纺粘法非织造布生产设备如图5。聚丙烯纺粘法非织造布的质量随用途不同而异。杜邦公司的产品(商品名 Typar)由于采用特殊的机械牵伸，单丝强度能充分发挥，静电扩散使纤网分布均匀，纵横加强力基本一致，所以能取代涤纶产品用于簇绒地毯底布。气流拉伸产品则由于纤维拉伸不足，强度较低，并且纵横向相差受到纤维在织物中的序态变化而较难控制。

杜邦公司开发的聚乙烯纺粘法非织造布(商品名 Tyvek)工艺采用闪蒸法原理，使熔融聚合物在瞬间释压中形成一定规格与分布的纤维并立即堆积成为织物。这一技术已经向日本扩散。

3.5.2. 熔喷法非织造布

聚丙烯熔喷法非织造布(melt blown)是非织造布生产中发展最快的一个品种。1977 年出现美国专利，并由 Exxon 公司在田纳西大学配合下实现工业化。其原理是将流动性能特别好的聚丙烯树脂(熔体流动指数高达 300～1000)熔融后从小孔中喷出，同时从一排喷丝孔的两侧用高温高速空气并行吹出，对熔体进行气流拉伸，从而形成不连续的极细的熔体细流，并随后用同方向吹送的冷空气冷却成为纤维。这一纤维流在一定距离下积聚在一个移动或回转网的表面即成为成品(或经过热轧)。这种产品的特点是单纤直径可降至 4μm 即 0.1dtex 甚至

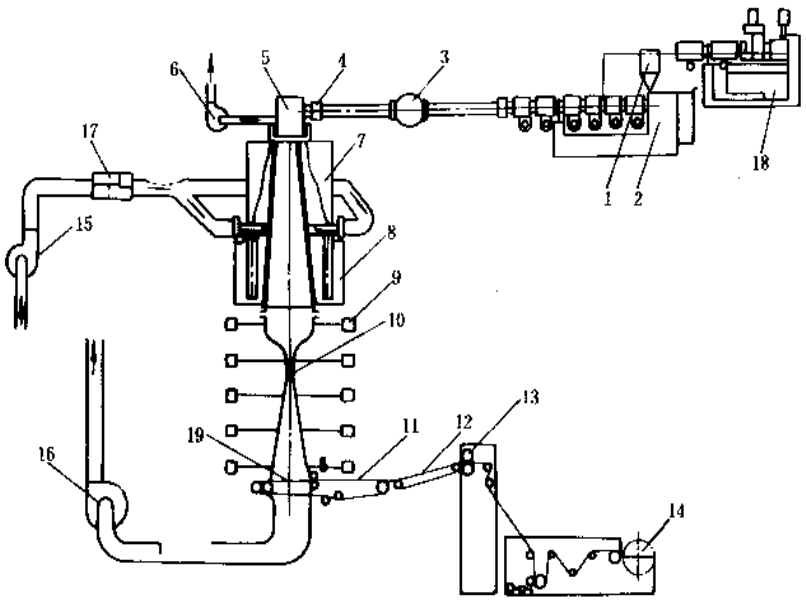


图 5　纺粘法工艺流程示意图

1—挤压机料斗；2—挤压机；3　自动预过滤器；4　计量泵；5—喷丝头；6　排风机；7—侧吹风；8　自然通风窗；9—调节阀；10—狭缝；11—金属网；12—输送带；13—热压辊；14—卷装；15—鼓风机；16—抽风机；17—冷冻机；18—小挤压机(用于边料回用)；19—纤维网

更低，但其分布则较宽，长度亦然。这种产品可应用于超细过滤以满足航空航天、生物工程与电子技术等超净环境以及医药卫生行业的病原与血液过滤。熔喷法非织造布生产的技术关键是喷嘴设计，包括孔径与长径比的选择，喷孔分布，模头加热方法，热空气流道设计，热空气加热方法等，能耗是技术先进性的重要标志[24,25]。最近国外又开发出复合型非织造布，将熔喷与纺粘技术合而为一，各自发挥其特长，以改善产品性能，扩大应用范围。Exxon公司的熔喷法非织造布生产流程见图6。

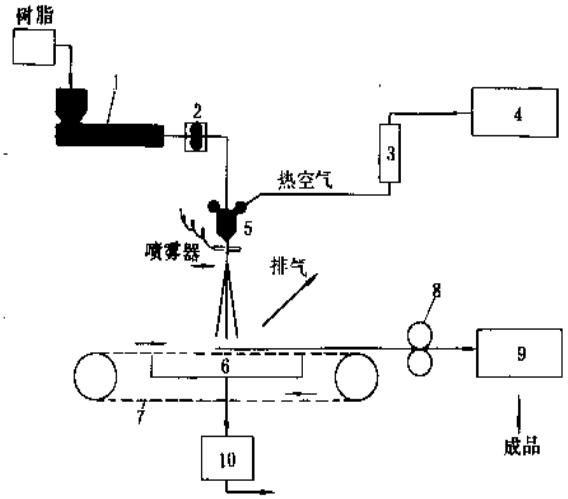


图6 Exxon熔喷法流程图

1—挤出机；2—齿轮泵；3—加热器；4—压缩机；5—喷头；6—吸收箱；7—收集网；8—调节压辊；9—卷绕装置；10—抽吸设备

3.6. 单丝生产

单丝生产一般采用水平式纺丝设备。聚丙烯或高密度聚乙烯切片经挤压机熔融后进入纺丝模头，其中有一台计量泵或增压泵将熔体注入多孔喷丝口。丝束随即进入水浴槽进行冷却成形，然后进一步吹送空气进行冷却，再进入多段拉伸机进行拉伸与定型，最后在多头卷绕机上将单丝分别绕成筒子。典型的流程见图7。单丝直径在0.2～0.5mm之间，圆整度1～2%，直径偏差±4%，拉伸倍数6～9倍，抗张强度可达600～800MPa（600～800N/mm²）[26]。

4. 新产品新技术

4.1. 聚丙烯纤维

4.1.1. 细旦与超细旦纤维

聚丙烯纤维用于服装是近年来世界化纤科研开发重点之一。中国在70年代在传统短纤维与长丝纺丝设备上曾开发出单丝纤度1.7dtex的纤维一度进入市场。随着纤维级聚丙烯的开发，特别近年来改性技术的发展，使聚丙烯流动性能与可纺性大大提高。只要适当改进喷丝板设计与冷却条件，已可以试制出单丝纤度1dtex以下的复丝，用它可制成手感与服用性很好的服装[27]。在短纤维的纺纱与针织服装应用方面也取得了进展[28]。国外报道，聚酰胺与聚丙烯复合的分离型超细纤维也已研制成功，其中聚丙烯纤维单丝纤度为0.1dtex，被应用于水刺法非织造布[29]。

4.1.2. 硬弹纤维

聚丙烯硬弹纤维是一种很有前途的弹性纤维，有可能取代一部分聚氨酯纤维，质量优于聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）纤维。聚丙烯硬弹纤维生产的基本原理是采用特殊的纺丝成形条件，使纤维获得片晶结构形成重叠的叶片弹簧，然后在无负荷条件下进行热定型以稳定其结构，再进行适度拉伸以体现其弹性。其断裂强度约为1.7～1.8cN/dtex，断裂伸长率300～400%，50%伸长时的弹性恢复可达93%，完全可以满足一般纺织用弹性纤维要求[30,31]。

4.1.3. 高收缩纤维

聚丙烯纤维的蠕变与应力松弛性能有利于开发高收缩纤维。其工艺原理是采用低温高速纺丝与强烈冷却以增加结晶速率，使结晶结构中最大限度地保留一些微原纤单元之间的缠结分子。这种初生纤维经过适度拉伸，不经定型而在纺织加工以后的整理工序中控制其松弛温

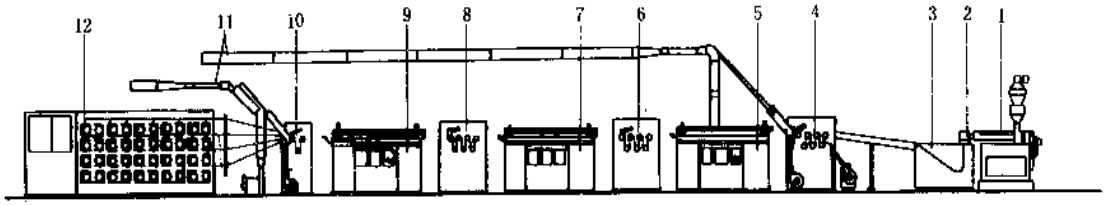


图7 单丝生产线流程图

1—挤压机；2—模头；3—冷却槽；4，6，8—拉伸机；5，7，9—加热定型机；10—牵引机；11—排气系统；12 卷绕机

度、时间与张力，便能得到应有的收缩性能，其收缩率可达30%以上[32]。高收缩聚丙烯纤维在毛纺工业中很有发展前途。

4.1.4. 高吸水纤维

常规聚丙烯纤维基本不吸水，改进其吸水性可扩大应用范围。其工艺原理是在纺丝时加入成孔剂使之适度分散在纤维内，然后将纤维进行碱处理溶去成孔剂形成微孔。也可以在纺织加工后将织物或服装进行碱处理。微孔借毛细管效应吸水，回潮率可以从0.1%提高到1%或更多。此外，还可改善染色性能，可以用分散染料在常温下染色。

4.2. 聚乙烯纤维

4.2.1. 复合纤维

日本窒素公司开发的ES纤维是以聚丙烯为芯，聚乙烯为皮的皮芯型复合纤维，已被广泛应用于薄型热轧非织造布生产，最终用途是卫生材料与热融絮片。这种纤维的表面熔点与聚乙烯相似即在130～135℃之间，在加工中与其它合纤如聚丙烯纤维（熔点165℃）与聚酯纤维（熔点265℃）相混制成非织造布，在热轧时以130℃的轧辊温度加工，此时织物被复合纤维粘合，但其它纤维则仍保持其原有强度与形状，所以制成的非织造布既软而又牢固，大大改进了使用效果。这种技术已被丹麦Daneklon公司推广应用，商品名Daneklon FS。中国上海合成纤维研究所也已生产这种纤维[32]。

4.2.2. 超高分子量聚乙烯纤维（HUMW-PE）

1979年荷兰国家矿业公司（DSM）开发超高分子量聚乙烯纤维成功，以后又与日本东洋纺公司合作有进一步发展。10年来在全世界发展迅速。这种纤维用冻胶纺丝法制成。超长的聚乙烯分子（分子量100～400万）被溶解在挥发性溶剂中，通过冷却与脱溶剂使凝胶状纤维从这种体系中纺出，再经过30～70倍的高倍拉伸，使原来已经结晶但晶轴方向呈随机性的大分子得到充分拉直，从而使聚乙烯分子中的亚甲基键的键能得到充分利用。纤维强度可高达4N/tex，模量可达170GPa，并且还有很好的耐冲击强度、耐化学性、耐光性、耐热性以及优良的电性能。可以与芳纶与碳纤维媲美。荷兰DSM公司的商品名Dyneema，已实现千吨级生产能力。美国Allied Signal公司的商品名Spectra。日本三井油化的商品名Temilon。意大利SNIA公司的商品名Tenfor。这种纤维的主要用途是海事产品如绳索与渔具以及防弹护具，近年来又开发了体育用品如网球拍、滑雪板、赛艇等[34～36]。

5. 经济概况

目前世界聚烯烃纤维的产量以大大高于合成纤维总体的增长速度快速发展。世界上对聚烯烃纤维的定义与统计方法不统一。美国包括单丝与膜裂纤维，而西欧和中国则不包括在内。按一般概念，单丝与膜裂纤维将占聚烯烃纤维总产量的一半以上。据报道，世界聚烯烃纤维主要生产国家与地区近五年内的统计资料见表13[37]。

表13　聚烯烃纤维主要生产国家与地区产量表，百万磅

国家与地区	种类	1988年	1989年	1990年	1991年	1992年
美国	长丝与单丝	578	622	794	855	926
	短纤维	364	382	406	459	474
	膜裂纤维	646	635	623	553	571
加拿大		137	146	154	146	150
巴西		170	181	99	126	139
意大利		298	298	331	342	359
德国		298	320	375	401	419
比利时，荷兰，卢森堡		386	408	419	441	463
法国		154	154	159	157	159
西班牙		117	123	139	143	141
丹麦		71	79	95	101	101
英国		309	320	331	320	331
日本	长丝与单丝	35	44	49	55	57
	短纤维	84	84	93	101	108
中国		529	364	496	606	661
中国台湾		201	192	209	231	243
韩国		47	99	115	112	112

注：将百万磅乘以0.04535即得万吨。

1993年上半年美国聚烯烃纤维长丝与单丝产量为367.6kt（810.6百万磅）。短纤维、丝束与充填料共108.1kt（238.3百万磅）。比1992年同期分别增加9.5%与5.1%。而同期合成纤维增长率为2.4%。

中国的聚丙烯纤维年增长率高于世界平均值。表14为世界与中国聚丙烯纤维发展情况与前景预测[38]。

表14　世界与中国聚丙烯纤维发展情况与预测

地区	种类	1980年 kt	1990年 kt	2000年 kt	1990/1980年增长率 %	2000/1990年增长率 %
世界	合成纤维	10770	15000	20000	3.36	2.9
	聚丙烯纤维	340	1200	2000	13.4	5.2
中国	合成纤维	314	1250	2250	14.8	6
	聚丙烯纤维	3.3	75	200	36.7	10.3
世界	聚丙烯纤维/合成纤维	3.2%	8%	10%		
中国	聚丙烯纤维/合成纤维	1.1%	6%	8.9%		

聚丙烯纤维的能耗与成本在合纤中属最低。表15为各种纤维的成本与能耗对比[39]。

表15 合成纤维成本与能耗对比表

纤维品种	相对密度	纤维相对成本	织物相对成本	单位体积相对能耗	单位重量相对能耗
聚酯纤维	1.38	1.09	1.66	2.1	1.4
聚酰胺66纤维	1.13	1.73	2.20	2.5	2.0
聚丙烯腈纤维	1.16	1.32	1.72	3.2	2.5
聚丙烯纤维	0.90	1.00	1.00	1.0	1.0

由此可见，无论从经济情况来分析还是从社会需求来看，聚烯烃纤维的发展前途是很光明的。

6. 应 用

6.1. 地 毯

地毯是聚丙烯纤维的最大用途，占世界聚丙烯纤维消费量1000kt多的一半以上。目前中国化纤地毯年产量（主要原料是聚丙烯纤维）约90k m²，其中针刺地毯占一半以上，簇绒地毯占30%，其余为编织与缝编地毯。

簇绒地毯以聚丙烯连续膨体长丝为面纱（也可以用短纤维纱）。规格为1610～2200dtex单色或多色，以聚丙烯扁丝编织布或聚酯纺粘法非织造布为初级背衬，以黄麻布或聚丙烯短纤纱机织布为二级背衬。为提高毯面质量，不少厂家用单色连续膨体长丝合股加捻，再经连续定型，即可制得点状地毯，即所谓saxony地毯。用可染聚丙烯生产印花簇绒地毯也已开始在市场出现。

针刺地毯以17～22dtex聚丙烯短纤维为原料，经梳理或气流成网、针刺后在背面上胶（丁苯或丙烯酸树脂）。美国菲利浦纤维公司与奥地利林茨化学公司（Chemie Linz AG）等均致力于开发弹性更好的聚丙烯短纤维，以制造质量更好的针刺地毯，打入汽车市场。

编织或机织地毯采用聚丙烯膨体长丝为原料，采用大提花装置制成，毯面图案丰富多彩。

6.2. 装饰布

美国的装饰布原料中聚丙烯纤维占首位。主要是充分运用空气变形丝技术多样化的特点，生产从室内至室外包括沙发布、窗帘、床罩、席梦思布、贴墙布、屋顶装饰布以及人造草坪等产品。生产工艺包括机织、针织（纬编、经编）。重量300g/m²至1000g/m²不等。近年来已打入汽车市场。意大利菲亚特小汽车已采用165dtex/94F细旦聚丙烯膨体长丝制成经编绒布作座垫材料。另外聚丙烯纺粘法非织造布已大量应用于家具及一些包装材料中。

6.3. 工 业 用

6.3.1. 土工布与过滤材料

聚丙烯纤维机织布、针刺毡与纺粘法非织造布已大量应用于土工工程施工，作为滤水、防渗、地面支承等用途如铁路路基，公路路面防冻裂措施，机场跑道与停机坪，港口装卸场地，水利与环保工程等。聚丙烯纤维针刺过滤材料由于具有良好的耐化学性，可以应用于化工、医药、制糖、食品加工其至选矿厂。聚丙烯熔喷法超细过滤材料则广泛用于高科技领域。

6.3.2. 卫生材料

以聚丙烯短纤维为原料或以纺粘法制成的薄型非织造布，已广泛应用于妇女卫生巾、尿布与成人失禁材料、医院用一次性纺织品如手术衣或床上用品。用聚丙烯非织造布作尿布面料，在接触皮肤时可以充分发挥聚丙烯织物的芯吸效应，使水分迅速转移但仍保持皮肤干燥感。杜邦公司生产的聚乙烯纺粘法非织造布在防护服方面已取得很大成功。

6.3.3. 卷烟滤嘴丝束

传统卷烟滤嘴丝束是用二醋酸纤维制造，成本较高。80年代以来，捷克斯洛伐克与美国先后试制成聚丙烯卷烟滤嘴丝束。中国近年来大力发展这个品种，年产量已达30kt以上。其生产工艺类似短纤维，每一束丝总纤度为4.6～6.4万dtex，单丝纤度6.6～10dtex，卷曲数12～14/cm，强度较低，伸长较大，截面为三叶形或其它异形。丝束在卷烟厂进行制棒与接嘴。其过滤性能与醋酸纤维嘴相似但成本仅一半。缺点是目前还未发现合适的粘合剂以取代醋酸纤维滤嘴用的三醋酸甘油酯，使烟厂不能回收废烟丝，过滤性能也不能进一步提高。近年来中国已出现改性聚丙烯丝束，通过改性剂赋予一定的粘合性能并对烟气进行选择性吸附，出棒率可以提高到140万支/t以上[40]。

6.3.4. 其它工业用途

其它工业用途如聚丙烯高强力长丝用于海运缆绳与民用绳索、消防器材与运输传送带等。聚丙烯纺粘法非织造布用于农业温室[41]。聚丙烯熔喷法非织造布用于电池隔板。长度很短的聚烯烃短纤维用于合成浆粕与混凝土增强材料等。

6.4. 衣着应用

国外已成功地用聚丙烯复丝或膨体长丝生产针织内衣、运动服与防寒军用内衣。用聚丙烯短纤维纱织成各种针织内衣与运动服装。88dtex/80F复丝可以生产仿真

丝纱巾与针织内衣裤，手感极软。78dtex/44F 连续膨体长丝可制成薄运动衣。400dtex/188F 连续膨体长丝可制成双面起绒面料用于登山服。145dtex/52F 复丝可用于生产起绒防寒内衣。1.65～2.2dtex 聚丙烯短纤维在棉纺设备上纺成 32～42Ne′纱，织成针织内衣有明显的保暖与吸汗优势。

参考文献

[1] "kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 16, p. 357, 1981.

[2] 吴立峰等，《丙纶》，37页，广东科技出版社，广州，1987年。

[3] Ahmed, M., "Polypropylene Fiber, Science and Technology", p. 650, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

[4] 同[1], p. 362.

[5] "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 7, p. 717, 1985.

[6] 同[1], p. 359.

[7] K. E. 波特列西金，陈稀等译，《化学纤维成形过程中的物理化学基础》，246～297页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[8] 天津大学高分子物理系，《高分子物理》，76～82页，化学工业出版社，北京，1979年。

[9] 同[5], p. 40.

[10] 蔡致中，"丙纶纺丝工艺中的几个问题"，辽化科技，(1)，(1982)。

[11] 山东省合成纤维研究所、莱芜丙纶厂，《抗静电丙纶短纤维研制鉴定报告》，1992年。

[12] 同[5], p. 718.

[13] 同[2]，59页。

[14] 同[2]151～152页。

[15] 上海合成纤维研究所、上虞丙纶厂，《抗静电、阻燃、装饰丙纶鉴定报告》，1992年。

[16] 同[2]，206～217页。

[17] 罗移轩等，合成纤维工业，16(2)，1(1993)。

[18] 金杰等，合成纤维，(1)，8～10(1993)。

[19] 王显楼，非织造布技术，(4)，1～25(1991)。

[20] 蔡致中等，合成纤维工业，15(3)，50(1992)。

[21] 蔡致中等，"丙纶短程纺短纤维装置试车总结"，合成纤维工业，(5)，(1986)。

[22] 潘祖德，非织造布，(3)，4～7(1992)。

[23] 同[3], pp. 443～448.

[24] 吴一心，非织造布，(3)，11～12(1993)。

[25] 同[3], pp. 430～440.

[26] Hensen Friedheim, "Film, Woven and Nonwoven Fabrics Made from Polypropylene", pp. 129～141, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1979.

[27] 门金吉，辽宁纺织科技，(3)，40(1993)。

[28] 宿奎影等，合成纤维工业，(3)，17～21(1993)。

[29] *Chemiefasern und Textiltechnik*, (12), (1989).

[30] 同[3], pp. 412～430.

[31] 仲谱兰等，合成纤维，(4)，17～22(1991)。

[32] 同[3], pp. 409～412.

[33] 王显楼，非织造布技术，(4)，1～25(1991)。

[34] 特种合成纤维简报，(7)，1～4(1992)。

[35] 同[34]，(8)，6(1992)。

[36] 同[34]，(9)，3(1992)。

[37] *Fiber Orgnum.*, 64(7), 146～147(1993).

[38] 蔡致中，合成纤维工业，(2)，3(1992)。

[39] 同[1], pp. 379～380.

[40] 胡继文等，合成纤维，(3)，8～10(1993)。

[41] 高雅辉，非织造布，(2)，27～30(1993)。

juxian'an

聚酰胺 Polyamides

施祖培　中国石油化工总公司岳阳石油化工总厂研究院
何翼云　中国石油化工总公司岳阳石油化工总厂研究院

1. **定义和命名** …… 409
2. **物理性质** …… 410
2.1. 熔点、玻璃化转变温度 …… 410
2.2. 结晶、结晶度 …… 411
2.3. 溶解度 …… 412
2.4. 吸水（湿）性 …… 412
3. **材料性质** …… 413
3.1. 力学性质 …… 413
3.1.1. 拉伸屈服强度和弯曲弹性模量 …… 413
3.1.2. 剪切强度和冲击强度 …… 413
3.1.3. 蠕变和疲劳特性 …… 413
3.1.4. 表面特性 …… 414
3.2. 耐热性和耐候性 …… 414
3.3. 电性能 …… 415
4. **化学性质** …… 415
4.1. 水解 …… 415
4.2. 酸解和胺解 …… 415
4.3. 酰胺氢的取代 …… 415
4.4. 用不饱和酸接枝 …… 415
4.5. 热降解 …… 415
4.6. 光降解 …… 416
4.7. 高能辐射降解 …… 416
5. **结构与性能的关系** …… 416
5.1. 极性键及其浓度的影响 …… 416
5.2. 侧向取代的影响 …… 417
5.3. 聚酰胺链中环的影响 …… 417
5.4. 共聚合 …… 417
5.5. 芳香族聚酰胺 …… 417
6. **合成方法** …… 417
6.1. 直接酰胺化 …… 417
6.2. 酰氯化反应 …… 418
6.3. 开环聚合 …… 418
7. **聚己内酰胺（聚酰胺6）** …… 418
7.1. 制法 …… 418
7.2. 改性 …… 420
7.2.1. 成型性的改善 …… 420
7.2.2. 耐热性与耐候性的提高 …… 421
7.2.3. 阻燃性的改善 …… 422
7.2.4. 耐磨性的提高 …… 422
7.2.5. 耐氯化钙性的提高 …… 422
8. **聚己二酰己二胺（聚酰胺66）** …… 423
8.1. 制法 …… 423
8.1.1. 己二胺的制备 …… 423
8.1.2. 己二酸的制备 …… 423
8.1.3. 缩聚 …… 423
8.2. 改性 …… 425
8.2.1. 高抗冲强度 …… 425
8.2.2. 高分子合金的开发 …… 425
8.2.3. 增强阻燃性 …… 425
9. **聚酰胺610，612，11，12** …… 425
9.1. 原料 …… 426
9.1.1. 癸二酸 …… 426
9.1.2. 11-氨基十一酸 …… 426
9.1.3. ω-十二碳内酰胺和十二碳二酸 …… 426
9.2. 制法 …… 426
9.2.1. 聚酰胺610，612 …… 426
9.2.2. 聚酰胺11 …… 426
9.2.3. 聚酰胺12 …… 427
10. **聚酰胺MXD6，46，1010，RIM** …… 428
10.1. 聚酰胺MXD6 …… 428
10.1.1. 成型材料性质 …… 428
10.1.2. 制法 …… 429
10.1.3. 今后展望 …… 429
10.2. 聚酰胺46 …… 429
10.2.1. 材料物性 …… 429
10.2.2. 制法 …… 429
10.3. 聚酰胺1010 …… 430
10.3.1. 性质 …… 430
10.3.2. 制法 …… 430
10.4. 聚酰胺RIM …… 430

10.4.1. 原料 …… 430
10.4.2. 成型品的性质 …… 432
11. 透明聚酰胺 …… 432
11.1. 物化性质 …… 432
11.2. 制法 …… 432
11.2.1. 原料 …… 432
11.2.2. 聚合 …… 434
11.3. 成型加工 …… 434
11.3.1. 流动性 …… 434
11.3.2. 成型方法和成型条件 …… 434
12. 醇溶性聚酰胺、共聚合聚酰胺和柔软弹性体 …… 434
12.1. 基本性质 …… 434
12.2. 柔软、透明共聚合聚酰胺 …… 436
12.3. 醇溶性聚酰胺 …… 436
12.3.1. 性质 …… 436
12.3.2. 加工方法 …… 437
12.4. 热熔胶（纤维粘接）用聚酰胺 …… 437
12.4.1. 物性 …… 437
12.4.2. 加工方法 …… 438
12.5. 聚酰胺弹性体 …… 438
12.5.1. 物性 …… 438
12.5.2. 制法 …… 438
13. 聚酰胺系高分子合金 …… 439
13.1. 聚酰胺/聚烯烃合金 …… 440
13.2. 非晶性聚酰胺合金 …… 441
13.3. 聚酰胺/聚苯醚（PPO）合金 …… 441
13.4. 聚酰胺/苯乙烯系聚合物合金 …… 441
13.5. 聚酰胺/聚酯系合金 …… 442
13.6. 聚酰胺/聚酰胺系合金 …… 442
13.7. 互穿聚合物网络（IPN） …… 442
13.8. 分子复合材料 …… 442
13.9. 阻隔型树脂 …… 443
14. 全芳香族聚酰胺 …… 443
15. 纤维和填料增强聚酰胺 …… 443
15.1. 玻璃纤维增强聚酰胺 …… 444
15.1.1. 长纤维增强聚酰胺 …… 444
15.1.2. 短纤维增强聚酰胺 …… 444
15.2. 碳纤维增强聚酰胺 …… 444
15.3. 填料增强聚酰胺 …… 444
16. 聚酰胺塑料的加工成型 …… 445
16.1. 加工成型的条件 …… 445
16.2. 加工成型方法 …… 445
16.2.1. 注塑成型 …… 445
16.2.2. 挤出成型 …… 446
16.2.3. 吹塑成型 …… 448
17. 卫生和安全 …… 448
18. 包装、贮存和运输 …… 448
19. 经济概况 …… 448
20. 产品规格 …… 451
21. 用途 …… 451
21.1. 电子、电气行业 …… 451
21.2. 交通运输业 …… 451
21.3. 包装材料 …… 452
21.4. 机械工业 …… 452
21.5. 其它 …… 452
参考文献 …… 452
基本参考文献 …… 453

聚酰胺是由1928年加入杜邦公司的W. H. Carothers（1886～1937年）开创的。他从一系列缩聚反应中找出了能冷延伸成纤维的巨大高分子，并用有机合成方法证实了当时正在成为定论的H. Staudinger的高分子学说。1931年申请了聚酰胺专利，1937年公布了这项专利（US 2130948）。

杜邦公司从Carothers的基础研究中选择了认为在工业上最有可能成功的聚己二酰己二胺并开发成功，于1938年向全世界发表，1939年起开始工业生产，商品名尼龙66（Nylon 66）。当时对聚酰胺用途的开发主要是纤维，而这种纤维呈现出了“比蜘蛛丝还细，比钢铁还强”的特性。

聚酰胺6是根据1937年德国IG法本公司的P. Schlack关于在水的存在下可进行ε-己内酰胺聚合的发现而产生的。该公司以这一发现为基础进行开发，以“Perlon”为名于1942年工业化，但正规的商品化却在第二次世界大战以后。

日本在第二次世界大战期间受杜邦公司发明的刺激成立了由军事部门、产业和学校组成的共同研究体制，进行聚酰胺6的试生产，但正规的企业化也是在战后的1951年，东洋人造丝公司（现为东丽公司）第一个开始工业生产。

这样，聚酰胺11以纤维用途为中心在战后得到急剧发展，但用作塑料起步却较晚，美国在第二次世界大战期间在军事方面用聚酰胺作电线包覆材料、电缆和若干成形品，但以所谓注射成形品为主的塑料用途的真正开发则始于1950年以后。

1956年杜邦公司对聚酰胺也开辟了作为工程塑料的应用途径。现在，聚酰胺与聚甲醛、聚碳酸酯（1958年）、改性聚苯醚（1966年）和聚对苯二甲酸丁二酯（1970

年）一起作为五大工程塑料，其产量和用量急剧增长。

柔软型的聚酰胺 11 于 1955 年，聚酰胺 12 于 1966 年分别工业化，并形成独特的市场。而作为“硬质透明聚酰胺的脂环族聚酰胺，由 Dynamit Nobel 公司于 1969 年商品化。

为了提高聚酰胺的耐热性，杜邦公司等从 1960 年前后起进行了把芳香族环导入主链的研究，并于 1967 年将全芳香聚酰胺聚间苯二甲酰间苯二胺以“Nomex”为商品名，作为纤维和纸销售。接着，作为耐热性的有机高分子材料，具有当时最高的超高强度和高弹性模量纤维“Kevlar”于 1972 年工业化。这类全芳香族聚酰胺统称为芳香族聚酰胺（aramid）（见芳香族聚酰胺纤维）。

为了提高聚酰胺的耐热性，酰胺键的一部分或全部由酰亚胺键取代的聚酰胺酰亚胺和聚酰亚胺，由杜邦公司和 Amoco 公司分别于 1964 年和 1971 年商品化。

80 年代后期，为了改善聚酰胺由于结晶性、吸湿性大引起的缺点（如尺寸稳定性差、冲击强度低和耐水性差等），研制成功了高分子合金。其实例有：用橡胶成分改性（杜邦公司的超韧聚酰胺）和用聚苯醚改性（GE 公司的 Noryl）或用高玻璃化温度的非晶性聚酰胺改性的高分子合金（杜邦公司的 Bexloy）等。

聚酰胺的美国商品名尼龙，德国的商品名贝纶，中国商品名锦纶，俄罗斯常用名卡普隆，但尼龙一词已为当前世界各国所通用。

表 1　聚酰胺的开发历史

年份	公　司	事　件
1931	杜邦	W. H. Carothers 发明聚酰胺
1937	IG	P. Schlack 发明己内酰胺的聚合
1938	杜邦	“聚酰胺（纤维）”发表
1939	杜邦	聚酰胺 66（尼龙 66）开始工业生产
1942	IG	聚酰胺 6（德国商品名 Perlon）开始生产
1955	Organico	聚酰胺 11 商品化
1961	上海赛璐珞厂	聚酰胺 1010 工业化
1966	Hüls，Emser	聚酰胺 12 商品化
1969	Dynamit Nobel	透明聚酰胺商品化
1970	杜邦	聚酰胺 612 工业化
1972	杜邦	加入填料的聚酰胺商品化
1976	杜邦	高抗冲聚酰胺商品化
1980	Hüls，Emser	聚酰胺弹性体商品化
1983	三菱瓦斯化学	聚酰胺 MXD6 商品化
1985	GE	高分子合金工业化
1985	杜邦	非晶性聚酰胺体系高分子合金工业化
1990	DSM	聚酰胺 46 工业化

用作工程塑料的主要品种有：聚酰胺 6，聚酰胺 66，聚酰胺 610，聚酰胺 1010，聚酰胺 11，聚酰胺 12 及其改性品种，80 年代以来开发的有聚酰胺 MXD6、聚酰胺 46、聚酰胺 RIM 及聚酰胺弹性体等。

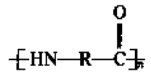
聚酰胺的开发历史见表 1。

1. 定义和命名

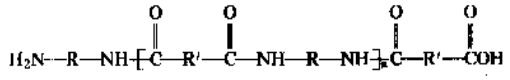
聚酰胺是以重复的酰胺结构单元（—RCONH—）作为聚合物主链的缩聚物。其中由芳香族骨架组成的聚酰胺称为芳香族聚酰胺。

聚酰胺的命名法主要有以下几种类型。

（1）AB 型聚合物　单体是 ω-氨基酸或内酰胺所得的聚合物，A 代表氨基，B 代表羧基。其结构式为：



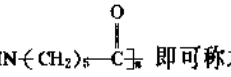
（2）AABB 型聚合物　由二元胺和二元酸缩聚而成的聚合物，其结构式为：



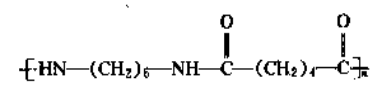
R 和 R′可以是烷烃、环状化合物或芳香环，n 是聚合度。

聚合时可以将二酸、二胺和氨基酸几种并用，所得共聚合物同时具备两种或更多的二酸、二胺和氨基酸的特性。

常用简写式来表示脂肪族聚酰胺，如 AB 型聚合物中，用一个数表示被氮原子分开的碳原子数，如



即可称之为聚酰胺 6；AABB 型聚合物中用两个数字表示，两个数字分别表示二胺和二酸中直链碳原子数的个数，如



即可称之为聚酰胺 66。

（3）含环的单体　通常用简单的字母或字母的结合表示环的结构。如间苯二甲酸和对苯二甲酸分别用 I 和 T 表示。这样，用己二胺和对苯二甲酸合成的聚合物即称为聚酰胺 6T。

在共聚合物的命名中，主要成分写在前，依据减弱的程度依次排列其它成分，重量百分比写在括号中。例如，己二胺、己二酸和癸二酸共聚，所得的聚酰胺 66 和聚酰胺 610 在共聚物中以 95∶5 的比例存在，则所得产物可称为聚酰胺 66/610（95∶5），该聚合物有很高的分

子量和聚合度，所制得的纤维是超强聚酰胺纤维。

2. 物理性质[1~3]

表2汇集了聚酰胺树脂的主要性质。

2.1. 熔点、玻璃化转变温度

聚酰胺的熔点（T_m）通常随着亚甲基数的增加（即酰氨基密度的降低）而下降，然而由于重复单元中的亚甲基数是奇数抑或是偶数所引起的结构上的差异也使熔点的变化倾向有所不同。图1表示熔点的变化。

高分子的熔点随测试方法的不同而显示不同的数值。这是由于测定熔点时加热状况的不同引起结晶状态变化所致。各种测定方法对应的聚酰胺熔点汇集于表3。

玻璃化转变温度（T_g）是表示非晶部分高分子链运动状况的量。在绝对干燥状态下，各种聚酰胺的玻璃化转变温度变化不大。结晶性高聚物的玻璃化转变温度（T_g）

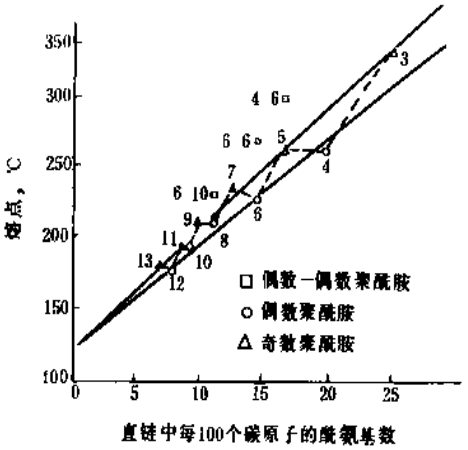


图1　酰氨基浓度与熔点

表2　聚酰胺树脂的性质

项　目	试验方法	聚酰胺6	聚酰胺66	聚酰胺11	聚酰胺12	聚酰胺610	MXD6	聚酰胺46	聚酰胺1010
CAS登录号		[25038-54-4]	[9011-55-6]	[25035-04-5]	[24937-16-4]	[9008-66-6]		[24936-71-8]	
熔点，℃		220	260	187	176	216	243	290	200～205
玻璃化转变温度，℃（50%相对温度）	DSC法	20	35				75	78	
熔融潜热，J/g		188.3							
结晶热，J/g		−46.9	−54.4						
相对密度		1.14	1.14	1.04	1.02	1.08	1.22	1.18	1.04
比热容，10^3J/(kg·K)（20℃）		1.67							
吸水率，%(24h)	D-570	1.8	1.3	0.23	0.21	0.30	5.8	1.2	0.5
拉伸强度，MPa	D638	72.5	78.4	53.9	49	56.8		102	45
拉伸弹性模量，MPa	D638						4800		
断裂伸长，%	D638	200	60	330	350	>200		80	200
弯曲强度，MPa	D790	122.5	127.4	67.6	72.5	93.1		146	75
弯曲弹性模量，MPa	D790	254.8	2940	980	1078	1960	4600	3200	15000
冲击强度，J/m	D256	54.9	39.2	39.2	39.2～58.8	49～58.8	20	9	20
布氏硬度	D785	R114	R118	R108	R105	R116			
洛氏硬度(M标度)	D785						108	123	
折射率									
光平行		1.575～1.580	1.580～1.582	1.55		1.57			
光垂直		1.52～1.525	1.519～1.52	1.51		1.52			
热变形温度，℃（1.86MPa）	D648	63	70	50～60	50～60	60	96	≥150	45
线膨胀系数，10^5℃$^{-1}$	D696	8.5	8.5	9.1	12	12	5.1		
UL长期耐热温度，℃		105	105	90					
燃烧性(UL94)		V-2	V-2	V-2	V-2	HB①	HB	V-2	
体积电阻率，Ω·cm	D257	10^{15}	10^{15}	10^{14}	10^{14}			1.16	>10^{14}
介电常数(10^3 Hz)（60MHz）								4.6	3.55

① 添加阻燃剂可达V-0。

表 3　聚酰胺的熔点（℃）与测定方法

测定方法	聚酰胺 6	聚酰胺 66	聚酰胺 610	聚酰胺 11
Fisher-Johns 法	220	260	219	191
毛细管法	219	259	217	190
X 射线法	226	267	227	192
DTA 法(峰值)	224	264	224	192
热板法	221	261	220	191

与熔点(T_m)之间有如下的经验式：

$$\frac{T_g,K}{T_m,K}=0.6\sim0.7$$

吸湿使聚酰胺的玻璃化转变温度降低。测定方法在很多场合采用振动法。

2.2.　结晶、结晶度

具有代表性的聚酰胺树脂，如聚酰胺 6 和聚酰胺 66 是结晶性高分子，结晶度、结晶度分布、结晶集合体的球晶大小及其分布，对聚酰胺树脂成型品的物性、相对密度和尺寸稳定性等影响甚大，稳定聚酰胺树脂成型品的结晶化状态是至关重要的。聚酰胺树脂成型品的结晶度通常为 30%左右，结晶度随着树脂的改性、成核剂的有无、模具温度等成型条件及成型后的后处理或是否吸湿而变化。各种树脂的结晶部分和非晶部分的密度、普通成型品的密度示于表 4。

通常，结晶度越高，拉伸屈服强度就越大，弹性模量也越高。另外，球晶越小越均匀，则拉伸屈服强度就越高。结晶度对冲击强度的影响特别大，结晶度大到某种程度以上时，材料就变脆。随着结晶度的增加，硬度明显增大，线膨胀系数减小，吸水率降低。

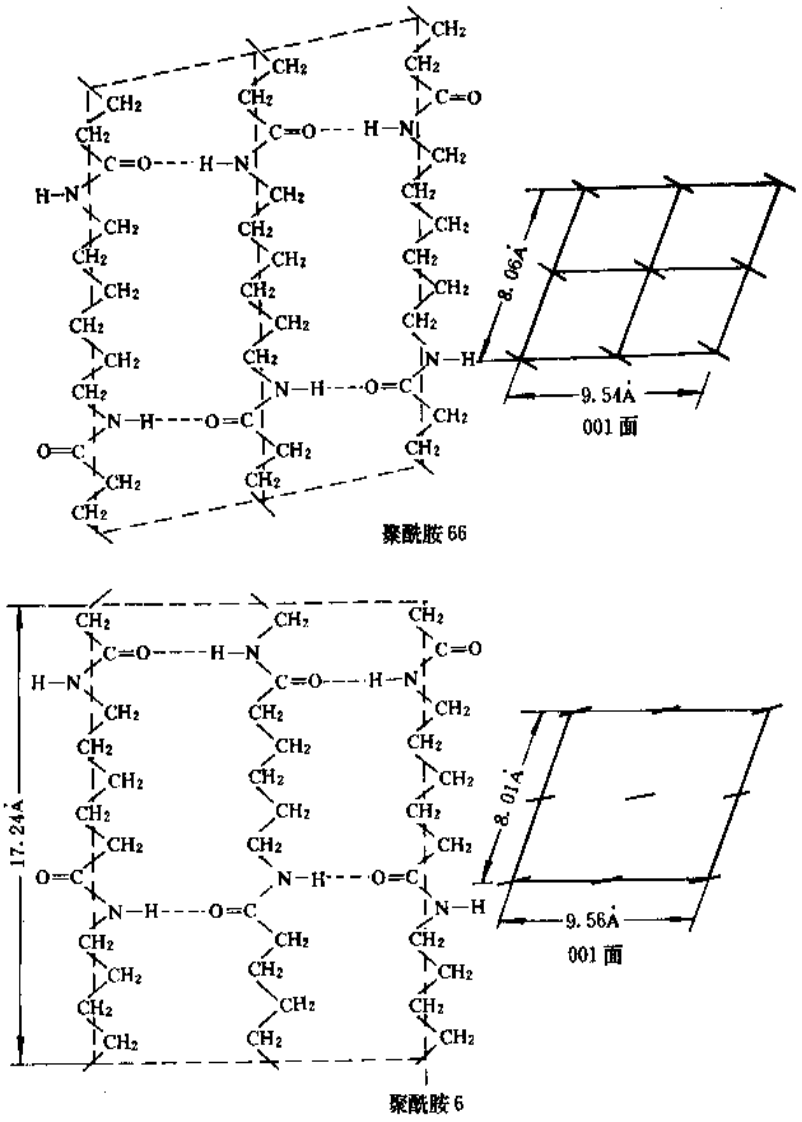


图 2　聚酰胺的结晶构造（虚线内为晶胞）

表 4　各种聚酰胺的密度，g/cm³

聚酰胺的种类	结晶部分的密度	非晶部分的密度	普通成型品的密度
6	1.23	1.10	1.12～1.16
66	1.24	1.09	1.12～1.16
610	1.17	1.04	1.06～1.09
11	1.12	1.01	1.03～1.05
12	1.11	0.99	1.01～1.04

聚酰胺之所以结晶化是因为在酰胺基之间有分子间氢键存在。聚酰胺66和聚酰胺6的结晶结构如图2所示。聚酰胺的大分子链由于分子间氢键引起结晶化，生成约在100Å处折叠的片状单晶，这种单晶聚集起来的状态就是球晶。这种球晶在聚酰胺从熔融状态冷却固化时产生，即从透明状态变为带乳白色的不透明状态。若用偏光显微镜观察这种不透明状态可以看到，球晶的大小在1～100μm之间。球晶的大小和分布对聚酰胺树脂成型品的物性特别是破坏行为的影响很大，必须予以充分考虑。

聚酰胺6的晶态结构随处理条件而变化。Illers等人指出，熔融的聚酰胺6经骤冷后，在130℃以下进行热处理时只形成γ型结晶，高于此温度进行热处理时，γ型和α型结晶共生，在210℃以上时只形成α结晶。Bill指出，聚酰胺66的晶体有α和β两种形态，在常温下为三斜晶型，在165℃以上变为六方晶型。

结晶化有两种形式，熔融聚合物冷却时发生的结晶化与处于无定形状态的聚合物结晶化。结晶化温度的测定大多采用示差扫描量热计（DSC）。

结晶速度是晶核的生长速度与球晶成长速度的加合。在高温下晶核的生长加快，在低温时球晶的成长加快。因此，结晶速度在某个温度下具有极大值。聚酰胺的结晶速度与温度、分子量和吸水状态有关。图3表示了聚酰胺6球晶的增长速度。由图可知，分子量越大，球晶的增长速度越慢，聚酰胺在同一条件下熔融成型时，分子量高的聚酰胺结晶性差，透明性好。在玻璃化温度以下的温度范围内结晶速度实际上为零。吸水时聚酰胺的玻璃化温度降低，由于分子链的流动性增大，球晶的增长速度加快。

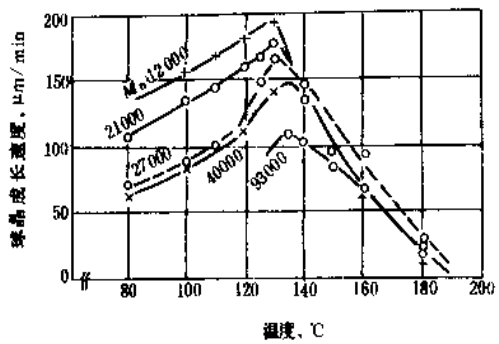


图3　聚酰胺6球晶的增长速度

对注射成型品结晶度影响最大的是模具温度，若模具温度低，成型品迅速冷却，结晶度变化。反之，若模具温度高，成型品缓慢冷却，结晶度变高，故在成型时模具温度的调整和管理至关重要。用拉伸法使大分子取向，或在150～200℃下进行热处理，可提高聚酰胺的结晶度。

2.3.　溶解度

聚酰胺不溶于大多数非极性溶剂——如碳氢化合物、酯类、碳氢化合物的氯衍生物等，只溶于强极性溶剂。脂肪族聚酰胺在室温下通常溶于苯酚、甲醛、水合三氯乙醛、无机酸及其同类物质中。在较高温度下，脂肪族聚酰胺常常溶于醇-卤代烃混合物、不饱和醇、硝基醇、氯化钙-甲醇溶液中；甲醇及浓硫酸均能引起聚酰胺的裂解。无水的低级醇不能很好地溶解聚酰胺。但是在添加水后加热时，它能很好地溶解低分子聚酰胺（分子量在4000以下）。某些共聚物如聚酰胺66/610（40：60）溶于甲醇-氯仿中，而对应的均聚物则不溶。

脂肪-芳香族聚酰胺与脂肪族聚酰胺相比溶剂极少，它仅溶于三氟乙酸和硫酸中。而芳香族聚酰胺只溶于碱性溶剂中，如*N*，*N*-二甲基乙酰胺。有时加入一些盐如LiCl或$CaCl_2$能加速溶解。

2.4.　吸水（湿）性

聚酰胺树脂具有特征的性质是吸水（湿）性。由于吸水，强度和弹性模量下降，成型品的尺寸发生变化，但另一方面，使结构稳定化，获得强韧性。为了消除成型品的形变，使结晶结构稳定化，有时需对成型品作热水处理。在设计成形品前，必须预先充分了解吸水（湿）的影响。

聚酰胺树脂吸水源于非晶部分的酰氨基，酰氨基浓度越低则吸水率亦越低。各种聚酰胺在既定条件下的吸水率示于表5。聚酰胺树脂成型品由于吸水而引起的对物性的影响汇于表6。

表 5　各种聚酰胺的吸水率，%（重量）

聚酰胺的种类	ASTM D570（水中，24h）	水中饱和	大气中平衡（50%RH）
6	1.6	9.5	2.7
66	1.5	8.0	2.5
610	0.4	3.5	1.5
612	0.4	3.0	1.3
11	0.25	1.9～2.9	0.8
12	0.25	1.4～2.5	0.7

表 6　聚酰胺在干燥和吸湿时的特性

性　质	试验法 ASTM	聚酰胺 6		聚酰胺 66	
		成形原状	含水率 3.5%	成形原状	含水率 2.5%
拉伸屈服强度，MPa	D638	72.5	29.4	76.4	51.9
拉伸断裂强度，MPa	D638	67.6	51.0	58.8	53.9
断裂伸长，%	D638	200	250	60	200
纵向弹性模数，MPa	D638	2549.7	813.9	3138.1	1372.9
弯曲强度，MPa	D790	122.5	37.7	127.5	63.7
弯曲弹性模量，MPa	D790	2353.6	519.8	2942	1176.8
1%压缩变形应力，MPa	D689	25.0	5.4	27.5	8.8
压缩屈服强度，MPa	D659	82.4		89.2	
剪切强度，MPa	D732	57.9	42.2	66.2	58.8
洛氏硬度（HR）	D785	114	85	118	100
悬臂梁冲击强度，J/m	D256	60	>500	40	140
Taber 磨损，mg/1000 转	CS-17 轮 1000g		6		8
吸水率，% 23℃，24h	D570	1.9		1.5	
100℃，24h	D570	4.4			
23℃，饱和	D570	10.7		8.4	

水分子与聚酰胺无定形部分的酰氨基配位，每 2 个酰氨基配位 3 个水分子，其中，1 个分子以强的氢键结合，另 2 个分子处于松散的结合状态。聚酰胺的平衡吸湿率随着相对湿度的增大而增加，将聚酰胺置于大气中，其吸湿率随着放置时间的延长而增加。聚酰胺 6 的吸水率明显大于聚酰胺 66、11、12 等，这是因为聚酰胺 6 的酰氨基浓度较大所致。

若改变温度测定聚酰胺的弹性模量，则在 0℃以下的低温范围内吸水状态的聚酰胺高于干燥状态的聚酰胺弹性模量。这是由于在聚酰胺中所吸的水不冻结，与酰氨基配位的水分子在低温下与酰氨基形成桥形结构，使无定形部分聚酰胺分子链的运动受到束缚，从而使弹性模量升高。吸水状态的聚酰胺在 0℃以下的温度范围发生所谓逆增塑现象。即使在饱和吸水状态下，聚酰胺中也不存在冻结的游离水分子。

3. 材料性质

3.1. 力学性质

3.1.1. 拉伸屈服强度和弯曲弹性模量

聚酰胺的拉伸屈服强度随温度降低和吸水率增加而降低。它还受结晶度、应变速度和球晶大小的影响，随着应变速度增加，拉伸屈服强度变大，断裂伸长变小，聚酰胺 6 的泊松比为 0.44。

弯曲弹性模量随温度的升高明显降低，随吸水率的增加而降低，随着应变速度增加，弹性模量也会变大。

3.1.2. 剪切强度和冲击强度

随着温度升高，吸水率增加，冲击强度显著增大。若球晶变大，则冲击强度降低。如果结晶度相同，即使微晶大小不同，其冲击强度几乎不变，但微晶大小即使相同，若球晶大小发生变化，则冲击强度有明显变化。

聚酰胺 $6^1/_2$ 带缺口悬臂梁的冲击强度为 49～58.8J/m，抗张冲击强度为 147～254.8kJ/m（S 型试片）和 588～1078kJ/m（L 型试片）。

聚酰胺 6 的剪切强度为 58.8～70.6MPa，30%玻璃纤维增强的聚酰胺 6 剪切强度为 71.5～87.2MPa。

3.1.3. 蠕变和疲劳特性

在一定荷重下，应变随时间增加的现象称为蠕变，聚酰胺的蠕变变形随时间的延长而增加，当达到一定的变形量时，则不会随时间的延长而继续增长。由于聚酰胺 6 易吸湿，其蠕变变形比聚酰胺 66 大，在常温常湿下，聚酰胺 66 全变形量的 75%在 24h 内发生，大部分变形在 100h 内发生。

长时间处于变动载荷下的材料会产生疲劳破坏。用作机能部件的聚酰胺疲劳特性是重要的。塑料材料的疲劳强度可用长时间往复（通常为 10^6 或 10^7 次）施以荷载而不破坏的最大应力来表示，通常为拉伸强度的 30%左

右。

聚合度越大，疲劳强度越高。吸水率增加，疲劳强度则下降，有缺口存在时，由于应力集中使疲劳强度降低。

3.1.4. 表面特性

聚酰胺的洛氏和邵氏表面硬度见表7，硬度随温度升高和吸水率增加而降低。

表7 聚酰胺的表面硬度（干燥时）

品　种	洛氏硬度			邵氏硬度
	R刻度	L刻度	M刻度	D刻度
聚酰胺6	114	96	75	62
聚酰胺66	118	98	86	63
聚酰胺610	113	91	65	59
玻璃增强聚酰胺6（GF30%）	120	107	94	67

注：试样维持注塑成型原状。

为了改善摩擦磨耗性能，通常添加MoS_2、石墨等无机物或聚乙烯、聚四氟乙烯的粉末和纤维。添加剂的加入在滑动面起一种固体润滑剂的作用，不仅改善了材料的耐磨耗性，且这些添加剂成为晶核，使聚酰胺成为细微的结晶构造，刚性和硬度提高，线膨胀系数变小，成型收缩率也变小。

聚酰胺6的Taber磨损量为3～5mg/1000转（CS-17轮，载荷1000g时），极限PV值为560kg/（cm^2·m·min），加入MoS_2后极限PV值为610kg/（cm^2·m·min），聚酰胺66在无润滑时摩擦系数μ只有0.1～0.2，油润滑时则在0.04以下。水润滑时，由于水使摩擦面冷却，阻止由于微观熔融导致的自润滑，摩擦系数比无润滑时增大。

3.2. 耐热性和耐候性

聚酰胺的热性质和长期耐热温度见表8、表9。

表8 聚酰胺的热性质

项　目	聚酰胺6	聚酰胺66	聚酰胺610	聚酰胺612	聚酰胺11	聚酰胺12
热变形温度，℃						
1.82MPa	60～70	70～80	60～70	60～70	50～60	50～60
0.45MPa	170～180	210～220	170～175	170～175	150～160	145～155
维卡软化温度，℃	200～210	220～230	160～180			140
马丁软化温度，℃	45～55	50～60	50			
球压软化温度，℃	205	245		200		165

表9 聚酰胺的长期耐热温度

项　目	聚酰胺6	聚酰胺66	聚酰胺6+30%玻璃纤维	聚酰胺66+30%玻璃纤维
UL①长期耐热温度，℃	105	105	115	125
可连续使用温度，℃	65	70	115	125

① UL为underwriters Laboratories Ins.，即美国保险业者研究所。

聚酰胺的热变形温度对负荷的依赖性大，在高温空气中长期放置时，会氧化、发黄、变脆，其程度随温度、时间和试样厚度的不同而异。聚酰胺66在聚酰胺品种中，耐候性最佳，实用上仅需添加抗氧剂即可达到满意效果。

影响聚酰胺阳光照射老化的4个主要因素是紫外线、热、氧和水分，结果是颜色变化、光泽消失和材料变脆，拉伸强度和弹性系数降低。

抗氧剂有Mn、Cu、Cr盐和丹宁，也可以用Mn或Cu盐水溶液、苯酚水溶液、含铜盐的丁基二聚氢胺树脂处理，更好的方法是避光。添加颜料有利于耐候性提高，添加微细分散炭黑的聚酰胺66耐候性极好。

表10 聚酰胺的电性能

性　质	ASTM	条件	聚酰胺6	聚酰胺610	聚酰胺66	聚酰胺共聚物
绝缘击穿强度，kV/mm	D149-55T	短时间	31.0	28.5	15.4	16.8
体积比电阻，Ω·cm	D257-57T		7×10^{13}	4×10^{14}	4.5×10^{13}	5×10^{13}
介电常数，F/m	D150-54T	60Hz	4.1	3.9	4.0	4.9
		10^3Hz		3.6	3.9	4.6
		10^6Hz	3.4	3.1	3.3	
介质损耗角正切	D150-54T	60Hz		0.04		0.19
		10^3Hz	0.06	0.04	0.02	0.18
		10^6Hz	0.02	0.02	0.02	0.14

3.3. 电性能

聚酰胺的电性能汇集于表10。

绝缘击穿强度受试样厚度、吸水率、温度的影响。试样厚度的增加，吸水率的提高和温度上升均使绝缘击穿强度下降。

体积比电阻也随水分增加和温度升高而明显下降。

4. 化学性质[4~7]

聚酰胺的特点是对烃系溶剂特别是汽油和润滑油等具有强的抵抗性，但溶解于浓无机酸、甲酸、酚类、特定的金属盐溶液（例如氯化钙的甲醇溶液等）、热的苯甲醇、氟乙醇和氟乙酸等。在碱性条件下几乎不水解，但在酸性条件下水解。

4.1. 水解

通常，大多数聚酰胺塑料在碱溶液中是稳定的，在室温或在沸水中也不发生变化。然而，在较高温度下，特别是温度高到使聚酰胺熔融时，则发生水解或降解。聚酰胺经水解后，产生—NH_2及—COOH端基，其反应简式如式（1）：

$$\sim\sim NH-CO\sim\sim + H_2O \xrightarrow{H^+} \sim\sim NH_2 + HOOC\sim\sim \quad (1)$$

如将聚酰胺66在10%NaOH溶液中85℃下反应16h后，聚酰胺66没有产生任何变化，而在酸溶液中聚酰胺66则迅速分解。聚酰胺610在酸溶液中的水解比聚酰胺66、聚酰胺6缓慢。

4.2. 酸解和胺解

聚酰胺在高温，尤其在熔点温度下，用一价酸或胺可使其迅速酸解和胺解，引起酰胺键的断裂，最终生成单体。在制备聚酰胺时，常用过量胺或酸的方法，使之发生胺解或酸解作用来控制聚酰胺的分子量。

4.3. 酰胺氢的取代

由于酰胺氮上的氢很活泼，易被环氧化物、醛等所取代，生成弹性体。如在有环氧乙烷的压力釜中加热聚酰胺生成了羟乙基化的聚酰胺，它是一种嵌段共聚物，反应简式如式（2）：

$$-CNH- + n\,H_2C\!-\!CH_2 \longrightarrow -CN-(CH_2CHO)_nH \quad (2)$$

这种物质弹性极好，透气性优良。

聚酰胺66在酸性催化剂存在下与甲醛或甲醇反应可以制得*N*-甲氧甲基化的聚酰胺，这种材料弹性极好，聚合物的熔融温度随*N*-取代基的增加迅速降低。

聚酰胺与碳酸亚乙酯反应生成嵌段共聚物，反应不仅在端胺基和端羧基上进行，而且也在酰胺氮上发生。当聚酰胺66和6与碳酸亚乙酯反应时，生成一种水溶性产物。

聚酰胺与甲醛在固态或甲酸溶液中反应生成一种热固性的*N*-羟甲基衍生物。

$$-CNH- + HCHO \longrightarrow -CN-(CH_2O)_nH \longrightarrow -CN-(CH_2O)_nCH_2NC- \quad (3)$$

4.4. 用不饱和酸接枝

聚酰胺在高能辐射作用下，在分子链上形成自由基，用这个活性中心可以引发乙烯型单体进行接枝。

聚酰胺66和聚酰胺6与丙烯腈、苯乙烯、丙烯酰胺反应可以制得接枝共聚物。

聚酰胺经辐照后，自由基主要源于与酰胺氮相邻的碳上的不成对电子。当聚酰胺与乙烯型单体进行接枝共聚时，随所用单体的不同，所需的辐照剂量有差别。聚酰胺66与丙烯酸或马来酸反应可制得亲水性的接枝物。用单体浸渍聚酰胺66纤维并用2MeV电子进行辐射产生接枝，当接枝10%丙烯酸时只需约10Gy的辐照剂量，而接枝等量的马来酸时则需约200～400Gy的辐照剂量。1Gy的能量约使聚酰胺产生6个游离基，由于接枝仅在无定形区发生，聚酰胺中约有50%是无定形的，所以，无定形聚合物中总的游离基浓度是3.0×10^{-7}mol/（g·Gy）。

在聚酰胺纤维上接枝的丙烯酸和马来酸用碳酸钠或乙酸钙处理时，极易转变成相应的钠盐或钙盐。从测得聚合物的回潮率、导电率和抗静电性的结果可知，接枝的钠盐亲水性很强。丙烯酸接枝的钙盐使纤维的熔解温度从240℃升高到>400℃，这是由于钙盐产生了离子交联所致，而钠盐则不产生这种交联，所以钠盐不会使纤维的熔解温度如此大幅度升高。在这些接枝聚合物中，当温度升至聚酰胺的熔点温度260℃时，其结晶部分即熔融，而无定形区的无机-有机网状结构则仍然不熔。

4.5. 热降解

聚酰胺66在N_2保护下，于305℃长期加热后发生很大变化，在加热6h后聚合物已降解为不能全溶于甲酸的凝胶化物质。降解过程中析出大量CO_2、H_2O及挥发碱（其中主要是NH_3，还有少量的环六次甲基四胺、正庚胺、正己胺等），凝胶化的聚合物中含有明显量的双（ω-羧基）己胺，经红外分析加热后（44或100h）的聚合物发现：聚合物变为无定形，氨基浓度减少，以及出现氰基和异氰基的特征吸收。

聚酰胺6亦在相似条件下加热，如在281℃，经12天后降解成凝胶，同样在降解过程中析出大量H_2O、CO_2、挥发胺，同时不断生成低分子量的聚合物，凝胶化聚合物的水解产物中含有多种物质，如挥发酸（乙酸、戊酸、己酸）、氨基己酸、双（ω-羧基）戊胺、挥发碱、不挥发胺（1,1-二胺十二烷）等。

聚酰胺在无空气条件下的分解与C—N键的均裂形成双键和氰基有关，其中许多分解产物是由二次分解反应产生的（如水解副产物等）。

聚酰胺的热稳定性与胺的α位上有无氢原子关系很大。当聚酰胺中胺的α位无氢原子时，该聚酰胺的热稳定性更好。如α，α-二甲基聚酰胺3比β，β-二甲基聚酰胺3有更好的热稳定性。

在有空气氧存在的情况下，加热聚酰胺时，伴随着热降解的还有氧化降解产生。聚酰胺66在250℃处理2h或70℃放置2年后会变脆。降解主要是由氧、自由基链反应引起的。实用上为了抑制这种热氧化降解，常加入抗氧剂，常用的无机抗氧剂有铜盐（如CuI），也使用有机抗氧剂［如*N*，*N'*-二（β-萘基）亚苯基二胺］等。

芳香族聚酰胺的热稳定性主要取决于聚合物结构和酰胺单元环的取向，结构愈稳定，其对应的热稳定性亦愈好。

4.6. 光降解

聚合物在紫外线照射下会发生老化，是因为紫外线的能量足以引起聚合物产生化学变化，即所谓的光化学反应。只有当构成物质的分子和原子吸收了光能，才能使分子和原子处于激发态，从而进行化学反应。聚酰胺中含有羰基，能吸收日光波长在300～400nm（3000～4000Å）的近紫外线，使聚合物链断裂和交联。在无氧条件下，聚酰胺6和66分解成氢、一氧化碳和烃。

为了提高聚酰胺的光稳定性，通常使用紫外吸收剂（吸收至少400nm的强光）或无机抗氧剂（如Mn^{2+}盐或Cu^{2+}加上碘化物）。聚酰胺的结构不同对光的稳定性也不同，在酰胺氮的α碳原子上用烷基取代的聚酰胺结构对光是最稳定的。在二甲基聚酰胺3的两种异构体中，β，β型比α，α型对光的稳定性更好而对热的稳定性却相反。芳香族聚酰胺暴露在光中颜色很快加深，且强度迅速下降。

4.7. 高能辐射降解

在高能辐射作用下，高聚物的结构因受到辐照后发生电离或激发作用而导致离子化作用和游离基产生，使高聚物主链断裂，侧基脱落，或互相交联成网状，对其物理状态及机械性能均有很大影响。

聚酰胺在受到辐照后主要通过电离作用产生交联，同时也发生激发作用产生游离基。氧的存在与否产生不同的辐射效果，压力影响氧的扩散速率和由辐照产生的游离基的连续反应。

5. 结构与性能的关系[4,5]

聚酰胺具有高强度、高熔点、对化学试剂（除强酸外）稳定、溶解性差、吸水性差等特点。它本身无臭、无味、无毒、不会霉烂，具有一定的耐热性（可在100℃以下使用）等。上述性质都与其分子结构及聚集态结构有关。

5.1. 极性键及其浓度的影响

聚酰胺大分子链是由亚甲基和酰胺键所组成的。酰胺键是一个极性键，它们之间有较大的内聚能（690kJ/mol，而CH_2之间只有4.14kJ/mol），由于分子链间能形成氢键，使分子排列较规整，因而使聚合物具有较高的结晶性。亚甲基是非极性的，它的存在使得分子链结较柔顺，因此聚酰胺的各种性质取决于其分子链中酰氨基数与亚甲基数的比例，即极性键的浓度。极性键的类型及其间距直接影响聚合物的熔融温度，熔融温度T_m用式（4）表示：

$$T_m=\Delta H_u/\Delta S_u \tag{4}$$

式中ΔH_u和ΔS_u分别是100%的结晶聚合物中每摩尔重复单元的熔融热和熵。焓是链间吸引力的度量。熔融熵如式（5）所示，由两部分组成：

$$S_u=S_{exp}+(S_c)_u \tag{5}$$

式中ΔS_{exp}表示随着体积的增加（如膨胀）熵值的变化，而$(\Delta S_c)_u$表示一个大分子由固态到液态的变化过程中随着构象数的增加引起的熵值变化。当聚合物链的柔韧性减小时，ΔS也减少。

除了极性键的性质外，对聚合物熔融温度影响最大的因素是极性基团间的距离。随着聚酰胺含亚甲基数目的增加，即酰氨基浓度减少，聚酰胺的熔点随之降低。这是由于氢键的浓度减少了，分子间的吸力随之减弱的缘故。如果画出聚酰胺的熔融温度对酰氨基浓度的曲线，那么有偶数碳原子的AABB型聚酰胺是一条平滑的曲线，而有奇数碳原子的分布范围则很宽。前者是高度结晶的，而后者常常是无定形的，且测得的往往是软化点而非结晶熔融温度。在AB型聚酰胺中，不管含有奇数或偶数碳原子，所得曲线都是平滑的。具有偶数碳原子的聚酰胺的熔点要比与其相邻的两个具有奇数碳原子的熔点为高。

随着聚酰胺中酰氨基浓度的增加，聚酰胺的吸水率增加，这是由于酰胺基浓度愈大，则分子的极性愈强所致。例如，在相对湿度为68%时，聚酰胺4的吸水率为7%，而聚酰胺6的吸水率为3.6%。在现有聚酰胺品种

中吸水率最小的是聚酰胺12，因为它的酰氨基浓度最小。

5.2. 侧向取代的影响

在聚酰胺的主链上引入烷基侧链后，迫使链分离，引起侧向紊乱且影响原有极性基团的分子间内聚力，从而降低聚酰胺的结晶性和熔点，增大溶解度等。当不同大小的烷基取代了聚酰胺66中二元酸上的α碳原子时，熔融温度随着烷基大小的增加而降低，同时吸水率增加。因此，一个甲基的影响比一个乙基和较大基团的影响要小。对每一个α-碳原子而言，两个甲基的影响与一个较大烷基的影响是相等的，然而1个α-甲基却未使熔点进一步降低，这可能是由于链的强化和ΔS_u降低的缘故。

在聚酰胺6中侧向取代使熔点降低的幅度没有聚酰胺66那么大，并且α-甲基比β-或δ甲基的影响要小。

酰胺链上氮原子侧向取代的影响也十分显著。由于破坏了氢键，不仅减少了极性，而且导致了侧向的不规则。在聚酰胺66中一个甲基与一个α甲基的影响是相似的，但较大的基团（如异丁基）和甲基的N-取代及N,N'-取代的影响却十分显著。聚合物的熔点和模量随着N-取代基的增加而明显降低。在常用的有机溶剂中，N-取代的聚酰胺也比未取代的溶解性能更好。

5.3. 聚酰胺链中环的影响

当聚酰胺链中的脂肪族部分由带环的链段取代时，由于熵常数ΔS减小，使聚酰胺链的柔性降低、熔融温度升高、吸水性降低。当用一个对位芳香酸基团作为取代单元时，对聚酰胺的熔融温度会产生十分明显的影响。如用对苯二甲酸取代己二酸链段，熔融温度比对应的聚酰胺约升高100～170℃。当取代环与酰胺羰基不共轭时，熔融温度约升高50～70℃。当酰胺羰基与芳香环直接相连时，聚酰胺的柔韧性增加。当脂肪链完全用芳香环取代时，就得到了全芳香族聚酰胺。

环在聚合物中的对称性也影响含环聚酰胺的熔融温度。例如，用间位环取代对位环，聚酰胺的熔融温度会大幅度降低。与对应的脂肪族聚酰胺相比，具有对位异构体的聚酰胺在任何情况下都有较高的熔融温度，而具有间位异构体的聚酰胺其熔融温度却没有明显升高。

5.4. 共聚合

在无规共聚合中，由于共聚物中的两种链节交错或无序的排列，降低了链段间的规整性和结晶度，因而共聚物的软化点、熔点、溶解度、物理机械性能和耐老化性能等都随之而变。图4表示聚酰胺610与聚酰胺66共聚物的熔融温度与共聚物组成的关系。当聚酰胺610与聚酰胺66之比约为70∶30时，共聚物的熔点最低（190℃），这是由于达到此比值时，共聚物中氢键减少，ΔH值降低所致。当聚酰胺66与聚酰胺6在熔融状态下均匀混合时，形成的共聚物也会产生类似的结果。

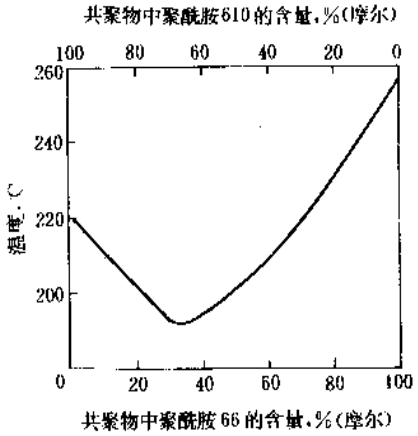


图4　聚酰胺610与聚酰胺66共聚物组成对熔融温度的影响

5.5. 芳香族聚酰胺

在聚酰胺主链上具有芳香族基团的聚合物称为芳香族聚酰胺，许多芳香族聚酰胺在熔融前（约400℃）就分解，因此，要确定结构对熔融温度的影响是困难的。

一般来说，对位聚合物具有最高的熔融温度，用间位取代邻位或用对位取代间位，聚合物的熔融温度约升高50℃。芳香族聚酰胺比脂肪族聚酰胺的热稳定性更好，因而前者适于在高温下使用。芳香族聚酰胺可溶于碱性溶剂中。对称的芳香族聚酰胺有高的结晶度，即使以间位排列也是如此。

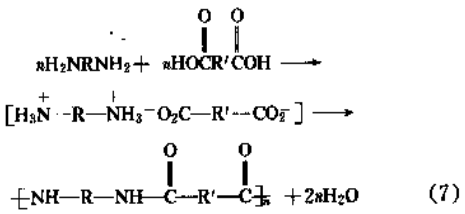
6. 合成方法[4,8]

6.1. 直接酰胺化

胺与羧酸发生直接酰胺化反应是制备聚酰胺最常用的方法。这些基团可以在单个分子内（如氨基酸）如式(6)所示：

$$n\mathrm{H_2NRCOH} \longrightarrow \mathrm{H}\left[\mathrm{NHRC}\right]_n\mathrm{OH} + (n-1)\,\mathrm{H_2O} \quad (6)$$

也可以由不同分子来获得，如二胺与二羧酸反应见式(7)：



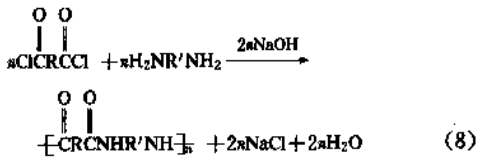
(7)

这两种工艺都能用所用酸的衍生物来加以改进。

二胺的酰基衍生物也能与二羧酸反应，通过酸解生成聚酰胺。

6.2. 酰氯化反应

由二元胺和二元酸双酰氯反应可以制得聚酰胺，如式（8）所示：

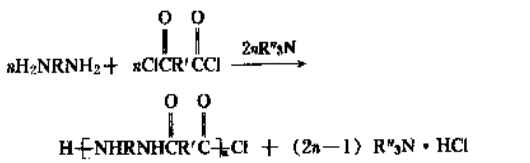


(8)

在低温下缩聚可生成高熔点的聚酰胺，如芳香族聚酰胺，若在高温下熔融，则会引起分解或交联。二胺和二元酸双酰氯的缩聚可用下列两种方法来完成。

一是界面缩聚，该法是将两种单体分别溶解在适当的溶剂中，而这两种溶剂却互不相溶，反应时将两种单体溶液倒在一起，反应即发生在两相的界面处。因此，制备聚酰胺时，是将二元酸双酰氯溶于与水不混溶的溶剂中，然后再加入二胺、无机碱和表面活性剂的混合水溶液中，缩聚反应即在界面的有机层进行。

二是溶液缩聚，该法只存在一相，所用的溶剂必须有利于反应过程中生成的低分子产物迅速和完全地排除，能使反应系统迅速混合和均匀化，稀释或吸收反应热，以及加大增长反应的速度。在聚酰胺的制备中用有机碱作溶剂，它也是低分子酸的接受体，如式（9）所示。

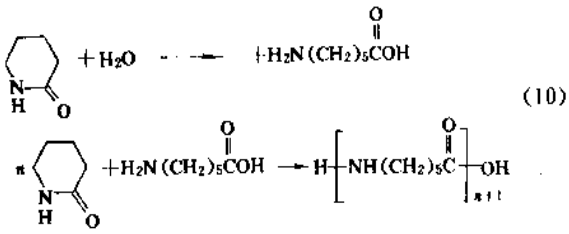


(9)

6.3. 开环聚合

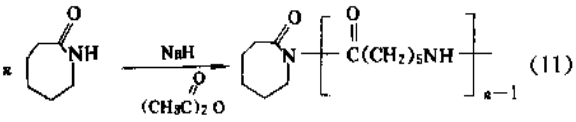
开环聚合对于制备高分子量聚合物来说是一种有效的和重要的工业用制备方法。ε-己内酰胺的聚合有以下几种方法。

（1）水解聚合　在水、氨基酸、氨基羧酸盐（如聚酰胺66盐）等引发剂的作用下，ε-己内酰胺进行开环聚合，如式（10）所示。



(10)

（2）低温阴离子聚合　内酰胺在无水苛性碱、金属钠、甲醇钠、无水苏打和许多其它苛性碱的作用下，比用水引发的聚合快得多，如果外加醋酸酐、乙烯酮、异氰酸酯或乙酰基己内酰胺则聚合速度还要继续提高，如式（11）所示。



(11)

7. 聚己内酰胺（聚酰胺6）[9~17]

聚酰胺6是最常用的聚酰胺树脂，美国商品名尼龙6，中国商品名锦纶6，但世界各国多以尼龙6为常用名。此品种在亚洲国家和意大利、俄罗斯等国生产较多，它的原料是ε-己内酰胺或6-氨基己酸，工业上常用ε-己内酰胺通过缩聚反应制得。ε-己内酰胺的合成方法参见己内酰胺。

7.1. 制　法

聚酰胺6的生产在工业上可根据需要制成熔体或切片。生产熔体的工艺比切片工艺简单。把熔融的聚酰胺6直接送入纺丝机，可节省设备费和公用工程，但生产熔体的装置必须紧靠纺丝装置。而切片可作为商品销售，可以把各种添加剂混配到切片中，以灵活地更换产品牌号。两种工艺的设计能力推荐为25kt/a，这是世界聚酰胺6生产厂的典型规模。

图5为连续生产聚酰胺6熔体的流程图，完整的流程应包括己内酰胺的聚合以及从齐聚物和聚酰胺6碎屑回收己内酰胺，图5仅给出聚合部分。表11列出了典型的工艺参数。

己内酰胺的聚合分3个阶段进行。在混合器中配制催化剂水溶液，把该溶液移至进料器，再在静态混合器中与70℃的己内酰胺连续混合。混合料在预热器中被预热至100℃，送入预聚合器的顶部。预聚合器是一个六段塔式反应器，操作压力80kPa（600mmHg），反应混合物在段与段之间作活塞式流动，反应温度通过两个夹套的

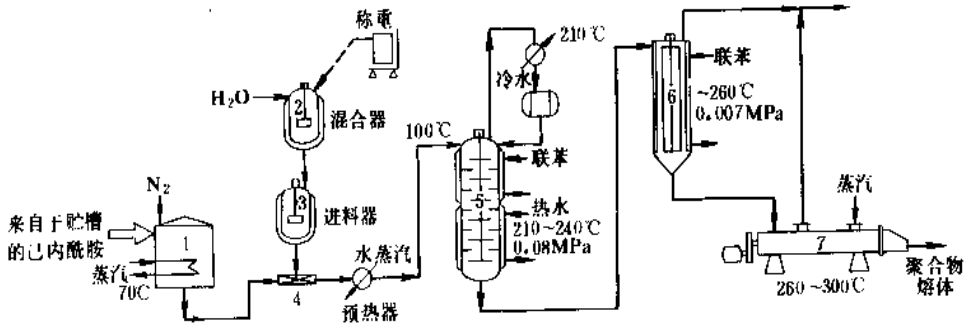


图5　连续生产聚酰胺6熔体工艺流程

1　己内酰胺罐；2—混合器；3—进料器；4—静态混合器；5—预聚合器；6—聚合器；7—后聚合反应器

表11　连续生产聚酰胺6熔体工艺参数

工　艺	预聚合	聚　合	后聚合
聚酰胺6生产			
反应条件			
温度，℃	210～240	240～260	260～300
压力，kPa(mmHg)	80(600)	6.67(50)	6.67(50)
停留时间，h	3.2	≥10	1.5
己内酰胺转化率，%	88	90	90
选择性，%			
预聚物	95.7		
聚合物		95.8	95.8
齐聚物	4.3	4.2	4.2
齐聚物和聚酰胺6碎屑解聚			
反应条件			
温度，℃		37.3(280)	
压力，kPa(mmHg)		15	
每批时间，h		7	
转化率，%			
齐聚物		95	
聚酰胺6碎屑		95	
总收率，%		98.4	

加热或冷却来控制。将反应混合物加热至210℃，以促进己内酰胺的水解。聚合反应进行过程中，用夹套中的冷却水控制温度。

预聚合器中停留时间为3.2h，己内酰胺转化率为88%，预聚物分子量7000。预聚物进入聚合反应器，使己内酰胺的总转化率达到90%，聚合反应器是一个薄膜反应器，具有大的表面与体积比，易于真空脱除剩余的水，一些水可萃取的齐聚物和大部分未反应的己内酰胺。聚合反应在6.67kPa（50mmHg）下进行，温度范围为顶部240℃，底部260℃，停留时间最少为10h。从聚合反应器底部，熔融的聚合物流入后聚合反应器，在260℃和6.67kPa（50mmHg）进行反应，停留时间1.5h。后聚合反应器亦具有大的表面积与体积比，以加速除去挥发物。由于此阶段的聚合物粘度高，采用排气螺杆挤压机。从后聚合反应器排出的熔融聚酰胺6直接送至纺丝机。

生产25kt/a聚酰胺6切片的流程图示于图6。工艺参数归纳于表12。

表12　聚酰胺6切片连续生产工艺参数

工　艺	数　值
聚酰胺6生产	
反应条件	
温度，℃	270～280
压力，MPa	0.126
停留时间，h	18
己内酰胺转化率，%	90
选择性，%	
聚合物	97.91
齐聚物	2.09
聚酰胺6切片水萃取	
水温，℃	100
切片停留时间，h	20
干燥塔	
氮气温度，℃	190
切片停留时间，h	12
齐聚物和聚酰胺6碎屑解聚	
反应条件	
温度，℃	280
压力，kPa（mmHg）	2（15）
每批时间，h	7
转化率，%	95
总收率，%	98.8

聚合在一个垂直夹套反应器中进行，反应器由两个反应区组成，上部为带机械搅拌的返混反应区，下部为活塞流反应区。

在混合器中配制醋酸水溶液，转移至进料器，连续

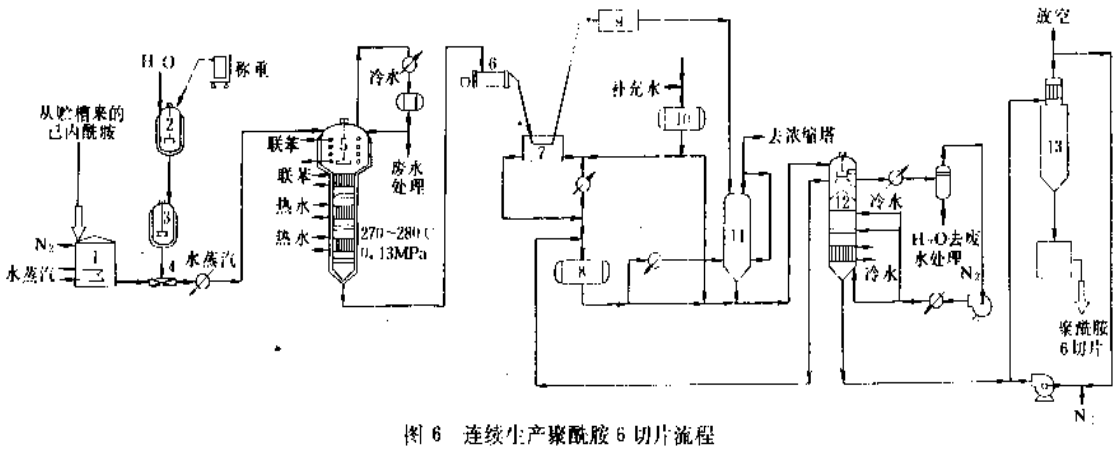


图 6　连续生产聚酰胺 6 切片流程

1—己内酰胺罐；2—混合器；3—进料器；4—静态混合器；5　聚合反应器；6—挤压机；7—骤冷器；8　循环液槽；9—切粒机；10—水缓冲器；11—萃取塔；12　干燥塔；13—聚酰胺 6 贮仓

流出物与从己内酰胺贮罐来的己内酰胺在静态混合器中混合，把所得混合物预热至 100℃，加入聚合反应器的上反应区。反应器顶部的聚合反应温度为 270℃，底部为 280℃，己内酰胺转化率 90%，生成的聚合物含 10%（重量）单体和 2%（重量）齐聚物，用齿轮泵排出，在挤压机中挤出铸带，经骤冷器、切粒机，送入萃取塔。

切片在萃取塔中从上到下，用 100℃的热水逆流萃取。热水为切片重量的 1.7 倍。残留在切片中的部分单体和齐聚物在萃取塔中被除去，从萃取塔顶出来的水溶液约含 7%（重量）己内酰胺和 1%（重量）齐聚物，送入浓缩塔。从萃取塔底出来的切片进入干燥塔的顶部，用 190℃的热氮气逆流干燥，干的切片通过装在干燥塔底部的热交换器冷却，风送至贮仓，散装或包装成袋出厂。

7.2. 改　性

7.2.1. 成型性的改善

成型性的改善重点是研究各种改性剂。包括调节固态切片相互间或切片与成型机机筒和螺杆的金属间的摩擦系数从而改善切片与螺杆咬合性的表面润滑剂；在熔融状态使熔体粘度稳定化从而使流动性改善的流动性稳定剂；使成型品与模具表面的附着力降低从而提高脱模性的脱模剂；加快结晶化速度从而促进固化，同时使成型品中的球晶均匀微细化从而使机械性能提高的结晶成核剂等。这些助剂使成型性改善，使注射成型的周期缩短。

具有代表性的聚酰胺润滑剂、流动性改良剂和脱模剂如表 13 所示。结晶度和球晶的大小对聚酰胺的各种性质影响很大，促进球晶致密化的结晶成核剂是至关重要的。常用的聚酰胺结晶成核剂如表 14 所示，主要是无机质微粒子、微细金属的氧化物或氢氧化物，在通常的成型温度下不熔融的高熔点聚酰胺等。由于结晶成核剂的加入，晶核的生成加快，高温下的结晶速度亦加快。其实验结果之一示于图 7。

表 13　聚酰胺典型的润滑剂和脱模剂

化合物种类	代　表　例
羧酸	硬脂酸、棕榈酸、褐煤酸
酰胺	亚乙基双硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺
羧酸酯	硬脂酸辛酯、硬脂酸甘油酯、褐煤酸酯
羧酸金属盐	硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸钡、褐煤酸酯的部分皂化钙盐
醇	硬脂醇
蜡	聚乙烯蜡、聚环氧乙烷

表 14　聚酰胺的结晶成核剂

化合物的种类	典 型 例 子
无机质微粒	滑石粉、二氧化硅、石墨
金属氧化物	氧化镁、氧化铝
齐聚物	己内酰胺二聚体
高熔点聚酰胺	聚酰胺 6T、聚酰胺 22

国外市售高速成型聚酰胺 6 切片大部分都含有润滑剂、脱模剂和结晶成核剂。添加了滑石粉等无机质结晶成核剂的“α 聚酰胺”其物性如表 15 所示。通过与特定的金属盐化合物反应得到 γ 型结晶比例高的聚酰胺 6，这种聚酰胺 6 具有良好的成型性与高的刚性，性能指标

如表16所示。另外，聚酰胺6末端导入长链烷基时，由于赋予分子链流动性而促进结晶化，同时由于疏水化效果而改善脱模性，达到高速成型化。

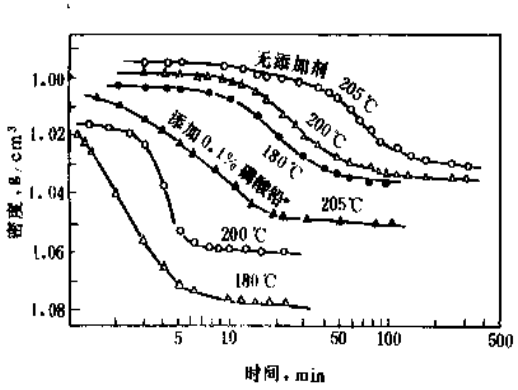


图7　聚酰胺6因添加成核剂促进结晶化的变化

表15　α-聚酰胺6的物性

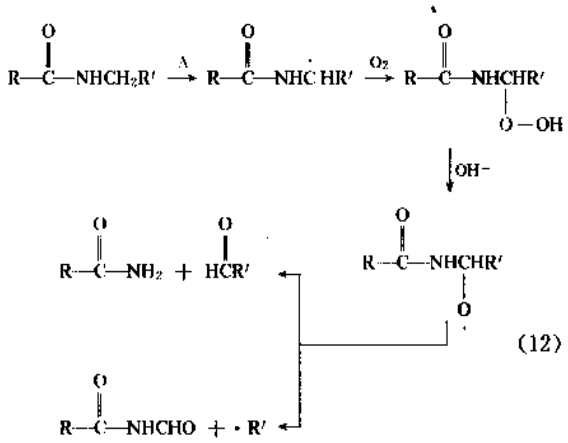
项　目	α-聚酰胺6（绝干）	普通聚酰胺6（绝干）
密度，g/cm³	1.14	1.13
拉伸屈服应力，MPa	86.2	81.3
拉伸断裂伸长，%	10	200
弯曲应力，MPa	120.5	112.7
弯曲弹性模量，MPa	3096.8	2724.4
悬臂梁冲击强度（缺口），J/m	49	58.8
洛氏硬度（HR）	120	119

表16　高刚性聚酰胺6的物性

项　目	高刚性聚酰胺6（1）	高刚性聚酰胺6（2）	标　准聚酰胺
聚合物中钠含量，%	0.19	0.06	
添加剂，种类/重量份		硬脂酸铝/0.03	
γ型结晶含有率，%	68	63	23
拉伸屈服应力，MPa	87.2	85.3	76.7
拉伸断裂伸长，%	151	201	200
弯曲应力，MPa	115.6	117.6	98.9
弯曲弹性模量，MPa	2920.4	3087	2508.8

7.2.2.　耐热性与耐候性的提高

在实际应用中，人们十分重视在聚酰胺熔点以下的温度范围内防止氧气存在下的老化。原因是热氧化老化与保证聚酰胺长期使用寿命的温度密切相关。热氧化老化机理见式（2），氧进攻—NH—基α位碳原子的引发反应加快。

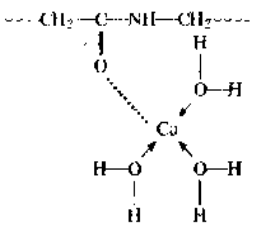


已发表了有关聚酰胺耐热剂的许多专利和文献，实用的耐热剂大体上有如表17所列的化合物。

表17　聚酰胺的典型耐热剂

要求特性	卤化铜	胺类	酚类
抗氧化剂效果	优（特别是在150℃以上）	良	优（特别在150℃以上）
颜色（聚合物配合时）	变色	变色	良好（无变化）
抽提性	易抽提	可抽提	难抽提
对导电性的影响	有	稍微	无
对其它聚合物（涂层等）和着色剂的影响	有可能变色	稍有影响	无

铜化合物呈分子状分散于聚酰胺中，按下式与酰胺基配位：



实用的聚酰胺6耐热剂配方其长期耐热性如表18所示。与一般聚酰胺6相比，耐热聚酰胺6在高温下的电性能变化不大，也可用作电器部件材料。

光氧化降解与热氧化降解有相同的机理，由于炭黑对光的屏蔽效应，故常将其用作耐候改性剂。将炭黑细

表 18 耐热聚酰胺的耐加热（模塑）周期性

项　目	耐热聚酰胺 6 东丽 CM1026	耐热聚酰胺 66 东丽 CM3006
处理前的物性		
拉伸屈服强度，MPa	71.2	80.2
断裂伸长，%	231	97
悬臂梁冲击强度，J/m	48	40.2
10 个加热周期		
拉伸屈服强度，MPa	70.4	87
断裂伸长，%	185	90
悬臂梁冲击强度，J/m	46.1	38.2
20 个加热周期		
拉伸屈服强度，MPa	72.4	80.6
断裂伸长，%	189	72
悬臂梁冲击强度，J/m	43.1	35.3
30 个加热周期		
拉伸屈服强度，MPa	73.3	79.3
断裂伸长，%	178	63
悬臂梁冲击强度，J/m	42.1	35.3
50 个加热周期		
拉伸屈服强度，MPa	67.8	76.7
断裂伸长，%	182	58
悬臂梁冲击强度，J/m	42.1	36.3
70 个加热周期		
拉伸屈服强度，MPa	66.5	72.7
断裂伸长，%	163	55
悬臂梁冲击强度，J/m	39.2	34.3

注：耐热试验条件　120℃，1h～—40℃，1h。
　　试片　ASTM D638　1 型 3mm，$n=10$。
　　测试条件　23℃，RH65%。

表 19 聚酰胺的耐候性与稳定剂的效果

聚酰胺	添加剂	厚度 μm	溶液粘度(k 值)		至脆性破坏所需的时间 d
			照射前	照射后	
6		40	73		5
6		40	90		5
6	铜化合物	40	90		15～20
6	炭黑 2%	40	80		60 天后无脆性破坏
6	炭黑 5%	50	84		60 天后无脆性破坏
66		30～50	80		6
66	芳香族胺化合物	30	78	57	26
610		30	80	44	6
12		20	75		5

注：500W 水银灯，30cm。

微分散于聚酰胺中，其耐候性结果示于表 19。对防止热氧化降解有效的铜化合物也是有效的耐候剂。早已为人所知的磷酸锰等锰化合物目前仍是实用的耐候剂之一。有机系耐候剂（即所谓紫外线吸收剂）有：二苯甲酮系、三唑系、咪唑系、噁唑系和受阻胺系（HALS）等。

7.2.3. 阻燃性的改善

普通聚酰胺 6 的 UL94 规格燃烧性等级为 V-2 级，氧指数为 27%。为了满足电器部件的要求，达到 UL94V-O 级，必须添加阻燃剂。通常塑料的阻燃剂主要用氯和溴含量高的卤化合物，也同样适用于聚酰胺。另外，对聚酰胺具有优异阻燃效果的有三聚氰胺、三聚氰酸、三聚氰酸三聚氰胺等的三嗪化合物，达到 UL94V-O 级的聚酰胺 6 其氧指数达 32%。

用三嗪系化合物的阻燃化技术只适用于非增强聚酰胺，而对含有玻璃纤维或填料的增强聚酰胺无效。增强聚酰胺的阻燃必须使用卤素系化合物。在阻燃聚酰胺中，要求阻燃剂不向制品表面渗出，所以要用分子量较大的化合物作阻燃剂。

7.2.4. 耐磨性的提高

为了提高聚酰胺 6 的耐磨性通常加入二硫化钼、石墨、聚乙烯、聚四氟乙烯和有机硅聚合物等。极限 PV 值的提高示于表 20。聚酰胺/有机硅系互穿网络树脂使摩擦和磨损特性得到改善，极限 PV 值大幅度提高。

表 20 聚酰胺极限 PV 值的提高

聚　合　物	极限 PV 值 MPa·m/min
聚酰胺 6，66	54.9
聚酰胺 6，66 中添加二硫化钼	59.8
聚酰胺 66 中添加氟树脂粉末	176.4
聚酰胺 6 中添加 30%玻璃纤维	66.6
单体浇铸聚酰胺	86.2

注：无润滑，相对材料为钢。
　　测定条件　$P=9.8$MPa，$V=23$m/min。

7.2.5. 耐氯化钙性的提高

聚酰胺 6 和 66 与氯化钙、氯化锌等的水溶液接触时产生应力裂纹。这种应力裂纹与聚合物的酰胺基浓度有关。Dunn 等人[30]研究了聚酰胺 6 与各种金属离子的相互作用，有二种情况，一种是金属离子与酰胺基形成络合物，引起应力裂纹，另一种是作为质子给予体而直接成为聚酰胺的溶剂。

为了提高聚酰胺抗氯化钙等的能力，常采用以下几种方法，在聚酰胺 6 和聚酰胺 66 中掺入特定的改性聚烯烃；掺入聚酰胺 610、612、11 和 12 等酰胺基浓度低的聚酰胺；以及掺入芳香族聚酰胺。另外，在聚酰胺末端导入长链烷基时也可提高耐氯化钙性。

Ciferri 等人发现，在聚酰胺中添加锌、钴和钙等金属盐能得到结晶熔融温度和结晶性下降的透明橡胶状物质。他们又利用流动取向法，以提高弹性模量为目的，对添加了氯化锂的聚酰胺 6 性能进行了研究，其结果是添加 4%氯化锂的聚酰胺 6 经纺丝、拉伸和热处理所得到的纤维与未添加氯化锂的试样相比，其弹性模量约可提高 4 倍。也有人提出，利用添加金属盐而使结晶性降低来制造透明聚酰胺。

8. 聚己二酰己二胺（聚酰胺 66）

聚己二酰己二胺，即聚酰胺 66 是杜邦公司推出的第一个聚酰品种，美国商品名为尼龙 66，且已为世界各国的通用名称，聚酰胺 66 塑料用途的开发是以美国为中心进行的。80 年代后，聚酰胺作为代替金属的工程塑料在重新进行评价，在聚酰胺各产品中，聚酰胺 66 耐热性高，成型速度快，刚性大，不仅在美国，在欧洲和日本的产量和品种也正在急剧增长。

聚酰胺 66 由己二胺和己二酸缩聚而成，己二胺生产厂一般也是聚酰胺 66 生产厂。

全世界己二胺的生产能力在 1000kt 以上，其中杜邦公司为 350kt，孟山都公司为 180kt，Rhone-Poulenc 为 150kt，BASF 为 150kt，ICI 为 100kt。己二酸的生产能力近 2000kt。

8.1. 制　法

8.1.1. 己二胺的制备

己二胺的制法工业上常用的是以己二酸(AA)、丁二烯（BD）和丙烯腈为起始原料的各种方法。

(1) 己二酸（AA）的胺盐用催化剂脱水生成己二腈，己二腈加氢成己二胺，如式（13）所示：

$$HOOC(CH_2)_4COOH + NH_3 \xrightarrow{-H_2O} NC-(CH_2)_4-CN \xrightarrow{H_2} H_2N(CH_2)_6NH_2 \quad (13)$$

(2) 丁二烯（BD）与氯反应，经由二氯丁烯、己二腈生成己二胺，如式（14）所示：

$$CH_2=CHCH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2CH=CHCH_2Cl \xrightarrow{HCN} NCCH_2CH=CHCH_2CN \longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 \quad (14)$$

(3) 丁二烯直接加氢氰酸生成己二腈，再加氢生成己二胺，如式（15）所示：

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HCN \longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 \quad (15)$$

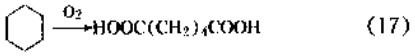
(4) 丙烯腈（AN）电解还原二聚生成己二腈，己二腈加氢成己二胺（旭化成法、孟山都法），如式（16）所示：

$$CH_2=CHCN \xrightarrow[\text{电解}]{H_2} \underset{\text{己二腈}}{NC(CH_2)_4CN} \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 \quad (16)$$

8.1.2. 己二酸的制备

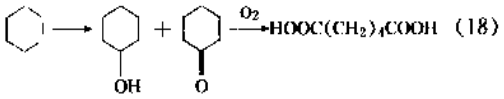
聚酰胺 66 的另一个组分是己二酸，己二酸有下列合成方法。

(1) 环己烷直接氧化法，如式（17）所示：



$$\xrightarrow{O_2} HOOC(CH_2)_4COOH \quad (17)$$

(2) 以环己烷为原料，制成环己醇或环己酮，再使其氧化的二步法，如式（18）所示：



$$\xrightarrow{O_2} HOOC(CH_2)_4COOH \quad (18)$$

(3) 用 Reppe 法经由己二炔二醇合成己二醇，使己二醇氧化的方法，如式（19）所示：

$$HC\equiv CH + H_2CO \longrightarrow HOCH_2 \cdot C\equiv C \cdot C\equiv C \cdot CH_2OH \longrightarrow HO(CH_2)_6OH \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH \quad (19)$$

旭化成公司用苯部分加氢制环己烯，再水合得环己醇，建成的 60kt/a 工业装置已于 1990 年 8 月投产，该装置生产的环己醇用于生产己二酸。

8.1.3. 缩　聚

聚酰胺 66 的合成是典型的缩聚反应，伴随着水的脱除，同时生成酰胺键形成线型高分子。

工业生产聚酰胺 66 总是用聚酰胺 66 盐的水溶液作原料，即使工厂中用己二胺和己二酸作原料，也总是在缩聚前把它们溶解在水中生成聚酰胺 66 盐溶液。在压力下蒸发出水，使己二胺无明显损失。聚酰胺 66 盐的浓度达到 80%时有一些缩聚反应发生，反应物逐渐从溶液转变为熔体。当 98%以上的聚酰胺 66 盐缩聚时，把压力降至大气压，在低于大气压力下继续反应，以便于除去水蒸汽。残留的水影响聚合度，它又取决于反应最后阶段的压力和停留时间。

上述缩聚过程既可连续也可间歇进行。在间歇操作中，首先在加压下然后在减压下进行反应。在连续操作中，反应在几个串联的反应器中进行。主要的聚酰胺 66 生产厂都采用连续法。

熔融态的聚酰胺66经挤出切粒。切粒方法有水下切粒、水环切粒和铸带切粒3种。

由上述过程生产的聚酰胺66树脂，其数均分子量通常在11000～18000之间，适合于注射成型。用于挤出成型者，分子量必须达24000～29000。这种品级的聚酰胺树脂生产方法是：在甲酸蒸气中进一步加热熔体；或在氮气中加热固态注射级聚酰胺树脂。

每个聚酰胺66生产厂生产多种品级。基本品级是未改性的本色树脂，一般用于注射成型。通过加入添加剂来制造其他品级。在本色树脂中掺入颜料和硅油（作润湿剂）可生产具有各种颜色的树脂。

连续法生产工艺流程示于图8。世界上大多数生产厂的设备能力为11.5～46kt/a，大型生产厂可能有几条生产线。

浓度为63%的聚酰胺66盐水溶液从贮槽泵入静态混合器，加入少量己二胺的醋酸溶液，进入蒸发反应器，由夹套中的联苯加热至232℃。在氮气保护下，1.72MPa压力下蒸发，停留时间为3h。蒸发反应器出口的物料含水约18%。50%的聚酰胺66盐已缩聚成低分子量的聚合物。由节流阀将水蒸汽释放至冷凝器。冷凝液收集于冷凝液槽中，处理回收己二胺。

来自蒸发反应器的物料进入2个平行的管式反应器，每个反应器的管长243.8m，由管外的联苯加热至285℃，管中若干点装有静态混合器。如果需要的话，可在适当的位置加入添加剂。在管式反应器中的停留时间为40min。出口压力0.28MPa，反应完成98.5%。反应过程中形成的水蒸气保留在熔体中，在分离器中闪蒸出去。分离器中的螺旋输送机把熔体向下输送至成品反应器，同时从熔体中挤出水蒸气。来自分离器的水蒸气在冷凝器中冷凝，收集于冷凝液槽，贮存于贮罐中作为废水排放。

来自分离器的熔体进入成品反应器，在真空下（40kPa即300mmHg）保持于271℃，停留时间取决于所需的产品，对于通常的注射级为50min，产品的数均分子量为18000。

成品反应器底部的聚酰胺66熔体由挤出机挤出（成品反应器和挤出机实际上是连在一起的，不用管线），铸带切粒。为了除去水分，粒子先流过预分离器，再经脱水筛，水收集后循环使用。湿切片用压缩空气提升到进料斗，再送入流化床干燥器。用热氮气保持流化状态，使切片干燥，干切片在干燥器顶部溢流入树脂料仓。产品为本色注射级聚酰胺66树脂。可通过后处理转化为其它品级。

间歇缩聚仅在两种情况下采用：一是生产特殊或试验品级；二是在生产能力为4500t/a以下的小装置中。间歇缩聚在1台高压釜中进行，3个阶段的反应（加压、卸压、真空）都在同一高压釜中发生。聚酰胺66熔体从釜底挤出铸带，与最初挤出的产物相比，最后挤出的产物停留时间较长。由于聚酰胺66的分子量在很大的程度上取决于最后阶段的停留时间，所以间歇法固有的不均匀性是严重的，大型反应器更为严重。批与批之间的变化较小。因而，在聚酰胺66树脂的间歇法生产中，用小反应器较好。目前，生产聚酰胺66的间歇反应器其容积大多数在3.785m³以下，最大的为6.43m³。单台反应器的

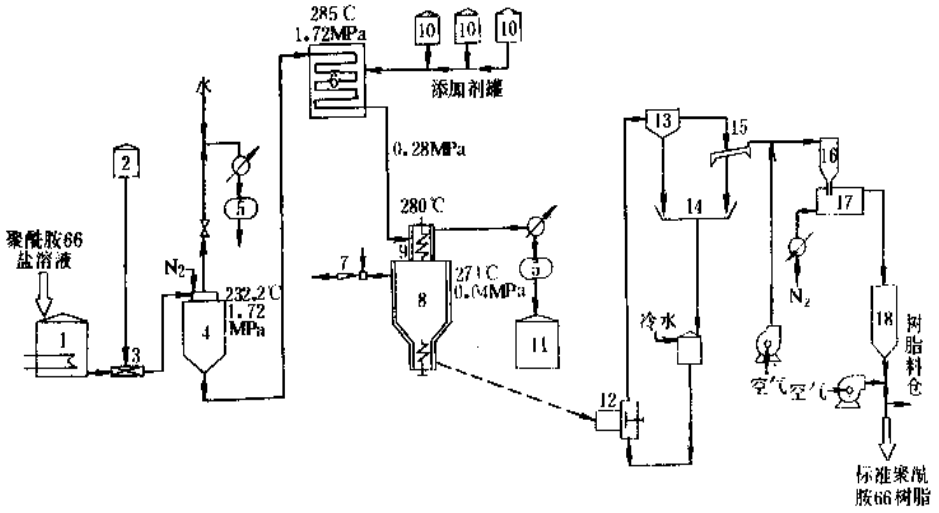


图8　聚酰胺66连续生产工艺流程

1—己内酰胺罐；2—乙酸罐；3—静态混合器；4—蒸发反应器；5—冷凝液槽；6—管式反应器；7—蒸汽喷射器；8—成品反应器；9—分离器；10—添加剂罐；11—冷凝液贮槽；12—挤压机；13—造粒机；14　脱水筛；15　水预分离器；16—进料斗；17　流化床干燥器；18—树脂料仓

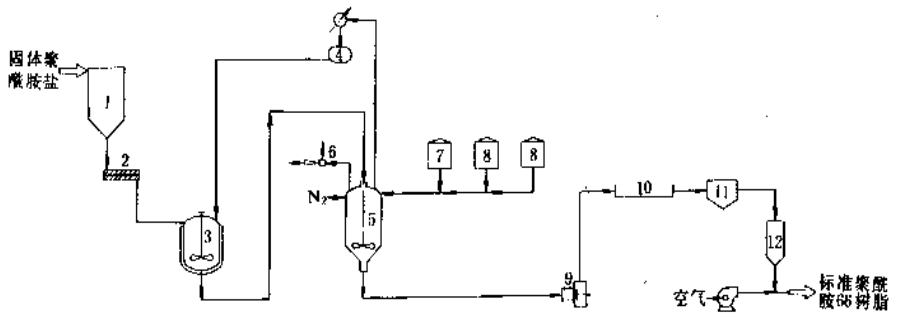


图9　间歇法生产聚酰胺66工艺流程

1—料仓；2—螺旋运输器；3—溶解釜；4—冷凝器；5—反应器；6—蒸汽喷射器；7—乙酸罐；8—添加剂罐；9—挤压机；10—水浴；11—造粒机；12—料仓

年生产能力在每批操作时间为5h时达2700t。

间歇法生产聚酰胺66的流程图示于图9。固体聚酰胺66盐从料仓经螺旋输送器进入溶解釜，溶解于水中。该溶液在氮气保护下进入反应器，在227～232℃和1.72MPa压力下加料1.5h。加入分子量调节剂（用己二胺溶解的醋酸），在238～243℃和1.72MPa继续加热1h，在此期间加入消光剂、稳定剂和其它配料。当温度升高至271℃时逐渐卸压，这需要1.5h。然后在271～277℃下抽真空0.5h。这一阶段的时间、温度和压力随聚酰胺的品级而稍有变化。最后在氮气压力下卸料，约需0.5h。一次操作需要的总时间为5h。

熔体经挤压机铸带，在水浴中冷却、切粒，收集于料仓，气流输送至贮仓或包装。

间歇法是柔性的，通过改变添加剂和反应时间能在同一设备中生产不同品级的产品。不同品级产品成本的差异主要在于添加剂。

8.2.　改　性

聚酰胺66的研究主要集中在高性能、专用型和合金化品级的研究上，力图进一步改善材料性能，拓宽应用领域。

8.2.1.　高抗冲强度

聚酰胺的优良性能之一是具有强韧性，强韧性的指标之一冲击强度随着吸湿而大幅度地增加。但是，在刚成型后和冬季干燥状态下，或在0℃以下的低温时，冲击强度就未必足够，制品往往产生裂纹。为了满足特殊环境条件下对材料冲击性能的要求，杜邦公司于1975年开发了超韧聚酰胺66Zytel ST系列。

受杜邦公司开发的刺激，90年代以来各公司相继出现了申请专利乃至上市的高抗冲材料，采用的制备方法，是将聚酰胺和吸收冲击能的聚合物在挤出机等机器内熔融混合。

与聚酰胺混合的聚合物大部分是将聚烯烃和α，β-不饱和羧酸或其酯共聚合的聚合物，用顺酐接枝共聚于聚烯烃等。代表性的聚合物有：乙烯/甲基丙烯酸酯共聚体用Na、Zn、Mg等离子化的离子链聚合物树脂，乙烯/丙烯双烯共聚体用顺酐接枝的聚合物等。

冲击强度与改性聚烯烃的掺入量、分散粒径、柔软性以及接枝共聚物的量等有关。

8.2.2.　高分子合金的开发

聚酰胺系高分子合金的技术开发动向，除了高抗冲技术外，尚有低吸水与高刚性化技术、成型性改良技术、耐老化技术、IPN、RIM等。这些改性技术既不损害聚酰胺的特性又能弥补其缺点，今后将越来越多地被采用。

8.2.3.　增强阻燃性

阻燃的主要用途是电器电子领域，由于要求制品轻薄短小，所用的连接器和开关必须小型化和薄壁化，因此，除阻燃性外，还要求具备良好的流动性。在连接器中，多数用玻璃纤维增强阻燃PBT，但在要求耐焊性的领域，必须用阻燃聚酰胺66。日本多用非卤素系的三聚氰酸三聚氰胺等三嗪化合物作阻燃剂的非增强阻燃聚酰胺。另外，由于聚酰胺66的成型温度高，成型时会影响阻燃剂的热稳定性，产生发泡现象，在成型品内容易产生缺陷。但聚合物若用以聚酰胺66为主要成分的聚酰胺66/6共聚体，使成型加工温度下降，使成型机内聚合物的温度得到充分控制，从而可以将缺陷的发生抑制到最小限度。

9.　聚酰胺610，612，11，12[18,19]

这4种聚酰胺除610开发时间较早外，其它历史较短。它们的韧性好，吸水率低。聚酰胺11、12柔软性好，具有很好的耐低温性和尺寸稳定性。耐油、耐化学品，电气性能良好，属自熄性材料，多用作牙刷的鬃丝、单丝和电缆包覆等，更适合于挤出成型方面的用途。

聚酰胺610、612与11的结晶为α型，聚酰胺12的

结晶为γ型。

聚酰胺610和聚酰胺11都用天然的蓖麻油作原料，而聚酰胺612和12则采用来源更稳定的石油化工原料（丁二烯）。

9.1. 原　料

聚酰胺610、612、11和12的原料分别是癸二酸己二胺盐、十二碳二酸己二胺盐、11-氨基十一酸、ω-十二内酰胺或12-氨基十二酸，它们的典型性质示于表21。

表21　聚酰胺原料的特性值

原　料	熔点，℃	沸点，℃
己二胺	41	204
癸二酸	135	295/13.3kPa (100mmHg)
十二碳二酸	127	310/13.3kPa (100mmHg)
癸二酸己二胺盐	171	
十二碳二酸己二胺盐	166	
11-氨基十一酸	188	
12-氨基十二酸	183	
ω-十二内酰胺	153	

9.1.1. 癸二酸

蓖麻油的主要成分是蓖麻醇酸的甘油酯，它在高温下用氢氧化钠皂化，经蓖麻醇酸再氧化水解，成为辛醇和癸二酸（见二元羧酸）。

9.1.2. 11-氨基十一酸

蓖麻油进行甲醇分解得到的蓖麻醇酸甲酯在高温下热分解生成十一碳烯酸甲酯，水解后溴化氢加成，再用氨取代溴基成为11-氨基十一酸。

9.1.3. ω-十二碳内酰胺和十二碳二酸

丁二烯在镍络合物催化剂作用下三聚成环十二碳三烯，环十二碳三烯加氢得环十二烷，环十二烷空气氧化得环十二醇和环十二酮的混合物，然后经与ε-己内酰胺的环己烷法相同的工序合成ω-十二碳内酰胺。另外，环十二醇和环十二酮的混合物若用硝酸氧化，则成为十二碳二元酸。

9.2. 制　法

聚酰胺610，612，11，12的制法分述如下。

9.2.1. 聚酰胺610，612

这两种产品与聚酰胺66的主要差异在于所用二羧酸的不同（即以癸二酸和十二碳二酸取代己二酸），由于酸的离解常数不同，所以其聚合速度、酸的热分解温度都有些差异，癸二酸和十二碳二酸的热稳定性比己二酸好。聚酰胺610和612的制造方法与聚酰胺66完全相似。中国仅有少数几家厂生产。

9.2.2. 聚酰胺11

聚酰胺11由11-氨基十一酸缩聚而得，如式(20)所示：

$$H_2N(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow{-H_2O} \left[NH(CH_2)_{10}C\right]_n \quad (20)$$

11-氨基十一酸加热时容易脱水缩合，所以聚合在原理上是简单的。

与ω-十二碳内酰胺不同，氨基十一酸不需开环，聚酰胺11的反应速度比聚酰胺12快，反应平衡对聚合物生成非常有利，反应结束时聚合物中单体的含量比聚酰胺12稍高（聚酰胺12中单体含量为0.3～0.7%，聚酰胺11为0.4～1.2%）。然而，氨基十一酸的纯度没有ω-十二内酰胺高，有时仅以糊状存在。这使制备工艺稍复杂化，导致聚酰胺11的产率常常低于聚酰胺12。聚酰胺11既可以在连续反应器中也可在间歇反应器中制备。连续法生产聚酰胺11切片的流程如图10所示。工艺条件如下：

进入蒸发器中的物料	氨基十一酸33%浆液与添加剂 80℃
蒸发条件	220～240℃，10min（溶液）
反应条件	240～260℃，24h
产　率	98%

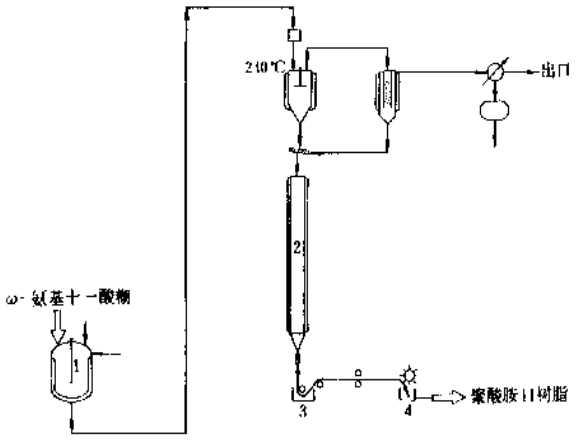


图10　连续法生产聚酰胺11切片的流程

1—浆料罐；2—反应器；3　冷却器；4—切粒机

在蒸汽加热的带有搅拌的釜中加入ω氨基十一酸

糊（55%固体）与水结合形成33%的浆料，稳定剂和其它添加剂也加入其中。浆料泵入过滤器，然后分成6股，每一股通过一个蒸发器。在蒸发器中，浆料通过一个转盘喷淋。当喷雾冲击到联苯加热的波纹管壁时就蒸发出水。脱了水的带有某些低聚物的氨基十一酸通过一个螺杆加料器流入一个高的反应器中，反应器的大小足以提供24h的停留时间。在反应釜底，聚酰胺11由齿轮泵挤出，通过一个模头铸带，在水中骤冷后切成切片。

从每个蒸发器出来的蒸汽和夹带的氨基十一酸与原料中的杂质一起通过分离器，氨基十一酸由拉西环捕集然后通过螺杆加料器流到反应器中。离开分离器的蒸汽在冷凝器中冷凝。冷凝液是水，含有少量氨基十一酸以及原料中的杂质。冷凝水用活性炭处理后排入污水池。

聚酰胺11的制备用6个带有蒸发器的反应器，而不用一个大的反应器，因为大的蒸发器不实用。

用此工艺制得的产品既可用于纤维也可用作普通塑料。如果想要挤管，则必须进行固相后聚合以增加其粘度。

由本工艺制得的产物约含有1%的单体和低聚体。如果用作食品包装的话，则必须除去单体和低聚体。在这种情况下最好用下面的间歇操作工艺。用1%磷酸作催化剂，通过短时间的水解聚合（3h，190℃）制备低分子量的聚酰胺。磷酸在反应过程中主要起3种作用：催化反应、稳定溶液粘度和增加产品的熔融粘度。产物被磨成粉末，再用甲醇浸渍除去单体、低聚物和杂质，然后干燥，并在150℃加热15h。最终产物除了不含单体和低聚体外，还有高的粘度。

9.2.3. 聚酰胺12

聚酰胺12由ω-十二碳内酰胺的开环聚合或由12-氨基十二酸缩聚而得。ω-十二内酰胺的聚合机理与己内酰胺相似，所不同的是开环更困难，反应速度较慢，但单体和聚合物间的平衡对聚合物更有利。

ω-十二内酰胺的聚合可以用几种方法完成。常用的工艺是在300～320℃、加压下进行水解聚合。如果需要超高分子量（如用于挤出的塑料树脂），则需将该工艺所得的聚合物进行固相后聚合，例如在170℃、N_2保护下。用己二酸或类似的二元酸、ω-氨基酸或聚酰胺盐作开环剂，使反应温度下降到300℃以下或缩短时间。磷酸、有机磷酸和有机磺酸用作水解聚合的催化剂。

阴离子聚合，即用无水碱催化剂的聚合反应即使在低温下也十分迅速。例如，在无活化剂的情况下，聚合反应在230℃、6h即可完成。当有活化剂时，聚合反应在130℃，几分钟内即可发生。快速反应能够在模具内直接聚合。通过阴离子聚合制得聚酰胺12粉末。聚酰胺12粉末也可以通过溶液沉淀或喷雾制得。连续生产聚酰胺12的工艺流程见图11。

工艺条件如下：

工艺	水解（3% 水）
催化剂和粘度稳定剂	0.2%　己二酸
反应条件	280℃，1.9MPa，9h
	265℃，0.1MPa
	N_2吹扫
产率	99.5%

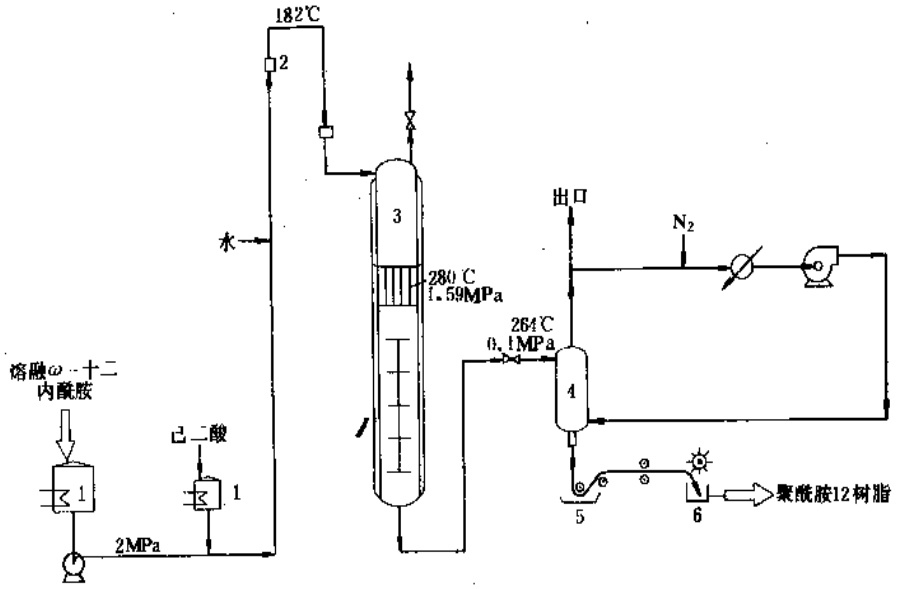


图11　聚酰胺12连续生产工艺流程图

1—贮罐；2—混合器；3—反应器；4—柱式反应器；5—冷却器；6—切粒机

假定从单体厂以熔融状态传送来的ω-十二内酰胺在N_2保护下贮存。熔融的ω-十二内酰胺加压至2.07MPa (300psia)，少量的水和熔融己二酸也在相同压力下加压。这些物流在进入反应器顶部之前进行混合再通过过滤器。该反应器带有夹套，中上部还带有一个管式加热器，反应器的下半部装有挡板，以使纵向混合减至最小。控制反应器加热速度和反应器顶部泄气阀的开度以便将管子的温度调整至280℃，压力调至1.9MPa (19atm)。在这以下的部分温度仍然保持在280℃；在此之上的部分温度较低。这样在反应器顶部的水使ω-十二内酰胺开环。在管中水被蒸发掉，最后通过泄气阀放掉。来自于贮罐的熔融物流是低聚合度的聚ω-十二内酰胺。卸去压力后物流进入另一个有热氮气的柱型反应器，熔融物流缓慢降到釜底，以达到所需的聚合度，齿轮泵使聚合物通过一个模具铸带，在水中冷却、切粒。

在间歇聚合工艺中，在高压下的聚合和在大气压力下的后聚合都在同一反应器中进行。3个4.16m³ (1100gal)反应器的产量为4530t/a (10M lb/a)。每一批所经历的反应周期如下：在1h内温度和压力分别增加到280℃ (536°F)和1.9MPa (19atm)。在此条件下维持9h。在接下来的1/2h内，压力降至大气压，温度降至250℃，在此温度下维持1/2h，然后减至180℃。

本工艺既可连续操作也可间歇操作，产品相对粘度可达1.8～1.9，可用于除挤压成型外的所有用途。用于挤压成型的切片相对粘度需大于2。为了制得所需粘度的产品需采用固相后聚合，不加己二酸，反应温度和压力应降低。

阴离子聚合制备可大大缩短反应时间，且可使用较小的反应器。在这种情况下，间歇工艺更好，反应不需在压力下进行。然而，阴离子聚合产品的质量难以控制，且批与批之间质量不一致，产品也可能变色。阴离子聚合可能只限于在模具中反应。

专利报道了一种新工艺，该工艺用乙烯-一氧化碳共聚物肟化制得的聚合物进行贝克曼转位如式(21)所示：

$$\xrightarrow[60℃]{NH_2OH} \xrightarrow{H_2SO_4} \qquad (21)$$

主要原料是一氧化碳、乙烯和丁二烯，该工艺过程比常用的ω-十二内酰胺聚合的工艺简单，但所得产品是否与通常的聚酰胺12完全相同尚待证实。

10. 聚酰胺MXD6,46,1010,RIM[20～26]

10.1. 聚酰胺MXD6

聚酰胺MXD6首次合成于1950年，日本东洋纺织(Toyobo)公司和三菱瓦斯化学公司(Mitsubishi Gas Chem.)分别于1976年和1984年先后开发成功。Toyobo最早于1972年提出了作为纺织品的纤维级聚酰胺MXD6制备工艺。到80年代初，三菱瓦斯公司急起直追，先期工作着重对于作为阻隔性包装材料以及工程结构材料的MXD6树脂进行生产方法的研究，90年代初两家公司已转向MXD6的应用开发。在当前各种阻隔性树脂迅速发展以及"以塑代钢"应用于汽车、机械领域的强劲趋势中，高强度、高耐热、高阻隔的超高功能聚酰胺MXD6已崭露头角。

三菱瓦斯公司在增强改性聚酰胺MXD6方面做出了卓越的成绩，已开发出了商品牌号为"Reny(或レニー)"的产品，其中常用品级有6个牌号、阻燃品级有5个牌号、高抗冲品级有3个牌号。它以聚酰胺MXD6为主要成分，用玻璃纤维单一组分增强，或用玻璃纤维、云母、碳酸钙等无机填料复合增强。为了提高耐热性又开发出了商品名为レニーRH135和レニーRH136的高耐热品级，还推出了MXD6/PPO合金、MXD6/PP合金以及抗震品级等新产品。レニー系列产品以其优异的机械性能和热性能，主要用来代替金属或其它工程塑料、聚合物合金等作汽车结构材料，如汽车外壳、车体、大梁和底盘等零部件。

聚酰胺MXD6还处于开发阶段，在世界范围内尚无大规模的工业生产装置，仅有日本东洋纺织与三菱瓦斯公司，其生产能力约为5500t/a(包括纤维和塑料用)。

聚酰胺MXD6与其它聚酰胺相比，具有机械强度和弹性模量高、玻璃化转变温度和热变形温度高、热膨胀系数小、吸水率低等优点。用玻璃纤维或无机填料增强后，这些特性会更加明显。

作为包装材料，它还具有隔氧性好、透湿性低、熔融时的热稳定性好，可与多种热塑性树脂共挤出成型、共注塑成型、有适宜的结晶速度，二次加工性能好。

10.1.1. 成型材料性质

聚酰胺MXD6结晶速度缓慢，注塑成型时脱模性差、成型周期长，所以很少单独作为成型材料使用。通常都要对其结晶性进行改进，以提高其脱模性，缩短成型周期，并制成玻璃纤维、无机填料增强的树脂(以下简称聚酰胺MXD6G)供应市场。

聚酰胺MXD6绝缘击穿强度较高，介电特性优良，且有电性能不随吸水性而变化的优点。

低吸湿性是聚酰胺MXD6引人注目的特征之一。聚酰胺MXD6G不仅吸水速度比其它聚酰胺慢，热膨胀系数与金属相当，且一旦吸湿以后，尺寸变化极小，收缩率仅在0.3～0.7%之间，适于制作精密仪器材料。

聚酰胺MXD6溶于硫酸、甲酸、三氟乙酸等强酸中，但在其它化学品中能够保持稳定，在酸水溶液、甲醛、甲

醇等溶剂中都较稳定。

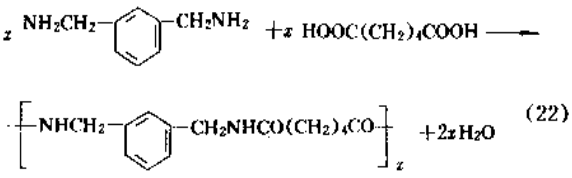
即使在非晶状态下，聚酰胺 MXD6 的隔氧性也比其它聚酰胺要好，随着结晶度的提高，其隔氧性会进一步提高。

未经拉伸的板、片、薄膜如果受热，微细结晶的集合体球晶就会长大，引起光的散射而使其透明度下降。但经双向拉伸或拉伸吹塑成型的制品因取向结晶化而抑制了过大球晶的产生，既保持了优良的隔氧性，又确保其透明度不下降。

聚酰胺 MXD6 的隔氧性不随吸收水分的含量而降低，即使在高湿度环境下也具有良好的隔氧性。因此，它适于作含水食品、蒸煮食品的包装材料。

10.1.2. 制　法

聚酰胺 MXD6 是通过间苯二甲胺与己二酸缩聚反应而制得，反应式如式(22)所示。



(22)

三菱瓦斯化学公司合成聚酰胺 MXD6 的方法为：以己二酸含量至少为 80%(摩尔)的混合二羧酸(其它酸可为丁二酸、癸二酸等脂肪族二酸)和间苯二甲胺含量至少为 70%(摩尔)的混合二胺(其它二胺可为对苯二甲胺等芳香族二胺类)为原料，二胺与二羧酸的摩尔比为 0.93～0.98。

在装有搅拌和互相连通的分凝器、全凝器，并用 N_2 保护的反应釜中加热混合二羧酸至高于其熔点，使呈熔融状态，在常压搅拌下滴加入二胺，并提高反应物温度至聚酰胺 MXD6 的熔点以上 5℃。第一次滴加二胺所需的时间一般随反应器尺寸而变，大致控制在 0.5～10h 之内。当第一次加完二胺后，再提高温度至聚酰胺 MXD6 熔点以上 10～35℃，不超过 35℃。温度恒定后，继续补加二胺，使缩聚反应充分进行，直到反应完成。第二次加入二胺所需时间通常为 10～60min。

东洋纺织公司的生产方法主要是围绕纤维级产品在不断改进。

10.1.3. 今后展望

聚酰胺 MXD6 在成型材料领域首先得到应用的是玻璃纤维增强品级。今后的发展方向是进一步发挥聚酰胺 MXD6 强度高的特性，开发出强度接近于金属的玻璃纤维增强成型材料，使其能成为金属的代用材料。另外，还可将聚酰胺 MXD6 与其它材料复合，开发出高性能的系列合金材料。

在包装材料领域，聚酰胺 MXD6 包装容器在蒸煮后隔氧性仍很好，今后将进行改性技术的研究和 MXDA 系共聚聚酰胺的开发，为了进一步提高隔氧性，将进一步研究开发多层袋、容器的加工方法。

利用聚酰胺 MXD6 高刚性、低吸水性的特点开发单丝用途的研究工作正在进行。

10.2. 聚酰胺 46

早在 1938 年，美国的 Carothevs 就提出了聚酰胺 46 的合成方法，第一次合成出聚酰胺 46 聚合物，但未实现工业化。从那时起几十年内，聚酰胺 46 的合成及性能研究几乎处于停顿状态，直至 1979 年，Gaymans 等人研究出了一种新的缩聚方法——固相缩聚法，并制得了高分子量的聚酰胺 46。特别是 Jacobs 等人成功地开发出以丙烯腈为原料合成 1,4-二氨基丁烷(DAB)的技术路线，一举解决了聚酰胺 46 原料短缺的问题，从而揭开了聚酰胺 46 开发史上新的一页。

聚酰胺 46 的分子呈对称性结构，分子链中酰胺键之间有规则地排列着 4 个亚甲基，这种结构使其具有高的结晶度。与聚酰胺 66 相比，聚酰胺 46 分子链中的碳原子数目较少，酰胺基浓度较高，使其具有较好的涂装性，同时，也具有一定的吸湿性。聚酰胺 46 具有熔点高、热稳定好、抗冲强度高、耐蠕变性好、耐磨耗性、耐化学品性优良等特性。其特性值见表 2。

10.2.1. 材料物性

聚酰胺 46 的弯曲模量优于其它聚酰胺，冲击强度是聚酰胺 6、聚酰胺 66 的 2 倍，磨损强度是聚酰胺 6 的 3 倍，其蠕变性几乎不受时间的影响。

聚酰胺 46 的电性能虽受吸水率的影响而略有降低，但因其力学性能、热性能仍然很好，因此，常用作电气零部件。

聚酰胺 46 对甲醇、乙二醇等具有优良的抗腐蚀性，耐油、耐脂性也比聚酰胺 66 好。

10.2.2. 制　法

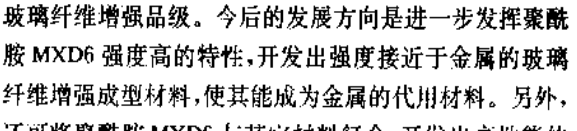
聚酰胺 46 以 1,4-二氨基丁烷(DAB)和己二酸为原料，采用固相缩聚而成。

(1) DAB 的合成，如式(23)所示。



(23)

(2) DAB 与己二酸的缩聚，如式 (24) 所示。



(24)

将等物质量的 DAB 和己二酸在甲醇中反应，反应完

毕后，再加入过量的DAB［1.0～5.0%（摩尔）］，即得到聚合用的聚酰胺46盐，其制备过程与聚酰胺66盐相似。在装有回流冷凝器的反应釜中，用惰性的极性溶剂2-吡咯烷酮或*N*-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂，在170～200℃下，使聚酰胺46盐反应2～4h，得到白色的预聚体。将所得的预聚体粉碎成1～1.5mm的小颗粒，装入带有搅拌的反应釜或转鼓等反应器中，在225～275℃下，聚合2～12h，并在反应器中通入过热蒸汽和N_2组成的混合气体（H_2O：N＝1：3），可制得平均分子量为15000～75000的白色聚合物。

10.3. 聚酰胺1010

聚酰胺1010是中国50年代末首先开发的聚酰胺品种，1961年率先在上海赛璐珞厂实现工业生产。其性能接近聚酰胺11和聚酰胺12，密度比聚酰胺6、66小、吸水性小，表面坚硬。

10.3.1. 性　质

聚酰胺1010热分解温度大于350℃，脆化温度为－60℃，具有高度延伸性，拉伸时能使分子定向，使其强度增加。具有自润滑性和高耐磨性，有良好的消音性，耐化学性好，对大多数非极性溶剂，如烃类、脂类、低级醇等稳定，但易溶于强极性溶剂，如苯酚、甲酚、浓硫酸等。

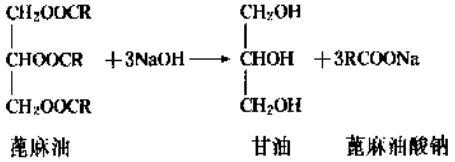
聚酰胺1010，表面硬度较高，在强力冲击下不会引起断裂，耐热耐压情况良好，可在80℃下长期使用。高于100℃长期与氧接触，会使机械强度下降，处于熔融状态时与氧接触易引起热氧化降解。有良好的耐寒性，一般在－60℃不致发脆，仍可保持一定的机械性能。

聚酰胺制品经沸水蒸煮或在130℃左右的油中处理1～2h，可提高制品尺寸的稳定性。

10.3.2. 制　法

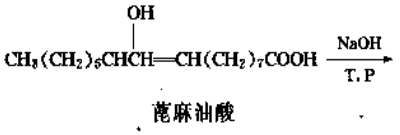
蓖麻油经皂化、酸化得蓖麻油酸，再经高温碱解、硫酸酸化并精制得癸二酸。癸二酸经氨化、氢化得癸二胺。癸二酸和癸二胺以等摩尔比溶于乙醇中，于75℃中和生成聚酰胺1010盐。该盐于反应釜中240～260℃，1.2～2.5MPa压力下缩聚，出料、切粒即得粒状产品。

癸二酸的制备，如式（25）所示。

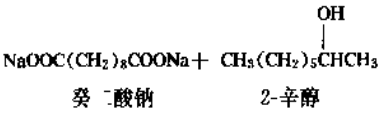


蓖麻油　　甘油　　蓖麻油酸钠

$$2RCOONa+H_2SO_4\longrightarrow 2RCOOH+Na_2SO_4$$



蓖麻油酸



癸二酸钠　　2-辛醇

$$NaOOC(CH_2)_8COONa\xrightarrow{H_2SO_4}HOOC(CH_2)_8COOH \quad (25)$$

癸二酸

癸二胺的制备，如式(26)所示。

$$HOOC(CH_2)_8COOH+2NH_3\longrightarrow NC(CH_2)_8CN+4H_2O$$
$$NC(CH_2)_8CN+4H_2\longrightarrow H_2N(CH_2)_{10}NH_2 \quad (26)$$

聚酰胺1010盐的制备，如式(27)所示。

$$H_2N(CH_2)_{10}NH_2+HOOC(CH_2)_8COOH\longrightarrow$$
$$H_3^+N(CH_2)_{10}NH_3^+\,O^-OC(CH_2)_8COO^- \quad (27)$$

聚酰胺1010盐缩聚得聚酰胺1010，如式(28)所示。

$$nH_3^+N(CH_2)_{10}NH_3^+\,O^-OC(CH_2)_8COO^-\longrightarrow$$
$$+CO(CH_2)_8CONH(CH_2)_{10}NH+_n+(2n-1)H_2O \quad (28)$$

10.4. 聚酰胺RIM

聚酰胺反应注射成型技术简称聚酰胺RIM，是继聚氨酯RIM后，1981年由美国孟山都公司应用聚酰胺6阴离子快速聚合方法发展出的快速聚合成型技术。1985年孟山都宣布退出聚酰胺RIM的开发，以后转让给DSM公司。在该公司的支持下，聚酰胺RIM又重新进入美国市场。该技术具有以下特点：

(a) 原料粘度低，模具内流动性良好，易于制造大型薄壁复杂成型制品；

(b) 玻璃纤维或填充剂等增强材料易于添加、混和或与金属镶嵌成制件；

(c) 成型压力低，可以使用比其它成型法廉价的成型机械或模具，成本降低；

(d) 成型时，可以自由调节成品的刚性。

聚酰胺RIM与聚氨酯RIM相比，原料粘度相当低，模具内聚合反应时粘度上升较为迟缓，模具表面复原性好，较易成型。但成型温度较高，所得制品的弯曲强度及冲击强度均比聚氨酯成型品高，且热收缩小。聚酰胺RIM是目前开发出的唯一热塑性RIM。

10.4.1. 原　料

聚酰胺RIM的原料以适合于作RIM原料的内酰胺

类（主要是己内酰胺）通过阴离子聚合法而制得。

RIM 原料要求具有下列性质：

(a) 两种以上成分的反应性液态单体；

(b) 反应易于引发，反应速度快；

(c) 反应时不产生副产物；

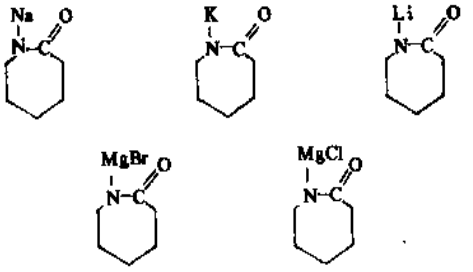
(d) 未反应单体很少；

(e) 单体无毒、无臭，保管使用容易。

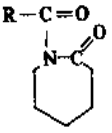
内酰胺类阴离子聚合法是在聚酰胺熔点以下的温度下，在碱金属等阴离子催化剂和酰基内酰胺等聚合引发剂的作用下使内酰胺聚合制成聚酰胺的一种方法。工业上用这种方法生产 MC 聚酰胺，但用于制造 MC 聚酰胺的原料反应速度慢所得到的聚合物没有柔软性，因此还不能用于 RIM。适合于 RIM 的原料开发研究主要围绕以下 3 方面来进行。

(1) 高反应性催化剂的开发　ε-己内酰胺的阴离子聚合反应速度是由阴离子催化剂和聚合引发剂的反应性决定的。90 年代初已研制出从原料混合开始到成型制品取出只需 1 分钟的阴离子催化剂和聚合引发剂配方。有代表性的阴离子催化剂和聚合引发剂如下：

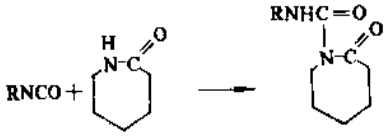
阴离子催化剂：



聚合引发剂：



- 酰基酰胺
- 酰氯　RCOCl
- 异氰酸酯



- 碳酸酯　ROCOOR
- 聚酯　RCOOR
- 尿素　RCONHCOR

表 22　宇部兴产聚酰胺 RIM 成型制品的性质

性　质	测定法 ASTM	一般类 UX-C		高刚性、耐冲击类 UX-CL（缩绒玻璃纤维 20%）	
		绝干时	实际使用时（水分 2%）	绝干时	实际使用时（水分 1.5%）
密度，g/cm³	D792	1.13		1.27	
拉伸强度，MPa	D638	39～42	25～29	40～43	27～30
拉伸弹性模量，MPa	D638	1200～1600	600～900	2200～2500	1400～1800
伸长率，%	D638	150～250	250 以上	5～10	15～20
弯曲强度，MPa	D790	48～61	21～43	75～80	41～50
弯曲弹性模量，MPa	D790	1300～1700	750～900	2400～2800	1700～1900
120d 冲击强度（缺口），kJ/m	D256	0.45～0.7	0.7～1.2	0.13～0.15	0.17～0.2
热垂挠（15.24cm）	宇部法				
120℃，mm		2		0.02	
160℃，mm		3		0.8	
200℃，mm		6		2.5	
热变形温度	D648				
0.46MPa，℃		193		200	
1.86MPa，℃		61		180	
线膨胀系数，cm/（cm·K）	D696	(11～12) ×10⁻⁵		(4～4.4) ×10⁻⁶	
成型收缩率，%		2		1	
吸水引起的尺寸增加率			0.7～0.8		0.4～0.5

(2) 耐冲击性优良的原料开发 在聚酰胺RIM成型过程中，己内酰胺和软链段共聚，可以得到耐冲击性优良的聚合物。能作为软链段的物质必须具有能与聚合引发剂反应的官能团（如羟基、氨基、羧基等），且T_g要较低。常使用聚醚多元醇、聚醚多元胺、聚丁二烯二元醇、聚丁二烯二元胺等。通过改变软组分的种类，调节其添加量，使用RIM技术可制得聚合物的弯曲弹性模量、耐冲击强度等性能在很宽的范围内变化。

(3) 提高尺寸稳定性 聚酰胺RIM主要用于制做大型制件，其成型制品常与金属等线膨胀系数相差较大的材料一起使用，聚酰胺不仅线膨胀系数大，且由吸水而导致的尺寸变化也大。因此降低成型材料的线膨胀系数，降低因吸湿和温度变化导致的尺寸变化已至关重要。

线膨胀系数主要通过添加增强材料的填料来改善；吸水性主要通过选择合适的柔性成分或添加增强材料和填料来改善。添加玻璃纤维类增强材料对降低线膨胀系数效果很好。选择合适的纤维长度可使玻璃纤维的添加量达到成型制品重量的40%。不过，添加量越多，成型制品的耐冲击强度就越低，但尺寸稳定性和弹性模量可大幅度提高。

通过选择吸水性小的柔性成分和添加增强材料可使聚酰胺RIM成型制品的吸水率大幅度降低。

10.4.2. 成型品的性质

聚酰胺RIM是ε-己内酰胺与柔性成分的共聚体，通过柔性成分、增强材料种类的选择和添加量的调节可制得具有柔软性到高刚性的各种性能的制品。通常柔性成分和增强材料的添加量可在0～40%（重量）的范围内调节。聚酰胺RIM成型制品有两个T_g，一个是对应于柔性成分的－60℃，一个是对应于聚酰胺6的50℃。即使是添加20%柔性成分的聚酰胺RIM成型制品也可观察到由聚酰胺6结晶而产生的衍射现象。由衍射结果得知聚酰胺6是稳定的α型结晶系。由此可知，聚酰胺RIM成型制品既有聚酰胺6的强韧性、耐磨性、耐热性，又具有柔性成分的耐冲击性、耐低温的特点。有代表性的聚酰胺RIM成型制品的性能见表22。

与聚氨酯RIM成型制品相比，聚酰胺RIM成型制品的优点是耐热性、耐磨性好及刚性与耐冲击性间的综合平衡。其缺点是由于吸水易引起强度下降和尺寸变化。

11. 透明聚酰胺[27～29]

透明聚酰胺亦称为非晶性尼龙，是一种几乎不发生聚合物的结晶化或者是结晶速度非常小的特殊聚酰胺。

使聚酰胺非晶化的方法通常使用特殊单体，共聚合或这两者组合的方法。我们把在聚酰胺的通常成型条件下得到透明制品，并且其制品在热处理和吸水处理时也不会由于后结晶化而丧失透明性的聚酰胺称为透明聚酰胺。各公司的市售产品见表23。

11.1. 物化性质

与聚酰胺6和66一样，透明聚酰胺溶液粘度可用特性粘度、比粘度、相对粘度、K值等表示。另外，有的透明聚酰胺亦可溶于通常的有机溶剂中。Dynamit Nobel公司的"Trogamid" T (TMD・T)，用DMF作溶剂时的分子量与溶液粘度的关系式如（29）式：

$$[\eta] = 0.02737\bar{M}_w^{0.796} \quad (25℃) \tag{29}$$

透明聚酰胺是非晶性的，故其密度不象结晶性聚酰胺那样受结晶度的影响。其密度值有较广的范围，为1.06～1.17g/cm³。

由于透明聚酰胺无结晶相，故耐热性等热性质大体上由玻璃化转变温度（T_g）支配。因此，为了满足工程塑料实用上要求的耐热性，透明聚酰胺的T_g必须比普通聚酰胺高。在T_g以下的温度下，透明聚酰胺的动态弹性模量基本上没有变化，从T_g附近开始急剧下降，以致于可塑化和流动化。与结晶聚酰胺相比，其粘弹性的差异较大。同样地，热变形温度（HDT）亦与T_g相对应，高负荷与低负荷的热变形温度接近。

另外，透明聚酰胺的实际使用温度被限定在使分子主链运动冻结的T_g温度以下，线膨胀系数比结晶聚酰胺小，尺寸稳定性优良。

透明聚酰胺的机械强度和刚性与聚砜和聚碳酸酯处于大致相同的水平，且其耐磨性比其它透明工程塑料好。

与聚酰胺66和612相比，透明聚酰胺的力学性能和电性能在绝干时的特性无大差异，但在吸水时和高温下具有极为优良的特性。

"Trogamid" T与"Grilamid" TR-55的吸水速度比聚酰胺6和66都慢，饱和吸水率亦小。透明聚酰胺吸湿时的机械强度、刚性和电性能与绝干时比较的保持率大幅度地优于聚酰胺66，比酰胺基浓度低、较难受到吸湿影响的聚酰胺610还要好。

在80～100℃的较高温度范围内，透明聚酰胺的力学性能和电性能降低少且稳定。

透明聚酰胺对烃类和各种油类具有优异的耐受性，保持了聚酰胺本来的特征，但对耐醇类和酮类等溶剂比聚酰胺66和6等结晶性聚酰胺要差些。

由于各公司透明聚酰胺品级的不同，聚合物结构单元的化学结构亦有差异，所以，其耐药品性随透明聚酰胺种类的不同而稍有差别。

11.2. 制 法

11.2.1. 原 料

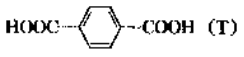
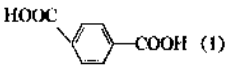
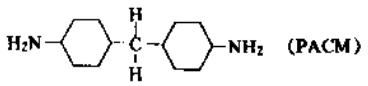
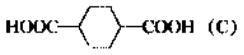
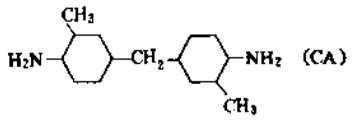
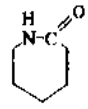
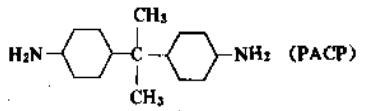
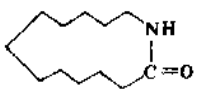
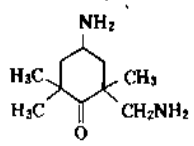
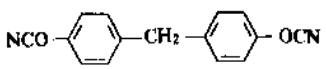
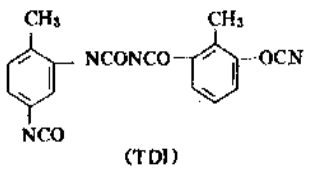
制备透明聚酰胺的原料单体必须用具有能阻碍结晶

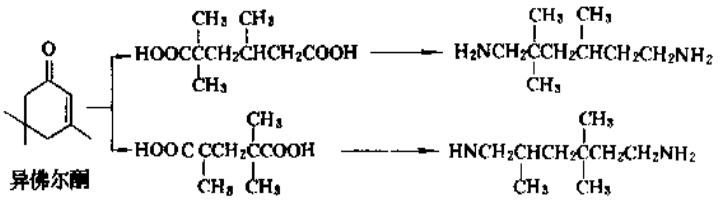
表 23　各公司透明聚酰胺一览表

生产厂	商品名	单体①			
		酸	胺	内酰胺	异氰酸酯
Dynamit Nobel	Trogamid	T	TMD		
Hüls	Vestamid X4308	I	IA	LL	
Bayer	Durethan T40	I. A	HA		
BASF	Ultramid KR4601	I. A	HA，PACM		
Ems	Grilamid TR55	I	CA	LL	
Ciba-Geigy	TR PA P417	I. T	CA＋第二组分		
Du Pont	Zytel 330	I. T. A	HA，PACM		
Dow Chemical	Isonamid PA7030	A. Z			MDI
Dow Chemical	Isonamid PA5050	T. Z			MDI
Allied	Capron 100	T	PACM	CL	
Unitika	CX1004，1005	A. I	HA，PACM		
Toyobo	Nylon 714	A. T	HA，TA		
Phillips Petroleum	PACP9/6	A. Z	PACP		

① 简称参照表 24。

表 24　透明聚酰胺的原料

名称	结构式(简称)	名称	结构式(简称)
酸		胺	
己二酸	$HOOC(CH_2)_4COOH$(A)	1,6-己二胺	$H_2N(CH_2)_6NH_2$(HA)
壬二酸	$HOOC(CH_2)_7COOH$(Z)	三甲基-1,6-己二胺	$H_2N \cdot R \cdot NH_2$(TMD)
对苯二甲酸	 (T)	(2,4,4和2,2,4-三甲基异构体的1∶1混合物)	$R:CH_2CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ 和 $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2$
间苯二甲酸	 (I)	4,4′-二氨基二环己基甲烷	 (PACM)
1,4-环己烷二甲酸	 (C)	4,4′-二氨基-3,3′-二甲基-二环己基甲烷	 (CA)
内酰胺			
己内酰胺	 (CL)	4,4′-二氨基-二环己基内烷	 (PACP)
月桂内酰胺	 (LL)	异佛尔酮二胺	
异氰酸酯			
4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯	 (MDI)		
甲苯二异氰酸酯(80%2,4-+20%2,6-)	 (TDI)		

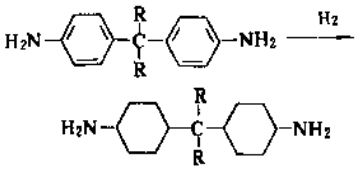


(30)

的结构，即具有侧链或环结构的单体成分。能成为透明聚酰胺原料的二胺和二酸，已有许多报道，其中目前已作为制品或开发品提供市场的透明聚酰胺主要原料示于表24。

三甲基己二胺（TMD）是2，2，4-取代体与2，4，4-取代体的混合物，按下式由异佛尔酮合成，如式（30）所示：

另外，双（对氨基环己基）甲烷（PACM）、双（对氨基环己基）丙烷（PACP）等脂环族二胺分别由相应的芳香族二胺的苯核加氢合成，如（31）式所示：



(31)

(R=—H或—CH_3)

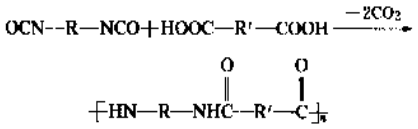
11.2.2. 聚　合

透明聚酰胺的聚合，采用熔融聚合和溶液聚合两种方法。

熔融聚合与聚酰胺6和66的加压熔融聚合基本相同。但在透明聚酰胺的聚合中，由于原料二羧酸往往用芳香族二羧酸，聚合温度较高，所以在熔融聚合时易发生变色和凝胶化。因此，透明聚酰胺在熔融聚合时常常添加磷系化合物以防止变色和凝胶化。用对苯二甲酸二甲酯作起始原料，往往采用由前缩合工序和后聚合工序组成的两段聚合。

例如，Dynamit Nobel公司的“Trogamid T”两步法工艺为：使对苯二甲酸二甲酯、TMD及水的混合物首先在100℃左右加热进行脱甲醇反应，蒸出甲醇，生成的盐水溶液在220～240℃、2～3MPa的条件下加压熔融缩聚，生成低聚体，然后用带真空室的挤出机在减压下、250～270℃使低聚体进行缩聚，制得高分子量聚酰胺。

溶液聚合法采用异氰酸酯与二羧酸的脱CO_2反应的方法得到透明聚酰胺，反应式见式（32）：



(32)

道化学公司用二苯基甲烷二异氰酸酯与己二酸、壬二酸、间苯二甲酸等的混合物，在二苯砜等溶剂中，150～250℃的温度下进行反应，得到“Isonamid”系列。

11.3. 成型加工

11.3.1. 流动性

透明聚酰胺的熔体粘度通常比聚酰胺6和66注射成型品级的高，但与聚碳酸酯和聚砜等透明工程塑料相比，流动性良好。另外，由于透明聚酰胺是非晶性的，故不像聚酰胺6和66那样，在熔点附近熔体粘度发生急剧变化，且剪切速度对熔体粘度的影响也不大。因此，透明聚酰胺是成型温度条件范围很广的材料。

11.3.2. 成型方法和成型条件

透明聚酰胺的成型方法以注射成型、挤出成型和吹塑成型为主，熔体粘度较高，但成型机、模具和成型条件等与聚酰胺6和66基本相同。

透明聚酰胺在成型加工时的特征之一是成型收缩率与模具温度关系不大，大体上为0.3～0.8%左右，比聚酰胺6和66小。在设计模具时，必须考虑这种小的成型收缩率和高的熔体粘度。

12. 醇溶性聚酰胺、共聚合聚酰胺和柔软弹性体[30]

12.1. 基本性质

一般共聚合聚酰胺的熔点密度结晶性对组成的曲线呈极小值，其重要特性见表25。

除了同晶型置换共聚物外，共聚物的熔点比单独聚合物的熔点低，三元共聚合体的熔点比二元共聚合体低，四元以上的共聚合聚酰胺的熔点如表26所示。共聚合体的熔融热小，通常为20.934～41.868J/g。

共聚合聚酰胺的玻璃化转变温度与熔点不同，加和

表 25　醇溶性聚酰胺、共聚合聚酰胺和聚酰胺弹性体等的特性值

项　目	试验方法	共聚合聚酰胺						聚酰胺弹性体		软质聚酰胺	
		醇溶性（东丽聚酰胺）		Plate"Platamid"				A	B	A	B
		CM 4000	CM 8000	H 105	H 005	H 104	H 103				
密度，g/cm³	JISK 6911 浮现法	1.13	1.12					0.94	1.01	0.99	0.97
熔点，℃	DTA							152	171	170	172
	DSC	140	128								
熔融温度				115～125	115～125	125～135	80～90				
熔体指数，g/10min											
100℃							3				
110℃							6				
120℃							12				
130℃				1	3	3	22				
140℃				2	6	8					
150℃				3	10	12	40				
硬度，D 刻度（邵氏）	ASTMD-2240							52	68	60	70
粘度数，cm³/g				130	110	100	80				
吸水率，%	D570										
20℃，RH65%		2.0	2.0	3	3	1.5	2.5	0.52	0.75	0.60	0.60
20℃，水中平衡		12.5	12.0	7	7	35	7				
拉伸强度，MPa	JISK 6301							196.1	372.7	372.7	392.2
断裂强度，MPa				50	30	28					
断裂伸长，%	JISK-6301			55	40	33		450	350	300	340
100%模量，MPa	JISK-6301							88.2	186.3	205.9	225.5
300%模量，MPa	JISK-6301							147.1	313.8	304	353
回跳弹性，%	JISK 6301							55	60	62	72
弯曲弹性模量，MPa	ASTM D-790							980	3530	2256	5884
导热系数，W/(m·K)			0.279								
线膨胀系数，K^{-1}	D-696	12×10^{-4}									
绝缘击穿强度，kV/mm	D-149	16.8									
比电阻，Ω·cm	D-257	5×10^{13}									
介电常数	D 150										
60Hz		4.9									
10^3Hz		4.6									
介质损耗	D-150										
60Hz		0.19									
10^3Hz		0.18									
角正切	D-150										
10^6Hz		0.14									
悬臂梁冲击强度，J/m	ASTM D 256										
缺口，23℃								不坏	98	不坏	不坏
缺口，−40℃								不坏	49	343	245
Taber 磨损量，mg											
CS-17								8	10	10	10
H-22								700	100	80	90
水萃取物，%				4.5	4.5	2.5	2.5				

性大体上成立。通常的 6/66、6/66/610、6/66/610/12 等脂肪族共聚合聚酰胺与各成分的 T_g 无大的差异，所以共聚合体的 T_g 大致相同。吸水使 T_g 降低。

共聚合体的组成与密度的关系与熔点类似，即共聚合物的密度比单独聚合物的密度低，三元共聚合体的密度比二元共聚合体低。

表 26　多元共聚合聚酰胺的熔点

组成,%（重量）	熔点,℃
6/66/610/12:30/15/15/40	85～90
30/10/30/30	91～99
45/25/25/5	140～145
6/66/69/12:25/20/20/35	93～100
30/20/30/20	98～106
30/10/30/30	92～98
6/66/612/12:30/10/30/30	95～103
6/66/11/12:35/10/35/20	100～105
30/20/20/30	90～95
25/25/25/20	95～100
6/610/11/12:35/10/35/20	100～108
30/20/25/25	82～90
30/20/20/30	95～100

共聚合聚酰胺大体上是无规共聚合体，随着共聚合量的增加，结晶速度和所能达到的结晶度一起下降。

共聚合聚酰胺的吸水（湿）性对于组成的加和性成立，但由于结晶度低，与酰胺基密度相同的结晶性均聚物相比，吸水性大。

在结构单元分子链方向的长度类似，共聚成分相互间不妨碍结构规律性的情况下，熔点密度结晶性等不出现极小点，而随其组成的变化大体上呈直线变化，这种聚合体称为同晶型置换共聚体。典型的同晶型置换聚酰胺共聚体见表 27。

表 27　聚酰胺的同晶型置换共聚合体系

单体组合	共聚合范围 第一成分% （摩尔）
己内酰胺/4-氨甲基苯甲酸	100～70
己内酰胺/4-氨甲基环己烷羧酸	100～0
n-亚甲基二元胺/己二酸/对苯二甲酸(n:6～12)	100～0
双(3-氨丙基)醚/1,7-庚二胺/对苯二甲酸	100～0
双(3-氨丙基)醚/1,7-庚二胺/己二酸	100～0
双(3-氨丙基)醚/己二酸/对苯二甲酸	100～0
己二胺/N,N'-二异丁基己二胺/癸二酸	100～0
己二胺/对亚苯基二丙酸/(对羧甲氧基)苯丙酸	100～0
顺双(氨甲基)环己烷/反双(氨甲基)环己烷/己二酸	100～30
顺双(氨甲基)环己烷/反双(氨甲基)环己烷/癸二酸	100～30

12.2.　柔软、透明共聚合聚酰胺

共聚合聚酰胺由于具有柔软、透明的特性，常用来制作薄膜、单丝和管材。其成型加工方法与聚酰胺 6 和 66 完全相同，可以用通常的熔融成型方法加工成制品。添加了增塑剂的聚酰胺 66/6 共聚合体可用于汽车的冷冻机配管材料。与丁腈橡胶相比，冷媒氟里昂的透过性小。各种制品应用的共聚物如表 28 所示。

表 28　二元共聚合聚酰胺的应用领域

制品	特征(使用共聚合聚酰胺的理由)	共聚合聚酰胺的种类
注射成型品	厚壁成型品中防止缩孔，提高柔软性和抗冲击性低挠曲(特别是玻璃纤维增强型) 阻燃成型品(成型时的热稳定性)	66/6
薄膜	聚烯烃共挤出(制膜性、热稳定性)，深冷加工性、柔软性、透明性等的提高	6/66 6/12 6/PACM6
管材	柔软可挠性，对氟里昂阻隔性、提高透明性	66/6 (加增塑剂) 6/12
单丝	柔软性、透明性等的改善	6/66

12.3.　醇溶性聚酰胺

可溶于醇的共聚合聚酰胺的组成如表 29 所示。典型的醇溶性共聚合聚酰胺的基本特性见表 25。

表 29　醇溶性共聚合聚酰胺的组成

组成,%（重量）	熔点（或软化点),℃
6/66 (70/30～50/50)	175～190
6/66/610	140～160
6/66/610+增塑剂	140～160
6/66/PACM6	150～170
6/66/610/12	120～140

12.3.1.　性　质

多元共聚合聚酰胺可溶于甲醇、乙醇、丙醇和其它低级脂肪醇。在这些醇中加入少量水、二氯乙烯、氯仿、四氯化碳、苯甲醇、甲酸和醋酸的混合溶剂，也是多元共聚合聚酰胺的良好溶剂。共聚合聚酰胺的醇溶液在保存过程中有时会变混浊或凝胶化，混浊的溶液加热到 40～60℃时，又返回到原先的透明溶液。形成混浊所需

的时间，随聚合物浓度、聚合物种类、溶剂的种类和温度等的不同而异。与单独用醇作溶剂相比，含水或三氯乙烯的混合溶剂的溶液不容易凝胶化。添加各种防凝胶剂有利于溶液的稳定。

为了研究可挠性、改善低温下的柔软性和降低软化温度等目的，在可溶性共聚合聚酰胺中加入增塑剂。增塑剂的加入除了改善树脂（涂膜）的性质外，还可加快溶解速度、推迟溶液的混浊或凝胶化时间、以及提高对基材的粘合性。所用的增塑剂与聚酰胺11和聚酰胺12所用者相同，有*N*-丁基苯磺酰胺、*N*-乙基甲苯磺酰胺、*N*-环已基甲苯磺酰胺等磺酰胺化合物，对羟基苯甲酸辛酯、辛基甲酚等的酚系化合物，此外，还有邻苯二甲酸二甲酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、丙三醇和己二醇等。

可溶性共聚合聚酰胺可与环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、松香、三聚氰胺树脂、脲醛树脂和硝化纤维素等掺合。可溶性共聚合聚酰胺与环氧树脂的掺合物可用作结构粘合剂。通常用可溶性共聚合聚酰胺的醇溶液与相应树脂的醇或卤代烃溶液混合。

12.3.2. 加工方法

醇溶性聚酰胺的最大特征是可溶于醇溶剂。由于在醇溶液中能与各种物质均匀地混合，因此，涂敷、浸渍和溶液浇铸等加工方法均能适用。聚酰胺的作用是赋予最终制品耐磨性、耐擦痕性、耐油性、耐化学品性、耐碱性、耐臭氧性、强韧性、弹性回复性、柔软可挠性和耐热性等，根据不同用途的加工方法如下。

（1）结构粘合剂　把共聚合聚酰胺溶解于醇溶剂，加入环氧树脂等热固性树脂，再加入固化剂，成为金属结构体的优秀粘合剂。把这种醇溶液涂布在金属上，在170～200℃干燥30～60min。醇溶性共聚合聚酰胺/环氧树脂结构粘合剂，作为飞机铝合金蜂窝结构体的粘合剂。若用粘合剂作金属层压结构，与用铆钉的场合相比，具有不引起表面弯曲、无应力集中点、不引起电化学腐蚀等优点，设计简单。

由于粘合剂层富有可挠性，结构体能耐大的变形，具有粘接后能成型加工的特点。与其它结构粘合剂相比，醇溶性聚酰胺/环氧树脂系粘合剂的粘接力大，低温特性优异，但耐热性仅为90℃左右。

（2）涂料　在纤维、金属、皮革、纸、橡胶、塑料、玻璃和木材的表面涂敷醇溶性共聚合聚酰胺，进行各种性质的改善。例如，涂敷在聚乙烯瓶的内表面上，能改善气体和液体的透过性。此外，醇溶性共聚合聚酰胺在聚酰胺涂布织物等合成皮革的表面喷涂或主涂层中得到利用。

（3）电线涂敷　在电线制作过程中，共聚合聚酰胺有以下3类用途。一类是漆包线用的清漆，酚醛树脂和甲酚/甲醛树脂等作为增塑剂，与醇溶性共聚合聚酰胺树脂混合成为清漆。清漆的烧结温度为400～450℃。第二类是把可溶性共聚合聚酰胺溶解于苯酚/丁醇系溶剂，在漆包线的绝缘层上作为罩面层，赋予热融合性，制品用作自融合性磁线。这种电线卷线后通电流加热到150～200℃时能互相融合，不需要线圈清漆。第三类是以纤维编织物作为外层的电线，为了提高编织层的耐磨性进行可溶性共聚合聚酰胺的溶液涂敷。

（4）水分散液　共聚合聚酰胺水分散液之一是把共聚合聚酰胺的醇溶液在搅拌下缓慢加入含少量表面活性剂的温水中，减压蒸出醇调制而得。固体含量可达20%左右，平均粒径约为2μm。另一种是热熔型粘合剂用共聚物粉末（粒径10～80μm）在水中的悬浊液。此外，还有共聚合聚酰胺的醇/水乳液。

（5）聚酰胺印刷板　光聚合性的乙烯基单体或光交联剂与可溶性共聚合聚酰胺混合，混合物制成板，在基板上层压了光敏聚酰胺的印刷板（凸板）已经商品化。光聚合乙烯基单体有：二甘醇二（甲基丙烯酸）酯、季戊四醇三丙烯酸酯、亚甲基-*N*,*N*'-双丙烯酰胺、间亚甲基-*N*,*N*'-双丙烯酰胺、*N*-羟甲基丙烯酰胺丁醚、双丙酮丙烯酰胺、缩水甘油甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸（3-氯-2-羟丙）酯等。使用醇溶性共聚合聚酰胺的体系可用醇显影，用水溶性共聚合聚酰胺的体系可用水显影。

12.4. 热熔胶（纤维粘接）用聚酰胺

12.4.1. 物　性

衣料用热熔型粘合剂由于粘合操作上的要求，其熔点大体上必须在120～130℃以下。用聚酰胺6/66/12共聚合体系可以得到熔点120℃以下的聚合物。而需要熔点更低时，则需制备如聚酰胺6/66/11/12或聚酰胺6/66/69/11/12这样的共聚物才能达到。

熔融状态的粘合剂在固化时促使粘合剂分子的微观和宏观布朗运动，达到内部应力少的稳定状态，对于提高粘合强度是重要的。因此，作为粘合剂，降低聚合物的玻璃化转变温度有利于内部应力形变的分散和挠曲性的提高。以聚酰胺12为成分之一的脂肪族共聚合体玻璃化转变温度低，是良好的热熔粘合剂。

聚酰胺耐化学品性良好，这是与共聚合聚酰胺体系衣料用粘合剂良好的耐干洗性（耐三氯乙烯和全氯乙烯等卤代碳氢化合物）相结合的。从耐洗濯性的观点看，吸水性低的好。对粘合剂的机械强度而言，聚合度高的好。但在另一方面，聚合物迅速扩散或浸透，对被粘合体形成大的接触面积有利，因此以熔融粘度低的为宜。而在衣料用粘合剂中，涂在织物表面的粘合剂其粘度不能低到能渗出的程度。通常，衣料用粘合剂的熔融粘度，190℃的熔融指数在20～200g/10分钟的范围内为好。作为衣

料用的粘合剂商品化的共聚合聚酰胺的基本性质示于表25。

12.4.2. 加工方法

在衣料粘合中，为了不损害纤维制品的手感和悬垂性，通常不采用薄膜面粘合，而进行点粘合。通常采用粉碎共聚合聚酰胺切片的方法以获得粉末状的粘合剂。在液氮冷却下进行机械粉碎，制造具有某种粒度分布的粉末。经粉碎的共聚合聚酰胺粉末，筛分成与其用途相适应的粒度，如表30所示。共聚合聚酰胺粘合剂以粉末状或浆料状涂于基布后，导入加热室，熔融、固定。用这种方法制造粘合衬芯布。衬芯布的芯布使用机织布、针织布和无纺布。涂布方法有以下3种。

表30 粘合剂粉末的粒径与用途

粒径，μm	用　途
180～300	任意涂敷法
80～180	点涂法
10～80	分散法

(1) 任意涂布法　用这种方法涂布的各点排列是不规则的，涂布量由雕刻辊的大小、雕刻的形状、深度和旋转数决定。任意涂布法效率极高，但由于点排列不均匀，有粘合强度不匀的缺点。

(2) 粉末点涂法　点涂法在单位面积上的涂布量相同，其纤维制品手感好、粘合力高。粉末点涂法中又有凹板印刷法和滤网印刷法之分，前者装置昂贵，但高精度的布点有涂布速度快的优点。后者的衬芯布不必预热，所以有不耐热的纤维也能利用的优点。

(3) 糊剂点涂法　把80μm以下的微粉粘合剂分散于增粘剂水溶液中，所得糊剂通过滤网进行涂布。与直接用粉末的方法相比，有可以高速涂布、容易调节涂布量、可以配合增粘剂和增塑剂或颜料、染料等的优点。

综上所述，粘合剂可以用作任意形式和点状的涂布，但若以粘合剂的涂布形状分类，还有薄膜状、网状和蜘蛛网状。这些涂布形状及涂布量影响手感、悬垂性、粘合剂向表层的渗出及逆渗出和表面粗糙等。

粘合剂涂布的内层芯布通过热压与表层粘合。粘合所需的热量，可以采用干热给予也可以使用蒸汽。与干热粘合相比，湿热粘合能够在较低温度下粘合。所以，希望减轻表层热损伤的场合，采用水蒸汽给热的粘合法。

12.5. 聚酰胺弹性体

热塑性弹性体是具有低玻璃化转变温度的弹性柔软成分（软链段）与形成结晶、氢键或高玻璃化转变温度相态等的分子与分子间约束成分（硬链段），经嵌段共聚而得的聚合物。

12.5.1. 物　性

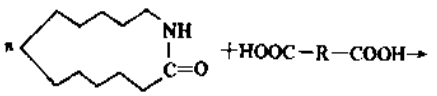
与聚酯弹性体相比，聚酰胺弹性体除了在广泛的硬度范围内保持其特性外，具有密度小、加工成型性优良、耐油耐药品性良好、耐磨性好、低温特性优、耐弯曲疲劳性和耐水解性良好等特征。柔软品级在－40～80℃的温度范围内柔软性的变化小，是聚酰胺弹性体的一大特征。除表25所列聚酰胺弹性的一般性质外，主要品种性质见表31。

12.5.2. 制　法

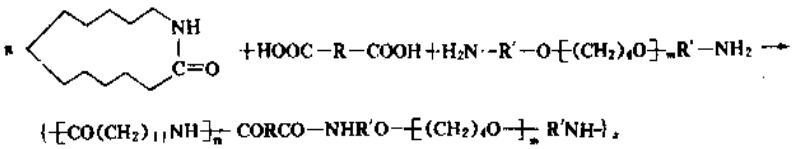
聚酰胺弹性体用双端羟基四亚甲基醚（PTMG）、聚丙二醇（PPG）、脂肪族双端羟基聚酯作软链段，用聚酰胺12、聚酰胺6、芳香族聚酰胺等作硬链段。由聚酰胺12与双端羟基聚四亚甲基醚构成的共聚合体（通常表示为N-12/PTMG）。其制法是：把ω-十二内酰胺、双端羟基聚四亚甲基醚和二羧酸（如己二酸、十二碳二酸等）加入至聚合釜中，在内酰胺的开环条件下进行反应，得到两末端具有羧基的聚酰胺12低聚物后，由聚酯型减压聚合得到聚醚酯酰胺。其反应见式（33）。

在上述弹性体中，若用末端氨基化的聚四亚甲基醚，则可由它与当量的二羧酸和ω-十二内酰胺的混合物进行聚酰胺型的聚合而制得，见反应式（34）。

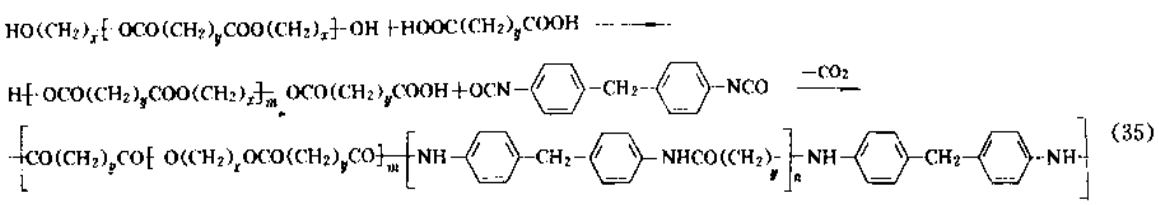
亦有以芳香族聚酰胺为硬链段，脂肪族聚酯为软链段，用溶液聚合法得到聚酰胺弹性体的方法。此法亦有把二羧酸加入脂肪族聚酯二醇中制得末端羧基化的脂肪族聚酯二醇预聚物，再在其中加入二异氰酸酯，脱去二氧化碳进行聚合的方法，见反应式（35）。



$$n\,\text{(lactam)} + \text{HOOC-R-COOH} \rightarrow \text{HO}\left[\text{CO(CH}_2)_{11}\text{NH}\right]_n\text{CO-R-COOH} + \text{HO}\left[(\text{CH}_2)_4\text{O}\right]_m\text{H} \rightarrow \left\{\left[\text{CO(CH}_2)_{11}\text{NH}\right]_n\text{CO-R-COO}\left[(\text{CH}_2)_4\text{O}\right]_m\right\} \quad (33)$$



(34)



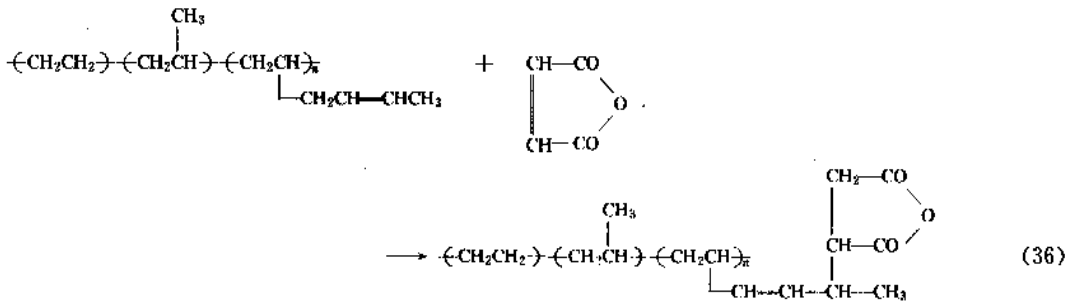
(35)

表 31　聚酰胺弹性体主要品种的一般性质

物　性	5533 SN00	4033 SN00	3533 SN00	2533 SN00	6312 MN00	5512 MN00	5562 MN00	4011 RN00
密度，g/cm³	1.01	1.01	1.01	1.01	1.11	1.10	1.06	1.14
熔点，℃	168	168	162	160	195	190	120	190
吸水量，%								
20℃，65%RH	0.5	0.5	0.5	0.5	2.8	2.4	1.3	4.5
水中 24h	1.2	1.2	1.2	1.2	6.4	6.1	3.5	119
熔体指数，g/10min	8	7	7	6	10	25		10
屈服应力，MPa	21.56				18.6	14.7	13.7	7.8
屈服应变，%	28				23	26	27	21
断裂应力，MPa	32.3	32.3	28.4	28.4	41.2	48	50	37.2
断裂伸长，%	510	620	650	680	410	530	510	530
弯曲强度，MPa	9.8	5.9	1.9	0.98	18.6	12.7	11.7	5.9
挠曲，mm	24	24	31	26	25	29	30	27
弯曲弹性模量，MPa	196	103	28.9	19.6	402	219	206	108
扭曲刚性模量（20℃），kg/cm²	83.3	<24.5	<14.7	<14.7	108	82.3	79.4	34.3
压缩强度（−40℃），MPa	186	118	46	44.1	402	343	314	186
悬臂梁冲击强度								
20℃，带缺口	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂
20℃，无缺口	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂
−40℃，带缺口	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂
−40℃，无缺口	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂
肖氏硬度								
D 刻度	55	40	35	25	63	55	55	40
A 刻度		90	80	70				90
Taber 磨耗量（1000 次），mg	55	55	55	55	120	180	170	140
维卡软化点，℃	156	145	82	63	186	168	105	160
线膨胀系数，10^{-5}cm/（cm·K）（约 40～+140℃）	23	22	22	21	16.5	19	21	13
表面电阻率（约 20℃×65%RH）	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{12}	10^{8}

13. 聚酰胺系高分子合金[31～38]

聚酰胺工程塑料具有高强、耐磨、自润滑等优良性能，其产量历年来一直位居五大工程塑料之首。但它又有耐热性和耐酸性较差、在干态和低温下抗冲击强度偏低、吸水率大而影响产品的尺寸稳定性和电性能等弱点，使之在某些领域的应用受到了限制。为了改善这些性能，各公司竞相研究开发，1976 年杜邦公司率先推出了“Zytel ST”超韧尼龙，它是将橡胶成分分散在聚酰胺树脂中，实现了预期的高抗冲性。1985 年 GE 公司成功地开



(36)

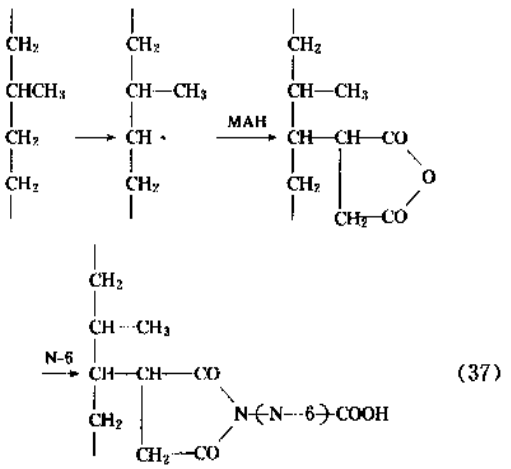
发了聚酰胺/聚苯醚系合金“Noryl GTX”，杜邦公司采用非晶聚酰胺的高分子合金“Bexloy C”，Borg Warner 公司开发了聚酰胺/ABS 系“Elemid”。还有杜邦的 Selar RB (PA/PE)、Petrarch System 公司的 Rimplast-IPN (PA/聚硅氧烷）等。

聚酰胺合金品种繁多，归纳起来大致可以分为两类。一类是通过掺混弹性体，以提高聚酰胺在低温、干态下的抗冲击强度，改善吸湿性。这类产品主要用于汽车、纺机零部件和电子、电气、运动器械等领域。另一类是掺混一定比例的 PPO、PET，另外还包括非结晶性聚酰胺合金主要提高聚酰胺的耐热性，这类产品多用于汽车外板材料，可耐 150℃以上的联机涂装温度。

13.1. 聚酰胺/聚烯烃合金

聚酰胺与聚烯烃共混，主要是为提高聚酰胺在干态和低温下的抗冲击强度，增加韧性。然而，聚酰胺与聚烯烃系两种互不相溶的高聚物，要改善其共混相容性，聚烯烃需先经化学改性。常用的改性方法有两种，一种是聚烯烃与 α,β-不饱和酸或酯的金属衍生物共聚；另一种是用羧酸、酸酐接枝。这些改性聚烯烃的羧酸或酸酐与聚酰胺的末端氨基或主链酰胺基成为反应点。乙丙橡胶 (EPR)、聚（乙烯/丙烯/1,4-己二烯）共聚体 (EPDM) 可按式（36）所示，与顺丁烯二酸酐进行接枝改性。

乙丙橡胶 (EPM) 与顺丁烯二酸酐 (MAH) 加成，再与聚酰胺 6 (N-6) 按式（37）接枝：



(37)

通过聚烯烃的改性使聚酰胺的相容分散性大幅度提高，混合物的冲击强度亦增大。例如，在乙/丙橡胶 (EPM) 中接枝 10%的顺丁烯二酸酐，聚酰胺基体相中的分散粒径变得非常微细。在聚酰胺/低密度聚乙烯中，研究了改性顺丁烯二酸酐含量和聚乙烯含量与冲击强度的关系，为了获得高的冲击强度，合适的顺丁烯二酸酐接枝量为 0.4～0.8%，聚乙烯量为 20～30%。另外共混物的抗冲击强度与其组成中羧基和胺基的比例有一定的关系，当聚酰胺 6 与聚丙烯的重量比为 7∶3，羧基与胺基的浓度比为 1∶2 时，共混物具有较高的抗冲击强度。

分散于共混物中的弹性体胶粒对共混物的抗冲击强度所起的作用主要取决于其微观结构，如弹性体胶粒的粒径及粒子间距离等。弹性体胶粒的作用是当共混物受外应力时，胶粒被拉伸变形而产生大量裂纹，吸收能量同时又起诱发、终止和歧化、阻滞裂纹继续外延的作用，从而使共混物显示出一定的抗冲击性能。一般粒径大抗冲击性能好，但粒径过大则增大粒子间距，降低了弹性体胶粒有限的分布面积，使材料的抗冲击性能降低，同时制品表面粗糙，无光泽，影响外观。粒径过小时，胶粒埋入裂纹体中，无法终止裂纹而不能起到增韧作用。弹性体粒径的大小是由接枝的马来酸酐量控制的，弹性体粒径随马来酸酐接枝量的增加而减小。

弹性体粒子间距离也是影响共混物抗冲击性的一个重要因素。弹性体粒子间距离小于临界值 (T_c = 0.304μm) 时，共混物具有较高的抗冲击强度。在该区域内，共混物的抗冲击强度随弹性体含量的增加而增加；随弹性体粒子间距离的增大而降低。弹性体粒径及粒子间距离临界值可用下式表示：

$$d_c = T_c\left\{\left(\frac{\pi}{6\phi_r}\right)^{1/3} - 1\right\}$$

式中 d_c ——临界粒径，μm；

T_c ——临界粒子间距离，μm；

ϕ_r ——弹性体体积分数。

临界粒径随着橡胶分数的增加而扩大，但临界粒子间距离是高聚物固有的值，与橡胶分数和粒径无关。为了使合金具有足够高的冲击强度，橡胶粒子间距离必须小于临界值 (T_c=0.304μm)。

由聚酰胺6或聚酰胺66/改性聚烯烃组成的高抗冲聚酰胺，刚性与冲击强度的综合平衡性能良好。高抗冲聚酰胺技术领先者首推杜邦公司，开发了如表32所示的各种品级。并进一步开发了用玻璃纤维或滑石粉等增强材料掺混填充的增强高抗冲聚酰胺，添加阻燃剂的阻燃高抗冲聚酰胺，添加耐热剂的耐热高抗冲聚酰胺。

表32　杜邦"Zytel" ST系列的主要物性

性　质	ST-800	ST-801	ST-811	ST-901
密度,g/cm³	1.08	1.09	1.04	1.11
吸水率(23℃,24h),%		1.2	1.5	
断裂拉伸强度,MPa	53	53	49	63
断裂伸长率,%	40	40	415	120
弯曲强度,MPa		69		
弯曲模量,MPa	1720	1930	490	2100
悬臂梁冲击强度(缺口),J/m	不断裂	852.6	1176	1009.4
热变形温度,℃				
1.86MPa	71	71	53	115
0.46MPa	216	216	188	120
洛氏硬度		R112	R57	
Taber 磨损量,mg (CS17钢,1000g负重)		5～6		
原料聚酰胺类型	N-66	N-66	N-6	

13.2.　非晶性聚酰胺合金

杜邦公司以非晶性聚酰胺为基础，应用高分子合金技术开发了适用于汽车外板部件的耐热性和抗冲击优良的树脂"Bexloy C"。吹塑成型和注射成型品以汽车外板件为对象，已用作阻流板和边板。非晶性聚酰胺具有如下特征：

(1) 能耐150℃的在线涂装温度；

(2) 吸湿时刚性不降低，刚性随温度的变化小；

(3) 成型收缩小，各向异性亦小，故制品的翘曲小；

(4) 吸湿引起的尺寸变化小，线膨胀系数小，故尺寸稳定性好；

(5) 热稳定性良好，能再生利用；

(6) 加工温度范围广，即非晶性聚酰胺与结晶性聚酰胺不同，无熔点和结晶温度，在广泛的温度范围内，不发生状态的突然变化；

(7) 熔体粘度对温度的依赖性小，对剪切速率变化均匀，由于弹性粘度大，可以制得大型吹塑成型制品；

(8) 比聚酯系片状模塑料(SMC)或玻璃纤维和矿物填料增强聚酰胺轻。

另外，"Bexloy"是汽车外装和外板部件用工程塑料材料的总称，继非晶性聚酰胺"Bexloy C"之后，又开发了"Bexloy V"(热塑性弹性体)、"Bexloy J"(PBT系聚酯)、"Bexloy W"(离子聚合物树脂)、"Bexloy F"(玻璃纤维/矿物填料增强聚酰胺)、"Bexloy K"(PBT系聚酯)。

日本东丽公司正在开发的非晶性聚酰胺合金"HTN"最大的优点是刚性不因吸湿而下降，随温度变化的幅度也很小。如0℃时HTN的弯曲弹性模量为1.8GPa，温度升至150℃时，其弯曲弹性模量为1.3GPa，仅下降28%。

13.3.　聚酰胺/聚苯醚(PPO)合金

聚酰胺与PPO的合金70年代就有研究，但用作汽车外板材料却是80年代中期才实现的。美国GE公司开发的"NORYL GTX"即为这类合金，它由非晶性PPO与结晶性聚酰胺共混而制成的，具有良好的尺寸稳定性、表面光泽度和耐化学品性，且模量、强度高，其最突出的特征是能耐150℃以上的在线涂装温度。美国通用电气公司正在研制的全塑Vector汽车采用该合金作前后翼子板和后栏板外壳。

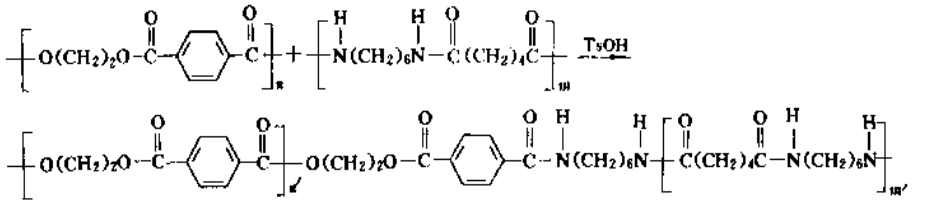
若聚酰胺与PPO仅进行简单的机械混炼，只会形成粗大的相分离，而不具备实用价值。为了形成稳定的微相分离结构，必须引入某种相容化技术(合金化技术)。目前采用的合金化技术有聚酰胺与PPO经混炼接枝的方法；聚酰胺和PPO与含有极性基团的化合物进行混合的方法；聚酰胺与苯乙烯/顺丁烯二酸酐共聚体反应生成接枝共聚物，再与PPO组成高分子合金；用有机硅化合物作聚酰胺、PPO及橡胶的相容剂。采用类似于"NORYL GTX"的方法，可使分散相稳定化。

东丽公司开发的聚酰胺、PPO和橡胶组成的高分子合金(产品名称为PPA)，其基体相为聚酰胺，一次分散相为PPO，双烯烃橡胶二次分散于PPO中，形成多相结构。其刚性随温度变化较大，0℃时，弯曲弹性模量为2.3GPa，温度升至150℃时，弯曲弹性模量降至0.9GPa；刚性随吸湿率变化较小，吸湿量为0时，弯曲弹性模量为2.2GPa，吸湿量为1.5%(重量)时，达大气平衡吸湿点，其弯曲弹性模量为1.4GPa。

13.4.　聚酰胺/苯乙烯系聚合物合金

聚酰胺与苯乙烯系聚合物合金，如聚酰胺/ABS是一种结晶和非结晶聚合物的共混物，该合金具有良好的耐热挠曲性、流动性和外观。可用作汽车车身壁板、连接器及发动机罩下部件等。

美国Borg Warner公司开发了名为"ELEMID"的聚酰胺/ABS系高分子合金，其热变形温度不是很高(1.8MPa时，75℃)，但维卡软化点高(189℃)，能耐汽车外板在线喷涂温度。该公司申请专利中指出，主要为含丙烯酰胺的苯乙烯或丙烯腈与聚丁二烯等橡胶的接枝聚合物与聚酰



(38)

胺的合金，利用丙烯酰胺成分是改善聚酰胺与苯乙烯系聚合物相容分散性的关键。孟山都公司开发的聚酰胺/ABS系合金其商品名为"TRIAX"。

为了赋予聚酰胺合金高抗冲性，Rohm & Haas公司开发了商品名为"KR-725"的丙烯酸酯共聚物，当聚酰胺6中混入8%的"KR-725"时，可使冲击强度提高3～4倍。

为了改善聚酰胺的吸水(湿)性以及由此引起的刚性保持和尺寸稳定性等，研究了聚酰胺和橡胶改性苯乙烯/顺丁烯二酸酐共聚物的高分子合金，该合金具有极好的分散性，分散状态微细均匀，强度、耐热性和冲击强度均有明显提高。

在聚酰胺6中加入苯乙烯/丙烯腈共聚体和玻璃纤维，所得材料显示出优异的物性；将耐热的戊二酰亚胺系树脂与聚酰胺共混，聚酰胺的低负荷热变形温度显著提高。

13.5. 聚酰胺/聚酯系合金

聚酰胺与聚酯相溶性较差，共混易产生相分离。日本东丽公司用聚酰胺6和PBT熔融共混后，再将混合物进行固相聚合，发现两者相互反应，所得共混材料具有优良的机械性能。聚酰胺66和PET在熔融状态下显示一定程度的相容性，但所得共混物材料较脆。为了克服这一缺点，用对甲基苯磺酸(TsOH)为催化剂，聚酰胺66与PET进行熔融混炼，进行如(38)式所示的酯酰胺交换反应，发现两成分的混合非常细密。

在该系列中，较有代表性的是日本尤尼崎卡(ユニチカ)公司研制的商品名为"X-9"的材料，它具有以下优良特性：(a)不需玻纤增强，耐热性优异；(b)抗冲击强度随温度变化小，加工温度范围宽；(c)对汽油、润滑脂等有机溶剂具有较好的耐化学品性；(d)吸水率低，尺寸稳定性好。该合金已用作汽车外板材料。

13.6. 聚酰胺/聚酰胺系合金

各种聚酰胺间两两共混，除极少数产生相分离外，各成分间均易形成细微分散结构，但这类合金的物性提高有限，因此，只限于特殊情况下使用。

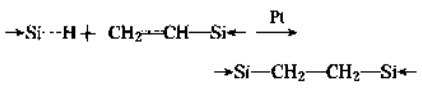
日本尤尼崎卡公司用聚酰胺46粉末作结晶核，与聚酰胺6共混，制得的合金具有较好的强度，并改善了热收缩和挠曲性，可用于注射模塑。也可用高熔点聚酰胺(如聚酰胺6T、PACM6等)的微细粉末作为聚酰胺6或聚酰胺66的晶核剂。旭化成公司用1∶1聚酰胺66和610共混制成合金，其拉伸强度为89MPa，并改善了抗破碎和挠曲性。LNP公司用结晶性聚酰胺和非结晶性聚酰胺共混制成的商品名为"PDX"的合金(20%玻璃纤维增强)拉伸强度为159MPa，弯曲弹性模量为8.3GPa，有缺口和无缺口悬臂梁冲击强度分别为63.7J/m和549J/m，热变形温度(1.8MPa)221℃。

13.7. 互穿聚合物网络(IPN)

IPN是70年代发展起来的一种新型高分子复合材料。由于IPN中两网络相互缠结贯穿，使其具有良好的阻尼性、热性能和力学性能，已引起世界各大公司的广泛关注。

IPN分为3种类型：第一种为"完全IPN"，它是由两种聚合物自身交联成网络后，再由两网络缠结互穿，是一种热固性树脂，不适于注射模塑或挤压；第二种为"不完全IPN"，由一种聚合物自身交联形成网络，再与聚硅氧烷形成互穿网络，这是一种热塑性塑料，并兼有一些热固性树脂的特性；第三种为"表观IPN"，在这种IPN中，两种聚合物自身并不交联成网，而是由第三种成块聚合物用骨架块状体与两者相容交联以形成网络结构。

Petrarch System公司推出了商品名为"Rimplast"的IPN聚酰胺，属不完全IPN，它是先将乙烯基聚硅氧烷和氢化聚硅氧烷熔融，在Pt催化剂作用下按式(39)交联：



(39)

然后再与聚酰胺66或12共混，使聚酰胺结晶网络与聚硅氧烷缠结贯穿，形成互穿网络结构。所得材料的特征示于表33。这种材料以其低吸水(湿)性、尺寸稳定性和滑动性优良而引人注目。

AKZO公司新近推出了价格低廉、性能优良的聚酰胺/聚丙烯IPN。

13.8. 分子复合材料

日本高柳素夫[56]等人研究了聚酰胺6或66与聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)组成的分子复合物。实验证

表 33 Petrarch System 公司 "Rimplast" 的特征

与普通聚硅氧烷比较	与普通聚酰胺比较
① 能用普通热塑性成型机加工，比液状硅橡胶加工简单	① 能赋予产品的脱模性
② 强度(撕裂、拉伸、弯曲)大	② 能改善高温特性
③ 磨损少(不要 SiO_2 填充)	③ 摩擦磨损可降低
④ 氧和水蒸汽透过少	④ 改善了拉伸、弯曲强度，耐蠕变性和弹性回复
⑤ 低伸度的弹性回复好	⑤ 减少血液、聚合物相互作用
⑥ 血液和聚合物相互作用少	⑥ 成型各向异性小
⑦ 较无填料的聚硅氧烷表面血栓形成少	⑦ 在水中的应力龟裂小

明，聚酰胺 6 中加入 5%(重量)的 PPTA，其屈服强度约提高 2 倍。分子量越大，微原纤结晶状态发展得越好，刚性和强度增加的同时，从 PPTA 表面聚酰胺 6 取向效果显著。聚酰胺 66/PPTA 系分子复合物伸长较小，若用 PPTA-b-聚酰胺 66 嵌段共聚物，则拉伸断裂伸长显著增大，材料的硬度、强度和韧性 3 种物性均有显著提高。

13.9. 阻隔型树脂

为了解决塑料容器对有机溶剂的渗透问题，杜邦公司于 1983 年开发出了商品名为"Selar RB"的改性聚酰胺阻隔型树脂。"SelarRB"与高密度聚乙烯(HDPE)混合，控制一定的混炼条件然后挤出中空吹塑成型制成具有层状结构的中空容器，HDPE 基料为连续相，聚酰胺阻隔型树脂形成很多不连续的重叠阻隔层。该阻隔层能改善对各种溶剂的透过性，特别是对烃类溶剂具有优异的阻隔性，对含氧溶剂和氧气的阻隔性比 HDPE 容器高 10 倍以上。典型的溶剂透过性示于表 34。由于聚酰胺层不暴露于容器的表面，阻隔性不受水分的影响，能长期维持一定水平。该合金比金属材料耐腐蚀，与玻璃容器相比具有一定的韧性不易破碎，且质轻、成本低，目前多用作汽车油箱材料。

表 34 盛装不同化学品的塑料容器对典型溶剂的透过性
[HDPE/"SELAR RB"(82/18)0.47L 瓶子，49℃，4 星期]

品 种	溶 剂	重量损失 %	对 HDPE 阻隔性的提高度%
农业化学品	二甲苯	0.30	80
	邻二氯苯	0.30	70
	甲苯	0.43	60
家庭和工业用化学品	石脑油	0.15	140
	三氯乙烷	0.18	130
	戊烷	0.25	100
	醋酸乙酯	0.75	11
	甲乙酮	0.65	7
汽车和船舶用制品	石脑油	0.15	140
	二甲苯	0.30	80
	甲醇	0.75	1
涂料用化学品	石脑油	0.15	140
	醋酸乙酯	0.75	11
	甲乙酮	0.65	7
其 它	水	0.08	1

聚酰胺 MXD6 吸水率低、阻气性好，并且具有优良的机械性能、熔体稳定性和可加工性，作为食品包装用新型阻隔树脂，正受到人们的关注。

14. 全芳香族聚酰胺[39,40]

全芳香族聚酰胺是 60 年代发展起来的耐高温、耐辐射、耐腐蚀的工程塑料(见芳香族聚酰胺纤维)。此类材料是大分子主链中含有苯环的聚酰胺。其代表性的品种有聚间苯二甲酰间苯二胺(简称 HT-1)，又称菲尼龙；聚对苯二甲酰对苯二胺，商品名 Kevlar。

英国 New Metal & Chemical 公司用聚芳酰胺开发出一种涂有有机硅的涂层的聚芳酰胺薄膜，这种薄膜撕裂强度高，耐腐蚀和耐辐射性好，其使用温度为－65～230℃，可用作军用帐篷、汽车顶棚、绝缘防护罩等。荷兰 Solvay 公司研制出的 IXEF 2030 芳香聚酰胺模塑料，其中添加高比例填料，使其具有优越的减震吸震作用，用作汽车的减震构件；Citron 公司还用这种材料制造了新型高级 ZX Volcane 型车门外把手。联邦德国 Pforzheim 生产厂还用芳香族聚酰胺纤维制成了 HS10 型热防护服和防护头盔，可在 270℃酸性环境下工作。

15. 纤维和填料增强聚酰胺[40～43]

与金属材料相比，即使是高强度、高韧性的聚酰胺树脂也未必具备完全令人满意的物性。因此，为了有效地利用聚酰胺树脂所具有的各种特性，并赋予其接近于金属材料的性质，采取了各种改性措施，其中之一是采取添加纤维状、片状或其它形状的填料，使聚酰胺的物理机械性能得以改善。作为聚酰胺树脂用填料，目前使用最广泛的是玻璃纤维(广义地讲，纤维也包括在填料中，但通常把纤维以外的无机添加物称为填料)。

以杜邦公司开发的填料增强聚酰胺树脂，"Minlon"为开端，以提高树脂成型制品的尺寸精度和降低成型时的翘曲等为目的，普遍使用长径比小的填料。代表性的填料有：沸石、滑石、碳酸钙、陶土、云母等天然产物，以及钛酸钾晶须等人工合成填料。

15.1. 玻璃纤维增强聚酰胺

玻璃纤维的比强度和杨氏模量比聚酰胺大10～20倍，线膨胀系数约为聚酰胺的1/20，吸水率接近于0，具有耐热和耐药品性（碱除外）好的特征。玻璃纤维与聚酰胺配合，强度提高，可以代替金属使用。玻璃纤维与聚酰胺配合，断裂伸长率极小，仅百分之几，且由于玻璃纤维本身具有各向异性，在成型时引起流动取向，产生成型制品的挠曲等问题。

15.1.1. 长纤维增强聚酰胺

长纤维以连续纤维束与熔融树脂混合挤出棒材或带材，造粒制成10～13mm长的粒料，挤拉成型纤维长度比短纤维部件中的纤维长10～20倍。制品的物理性能提高主要依赖于纤维的长度和体积。短纤维聚酰胺66的悬臂梁缺口冲击行为在纤维含量19%时便达到平衡。而长纤维复合材料的冲击强度在此基础上还继续随纤维含量增加而提高（见表35）。长纤维材料端头少，包封能力大，增强效率高。一般含量可达50%长纤维。长纤维物料充模时以网络缠结，杂乱咬合和弯曲充模，会在制品中形成网络式骨架结构，去掉树脂网络结构仍可整体存在，故而可提高制品性能。短纤维在充模流动方向上排列造成各向异性，而长纤维制品不存在这一问题，它各向同性，平滑度好，翘曲性小。且长纤维复合材料吸水性小于短纤维复合材料。50%长纤维增强聚酰胺66在50%相对湿度下尺寸变化为0.125%，在饱和状态（100%相对湿度）下尺寸变化为0.4%。长纤维复合材料在高应变速率下，强度和刚性升高，且伸长率不下降，保持恒定不变或略有提高。50%长纤维复合材料在质量、悬臂梁缺口冲击性能、公差控制和模具寿命等方面均优于铝合金。

表35 长纤维与短纤维增强聚酰胺66等载荷强度比较

性　能	50%短纤维聚酰胺66	50%长纤维聚酰胺66
拉伸强度，MPa	220	255
拉伸模量，MPa	17200	20000
弯曲强度，MPa	320	400
弯曲弹性模量，MPa	15200	15800
悬臂梁缺口冲击强度，J/m	140	320
无缺口120d冲击强度，J/m	1070	1870
落锤冲击强度，J	8.4	12

15.1.2. 短纤维增强聚酰胺

由于长玻璃纤维增强聚酰胺存在料粒疏松、表观粗糙，纤维分布不均匀、含量不稳定，加工时流动性欠佳，制件的薄壁处不易充足，制件表观质量不够理想，有玻璃纤维裸露于表面等缺点，因此，常用短玻璃纤维来增强聚酰胺。由于短纤维具有分散性好的特点，通常可用玻璃纤维与树脂的容积分率的加和性来说明。如相对密度可用式（40）表示：

$$\rho_c=\rho_f V_f+\rho_m(1-V_f) \tag{40}$$

式中 ρ_c——玻璃纤维增强聚酰胺的相对密度；

ρ_f——玻璃纤维的相对密度；

ρ_m——聚酰胺的相对密度；

V_f——玻璃纤维的容积分率。

玻璃纤维的表面经特殊的浸润剂处理，改善了与聚酰胺分子间的结合力，显著提高了材料的机械强度。随着玻纤含量（<40%）的增加，拉伸、弯曲、冲击强度也随之增加。

由于玻璃纤维刚性较大，伸长率较小，因此随玻纤含量的增加，聚酰胺的相对伸长率也随之下降。玻纤含量较低时，下降幅度大，含量在20%以上时，下降幅度不大，但刚性增大。

随玻纤含量的增加，其马丁耐热、热变形温度均有所提高。

玻璃纤维的吸水性和收缩率均很小，增强后的聚酰胺随玻纤含量的增加，吸水率和收缩率随之减小，提高了制件的尺寸稳定性。

增强后的聚酰胺仍能保持未增强时的电性能，但使用温度提高了。

15.2. 碳纤维增强聚酰胺

碳纤维与玻璃纤维相比，强度大致相等，但模量高3～5倍，相对密度为玻璃纤维的0.7，是获得高刚性和高强度聚酰胺树脂的优秀增强材料。

随着碳纤维含量的增加，材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量明显增加，但随着温度的升高，其拉伸强度、弯曲强度和弹性模量均下降。

吸水（湿）的影响与玻璃纤维增强时完全相同。

聚酰胺中添加了碳纤维后，耐磨损性明显改善，临界PV值大幅度提高。另外，碳纤维的线膨胀系数与金属材料相同，尺寸精度良好，是制作滑动部件的极好材料。碳纤维具有导电性，所以做成复合材料时体积比电阻降低。该材料还有优越的电磁波屏蔽效果、优良的导热性和耐磨损性。

15.3. 填料增强聚酰胺

树脂因填料而产生的补强效果取决于填料的粒径、形状（针状、片状、球状）、长径比和表面处理剂等，但在选择填料时，除上述因素外，填料的耐热性、耐药品性和电气特性等也应加以考虑。为提高填料增强聚酰胺

的低翘曲、低线膨胀系数、表面改性和赋予电镀性等性能也将填料与玻璃纤维合并使用。

在聚酰胺中添加长径比3～20的针状结晶沸石时有明显的补强效果，特别是当用硅烷进行表面处理时，补强效果更显著。

高岭土是六角形片状结晶，粒径为0.1～40μm，经水洗和硅烷处理后，作为聚酰胺填料使用。

滑石粉是粒径为2.5～13μm的片状结晶，长径比（片的直径与厚度之比）为5～20。

云母有白云母和金云母，都是片状结晶，添加片状结晶的云母不能得到添加针状结晶所能获得的高模量制品。

为了调和刚性和冲击性这一相反性能，还发展了采用细微填料填充的方法，使刚性和冲击性均得到明显改善。细微填料在基体中由于体积小相互接近，或形成"海-岛"式结构，易产生补偿效应，对改进基体材料性能有较大作用。所要求的细微填料粒度为0.05～0.5μm。改进刚性/韧性的填料以使用弹性体、云母、碳酸钙和二氧化硅为宜。改进表面质量和形状时以添加二氧化硅、滑石粉、氮化硼、氟塑料和云母为宜；改进功能特性时以添加金属、石墨、高岭土等为宜。

纤维增强聚酰胺的制法有以下几种。

（1）短纤维粗纱法　该法是将玻璃纤维、碳纤维和芳酰胺纤维等的连续纤维切断成一定长度（通常为3～9mm）之后，与聚酰胺树脂混合挤出造粒，这是用得最多的方法。在该法中，添加的纤维在挤出机中因受到剪切应力而折断，折断的程度与纤维的种类和混合条件有关，特别是与螺杆的形状有关。例如，玻璃纤维，其平均纤维长度缩短到0.4～0.5mm左右。

（2）长纤维法　用连续纤维，采用与电缆包覆相类似的方法，熔融的树脂将纤维包覆之后，切断成切片，此法很早就开始应用，但存在生产率低和纤维分散性不好等问题。英国ICI公司开发了此法的改良法。由短纤维增强变为长纤维增强是复合技术的一大进步。

（3）填料玻璃粉末法　将玻璃珠与聚酰胺树脂混合，用与短纤维粗纱法大体相同的方法，从挤出机中挤出造粒。最近开发了使填料分散性提高的挤出机。

16. 聚酰胺塑料的加工成型[44,45]

16.1. 加工成型的条件

几乎所有适用于热塑性树脂的加工方法都能用于聚酰胺的成型加工。这些加工成型方法有：挤出成型、注塑成型和吹塑成型法。作为深度二次加工方法有：组装接合技术、涂装、电镀等表面装饰技术及机械加工技术等。

在聚酰胺树脂的成型加工中，有两点是极为重要的，一是要充分了解和掌握聚酰胺树脂的基本特性，二是要针对不同种类的聚酰胺树脂选择不同的成型加工方法。成型加工中应引起注意和重视的聚酰胺树脂的特性如下。

（1）熔点和分解温度　聚酰胺是典型的结晶性树脂，有明显的熔点。但由于测定方法不同，所测得的熔点也有差异。在决定加工成型条件时，筒体温度的设定必须高于聚酰胺的熔点温度。另一方面，在成型机筒体中，当温度达到300℃左右时，聚酰胺树脂的分解会迅速加快，因此，聚酰胺的熔点与约300℃之间的温度即为加工成型的温度范围。

（2）结晶行为　从熔融状态开始冷却，当其温度接近熔点时，其密度会迅速增加，即产生结晶。熔融温度下的密度和室温下的密度之差相当于体积收缩量，并与成型收缩量等同。聚酰胺的成型收缩率比PC、ABS等非结晶性树脂的成型收缩率大，其原因就在于结晶引起的密度变化。

（3）吸水（湿）性　聚酰胺中由于存在酰胺基而与水分子有亲和性，所以容易吸水（湿）。树脂生产厂均是将其切片经充分干燥（通常含水在0.2%以下）后，装入防潮袋中出厂。因此开包即可使用。有时为了防止运输过程中吸湿，也用斗式干燥器对切片进行干燥，该干燥器常带有除湿装置。

已吸湿的切片需在减压下重新干燥（80～120℃，1333Pa以下），80年代开发了一种除湿式干燥机，具有干燥效果好、效率高的优点。为了防止切片发黄，干燥温度一般设定在80℃以下。普通的热风式干燥机干燥能力差，长时间干燥还会使切片发黄，所以不宜使用。

由于温度和吸水引起的成型收缩可逆变化、残留应力的松弛和后结晶化引起的不可逆变化，造成聚酰胺制品成型后的尺寸变化。当熔融成型聚合物从熔融状态冷却时，由于温度变化引起体积收缩，若收缩是各向同性的，则其立方根就是成型收缩率。随着厚度的增加，成型收缩率有增大的趋势，温度引起的尺寸变化影响膨胀系数，体积膨胀系数与线膨胀系数之比近似地等于3。

聚酰胺制品在玻璃化转变温度以上或开始结晶的温度以上加热时，随着残留变型的缓和与结晶，尺寸发生变化，这种变化在低温模具成型时十分明显。

（4）熔体流动性　在注塑成型中，熔体粘度对决定成型品壁厚以及对模具设计（开口位置、大小、肋筋的大小等）有重要影响。为了了解树脂在模具中的流动性，常用螺旋形模具进行测定。

16.2. 加工成型方法

16.2.1. 注塑成型

注塑成型是将原料置于能加热的料筒内受热、压塑

化后用螺杆或柱塞施加压力，使熔体经料筒末端的喷嘴注入到所需形状的模具中填满模腔，经冷却定型后脱模，即得到所需形状的制品。

聚酰胺的注射成型一般采用螺杆或注塑机。螺杆的结构为单头、全螺纹、等距、突变压缩型(在1～3个螺距内突然压缩)，长径比为16～20，压缩比为(3.5～4)∶1。螺杆头部要装有止回环，以防止注塑时熔体反流。还需选用合适的喷嘴，一般聚酰胺要用自动启闭式喷嘴，以防止流涎现象的发生。但是玻璃纤维增强聚酰胺不宜用自动启闭式喷嘴，否则玻纤容易堵塞喷嘴，一定要选用延伸式通用敞口喷嘴，并用单独的电热圈控制其温度。

成型品的结晶度和球晶的状态很大程度上依赖于成型时的冷却条件(注射成型模具温度)。注射成型品的结晶度分布如表36所示。改变注射成型模具温度，对所得成型品的物性进行比较，结果示于表37。

聚酰胺的注塑成型工艺条件见表38。

注塑成型技术常用来制作汽车零部件、电子、电气部件、精密机械部件等。

表36　聚酰胺注射成型制品的结晶度分布，%

品　种	离表面的距离，mm		
	0	0.8	1.5
聚酰胺6	18.4	19.5	21.5
聚酰胺610	21.9	22.7	24.2
聚酰胺66	29.4		33.1

表37　模具温度与成型品物性的关系

性　质	模具温度，℃	聚酰胺6	聚酰胺66	聚酰胺610
拉伸屈服强度，MPa	20	68.6～73.5	78.4	58.8
	120	78.4	83.3	65.7
拉伸断裂伸长，%	20	100	40	230
	120	60～80	25	40
拉伸弹性模量，MPa	20	2450	2695	1862
	120	2695	2822.4	2107
弯曲强度，MPa	20	92.1	107.8	70.6
	120	117.6	127.4	93.1
布氏硬度，MPa	20	88.2	93.1～98	68.6
	120	102.9	102.9	88.2
摆锤式冲击强度，kJ/m²	20	8.82	2.94	9.4
	120	6.37	8.82	

表38　聚酰胺的注塑成型工艺条件

项　目	聚酰胺1010	玻纤增强聚酰胺66
料筒温度，℃	190～230	240～300
喷嘴温度，℃	200～210	270～280
熔体温度，℃	210	275
模具温度，℃	30～50	60～90
注射压力，MPa	3.0～7.0	4.0～8.0
注射速度	低·中	中·高
注射时间，s	15～60	20～60
高压时间，s	0～5	2～5
冷却时间，s	20～100	30～120
总周期，s	40～180	55～200
螺杆转速，r/min	45～60	45～60

注：注塑机容量为250～500g。

16.2.2.　挤出成型

与其它成型方法相比，挤出成型有以下特点：(a)可以连续化、自动化生产，生产效率高，产品质量稳定；(b)可以根据产品的不同要求，改变产品的断面形状；(c)生产过程是连续操作，特别适合于制造较长尺寸的制品；(d)应用范围较广，只要适当改变螺杆及辅机，就能广泛地应用于多种多样的工艺过程及各种塑料的生产；(e)可以完成不同工艺过程的综合性加工，挤出机与压延机配合生产薄膜，与切粒机配合可造粒，与复合机配合可生产复合制品等；(f)生产操作简单，工艺控制容易；(g)占地面积较小，生产环境清洁。由于挤出成型有以上优点，所以是目前聚酰胺加工成型中使用得最多的方法，将其与合适的下游设备配合时，可以制得聚酰胺棒、管、型材、片膜、包覆材料和容器等。

常用的挤出成型设备有单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。单、双螺杆挤出机的特性比较见表39。

聚酰胺挤出成型时，为获得较高的挤出速率，均倾向于使用料筒和螺杆较长的单螺杆挤出机，料筒长径比一般为20～24，较短的料筒是引起涌浪现象、制品混入气泡、熔体塑化不良的主要原因。螺杆的结构形状为突变压缩型，压缩比为(3～4)∶1，螺杆顶端靠近机头部分要安放粗滤板并衬以80-120-80目的不锈钢筛网以增加反压力。双螺杆挤出机通常用于聚酰胺与其它材料的共混改性或以玻纤增强造粒等。

聚酰胺管、棒、型材、片材、薄膜的挤出成型通常用与螺杆相平行的一线式机头。而聚酰胺瓶、电线包覆的挤出成型则必须用与螺杆呈一定角度(90°，45°)的转角机头。表40为聚酰胺6的挤出成型工艺条件。

表 39　单螺杆、双螺杆挤出机的特性比较

项　目	单螺杆	同向双螺杆		异向双螺杆
		低速型	高速型	
输送推进作用	根据料筒与物料，物料与螺杆间的摩擦作用（螺栓螺母）原理	主要是同单螺杆相同的摩擦作用，在啮合部分有防止物料打滑的效果		基于齿轮泵原理，具有机械强制输送推进作用
输送效率	小	中		大
分散混合作用	小	中～大		大
剪切作用	大	中～大		小
自清洗效果	小	中～大		中
能量利用效率	小	中～大		大
热历程				
发热	大	中	大	小
温度分布	大	中	小	小
滞留时间分布	大	中	小	小
最高转速 r/min	100～300	25～35	250～300	35～45
最大长径比	30～32	7～18	30～40	10～21

表 40　聚酰胺 6 挤出成型工艺条件

工艺条件	单丝	片材	电线包覆	型材	管
料筒温度，℃	238～245	238～245	252～259	238～245	238～245
熔体温度，℃	238	238	252	238	238
挤出物水冷	是	任选	是	是	是
空气间隙，mm	25	25	25	25～50	25～50
拉伸比	1.5～4.0	1.5～4.0	1.5～4.0	1.5～4.0	1.5～4.0
螺杆转速，r/min	30～60	30～60	30～60	30～60	30～60

注：挤出机螺杆直径为 45～120mm。

根据最终产品的不同用途，采用不同的成型方法。

(1) 薄膜、薄片成型　薄膜的成型方法按模具的形状及出模后的冷却方式可分为两种，即 T 形模薄膜成型法和充气膨胀薄膜成型法。生产出的薄膜有不经拉伸的未拉伸薄膜和为了使薄膜具有优良的机械性能与光学性能进行纵、横两向拉伸处理的双向拉伸薄膜。

a. T 形模薄膜成型法　聚酰胺 6、66 树脂使用直线歧管 T 型模或涂膜吊架式 T 型模，从模腔中挤压出来的膜状物被冷硬轧辊冷却固化成具有一定厚度的薄膜，再卷成卷。用这种方法制得的薄膜厚度偏差小，质量好。

b. T形模双向拉伸薄膜成型法　该法是将薄膜进行纵横两个方向拉伸，使聚合物分子取向，以提高薄膜的强度和透明度。从 T 形模挤出的薄膜要在其熔点温度以下，玻璃化转变温度以上的温度下进行纵横两向的拉伸。

T 形模双向拉伸薄膜制造装置分两步扩幅和同步扩幅两种方式。

两步扩幅方式是将从 T 形模挤出经冷却的薄膜用加热辊加热到熔点以下玻璃化转变温度以上的温度，先进行纵向拉伸，然后将薄膜的两端用许多夹钳夹住，在扩幅机（加热室）内进行横向拉伸，再进行热处理后（百分之几的松弛热处理）卷成卷。

同步扩幅是将从 T 形模挤出的薄膜在扩幅机内同时进行纵横两个方向拉伸的方法。

c. 充气膨胀成型法　该法也存在两种方式，一种是将原料从模头的环形窄缝挤出成管状，向该管内吹入空气使其膨胀，再经空冷（向上吹）或水冷（向下吹）形成单层膨胀薄膜；另一种是聚酰胺 6、66 与聚烯烃类采用共挤出方式做成 2～5 层膨胀薄膜。未拉伸聚酰胺薄膜的制法以后者为主。

聚酰胺薄膜隔氧性好、强度高，在食品包装方面用得较多。在此用途中，要求透明性好，因此，在成型过程中要抑制共结晶倾向，一般采用向下吹气的水冷方式。当用共聚聚酰胺做原料时，常采用向上冷却的空冷方式。

用此法也可生产双向拉伸薄膜，称之为充气膨胀式双向拉伸薄膜。

(2) 单丝成型　在装有 T 字头模的挤出机头上，几根或几十根（因粗细不同而异）丝从喷丝头喷出，进入冷却槽急冷后输入牵伸槽加热牵伸，牵伸丝进入热处理槽被缓慢冷却，最后在卷绕机上卷绕。

聚酰胺是结晶性聚合物，从熔融状态到冷却固化的过程中易生成球晶。球晶若产生在刚纺出的丝上会发生光的漫反射而使其透明度降低，且在牵伸时球晶会成为应力集中点而发生断丝现象。因此，抑制球晶生长在纺制聚酰胺单丝时是非常重要的。所用螺杆混炼性要好，才能保证聚合物熔融混炼完全，不存在导致球晶产生的残存晶核。聚酰胺单丝要求纤度非常均匀，为了保证挤出量稳定，通常都装有齿轮泵计量。冷却时，一般采用急冷方式，冷却水温控制在 5℃以下。

牵伸方式有湿热牵伸（水浴：60～90℃）法和干热牵伸（空气浴：200～300℃）法。为了生产高强力丝，通常设置两个牵伸槽，进行两段牵伸。

为了消除单丝在牵伸时产生的残余应力，以保证其在多次加工时的尺寸稳定性，需对单丝实施热定型。其定型方法也有湿热法和干热法两种，其温度比牵伸时的温度高。

(3) 筒、管道的成型　小口径聚酰胺筒管的成型方法是：物料从挤出机模头挤出后，垂直或水平进入冷却槽冷却后制得。但直径较大或壁厚较厚的筒、管道要使其在熔融状态下保持形状不变是很困难的。此外，还有不均匀的凝固收缩和冷却水压引起变形等问题。为此，聚酰胺筒管成型一般采用盘式定径法、五段通水润滑型定

径法和真空定径法等。从保证产品质量(尺寸精度等)和生产效率的角度考虑，最适宜用真空定径法。

将真空定径模头置于挤出机模与冷却水槽之间，由于定径模内部真空室的吸力，使挤出的聚酰胺管外壁面与模内壁面紧贴在一起以固定外径。

为了得到圆度好的聚酰胺管道，通常也采用向熔融状态下形成的管道内充以压缩空气，在保持其形态不变的同时使其冷却固化的方法。

为了使拉伸机构少发生偏差，要使用与管道接触面积大的带子或履带式夹具。

从保持定径的稳定性考虑，用于制造聚酰胺管的树脂应是高粘度的。

(4) 电线包覆　包覆方法有两种：一种是模内加压挤出法，另一种是模外管道挤出法。前者用于厚层包覆，后者用于薄层包覆。以聚酰胺树脂为原料时，主要使用模外管道挤出法，进行薄层包覆，所用树脂一般为低粘度树脂。

生产线速度一般在30～200m/min范围内，冷却槽长度的选定依线速度而定。

16.2.3. 吹塑成型

吹塑成型需用高粘度的聚酰胺树脂，用量最大的还是聚酰胺6树脂。吹塑成型用聚酰胺6树脂见表41。聚酰胺6为原料时，以其单体或共聚物为基础，通过交联、接枝、添加玻璃纤维等手段使粘度上升到适合于吹塑成型的要求。还可通过添加某些添加剂使其具有所需要的特性。

表41　吹塑成型用聚酰胺6品种一览表

公司名	品种名称	特征
三菱化成	Novamid 1030 (CA) 1040 (CA) 2030 (CA)	共聚
东丽	东丽聚酰胺 CM1046 CM1056、CM1066 CM1046K_2 (K_4, K_6) CM1056K_2 (K_4, K_6) CM6446	改善耐冲击性 高温、高刚性高温、高刚性共聚
东洋纺织 宇部兴产 尤尼崎卡 杜邦 巴斯夫	东洋纺聚酰胺T852 Ube 1030QB、5033B 尤尼崎卡A1050 Bexloy APC-802、APC-803 Ultramid B_4 (K) B_5 (W)	共聚 非晶性

用于聚乙烯的吹塑成型机几乎都适用于聚酰胺。但由于吹塑成型的聚酰胺粘度高、熔点也高，所以成型机的电机功率和加热器的容量要足够大。挤出机螺杆的尺寸也应是专为聚酰胺树脂成型而设计的。压缩区为2～5牙的中快速型，压缩比为2.5～3.5，长径比为23～28的全螺纹型。

聚酰胺是一种热稳定性好的聚合物，不易发生热分解，但模头的结构仍应是聚合物流道中没有滞流部的流线型。模头上产生的主要故障就是熔接线和模线。为了预防熔接线的发生，有必要放入螺旋状导流板，并使聚合物圆筒状流路中的孔板尽量做得大一些。模线产生于型坯的挤出方向上，这是由模头内壁加工粗糙所致，只要提高加工光洁度问题即可得到解决。

17. 卫生和安全[46]

聚酰胺塑料完全没有气味。但由于在聚酰胺制品中有水溶性低分子杂质，即使含量极少也会使与其长期接触的食物产生苦味。这对己内酰胺缩聚物和含己内酰胺的混合缩聚物来说尤为明显，因为己内酰胺易溶于水，并具有苦味。为了防止出现这种味道，需将这些制品用水、酒精或其它溶剂多次煮沸。

因为聚酰胺的结构与蛋白质的结构相似，与肉体组织的共容性良好，而人体组织并不吸收它们，所以对生理完全无害。聚酰胺对霉菌、细菌及酶等的作用非常稳定。

在聚酰胺加工成型过程中，不产生废气、废水，少量废料可以回收利用。废料包括主流道料、分流道料及部分废次品，这些废次料可以和新料混合回用。回用次数和新料比例根据制品使用要求而定，其比例一般为20/80，也可为30/70、50/50等。

18. 包装、贮存和运输

各种聚酰胺树脂切片均采用内衬薄膜的编织袋包装，每袋净重25kg。按普通化工原料直接装运即可，应在阴凉干燥洁净处存放，防止污染，防止日晒雨淋。

19. 经济概况[47,48]

聚酰胺是工程塑料中产量最大的树脂。世界聚酰胺工程塑料各品种的比例中，聚酰胺66占47%，聚酰胺6占45%，聚酰胺610、612、11、12、46、6T、66T、MXD-6、透明聚酰胺等合占8%，各地区需要量的变化见表42。美国和西欧需求构成的变化示于表43、表44。其中增长最快的是薄膜，其次是用于输送机器的注塑成型制品。

美国的市场份额是：杜邦45%，孟山都13%，Allied-Signal 9%，这3家公司占其国内市场的67%。此外，美国还有10家聚酰胺生产厂。

联邦德国的市场份额是：BASF 25%，Bayer 12%，AKZO 12%。此外，西欧还有15家聚酰胺生产厂。

表 42　1989～1991 年各地区聚酰胺需要量变化趋势，kt

地　区	1989 年	1990 年	1991 年
北美	246	249	249
西欧	334	340	349
亚洲	201	211	209
其它	56	56	57
合计	837	856	864

表 43　美国聚酰胺需求构成动向，kt

种　类	1990 年	1991 年	1992 年
注塑成型合计	133	124	135
机械器具	9	8	8
输送机器	71	63	67
日用品	13	13	14
电器、电子	20	20	23
工业部件	20	20	23
挤出制品合计	70	69	73
单丝	9	9	9
薄膜	30	30	32
板、棒、管	14	14	14
电线、电缆	17	16	18
其它	25	25	26
输出	37	35	36
合计	265	253	270

表 44　西欧聚酰胺需求动向，kt

用　途	1990 年	1991 年	1992 年
注塑成型合计	273	263	276
机械器具	20	19	20
输送机器	101	97	104
日用品	34	32	33
电器、电子	74	73	76
机器部件	26	25	25
其它	18	17	18
挤出制品合计	79	78	84
单丝	14	14	15
薄膜	39	39	43
板、棒、管	20	19	19
其它	6	6	7
粉末涂料、热熔胶、单体浇铸等其它用途	14	14	14
合　计	366	355	374

日本有东丽、宇部兴产、旭化成、三菱化成、尤尼崎卡和东洋纺织等 6 家生产厂。最近，日本合成橡胶、帝人、尤尼崎卡从荷兰 DSM 输入聚酰胺 46 积极进行市场开拓。聚酰胺 11 由日本リルサン、聚酰胺 12 由だイヤルヒエルス输入销售。聚酰胺 610 由昭和电工、PA6T/6 由 BASF 工程塑料公司输入。

1991 年世界聚酰胺供需状况示于表 45。

1992 年美国市场聚酰胺树脂塑料价格见表 46。

表 45　1991 年世界聚酰胺供需状况，kt

地　区	能　力	产量（A）	内需（B）	A－B
北美	637	335	249	86
西欧	485	348	346	2
亚洲	216	154	209	－55
其它	59	31	57	－26
合计	1397	868	861	7

表 46　聚酰胺塑料价格

树脂类型	报价，美元/kg	市场价，美元/kg
聚酰胺 6	5.02～7.60	2.84～2.93
矿物填充	3.74～3.90	2.69～2.86
30%玻纤	3.77～5.37	3.44～3.52
聚酰胺 66	5.29～5.31	3.00～3.15
矿物填充	3.85～4.30	2.71～2.80
30%玻纤	5.29～5.37	3.63～3.85
聚酰胺 69	5.62～6.17	5.51～6.08
聚酰胺 610	7.31	6.30～6.89
聚酰胺 612	7.51	6.30～7.20
30%玻纤	7.27	6.81～6.85
40%玻纤	7.22	6.81
聚酰胺 11	8.88	7.25～7.51
30%玻纤	9.14	7.29～7.71
40%玻纤	9.14	7.64～7.93
聚酰胺 12	8.63	7.00～7.51
30%玻纤	8.87	7.20～7.71
40%玻纤	8.81	6.59～7.49
透明、无定形聚酰胺	8.04	5.44～7.93

中国聚酰胺工程塑料的开发是从聚酰胺 1010 开始的，60 年代以来，聚酰胺 1010 的产量一直占主导地位，1973 年全国共有 40 多套聚酰胺 1010 生产装置，总生产能力达 6000～7000t/a，总产量为 2650t/a。80 年代后，由于蓖麻油原料短缺价格上涨，产量及销量已逐年下降，不少厂家转产，原有的 40 套生产聚酰胺 1010 的装置至今只有 8 套在运转，总生产能力为 3400t/a，开工率不足 70%。其次产量较大的是聚酰胺 6 和聚酰胺 66，虽然聚酰胺 6、66 的单体产量比聚酰胺 1010 大得多，但其绝大部分用作合成纤维，仅有 5～10%用作聚酰胺塑料。另少量生产聚酰胺 610、聚酰胺 12 等。聚酰胺工程塑料聚合能力在 1000t/a 以上的厂家仅有上海赛璐珞厂、上海塑

料十八厂、黑龙江聚酰胺厂等少数厂家，其余厂家生产能力均很小。聚酰胺切片的总产量（包括聚酰胺1010、6、66等）不足4000t/a，每年不得不大量进口，80年代末至今，每年进口量在5000～10000t之间。90年代以来，各大厂均在扩产，另外各地还兴建了不少利用废丝、低聚物等为原料生产低档次聚酰胺树脂的小型企业，生产能力均不大。

表47　ISO/R 1874—1971所列聚酰胺树脂性能

项　目	试验方法	树脂种类及牌号					
		6-110	6-990	66 100	610-100	11-100	12
熔点，℃	ISO/R1218	210～230	210～230	250～270	205～225	180～195	170～190
密度，g/cm³	ISO/R 1183	1.12～1.14	1.12～1.14	1.13～1.15	1.07～1.09	1.03～1.05	1.01～1.04
粘度数	ISO/R 307	95～105	>400	95～105	80～110	100～140	待定
单体含量，%	ISO/R 599	≤2	8～12	未定	未定	未定	未定
室温下在甲酸中的溶解度		溶	溶	溶	不溶	不溶	不溶

表48　聚酰胺6树脂中国部颁标准（HG2-868-76）

项　目	指　标	
	I　型	II　型
外观	乳白色至淡黄色，不含机械杂质和表面水分的均匀颗粒，粒度每克大于40粒，带微小黑点颗粒含量≤2%	
相对粘度	2.40～3.00	>3.00
相对密度	1.14～1.15	1.14～1.15
熔点，℃	215～225	215～225
单体含量，%（重量）	≤3	≤3
拉伸强度，MPa	≥58.8	≥63.7
断裂伸长率，%	≥30	≥30
弯曲强度，MPa	≥88.3	≥88.3
缺口冲击强度，kJ/m²	≥4.9	≥6.9

表49　聚酰胺1010树脂中国部颁标准（HG 2349—92）

项　目	指　标								
	09　型			11　型			12　型		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
外观	白色或微黄色半透明均匀颗粒								
颗粒度，N/g	35～45	30～50		35～45	30～50		35～45	30～50	
带黑色颗粒含量，%≤	0.8	1.5	2.0	0.8	1.5	2.0	0.8	1.5	2.0
干燥失重，%≤	0.6	1.0	1.5	0.6	1.0	1.5	0.6	1.0	1.5
粘数，mL/g	80～98			99～116			>116		
熔点，℃	198～210								
相对密度	1.03～1.05								
拉伸强度，MPa ≥	44	40		44	40		44	40	
断裂伸长率，% ≥	150			200					
弯曲强度，MPa ≥	70								
缺口冲击强度，kJ/m² ≥	17			19					

1994年初聚酰胺1010切片售价为3.8～4.0万元/t,粘度2.8左右的聚酰胺6切片售价为1.8～2.1万元/t,聚酰胺66切片售价为2.1～2.3万元/t,低档次聚酰胺树脂的售价差异很大，在0.5～1.5万元/t之间。

20. 产品规格[49～51]

聚酰胺树脂采用的标准有：ISO/R 1874—1971，ASTMD789—81，HG 2- 868—76、HG 2349—92等。除此之外，还有各公司及企业标准，表47～表49列出了一些聚酰胺树脂的有关标准，测试方法可参阅相应的试验方法。

21. 用　途[52～54]

由于聚酰胺具有优异的性能且价格适中，因此广泛地用于机械、电子、电器、交通运输等领域。

21.1. 电子、电气行业

为了适应家用电器安全性、轻量化的要求，阻燃、增韧等改性聚酰胺产品在这一领域发挥了重要作用，主要用于电饭锅、吸尘器、微波炉等。聚酰胺66因具有优良的耐焊锡性，在电器产品中大量用作接线柱、开关、电阻器件等。聚酰胺耐老化性优良，常用于电线电缆包覆。还可用作线圈骨架材料、电动工具外壳、发动机室内的保险丝盒等。

21.2. 交通运输业

汽车制造业是聚酰胺工程塑料最大的消费市场。聚酰胺几乎能用于汽车（特别是乘用车）的所有部位，如发动机、车体和电气部件等。

聚酰胺具有优良的耐烃类溶剂特性，可用于制造过

表50　聚酰胺塑料的用途

使用领域	用　途	主要特性	采用品种
电子、电气	开关、线轴	抗漏电、绝缘	透明聚酰胺、聚酰胺46，聚酰胺6
	断电器、高压安全开关的外壳	阻燃性	透明聚酰胺、聚酰胺46，阻燃聚酰胺6，66
	电饭锅、吸尘器、微波炉外壳	电器安全、轻量化，阻燃	改性聚酰胺6，66
	电线电缆包覆	耐老化、绝缘、耐低温	聚酰胺46，1010，610，612，11，12
	线圈骨架材料、电动工具外壳	高抗冲击性	聚酰胺1010，改性聚酰胺6，聚酰胺合金
	熔断器盖、继电器、插接件	尺寸稳定性、耐疲劳性	透明聚酰胺、聚酰胺46，阻燃聚酰胺6
			聚酰胺弹性体
	印刷线路板、保险丝盒		聚酰胺46
机械工业	汽车部件（行李箱、波纹管、保险杠、齿轮等）	耐油性、耐疲劳性、柔软性	聚酰胺弹性体、聚酰胺MXD6
	汽车部件（汽车外板、车轮罩、燃料过滤器、罩子齿轮、散热器槽等）	抗冲击强度高、耐蠕变性好、热稳定性好	聚酰胺46，6，66，RIM尼龙
	滚珠、轴承、辊轮、链板输送机部件		聚酰胺46，6，66
	医疗器械（针管、医用薄膜、滤血网）	高温时尺寸稳定性	聚酰胺1010，IPN聚酰胺
	纺织机械（套圈、套筒、夹纱器、轴承、轴瓦、导线器、齿轮）		聚酰胺6，66，聚酰胺1010
	汽车输油管	耐油、耐高低温性能	聚酰胺11，12
体育用品	鞋子（滑雪靴、冰鞋、登山靴等）	柔软性	聚酰胺弹性体
	接地鞋底（足球、橄榄球鞋）		
	球（篮球、足球、橄榄球）		
包装材料	包装材料	高强度、高耐热、高阻隔	聚酰胺MXD6，透明聚酰胺
其它	绝缘漆		聚酰胺46
	衬里材料		聚酰胺46，聚酰胺共聚物，聚酰胺12
	牙刷鬃丝	尺寸稳定性、柔软性	聚酰胺11，12，聚酰胺1010

滤器、罐、滤网、捕集器和油箱等。用聚酰胺制作的发动机汽缸盖罩比用铝铸件和冲压铁板等材料设计自由度大，且着色鲜艳。聚酰胺具有好的耐冲击韧性，用于制做散热器水箱和冷却风扇。并且具有较好的高温耐疲劳性和低温耐反复冲击性，用于制作平衡旋转轴齿轮，比金属齿轮强度高且降低了汽车行驶时的噪音。

为了减轻重量，用聚酰胺及其合金制作汽车车轮盖、外板材料。利用聚酰胺11柔韧性好，耐低温性优良的特点，制作输油管、制动管等。

铁路上聚酰胺被用作绝缘材料、扣件、垫板及道岔配件等。

自行车上用聚酰胺作成的结构件有：塑料包覆管接头，高抗冲聚酰胺作车轮，芳香族聚酰胺、纤维增强聚酰胺用做折叠轮的驱动系统、前驱动装置外罩和传动皮带，玻璃纤维增强聚酰胺用做气筒材料。

21.3. 包装材料

聚酰胺薄膜阻气性好，特别是氧气透过率小，具有防止内装物氧化变质的功效，且耐油性、耐低温冲击性等优良，聚酰胺6、MXD6等薄膜常用于食品包装材料，聚酰胺MXD6尤其适合于作含水食品、蒸煮食品的包装材料。聚酰胺还可与聚烯烃、聚酯共挤出制成具有阻隔性的多层复合容器，用于农药、印刷油墨、化妆品、医药等的包装中。

21.4. 机械工业

由于聚酰胺耐磨性、自润滑性、消音性好，可广泛地用作轴承、轴套齿轮、轴瓦、压辊、轴承保持架、衬套、蜗轮、凸轮等，以代替金属材料起减重、减震、消音、节能和延长材料使用寿命的作用。

21.5. 其 它

在建筑材料方面，聚酰胺用作卷闸门滑轮，制作埋入混凝土中的顶棚悬挂螺栓、钉子等物。窗帘夹具、门把手也可用聚酰胺制作。

在军工行业，聚酰胺可用作枪托、弹带，防弹掩体、人体装甲及薄板装甲材料等。

体育用品中，聚酰胺可做成渔线轮、钓鱼杆、滑雪板、球拍框、冲浪板、高级羽毛球托等。

还可用作办公用椅的脚轮、座、靠背和桌面水平度调整器等。

聚酰胺塑料的用途列于表50。

参考文献

[1] US 3287324 (1966), Sweeny, W. (Du Pont).

[2] US 3133138 (1964), Alexander, E. L. (Du Pont).

[3] BE 569760 (1959), (Du Pont).

[4] 林尚安等编著，《高分子化学》，第1版，291页，科学出版社，北京，1982年。

[5] B. 沃尔默特著，黄家贤等译，《高分子化学基础》，上册，278页，化学工业出版社，北京，1986年。

[6] Fettes, E. M. (ed.), "High Polymers", vol. XIX, p. 561, Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons, Inc.), New York, 1964.

[7] *Soc. Chem. Ind.* (*London*), (Monograph), 13(1961).

[8] Katz, M., *J. Polym. Sci.*, **40**, 337(1959).

[9] Arimoto, H., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 2283(1964); **A3**, 317 (1965).

[10] Owens, D. K., Wendt, R. C., *J Appl. Polym. Sci.*, (13), 741 (1969).

[11] Weigel, P., Hirte, R., Ruscher, C., "Therm. Anal. Proc. Int. Conf.", 4th, p. 43, 1975.

[12] Todeki, M., Kawaguchi, T., *J. Polym. Sci.*, **15**, 1067(1977).

[13] 中岛章夫，北丸竜三，浜田文将訳，"高分子の结晶化"，p. 110，化学同人，京都，1966。

[14] Reimschuessel, H. K., *J. Polym. Sci.*, (16), 1229(1978).

[15] Magill, J. H., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4, 243(1966).

[16] Gogolewski, S., Pennings, A. J., *Polymer*, **18**, 647 (1977).

[17] Brown, C. W., *J. Polymer Sci.*, **16**, 323(1955).

[18] 上野博，日本接着協会誌，**11**(2), 84(1975).

[19] 特許公報 昭53—15892(1978), (東亜合成).

[20] 公開特許公報 昭57—200420(1982), (三菱瓦斯化学).

[21] 石油化工要闻，**17**, 17(1990)。

[22] *ECN*, **53**(1), 26(1989).

[23] US 2130948.

[24] 堀金太，プラスチックス，**37**(3), (1986).

[25] 邓如生，工程塑料应用，(1), 50(1990)。

[26] 盖凤云，《中国石化总公司聚酰胺技术开发中心四届一次董事会论文集》，144页，1993年。

[27] JP--Kokai 82--115420(1982), (Du Pont).

[28] JP--Kokai 74 21115(1974), (Dynamit Nobel).

[29] Onder, K. B. et al., *Modern Plastics*, **58**, 82(1981).

[30] 公開特許公報 昭55—74537, (東レ).

[31] 孙酣经，塑料工业，(3), 20(1990)。

[32] 杜强国，高分子材料与工程，**7**(1), 53(1991)。

[33] Wu, S., *Polymer*, **26**, 1855(1985).

[34] Barry Arkles, *Plast. Technol.*, **31**(9), 59(1985).

[35] *Eur. Plast. News.*, (5), 20(1985).

[36] JP 70—997.

[37] 高柳素夫，工業材料，**32**(1), 37(1984).

[38] Takayanagi, M., Macromol, J., *Sci, Phys*, **B17**(4), 591 (1980).

[39] 罗河胜，《塑料材料手册》，467页，广东科学技术出版社，广州，1988年。

[40] 张玉龙，刘寿华等，工程塑料应用，**21**(3), 48

(1993)。

[41] Katz, H. S., Milewski, J. V., "Hand Book of Fillers and Reinforcements for Plastics", p. 351, 1978.

[42] *Mod. Plast. Inter.*, (3), 43(1992).

[43] 吴如洁，工程塑料应用，1，9(1986)。

[44] 龚浏澄、秦立浩等，《塑料成型加工实用手册》，315页，北京科学技术出版社，北京，1990年。

[45] 程树祥等，《工程塑料应用手册》，增补本，231页，江苏科学技术出版社，南京，1988年。

[46] H. 霍痛夫著，沈阳新生企业公司科技资料室译，《聚酰胺》，168页，中国工业出版社，北京，1965年。

[47] 内山輝幸，化学経济，40(4)，130(1993).

[48] *Plastics Technology*, 38(10), 13(1993).

[49] HG 2—868—76.

[50] HG 2349—92.

[51] ISO Recommendation 1874—1971.

[52] Kunststoffe, *Ger. Plas.*, (8), 25(1991).

[53] 王东升，工程塑料应用，21(2)，47(1993)。

[54] 何翼云等，工程塑料应用，21(2)，42(1993)。

基本参考文献

1. 福本修編，"ポリアミド樹脂ハンドブック"，日刊工業新聞社，東京，1988.

2. Vieweg, R., Müller, A. et al., "Polyamide", in "Kunststoff-Handbuch Band Ⅵ", Carl Hanser Verlag, München, 1966.

3. 後藤邦夫，垣内弘，林寿雄編，"高分子改質技術・Ⅰ(合成编)・Ⅱ(配合・加工編)"，化学工業社，東京，1972.

4. Kohan, M. I. et al., "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

juxian'an xianwei

聚酰胺纤维　Polyamide Fibers

许　平　辽阳石油化纤公司纤维一厂

1. **性能** …… 456
2. **聚酰胺6和66纤维的制造** …… 456
2.1. 切片干燥 …… 457
2.2. 聚酰胺纤维纺丝成形基本原理 …… 458
2.2.1. 熔体细流的挤出和固化 …… 458
2.2.2. 纺丝成形过程中的受力和传热 …… 459
2.2.3. 纺丝成形过程中的热交换 …… 459
2.2.4. 初生纤维的预取向和结晶 …… 459
2.3. 纺丝生产工艺过程 …… 460
2.3.1. 纺丝熔体制备 …… 460
2.3.2. 聚酰胺长丝常规纺丝 …… 461
2.3.3. 聚酰胺纤维高速纺丝 …… 463
2.3.4. 聚酰胺纤维的消光及纺前染色 …… 465
2.4. 拉伸工艺过程 …… 465
2.5. 聚酰胺工业用长丝的生产 …… 466
2.6. 聚酰胺短纤维的生产 …… 466
3. **改性聚酰胺纤维** …… 467
3.1. 变形纤维 …… 467
3.1.1. 假捻变形丝 …… 467
3.1.2. 聚酰胺纤维BCF …… 468
3.1.3. 其它变形丝 …… 469
3.2. 异形纤维 …… 470
3.3. 复合纤维 …… 470
3.4. 微细纤维 …… 470
3.4.1. 直接纺丝法 …… 470
3.4.2. 海岛法 …… 471
3.4.3. 复合裂离法（剥离法） …… 471
4. **其它聚酰胺纤维** …… 471
4.1. 聚酰胺1010 …… 471
4.2. 聚酰胺610 …… 472
4.3. 奎阿纳纤维 …… 472
5. **经济概况** …… 472
6. **产品规格** …… 474
7. **用途** …… 474
参考文献 …… 474

聚酰胺纤维是指主链中含有重复的酰胺基团（—NHCO—）的一类线型高分子纺制的合成纤维。它是世界上最早投入工业化生产的合成纤维，也是合成纤维中的一个主要品种。

1935年，美国的W. H. Carothers在实验室中用己二酸和己二胺制成了聚酰胺66，当时称为聚合物66，并发现这是一种具有重大工业意义的原料。1936～1937年美国杜邦公司开发成功用熔体纺丝法制得纤维的技术，1938年建成试验工场，并正式定名这一纤维为尼龙，1939年，该公司在美国特拉华州Seaford的第一座尼龙工厂投入生产，同年10月，世界上第一双尼龙女袜在特拉华州Wilmington一家百货公司出售。1942年，美国将其几乎全部产品用于工业，首先是以其织物代替丝织的降落伞绸。

1938年，德国的P. Schlack发明了用己内酰胺聚合制取聚酰胺6和生产纤维的技术。1943年，在德国开始工业化生产，商品名为贝纶（Perlon）。以后其它类型的聚酰胺纤维也相继问世。

由于聚酰胺纤维的高断裂强度、高弹性、高耐磨强度及耐霉、耐虫蛀性能优异而胜过所有的天然与再生纤维，投入工业生产后发展速度很快，在合成纤维产量中长时间一直居首位，到70年代以后发展速度逐渐减缓，1972年以后在合成纤维中所占比重已被涤纶超过而退居第二位，1992年世界聚酰胺纤维产量为3662kt。虽然如此，因为聚酰胺纤维所具有的特殊优异性能和差别化纤维的不断开发，估计今后的绝对产量仍会不断增加。

聚酰胺纤维有许多品种，但以聚酰胺66和聚酰胺6两品种产量最大，约占聚酰胺纤维总产量的95%，其它品种产量较少。由于历史的原因和各国的具体条件不同，美国及西欧的法、英等国以生产聚酰胺66纤维为主，而

亚洲国家及意大利，俄罗斯等国则以生产聚酰胺6纤维为主。

在中国，聚酰胺纤维是最早发展的合成纤维品种。50年代末，北京、天津就开始小规模生产。其后，上海、锦州等地也陆续采用国产设备兴建规模较小的聚酰胺6纤维（商品名锦纶）工厂，70年代开始，先后从法国、日本、联邦德国、意大利等国家引进技术和装备，建成辽阳、平顶山、新会、烟台等聚酰胺纤维装置，使中国的聚酰胺纤维生产得到很大发展。1992年，中国聚酰胺纤维的产量为185kt，占全国合成纤维比重的9.95%。

聚酰胺纤维除全脂肪族聚酰胺纤维外，还有聚酰胺主链上引入芳环或脂环结构制得的纤维。根据1974年美国联邦贸易委员会关于芳酰胺类纤维的定义，成纤性聚合物所制得的纤维是一种长链的合成聚酰胺，其中至少85%的酰胺键直接与两个芳香族环相连。因此，习惯将芳香族聚酰胺纤维（aramid fibers）单独叙述（见芳香族聚酰胺纤维）。

1. 性　能

聚酰胺纤维（主要指聚酰胺6纤维和聚酰胺66纤维）的耐磨性、断裂强度等在纺织纤维中有相当大的优势，但耐光性、耐热性则不够好，现分述如下。

（1）耐磨性　聚酰胺纤维的耐磨性是所有纺织纤维中最好的，在相同条件下，聚酰胺纤维的耐磨性为棉花的10倍，羊毛的20倍，粘胶纤维的50倍。

（2）断裂强度　聚酰胺纤维的断裂强度较高。民用长丝断裂强度一般为4～5.5cN/dtex，工业用长丝（包括帘子线）断裂强度达到6.2～8.5cN/dtex，其湿态强度约为干态强度的85～90%。

（3）耐疲劳性　聚酰胺纤维的耐疲劳性（或多次变形）很好，在同样的试验条件下，其耐疲劳性比棉纤维高7～8倍。

（4）吸湿性和染色性　在合成纤维中聚酰胺纤维的吸湿性和染色性都是较好的，吸湿率一般为3.5～5.0%，仅次于维尼纶而高于其它合成纤维。通常可在常温常压下，用酸性染料、分散染料染色。

（5）耐光性和耐热性　聚酰胺纤维的耐光性和耐热性不够好。在长时间的日光和紫外线照射下，强度下降，颜色发黄。在150℃条件下，经历5h就发黄。因而对民用纤维通常要加入耐光剂，对产业用纤维还要添加耐热剂。

（6）耐化学品性　聚酰胺纤维可溶于有机酸和无机酸以及它们的浓水溶液中，也可溶于苯酚和某些醇中，特别在高温下更易溶解。聚酰胺纤维的耐碱性和还原作用的能力很好，例如：浸在煮沸的10%氢氧化钠溶液中的聚酰胺6纤维，强度仅损失10%左右。

（7）密度和熔点　聚酰胺纤维的密度随着内部结构和制造条件不同而有差异。随测定方法不同，结果也不一致。通常聚酰胺6纤维密度在1.12～1.14g/cm³之间，聚酰胺66纤维密度在1.13～1.16g/cm³之间。聚酰胺纤维是一种部分结晶高聚物，其熔融范围是较窄的。由于所使用的测定方法不同，所得的熔点数值也不同。采用Fisher-Johns法测得聚酰胺6的熔点为218～226℃，聚酰胺66的熔点为256～263℃。

聚酰胺6及66纤维的主要性能指标见表1。

表1　聚酰胺6及66纤维的性质[1]

纤维性能	聚酰胺6短纤维	聚酰胺6长丝		聚酰胺66长丝	
		普通	强力	普通	强力
强度，cN/dtex					
干态	3.67～6.62	4.33～5.64	5.64～8.38	4.41～5.73	5.73～8.38
湿态	3.26～5.64	3.70～5.20	5.20～7.06	3.97～5.29	5.29～7.50
延伸度，%					
干态	25～60	28～45	16～25	25～38	15～22
湿态	27～63	36～52	20～30	28～45	20～28
结节强度 cN/dtex					
干态	3.26～4.85	3.79～5.29	4.76～5.73	3.97～5.29	5.29～7.50
杨氏模量 kPa	80～300	200～450	280～510	300～520	400～600
弹性回复率，%	95～100	98～100	98～100	98～100	98～100
相对密度	都是1.4				
吸湿性，%	都是3.5～5.0				
耐热性，℃					
软化点	180			230～235	
熔　点	215～220			250～260	

2. 聚酰胺6和66纤维的制造

聚酰胺纤维的原料——聚酰胺单体及聚合物，其制造过程如前（见聚酰胺）。

聚酰胺纤维大都采用熔体纺丝法生产（只有特殊类型的耐高温和改性聚酰胺纤维除外）。熔体纺丝是高聚物在高于熔点20～40℃的熔融状态下，形成较稳定的纺丝熔体，然后通过纺丝孔挤出成形，熔体细流在空气或液体介质中冷却凝固，形成半成品纤维，再经拉伸等后处理工序，即成为成品纤维。

熔体纺丝又有直接纺丝法和间接纺丝法之分，直接纺丝法是连续聚合装置生产出的高聚物熔体，经管道直接输送给纺丝机进行生产的方法。间接纺丝法是连续缩聚或间歇缩聚装置生产出的高聚物先制成切片，切片经干燥后再熔融纺丝的方法。显然，直接纺丝法能耗较低，成本较低。目前大多数聚酰胺66纤维生产装置都采用直

接纺丝法。但因聚合后的聚酰胺6聚合物，一般含有8～10%的低分子物，这些低分子物如在纺丝前不能将其含量降至2%以下，则会影响纺丝质量，并造成后加工困难。因此，一般聚酰胺6纤维的生产都采用间接纺丝的方法，对聚酰胺6聚合物切片进行萃取处理以去除低分子物后，再进行干燥，纺丝及后加工生产。萃取的方法是以热的脱盐水来洗涤切片，这实际上是一个扩散和渗透的过程，热脱盐水渗入切片内部，切片中的低分子物则在脱盐水中溶解扩散。如若采取直接纺丝法，应在纺丝前增设连续去除单体的真空装置[2]。

2.1. 切片干燥

萃取后的聚酰胺6切片经机械脱水或自然干燥，仍含有10%左右的水分，聚酰胺66切片虽不经萃取过程，但也含有0.2～0.4%的水分。一般说来，它们都不能直接用于纺丝，在纺丝前必须对湿切片进行干燥。对聚酰胺聚合物切片而言，干燥的目的如下。

(1) 除去切片中的水分　切片中水分含量对纺丝过程和纤维质量有极大影响。聚酰胺6和66切片在熔融状态下极易水解，造成分子量降低。聚酰胺6含水量与粘度降的关系如图1所示[3]。同时水在高温下极易气化，纺丝时会产生气泡丝或使断头率增加。为了保证纤维质量，必须使切片含水率尽可能低。对聚酰胺切片一般要求含水率小于0.06%。

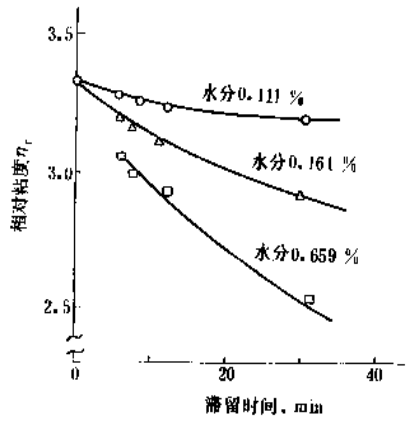


图1　聚己内酰胺在270℃时粘度随含水率的变化

(2) 使切片含水均匀　以保证纤维的质量均匀和纺丝及后加工生产稳定。

干燥过程实质上是一个传热和传质同时进行的过程，在聚酰胺切片的干燥过程中，同时伴随着高聚物的结晶度变化和轻微的粘度降低。

干燥过程中切片只能被干燥到干燥介质的湿度和温度所对应的平衡含水率，要想得到含水率低的切片，必须降低干燥介质的湿含量，这就要提高干燥介质的除湿能力或采用真空干燥，以及采取较高的干燥温度。但是聚酰胺切片在高温时比聚酯切片易氧化发黄，干燥温度不宜太高。通常聚酰胺6切片的干燥温度采用115～130℃，聚酰胺66比6更易氧化，干燥温度采用105～110℃。由于聚酰胺在高温时易发生氧化，所以聚酰胺切片在干燥过程中应尽量避免和空气中的氧接触，一般都采用真空转鼓间歇干燥或热氮气对流连续干燥。

真空转鼓间歇干燥适用于多品种、小批量的聚酰胺纤维生产。真空转鼓干燥是在转鼓内使切片中的水分在一定的温度和真空度下蒸发，并通过真空系统将蒸发出的水分同空气一起抽除，从而达到干燥切片之目的。真空转鼓干燥具有干燥质量高，更换品种容易，干燥过程中高聚物不易氧化等优点，但是其设备结构较复杂，能耗较大，生产成本较高，干燥时间长，生产能力低，不适合大规模生产。

在大规模生产中，一般都采用热氮气对流连续干燥，其典型的干燥方式是填充式干燥，其原理是切片自干燥塔顶部进入填充干燥塔后，充满整个干燥机，切片自上向下靠自重呈活塞式流动，热的减湿氮气以较低的风速从干燥塔底部进入，自下向上与切片呈逆流接触，进行热交换，使切片中的水分蒸发，蒸发出的水蒸汽随气流带走，达到使切片干燥的目的。

填充式干燥的特点是切片在塔内呈活塞式流动，基本上可保证切片在干燥过程中停留时间一致，干燥质量好，并且设备结构简单，但是需要减湿和高纯氮气。采用热氮气对流连续干燥，氮气的含氧量必须严格控制，以免切片在干燥过程中氧化发黄，一般高纯氮气的含氧量小于10ppm。

在聚酰胺切片的干燥过程中还应注意以下几点。

a. 切片在干燥过程中尽量少发生物性变化，在保证干燥后切片含水率符合要求的前提下，干燥温度越低，干燥时间越短，切片物性变化越小，因此要注意选择干燥温度和时间的最佳点。

b. 要使切片在干燥过程中所经历的工艺条件完全相同，这样才能保证切片的质量均匀一致。

c. 切片在干燥过程中，要尽量少产生粉末（或将产生的粉末清除出去），这是因为切片粉末的比表面积大，在同样的干燥条件下，粉末的结晶度高于普通切片，当粉末与切片一起进入螺杆挤压机后，两者的熔融速率不一样，势必造成熔体不匀，不利于纺丝的正常进行。

在切片干燥后，为了防止高温的切片在出料时和空气接触而氧化发黄，必须将切片温度降至90℃以下，方可出料。干燥后的切片含水率很低，极易重新吸湿，使切片含水率达不到纺丝要求，因此干燥后的切片必须贮存在密封的干切片贮桶中，防止在干切片贮存过程中重新吸湿。一般热氮气对流连续干燥装置，都是将干切片

直接输送到纺丝机上的密闭的干切片贮罐中，供纺丝用。

2.2. 聚酰胺纤维纺丝成形基本原理

聚酰胺6和66纤维采用熔体纺丝法进行生产。熔体纺丝成形包括以下几个过程：(a) 纺丝熔体的制备；(b) 熔体通过喷丝板微孔挤出而形成熔体细流；(c)熔体细流的拉伸、冷却、固化，形成纤维；(d) 纤维的上油给湿和卷绕。过程如图2所示。

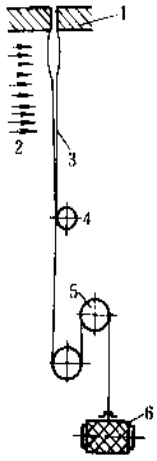


图2 熔体纺丝过程示意图
1—喷丝板；2—冷却吹风；3—熔体细流；
4—给油盘；5—导丝盘；6—卷绕筒子

通过间接法或直接法得到的高聚物熔体，在一定压力下，从喷丝孔挤出，经冷却气流冷却的同时，进行较大的喷丝头拉伸，由熔体细流转化为预取向度较低的固态初生纤维(卷绕速度为1500m/min以下)，然后以一定的速度卷绕在筒管上。此过程是一个伴随着传热和力的作用而产生的物态变化过程。

2.2.1. 熔体细流的挤出和固化

聚合物熔体自喷丝板的导孔压入喷丝孔时，由于孔道由粗变细，熔体的流速由小变大。如图3所示。沿熔体流动方向的速度梯度称为纵向速度梯度。在纵向速度梯度的作用下，使入口区的熔体受到拉伸，聚酰胺大分子产生弹性形变，使体系中储存了弹性能，熔体在喷丝孔内的流动过程中，这些弹性形变可能松弛掉一部分。由于高聚物粘弹体的松弛时间较长，而熔体流经喷丝孔的时间较短，所以入口区产生的弹性形变在喷丝孔道中不可能完全松弛掉。熔体进入喷丝孔道后，纵向速度梯度逐渐消除，由于流体与喷丝孔壁间的摩擦作用，产生了径向速度梯度，即中间流速快，四周流速慢。径向速度梯度使大分子由于受剪切力作用，而沿熔体流动方向伸展，使线形大分子由卷曲状态变为比较伸展的状态，产生弹性形变。在喷丝孔道中所产生的弹性形变也使纺丝熔体储存了一部分弹性能。

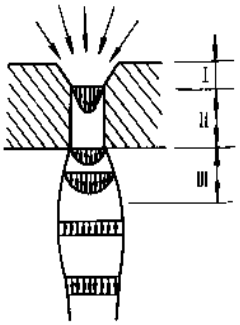


图3 熔体的挤出过程示意图
I—入口区；II—孔流区；III—膨化区

纺丝熔体流出喷丝孔时，由于摆脱了喷丝孔壁的束缚，原来储存的弹性能就在出口处释放出来，其宏观表现为熔体细流产生径向膨胀，从喷丝板出口处到细流直径最大处称为膨化区。见图3和图4。膨化区的膨化程度用膨化率 ϕ 表示：

$$\phi=\frac{d_M}{d_0}$$

式中 d_M——膨化区最大直径，mm；

d_0——喷丝孔直径，mm。

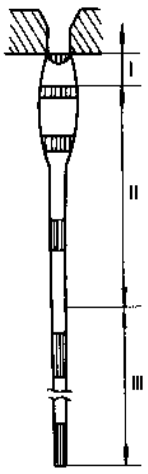


图4 纺丝线上速度变化情况示意图
I—第一区（膨化区）；II—第二区（形变区）；
III—第三区（固化纤维行走区）

在熔体纺丝时，膨化率过大，会产生纤维纤度不匀，

熔体与喷丝板剥离性能差，甚至会产生熔体破裂等现象。因此在纺丝成形过程中，应严格控制膨化率。

熔体细流经膨化区后，受卷绕拉伸力的作用，流动速度逐渐加快，细流在被拉伸的同时，又不断和周围气流进行热交换，细流所放出的热量被冷却气流带走，温度不断下降，当降低到某一温度值时，聚酰胺大分子的运动被冻结，这个温度在丝条上所对应的点称为固化点。从固化点开始，丝条的纵向速度梯度为零。从细流最大直径处到固化点称为形变区。由于在形变区高聚物处于粘流态，对外界的各种影响非常敏感。因此在这一区间控制冷却风的均匀性十分重要。

固化点之后，熔体细流变为固体丝条，基本上已形成一定的超分子结构，其直径、速度已不再变化。固化点之后的区间称为固化纤维行走区。

一般膨化区10mm左右，形变区在50～150cm之间。

2.2.2. 纺丝成形过程中的受力和传热

聚合物熔体从喷丝孔挤出后，立即受到卷绕力的轴向拉伸作用，熔体细流在克服各种阻力的同时被拉长细化。摩擦阻力与丝条和空气之间相对速度的平方成正比，丝条运行速度越高，摩擦阻力越大。流变阻力是阻碍熔体细流拉伸流动的力，它与高聚物熔体的拉伸粘度和形变区的速度梯度有关。重力、表面力、惯性力在总作用力中所占比重较小，各种力沿纺程而变化，在稳态条件下，各种力相互达成一定的平衡，并沿着纺丝线形成一个稳定的分布。

纺丝线上的受力情况直接影响着初生纤维的超分子结构的形成及后加工性能，因此，必须控制纺丝线上张力的稳定性。

2.2.3. 纺丝成形过程中的热交换

熔体细流在向环境介质传热的同时伴随着固化过程的进行。纺丝熔体的温度较高，一般聚酰胺66熔体温度为285℃左右，聚酰胺6熔体温度在250℃左右。纺丝冷却空气温度为25℃左右，熔体细流不断释出热量，温度逐渐下降。这个热交换过程是：冷却气流使熔体细流表面冷却，然后熔体细流轴心的热量再不断传给温度比较低的表面，使轴心的温度也逐渐下降。当细流表面冷却到凝固温度时，轴心还未降低到凝固温度，表层固化以后，芯层还处于熔融状态，凝固过程是随着温度的降低而逐渐推向轴心，即表面的固化层越来越厚，最后轴心凝固。丝条的凝固过程如图5所示。

聚酰胺纤维丝条在离喷丝板50～80cm处就已完全凝固，在这个形变区如果冷却凝固速度过快，形变区缩短，凝固点上移，就必然在比较短的路程中进行比较大的喷丝头拉伸，因此拉伸应力急剧增加，引起断头率急剧增加，使初生纤维的预取向增大，对其后加工性能产生不利的影响，同时冷却速度过快，也不易冷却均匀，使纤维的不均匀性增大。如果冷却速度过慢，形变区延长，凝固点下移，可在较长的路程内进行喷丝头拉伸，拉伸应力下降，初生纤维的预取向度降低。但是缓慢冷却使纺丝线上较长的区域处于最适宜结晶的温度，利于结晶的生成。而初生纤维结晶度太高，或形成稳定的结晶变体，就使其拉伸性能降低，在后加工时断头率和毛丝率增加。因此，必须选择适当的冷却凝固速度，并保持稳定，以保证生产的稳定和纤维质量均匀。

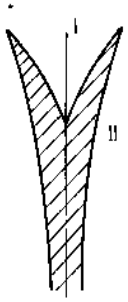


图5　丝条凝固过程示意图
I—熔融的芯层；II—固化的表层

2.2.4. 初生纤维的预取向和结晶

在纺丝过程中，既有大分子或链段在卷绕拉力作用下的取向排列，又有其由于无规热运动的解取向，初生纤维的预取向是取向和解取向的综合结果。取向度是指纤维内的结构单元沿纤维轴平行排列的程度。影响初生纤维预取向度的因素很多，如卷绕速度、冷却条件、高聚物分子量等，一般在常规纺丝时希望初生纤维的预取向度低一些，这样有利于提高初生纤维的后拉伸倍数，改善成品纤维质量。

一般认为适宜高聚物结晶的温度是在熔点和玻璃化温度之间。在适宜的结晶温度下，不同的高聚物随着大分子化学结构的刚柔性和对称性等因素不同，其结晶速度也是不同的。聚酰胺66大分子的对称性较好，结晶速度较快。有关的结晶参数见表2。

表2　聚酰胺纤维的结晶参数表[4]

种　类	T_m，℃	T_c，℃	K，s^{-1}	T_g，℃	G	T_1-T_2 ℃
聚酰胺6纤维	215	145.6	0.14	45	6.66	47.6
聚酰胺66纤维	264	约150	1.66	45	133	80

表2中T_m为熔点；T_c为结晶速度最快时的温度；K为结晶速度常数；T_g为玻璃化温度；(T_1-T_2)为半结晶宽度，它表示从玻璃化温度T_g到熔点T_m之间存在着的

一段最适宜结晶的温度范围，在同样的冷却速度下，这个温度范围越大，说明快速结晶的时间越长；G 称为动力学结晶能力，其意义是：某一高聚物从熔点以单位冷却速度冷却至玻璃化温度时，所得到的相对结晶度。从上述数据可以看出：如果在同样冷却速度下纺丝，所得到的聚酰胺66初生纤维的结晶度将是聚酰胺6纤维的20倍。

由于聚酰胺纤维的玻璃化温度与室温接近，常规纺丝的初生纤维在存放过程中，其大分子的取向和结晶将继续发展下去。对于常规纺丝的初生纤维，其结晶度低一些有利于后拉伸过程的进行，减少拉伸应力。这就要求在纺丝过程中控制适宜的冷却成形速度，并且初生纤维的存放时间不宜过长。

2.3. 纺丝生产工艺过程

聚酰胺熔体的纺丝可分为两类，即直接纺丝和间接纺丝（也称切片纺丝）。这两类纺丝生产工艺过程相同，仅间接纺丝还需先进行熔体制备。

2.3.1. 纺丝熔体制备

用于纺丝的聚酰胺切片必须在聚合度、分子量分布、含湿量等各项质量指标方面符合要求并保持均匀一致。由于聚合物切片的导热率低，如使用过大的切片，熔融困难。对切片大小的要求是切片直径不得超过2～4mm，长度不得超过2.5～5mm。有光切片应该是无色透明的，消光或半消光切片应该是白色的。切片中不得有粉末和杂质存在。

聚酰胺切片的熔融可采用两种以不同原理工作的熔融设备，一种是熔融炉栅，另一种是螺杆挤压机。这两种设备的主要作用在于以一定的速度连续地将高聚物切片熔融成均匀的高聚物熔体，并达到所要求的温度，同时尽可能避免高聚物在高温下的热分解。

（1）熔融炉栅　炉栅纺丝法是美国在30年代末期为聚酰胺66纺丝而创制的。曾一度被广泛应用，70年代以后除了部分聚酰胺66的熔体纺丝还保留炉栅纺丝外，聚酰胺的熔体纺丝已普遍采用螺杆挤压机。

炉栅纺丝的优点是：对聚酰胺切片的含湿率要求不高，只要小于0.4%即可，一般可以省去切片干燥工序。

与螺杆挤压机相比，炉栅存在很多不足：炉栅熔融效率低，熔体在炉栅中停留时间较长，熔体的流动仅靠熔体本身的静压和增压泵的吸入作用，不适宜纺制粘度高流动性差的高聚物。另外，炉栅的生产运行周期较短，因炉栅管壁的熔体附着物（凝胶和焦化物）越来越厚，严重影响炉栅的熔融效率，以致影响纺丝的正常进行。因而，使用炉栅纺丝者越来越少。

（2）螺杆挤压机　螺杆挤压机本是用于塑料加工的机器，用于合成纤维工业的主要是单螺杆挤压机。它比炉栅有许多优点：熔融效率高，熔体停留时间短，熔体塑化均匀，适用切片粘度范围宽，输出熔体压力高等。所以，从70年代中期起螺杆挤压机用得较为广泛，已基本取代了炉栅。

螺杆挤压机由螺杆，螺杆套筒，传动部分，加热和冷却系统等部分组成。图6是螺杆挤压机结构简图。

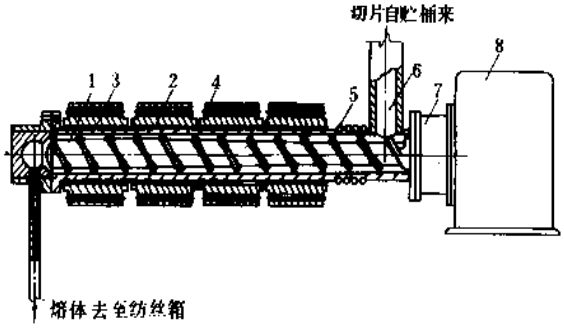


图6　单螺杆挤出机结构简图

1—螺杆；2—套筒；3—铸铝加热圈；4—电热棒；5—冷却水管；6—进料管；7—密封部分；8—传动及变速机构

在聚酰胺纤维生产中，由于聚酰胺系晶态高聚物，熔化温度范围较窄，所以基本上采用单头短区渐变型螺杆。对这种螺杆可划分成进料，压缩和计量3段。来自贮罐的切片经进料管进入螺杆的进料段，进料段的前部分为冷却区，其作用是使切片保持固体状态，防止其过早熔融，切片过早地熔融（或软化）会粘附在螺杆上，产生环结阻料现象。同时也保护螺杆机械传动部分温度不致过高。进料段的后部为预热区，在此区切片不受压缩，只是随着螺杆的转动，切片被均匀地加热。切片在进料段的运动可分解为旋转运动和轴向运动，旋转运动是由于切片与螺杆之间摩擦力的作用，轴向运动是由于螺杆旋转时产生的轴向分力把切片推向前进。随着螺杆的旋转，已预热的切片进入压缩段，在此段切片受到较强的加热和压缩而变成熔体。加热主要来自套筒的外部传热和切片在运动的过程中产生的切片之间、切片与设备之间的摩擦放出的热量，压缩是借助于螺杆螺槽深度的变化而产生的，切片的熔化主要在压缩段完成，因而物料在此段的运动和变化最为复杂，螺杆的最后一段是计量段，在此段螺杆的螺槽深度最浅且无深度变化。由压缩段送来的聚合物熔体在这里进一步加热和搅拌均化，然后将熔体以一定温度，一定压力和流量均匀输出给纺丝箱体。通常把计量段熔体流动分成以下几种运动。

a. 顺流　熔体沿着螺槽向机头方向的流动。这是由螺杆旋转的推挤造成的，其流量用 Q_1 表示。

b. 逆流　由于螺杆挤压机的机头压力使熔体沿着螺槽回流。流动方向与顺流相反，其流量用 Q_2 表示。

c. 漏流　也是由于机头压力引起的熔体反向流动，但不是沿螺槽回流，而是在螺纹顶部与套筒之间的间隙中回流。由于螺杆与套筒的间隙很小，所以漏流较逆流量小得多。漏流流量用 Q_3 表示。

d. 环流　这是与螺纹相垂直的方向的流动，是螺杆旋转时推挤熔体产生的。环流对物料的混合，热交换，均化等有一定的影响，但对挤出量影响不大，计算产量时不考虑此项。

螺杆挤压机的生产能力通常是指螺杆计量段的挤出量，实际上就是顺流量与逆流量和漏流量之差，用公式表示为：

$$Q=Q_1-Q_2-Q_3$$

将熔体视为等温牛顿流体，将其在计量段的流动视为在两个无限大平面间绝热状态下的粘滞剪切流动，利用流体力学的数学公式推导，可得到螺杆挤压机生产能力的理论计算公式[5]：

$$Q=\frac{\pi^2D^2Nh\sin\phi\cos\phi}{2}-\frac{\pi Dh^3\sin\phi\cdot\Delta P}{12\eta L}-\frac{\pi^2D^2\delta^3\mathrm{tg}\phi\cdot\Delta P}{12\eta Le}\cdot\frac{60r}{1000} \quad (1)$$

式中　Q——螺杆挤出量，kg/h；

N——螺杆转速，r/min；

ΔP——螺杆机头熔体压力，Pa（kgf/cm²）；

η——熔体粘度，kg·s/cm²；

D——螺杆直径，cm；

L——计量段长度，cm；

δ——螺杆和套筒的间隙，cm；

e——螺纹棱顶宽，cm；

ϕ——螺旋角，°；

r——熔体密度，g/cm³；

h——计量段螺槽深度，cm。

2.3.2. 聚酰胺长丝常规纺丝

在聚酰胺民用长丝的工业生产中，由于生产设备和技术状况不同可分成3类纺丝卷绕速度：第一类的卷绕速度为600m/min以下，称为低速纺丝，中国60年代制造的设备属于此类（VC403型等），已趋于淘汰，第二类的卷绕速度为700～1500m/min，称作常规纺丝，中国在70年代制造的VC406型纺丝机属于此类，70年代初中国也引进了此类设备；第三类的卷绕速度在4000m/min以上，称为高速纺丝，聚酰胺纤维高速纺丝是发达国家在70年代末80年代初开发出来的新技术，从80年代中期开始，中国引进了聚酰胺长丝高速纺丝技术和设备。这3类纺丝卷绕的生产过程基本上是相同的，仅是纺丝卷绕设备和生产技术的不断发展和不断完善。

以常规纺丝为例，来自连续缩聚装置或螺杆挤压机输出的聚酰胺熔体通过管道进入纺丝箱体，在熔体管道上一般都设有静态混合器，以消除熔体在管道中流动时的抛物线速度分布所引起的停留时间差，熔体在纺丝箱体中经联苯混合物加热而保持一定的温度，同时经箱体内部的熔体分配管进入纺丝计量泵，经计量泵定量输入纺丝组件，在组件内熔体经过滤介质的过滤混合后从直径为0.25～0.4mm的喷丝孔挤出而形成连续细长的丝条，在冷却风的作用下丝条固化，然后经纺丝甬道加湿和油盘上油后卷绕在筒管上，所得到的初生纤维又称为卷绕丝，生产过程见图7。主要部件和过程分述如下。

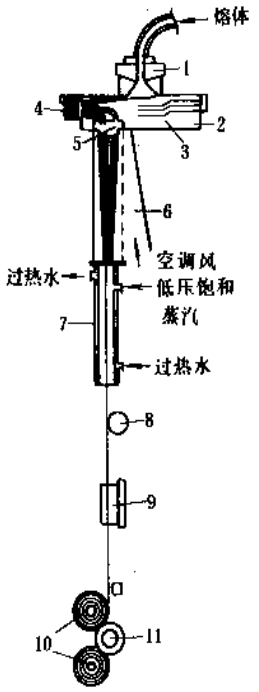


图7　聚酰胺66纤维常规纺丝过程示意图

1　直纺头；2—纺丝箱体（内充联苯）；3　电热棒；4—计量泵；5—纺丝组件；6—纺丝窗；7—甬道；8—给油盘；9—导丝盘；10—卷绕筒管；11—摩擦辊筒

（1）纺丝箱体　纺丝机的型号不同，纺丝箱体的形状和大小也有所不同，由于聚酰胺66对热很敏感，极易产生凝胶，这就要求熔体管道尽可能短，避免出现死角。为了便于定期煅烧处理，聚酰胺66纤维的纺丝箱体相对来讲一般是比较小的。其基本结构主要由联苯加热箱、纺丝计量泵、纺丝组件等3部分组成。纺丝箱体的加热方式有二，一是每个箱体独立用电加热箱体中的液体联苯加热，另一是用联苯蒸气发生炉产生的蒸气集中加热各个箱体。

(2) 纺丝计量泵 作用是定量，均匀地把熔体输入纺丝组件（即喷丝头），确保纺丝纤度均匀。图8是最简单的计量泵的结构示意。这种泵由3块钢板组成，中间的一块装有一对通过一根轴从外部传动的齿轮，齿轮带着从进料孔道流来的熔体传动，在压出端从齿隙中挤出熔体，其工作原理如图9所示。计量泵入口的熔体要达到一定压力，泵才能正常工作，压力是由螺杆挤压机或压力泵来提供。随着合成纤维工业的发展，长丝纺丝机已发展成一个纺丝位装几个喷丝头，以适应提高生产能力或生产细纤度长丝的要求，这样就要求一个泵能同时供给几个喷丝头，从而出现了“叠泵”，叠泵是将几组齿轮泵组成一体的泵，它具有一个进口和几个出口。

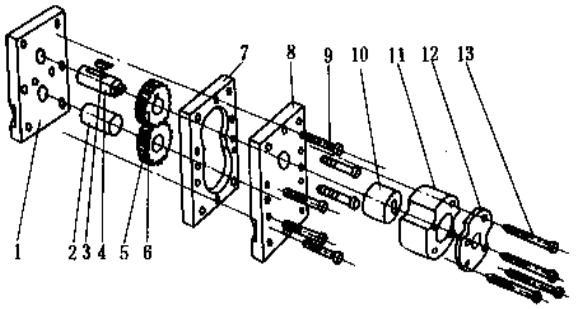


图8 计量泵结构示意

1—下盖板；2，4—从动轴；3—键；5—从动齿轮；6—主动齿轮；7—中间板；8—上盖板；9，13—键螺栓；10—联接轴；11—轴套；12—压板

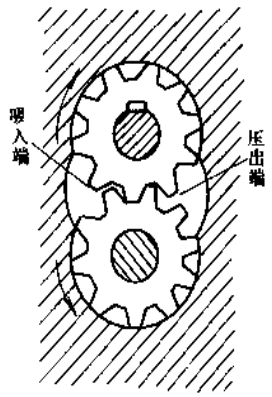


图9 齿轮泵送液作用示意图

(3) 纺丝组件 是由喷丝板，分配板，过滤材料，密封材料等组装在组件壳体内的结合体，纺丝组件是熔体纺丝成形前通过的最后一个部件，其结构除了要最好地满足熔体过滤，分配和喷丝成形的要求外，还要满足高度密封，拆装方便和固定可靠的要求。尤其是纺丝组件内的熔体过滤效果对聚酰胺纤维的质量影响是较大的，熔体通过过滤介质时产生较大的压力降，这不仅起到滤除机械杂质，搅拌熔体均匀的作用，而且使机械能转变为热能，使熔体温度迅速提高，改善了熔体的流变性能，提高了可纺性。纺丝组件内的过滤介质一般是不锈钢网，石英砂或不锈钢砂等。

(4) 喷丝板 喷丝板和计量泵是合成纤维生产过程中最精密的两大部件，熔融纺丝用的喷丝板的材质为铬镍合金钢，形状多为圆形，厚度一般为10～25mm，喷丝板的孔数取决于纤维的品种和单丝纤度要求，喷丝板孔径一般在0.2～0.4mm之间，这是根据熔体在喷丝孔内的切应变速率而定，即：

$$\dot{\gamma}=\frac{32Q}{\pi\phi^3}$$

式中 $\dot{\gamma}$——熔体在喷丝孔内的切应变速率，s^{-1}；

Q——每个喷丝孔的熔体喷出量，cm^3/s；

ϕ——喷丝板孔径，cm。

通常比较适宜的切变速率值为10^3～10^4s^{-1}。

(5) 丝条冷却装置 由吹风窗和纺丝甬道所组成，刚从喷丝头喷出来的纺丝熔体细流还很热，其冷却过程还伴有吸湿，冷却条件对产品性能影响较大，因为纤维的纤度均一性，预取向及加工性能都与从喷丝头到卷绕筒管之间的处理条件有关。从吹风窗对丝条侧吹气流必须避免发生紊流，并要求风速在吹风宽度上都相等，以使每根丝都经受相同程度的冷却。

纺丝甬道又称冷却套筒，其作用是保证已经凝固的初生纤维不受外界气流的影响和继续进行冷却，一般的纺丝甬道都是一根简单的竖管，聚酰胺66纤维常规纺丝则要在甬道中直接向丝条喷射低压蒸汽，使丝条快速增加含湿，以防止卷绕后的丝条再从周围空气中吸收水分，保证卷绕成形良好。而聚酰胺66纤维低速纺丝和高速纺丝的纺丝甬道都不需要向丝条喷射蒸汽。

(6) 丝条上油 在聚酰胺长丝的纺丝卷绕及后加工过程中，纤维之间及纤维与设备之间经常要发生摩擦。摩擦不但要损伤纤维表面，而且易产生毛丝或断头。由于摩擦产生的静电现象还会使单纤维之间产生排斥力，使丝束不能很好的抱合，给丝条上油的作用就是解决丝条的润滑、抱合、抗静电问题。

纺丝油剂是润滑剂、乳化剂、表面活性剂、抗静电剂和防腐剂等多种组分混合而成。丝条表面所施加的油剂总量是很少的，一般只占丝条重量的0.5～1.5%，油剂应在纤维表面全面铺开极薄的一层。粘稠的油剂不容易在纤维表面得到很薄的涂层，因而往往将油剂加水调配后使用（这样在给丝条上油的同时也起到加湿的作用）。多数油剂组分不溶解于水，因而只能得到油剂的乳化液。工艺要求乳化液中油滴的颗粒越小越好，粘度分

布越窄越好，这样才能保证油剂在丝条表面的扩散速度及乳化液的稳定性。一般调配后的油剂乳化液的浓度在10%左右。

常规纺丝条上油一般在丝束离开纺丝甬道后进行，常规纺丝多用油盘上油（高速纺丝采用喷嘴上油，其上油点位于吹风窗的下部，纺丝甬道的入口处）。对于油盘要求使用硬度高，摩擦系数小并具有亲水性的材料，例如玻璃、烧结硬质陶瓷等。旋转的油盘的一部分浸在油槽内，因而使油盘表面挂上一薄层油剂的乳剂，丝条在与油盘接触的过程中得到上油。

纺丝油剂除了具有上述的润滑、抱合、抗静电的功能外，还要适合纺织加工的要求，例如：聚酰胺纤维长丝在加弹过程中要经受210℃左右的高温，这就要求油剂耐热，在织物染色过程中纤维上的油剂应能很容易地被洗掉，而不致于妨碍染色。

(7) 卷绕装置　上油后的丝条经过导丝盘进入卷绕装置，导丝盘的主要作用是使导丝盘之前的丝条张力保持恒定，不受卷绕装置上的往复导丝器往复运动的影响，导丝盘由单独电机驱动，变频调速。

卷绕装置有两种传动方式：一是摩擦传动；另一是锭子传动。两种传动方式都要保证丝条的卷绕速度不变。摩擦传动较为简单，常规纺丝都采用此种方式，卷绕装置是由往复导丝器、摩擦辊和筒管支架3部分组成，往复导丝器也是变频调速，其往复运行速度要发生周期性的小范围变化，以避免筒子塌边，摩擦辊的传动电机和导丝盘电机一般采用不同的变频电源，以便能按工艺要求调节丝条的张力。摩擦辊用摩擦力使紧靠在它上面的丝管转动，因此，无论丝管上丝层的厚度如何变化，丝管的卷绕线速度始终保持不变。

2.3.3. 聚酰胺纤维高速纺丝

70年代初期，发达国家实现了涤纶高速纺丝工业化，这是合成纤维熔体纺丝的重大技术进步，而聚酰胺纤维长丝高速纺在70年代末期才得以工业化，比涤纶高速纺晚5年左右，这是由于聚酰胺纤维高速纺的速度必须达到4000～4500m/min才能使纤维大分子的结构稳定，从而使纤维成形良好的缘故（而涤纶高速纺纺速仅高3000～3500m/min），这样就对高速卷绕机构提出了更高的要求。

常规纺丝生产出的卷绕丝的大分子基本上是未取向的（UDY，undraw yarn），还需要进行3～5倍的拉伸才能用于纺织加工，而高速纺丝生产出的卷绕丝由于卷绕速度的大幅度提高其大分子沿轴向已经具有一定程度的取向结构。可以减少后拉伸倍率或完全取消后拉伸，卷绕速度在4000～4500m/min时生产的卷绕丝称作预取向丝（POY，preoriented yarn），此技术和生产设备从80年代中期以来中国很多企业从国外引进，其生产能力逐年快速增长，已有取代常规纺丝之势，FOY的剩余拉伸倍率在1.3左右。

在卷绕速度为8000m/min以上时（这时为超高速纺丝），生产出的卷绕丝称作全取向丝（FDY，fully oriented yarn），FDY可直接用于纺织加工，由于卷绕速度太高，目前生产工艺技术和设备尚不成熟，仍处于研究开发中。

在POY技术的基础上，80年代初期实现了聚酰胺纤维高速纺丝——拉伸——卷绕一次完成全拉伸丝（FDY，fully draw yarn）生产技术，FDY可直接用于机织或针织，生产流程大大简化，且产品质量优异。目前中国已有几个企业从国外引进此技术设备，成功地生产聚酰胺6纤维FDY。

与常规纺相比，高速纺的主要优点是：

a. 省掉拉伸加捻工序，缩短生产流程，降低生产成本　聚酰胺纤维长丝有一半左右用于加工弹力丝。常规纺生产弹力丝要经过纺丝、牵伸、加弹3道工序，随着高速纺技术的实现，由于POY的剩余拉伸倍数很小，可将POY在拉伸假捻机进行补充拉伸和假捻直接制得聚酰胺纤维弹力丝，又称为拉伸变形丝（DTY，draw textured yarn）。它省去了投资多、占地大、用人多的拉伸加捻工序，使弹力丝的生产成本降低，采用这种生产工艺流程还可大大提高假捻变形的加工速度，最高加工速度可达1000m/min以上。

除了可直接进行加弹外，POY还可在空气变形机中通过空气变形喷嘴制成空气变形纱（ATY，air textured yarn）。近几年来用POY直接制成机织经轴的技术得到推广应用，这是POY通过拉伸——整经——卷轴联合机或拉伸——整经——上浆——卷轴联合机制成经轴，这不仅简化了生产过程，而且由于上千根丝条在同一条件下进行拉伸热处理，拉伸均匀性比单锭拉伸加拈好。

b. 卷绕丝存放性能改善　常规纺生产出的卷绕丝结构不稳定，对存放条件有严格要求，并不宜存放较长时间（一般存放时间不超过24h），高速纺丝使纤维大分子链沿轴向排列的规整程度增加，分子间作用力增加，因而POY的结构较为稳定，存放较长时间其加工性能和质量基本不变。

c. 产品质量有较大的提高　由于高速纺丝时，初生纤维运行速度高，使丝条与空气的摩擦阻力增加，从而使纺丝线上的张力增加，较高的纺丝张力可减少丝条因冷却条件不均匀或不稳定所造成的影响，使纤维纤度不均率减少，条干均匀性得到改善，染色均匀性得到提高。

d. 高速纺丝能大幅度地增加产量　当纺速从1000m/min提高至4000m/min以上时，产量增加60%。

(1) POY生产工艺　POY的生产过程与常规纺基本是相同的，不同之处是：卷绕速度高、卷绕机械精密复杂、对聚合物熔体质量要求更高、纺丝箱体加热更均匀、丝条上油采用喷嘴上油、纺丝甬道不必喷蒸汽，由于卷

绕速度高，卷绕张力较大，可省去导丝盘等。

随着纺丝速度的提高，喷丝板喷出的熔体必须比常规纺丝更均匀，熔体粘度变化范围更小，因此高速纺丝对聚合物分子量及分子量分布有更高的要求。这是因为高速纺丝兼有纺丝和拉伸两个工艺过程的特点，对熔体细流强度要求高，当熔体粘度低时，熔体细流强度低，可纺性差，当熔体粘度高时，熔体的弹性性质表现突出，熔体细流积蓄起来的弹性形变能使熔体细流发生内聚断裂，可纺性降低。

从图10可见[6]，曲线似乎在2000～3000m/min左右与前后不够协调（以虚线表示），当纺丝速度到达上述速度之前，剩余拉伸倍数随纺丝速度的增加而迅速减小，当纺丝速度高于4000m/min之后，剩余拉伸倍数变化减慢，因此要有效地降低后拉伸倍数，纺丝卷绕速度就要超过4000m/min。另外，聚酰胺长丝也不是在任何速度下都能进行卷绕的，当纺速低于1400m/min时，丝条在卷绕之前来得及吸湿（可采取甬道喷蒸汽的办法），使丝条的含湿量与卷绕间空气中的含湿量相平衡，卷绕后纤维的伸长不会超过卷装成形所允许的公差，卷绕可顺利进行。当纺速超过1500m/min时，随着纺速的提高，纤维中的晶格成倍增加，丝条到达卷装的时间缩短，在较短的时间内，水分来不及渗透到微晶胞间的空隙中，当丝条绕到筒子上后，继续吸收水分，使晶格长大成结晶，造成丝条伸长，纺速提高丝条在卷装上的伸长更大，当纺速达2000m/min时，伸长将达到最大值，由于丝的伸长导致松筒，塌筒使卷绕无法进行。卷绕速度进一步提高，纤维中大分子的取向度随卷绕速度的增加而增加，取向诱导结晶，丝条在纺丝线上的结晶速率随之增加，卷绕丝的结晶度也随之增加，卷绕后的吸湿结晶效应明显减弱，因此，卷绕后丝的伸长随着卷绕速度的进一步提高而减小，在卷绕速度达到4000m/min以上时，卷绕后的丝条伸长很小，可顺利进行卷绕。

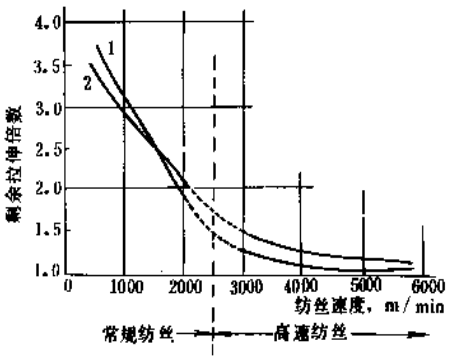


图10 卷绕丝剩余拉伸倍数与纺丝速度的关系
1—聚酰胺66；2—聚酰胺6

因为纺丝加热温度对熔体的流变性能影响很大，温度的高低直接影响到纺丝卷绕过程的正常进行和纤维的质量，为了保证纺丝熔体的加热均匀稳定，减少纺丝箱体间的加热温度差异，高速纺丝普遍采用联苯蒸气发生炉（亦称联苯锅炉）产生的联苯蒸气集中加热纺丝箱体，一台联苯蒸气发生炉可给几个纺丝箱体或一台纺丝机的全部箱体提供联苯蒸气，一般可通过控制联苯蒸气发生炉中的联苯蒸气压力来精确地控制纺丝箱体加热温度，与常规纺相比，高速纺的箱体结构更加合理，如高速纺箱体内熔体通道很短、无死角，纺丝组件采用自密封结构，纺丝熔体压力较高等。

高速纺采用油剂喷嘴给丝条上油，油剂喷嘴安装在纺丝甬道的入口处，油剂经齿轮泵定量地通过输油管送至油剂喷嘴，喷嘴为氧化铝陶瓷制成，喷嘴中间有直径为1mm左右的喷油孔，喷嘴两侧呈V字形，起导丝的作用，油剂喷嘴安装在纺丝甬道入口使已经冷却固化的丝条中的单丝经上油后抱合在一起，减少丝条与空气的接触表面，从而可降低丝条因与空气摩擦而产生的张力，以保证高速卷绕的顺利进行。

油剂喷嘴的高低位置和距侧吹风网的距离可以在一定范围内调整，从而相应地调节丝条张力，这对POY的断裂伸长率也有一定程度的影响。

由于聚酰胺高速纺的卷绕速度在4000m/min以上，卷绕机械装置是聚酰胺高速纺的关键设备，中国聚酰胺高速纺丝有摩擦式传动及锭子式传动两种，摩擦传动产生的热量对丝线质量，尤其是细纤度纤维损害较大。锭子式传动可避免这个问题，但增加了较复杂的锭子转速控制系统。

(2) FDY生产工艺　纺丝——牵伸——卷绕一步法生产FDY民用长丝有热辊，H4S (High-speed-spining-strecling-steaming)，液膜拉伸，热管牵伸等方法，一步法生产的FDY的质量特性与常规纺丝再经拉伸生产出的复丝很相似，而其均匀性优于后者，是最适合喷水织机加工的材料。

目前中国一些企业引进的聚酰胺FDY高速纺丝机主要有热辊法和H4S法，典型的热辊法生产FDY的流程如图11所示。从纺丝甬道下来的丝束（纺丝甬道之前与POY生产过程基本相同）经附有分丝辊筒的第1热辊绕数圈后再到附有分丝辊筒的第2热辊绕几圈，第2热辊的转速和表面温度均比第1热辊高，第2热辊兼起拉伸和热定型作用。然后丝束通过空气喷嘴使之具有一定的网络度，以增加丝束的抱合力，最后以5200m/min左右的速度卷绕在筒管上[7]。

H4S工艺是瑞士EMS-INVENTA公司开发的，主要用于生产聚酰胺FDY，也可用于涤纶FDY的生产。H4S的特殊之处是冷牵伸和过热蒸汽定型网络。H4S工艺的冷牵伸过程如图12所示。从甬道出来的丝束先绕第1和

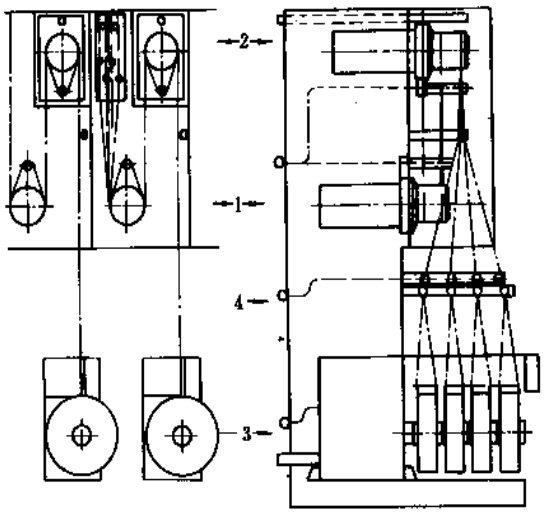


图 11　FDY 流程示意图
1—第一热辊；2—第二热辊；
3—卷绕头；4—网络喷嘴

第 2 冷辊几圈，第 1、2 冷辊的表面速度约 4300m/min，此时的丝束已成为 POY，接着在第 3、4 冷辊上绕几圈，第 3、4 冷辊的表面速度比第 1、2 冷辊的表面速度高，于是进行了冷拉伸过程，经牵伸后的丝条其结构仍不够稳定，其性能不符合纺织加工的要求，还要经过热定型处理以提高纤维的形状稳定性，离开第 3、4 冷辊的丝条进入 H4S 工艺专用的蒸汽盒，用过热蒸汽进行松弛热定型，并使丝条具有一定的网络度，然后以 5000～6000m/min 的速度卷绕成丝筒[9]。

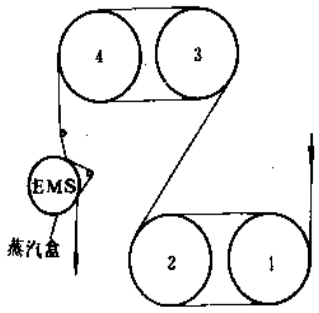


图 12　H4S 工艺的冷牵伸过程

2.3.4.　聚酰胺纤维的消光及纺前染色

为了降低纤维的透明度，增加白度和消除织物上的蜡状光泽，在聚酰胺民用纤维生产中一般都需要进行消光处理。消光处理的方法是将超细的锐钛矿型二氧化钛(TiO_2)粉末分散在纤维中，在制取半消光纤维时 TiO_2 含量为 0.3%左右，全消光纤维 TiO_2 的含量为 1～2%，由于生产聚酰胺 66 纤维的原料——聚酰胺 66 盐是一种极性化合物，容易使 TiO_2 凝聚，所以 TiO_2 是在制造聚合物的后期被加入，而聚酰胺 6 纤维的原料——已内酰胺溶液的极性较小，TiO_2 容易分散形成稳定的悬浮体，因此可以在聚合反应之前加入。

聚酰胺本来对光老化稳定性不是很好，由于锐钛矿型 TiO_2 的加入使纤维的光老化速度加快，为抑制纤维的光老化，在工业生产中采用在聚合物中添加作为抗老化剂的锰盐或铜盐的方法。

纺前染色是在纺丝前或纺丝时将颜料加入聚合物中，纺前染色的优点是色泽牢度高、简化纤维染色过程并避免了染色废液对环境的污染，缺点是色泽种类受到限制，更换色泽时很麻烦。聚酰胺熔体有强烈的还原性。因此，聚酰胺的纺前染色对颜料有严格要求，除了要有好的耐热性外，还要有好的耐还原性。

聚酰胺的纺前染色可采用纺丝时加入颜料的方法，间接纺时，颜料和聚合物切片同时被送入螺杆挤压机中，直接纺时，在聚合物的熔体管路上要有颜料的注入和混合装置。

由于聚酰胺染色性好，可以在常温常压下染色，所以采用纺前染色方法的厂家很少。

2.4.　拉伸工艺过程

常规纺丝生产出的卷绕丝强力低，伸长大，结构不稳定，不具备纺织纤维所要求的特性，必须经过拉伸才能具有实用价值。在拉伸过程中，卷曲的线型大分子发生舒展，使大分子、分子链段或聚集态结构单元沿纤维轴取向排列，使分子链间的氢键数目大大增加，并建立其他类型的分子间力，因而提高了纤维承受外力的能力。

常规纺聚酰胺卷绕丝拉伸时的典型的应力-应变曲线如图 13 所示。曲线中的 A 点称为屈服点，在 A 点之前形变是均匀可逆的。与 A 点对应的应力称为屈服应力(δ_y)，纤维在 B 点出现细颈（纤度明显变细），B 点就是拉伸点。到 C 点时，细颈扩展到整个纤维，C 点对应的拉伸比称为自然拉伸比，C点之后需施以较大的应力使已

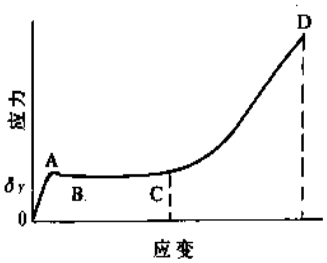


图 13　常规纺卷绕丝拉伸的应力-应变曲线

经全部变成细颈的纤维进一步拉细。在D点拉伸应力达到纤维的极限强度，致使纤维断裂，与D点相对应的拉伸倍数称为最大拉伸比。在生产中合理的拉伸比应该是大于自然拉伸比，小于最大拉伸比，如拉伸倍数小于自然拉伸比，则出现拉伸不足丝，如大于最大拉伸比，纤维被拉断。

卷绕丝的拉伸一般要在聚合物的玻璃化温度(T_g)以上进行，因为大分子链段在此温度以上才被解除"冻结"状态，在外力作用下产生相对滑动。拉伸后的纤维的强度随着拉伸比的增加而升高，而其断裂伸长率随着拉伸比的增加，而急剧下降。这个关系如图14所示。

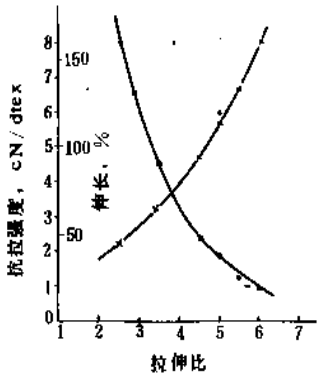


图14 聚酰胺66长丝的抗拉强度、断裂伸长与拉伸比的关系

×—×抗拉强度；·—·断裂伸长

聚酰胺长丝的拉伸是在拉伸加捻机或拉伸卷绕机上进行(以前大都采用拉伸加捻机)，这两种设备的生产工艺如图15所示。这两种工艺都是在供丝辊与运转比较快的拉伸辊之间对卷绕丝进行拉伸。差异是拉伸后的卷绕方式不同。在牵伸加捻机上，拉伸后的丝条，经在钢领圈上旋转的钢丝钩引导(钢领圈做上下往复运动)，以约0.1cN/dtex的张力卷绕在程序控制转速的拉伸加捻丝筒上，钢领钩的高速旋转使得纤维具有轻微的捻度(5～20捻/m)，拉伸卷绕机的卷绕方式与纺丝卷绕机相同，在拉伸卷绕机上必须要有压缩空气喷嘴，使纤维具有一定的网络度，以增加丝束的抱合力。丝条在拉伸卷绕机的卷绕张力较拉伸加捻机稳定，因而拉伸卷绕机生产出的产品质量更加均匀。对拉伸后的长丝称为聚酰胺牵伸丝或无拈复丝。

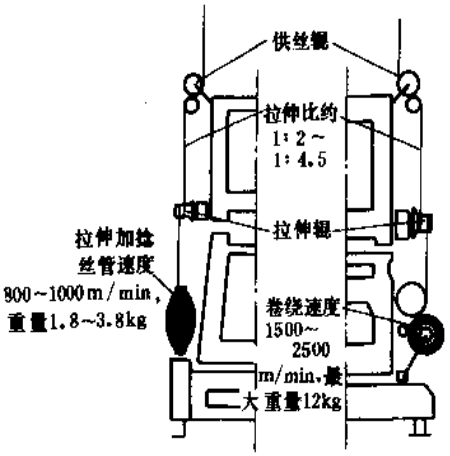


图15 拉伸加捻工艺(左侧)和拉伸卷绕工艺(右侧)

2.5. 聚酰胺工业用长丝的生产

聚酰胺纤维具有断裂强度高、抗冲击负荷性能优异、耐疲劳强度高以及与橡胶的附着力好等优良性能，在工业领域得到广泛应用，尤其在轮胎帘子线方面占据较大的比重，由于聚酰胺66的熔点和软化点比聚酰胺6高，聚酰胺66更适合于工业应用。

聚酰胺工业用长丝以聚合，纺丝至拉伸的生产过程与民用长丝基本相同，但是由于工业用长丝的特殊要求，在生产方法上还有一些不同之处。

轮胎帘子线的断裂强度一般要求大于7.5cN/dtex，远远高于民用长丝的断裂强度，因此必须用较高分子量的聚合物来制造。例如生产聚酰胺66帘子线的聚合物的数均分子量约在22000左右，而生产聚酰胺66民用长丝的聚合物的数均分子量在15000左右。为获得高分子量的聚合物，在连续缩聚生产聚酰胺66聚合物时采取增加一个减压后缩聚器的方法，延长缩聚反应时间，进一步排除聚合物中的水分子。在间接纺丝时还可以采取固相缩聚来提高分子量的方法，将普通切片放入固相缩聚釜中进行固相缩聚，提高分子量后再进行纺丝，对于聚合物中的抗光、热老化剂含量，工业丝要求比民用丝高。

用于聚合物的分子量较高，粘度较大，且轮胎帘子线较粗，丝条的拉伸屈服应力也大，必须采用重旦牵伸加捻机才能进行拉伸，重旦牵伸加捻机一般为双区热拉伸，随着生产技术的发展，从70年代以来，轮胎帘子线大都采取纺丝牵伸卷绕一步法生产技术，在拉伸时由于帘子线的大分子形变的发展较为缓慢，一般都是3～4对热辊拉伸，牵伸倍数4～5，卷绕速度为2200～3600 m/min。

2.6. 聚酰胺短纤维的生产

聚酰胺短纤维在聚酰胺纤维中所占比重较小(约18%)[19]。在中国聚酰胺短纤维所占比重更小。

聚酰胺短纤维的生产过程在聚合物的制造和熔融纺丝方面和聚酰胺长纤维基本相同。短纤维的熔体纺丝设备向多孔高产发展，喷丝板孔数一般现已达1000～2000孔，采取环形吹风冷却方式。短纤维的卷绕和后加工的

生产方式与设备和长纤维相比是完全不同的。短纤维纺丝机每个纺丝位生产出的丝条，经冷却和上油后合并成丝束经喂入轮送入盛丝桶中，将很多盛丝桶中（盛丝桶的数量取决于后加工生产的总纤度）的丝束集中起来进行拉伸、卷曲、热定型、切断，得到聚酰胺短纤维成品。对于聚酰胺6短丝来讲，还有一道淋洗工序，洗去纤维中含有的单体。

3. 改性聚酰胺纤维

为扩展聚酰胺的应用领域和适应各种用途要求，需要对普通聚酰胺纤维进行改性处理。对聚酰胺的改性方法一般分为化学改性和物理改性两种，化学改性主要在聚合物的制造过程中进行，有共聚、接枝等方法，以改善纤维的吸湿性、耐光性、耐热性、染色性和抗静电性等。物理改性的方法有改变喷丝孔的形状与结构、改变纺丝成形条件、对丝条进行机械变形处理等，以改善纤维的蓬松性、伸缩性、手感、光泽等性能。

3.1. 变形纤维

变形纤维是将平直光滑的原丝经不同的变形加工方法，改变其外观、几何形状、内部结构与性能而得到的。变形纤维具有二维或三维卷曲以及蓬松性和伸缩性，表观体积增大，覆盖能力提高，保暖性、透气性、光泽和手感等得到改善。变形加工的方法很多，纤维形变后的形态有呈螺旋、卷曲（波浪形）、拈回、圈环形等。聚酰胺的变形加工以假拈法最多，生产出的假拈变形丝亦称为聚酰胺弹力丝。

3.1.1. 假捻变形丝

假捻变形是把加捻、定型、解捻3步工序在同一机台连续完成，这是主要的变形加工方法。聚酰胺假捻变形有采用牵伸丝为原丝的常规假捻变形和采用未拉伸丝或POY为原丝的外拉伸或内拉伸假捻变形。聚酰胺常规假捻变形生产过程如图16所示[10]。原丝从原丝卷装上引出，经张力器，通过喂给辊筒、加热器、假捻器（假捻锭管）、输出辊筒而卷绕在假捻变形丝卷装上。大部分常规假捻变形都采用假捻锭管（也称小转子）作为假捻器。丝条经过假捻锭管的状况如图17所示。丝条在假捻器前被高速旋转的假捻器加强捻，同时在加热器上受热定型，消除加捻产生的应力，固定卷曲形状。丝条通过假捻器后，作与假捻器前方向相反，捻数相等的回转，进行解捻，形成具有蓬松性、伸缩性的变形丝，即是聚酰胺高弹丝。

假捻器分锭管式（也称转子式）、摩擦盘式和皮圈式等类型（以这3种类型为主）。锭管式的优点是产品质量较好。缺点是加工速度较低，由于弹力丝在加工过程中，为获得良好的膨松性和清晰的条干，需要捻度很高，一

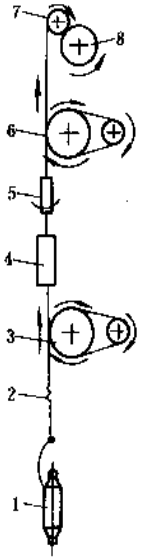


图16　假捻变形法示意图
1—原丝卷装；2—张力器；3—喂料辊筒；4—加热器；5—假捻锭管；6—输出辊筒；7—假捻丝卷装；8—传动辊

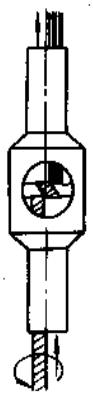


图17　假捻锭管示意图

般在3000捻/m左右。即使锭管为8×10^5r/min时，丝速也只有250～300m/min。这使设备单机产量低，机器的噪声较大，能耗较高。

摩擦盘式假捻器（包括多种型式，但主要是三轴摩擦盘假捻器）加工速度较高，可达到800m/min以上。三轴摩擦盘假捻器如图18所示。

不同轴的摩擦片相互稍微嵌入，形成交错，但互不接触，丝条从假捻器的中心穿出，与每个摩擦片的外缘保持接触，通过摩擦片的旋转摩擦使丝条得到加捻。从理论上讲，摩擦片每旋转一次，丝条就旋转D/d次（D为摩擦片的直径，d为丝条的直径），由于丝条的直径d很小，而摩擦片直径较大，D/d的值是很大的，因此与锭管

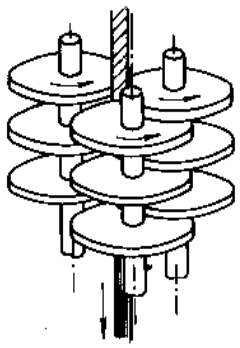


图 18 摩擦盘式假捻器示意图

式假捻器相比，丝条在得到同样的捻度下，摩擦盘式假捻器允许丝条有较快的运行速度。目前摩擦盘式假捻器得到广泛的应用，摩擦片的厚度一般为 6mm，稍微厚一些的摩擦片对产品质量是有利的，这是由于较厚的摩擦片使丝条在假捻器中的转向半径变大，使丝条在运行中不易受损伤，这时加工微细纤维特别重要，另外较厚的摩擦片与丝条的接触面较大，使丝条上有较均匀的扭矩分布[1]。摩擦片的材质主要有耐磨的陶瓷和耐磨性较差但质地柔软、不损伤纤维的聚氨酯。

皮圈式假捻器如图 19 所示，丝条被夹在两条以规定角度交叉配置的皮圈之间，两条皮圈具有一定的接触压力，可以稳固地将丝条夹住，故丝条和皮圈之间几乎没有滑移，对纤维的强力损伤小，加工速度与摩擦盘式假捻器基本相同，但皮圈的使用寿命较短，一般运行 50～60d 就要更换。

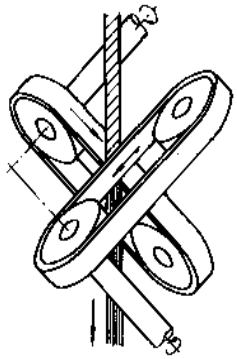


图 19 皮圈式假捻器示意图

80 年代以来，随着聚酰胺高速纺技术的发展和普及，以 POY 作为原丝，在拉伸假捻机直接制得拉伸变形丝 (DTY, draw textured yarn) 的生产方法得到迅速发展。POY 的剩余拉伸和假捻变形在拉伸假捻机一步完成，省去了拉伸这道工序，降低了弹力丝的生产成本，并且使产品质量的均匀性有了很大提高。可以说 POY-DTY 生产路线是目前制造弹力丝的最好方法。

联邦德国 Barmag、法国 ICBT、英国 Rieter-Scragg、日本 Murata 和 Teijin Seiki、意大利 Giudici 等公司都研制出各种类型的拉伸假捻机。中国聚酰胺纤维企业对上述各种拉伸假捻机已有数量不等的引进。除了日本 Murata 采用皮圈式假捻器外，其它公司基本上都采用摩擦盘式假捻器。

3.1.2. 聚酰胺纤维 BCF

BCF 是 bulked continuous filament 的缩写，意思是连续膨体长丝。聚酰胺纤维 BCF 主要用于织造地毯及室内装饰用品。它有两种生产方法，一种是纺丝、牵伸、变形分步进行，另一种是纺丝——牵伸——变形一步完成。前者生产灵活性大，适合于多品种小批量生产，后者可大批量连续化生产，生产效率高，成本较低。目前大多数聚酰胺纤维 BCF 都采用纺丝——牵伸——变形一步法生产。1992 年全世界 BCF 共生产 1200kt，其中聚酰胺 66 占 28%，聚酰胺 6 占 30%，其它为聚丙烯。

瑞士 Rieter、联邦德国 Barmag、Neumag 等公司都不断开发出生产聚酰胺纤维 BCF 的新型纺丝——牵伸——变形联合机。这些设备除局部细节不同外，生产流程是相似的。图20是聚酰胺纤维 BCF 纺丝——牵伸——变形联合机的生产流程示意图。纺丝下来的丝条经冷却上油后，先进行导丝热辊拉伸，然后通过热流变形喷嘴

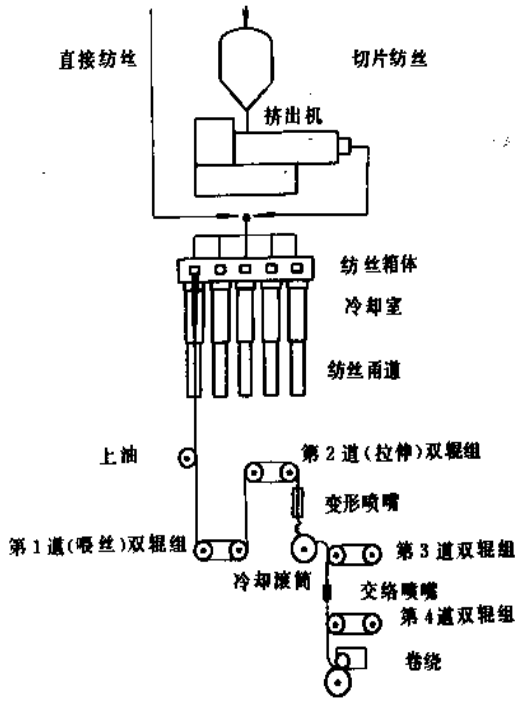


图 20 聚酰胺纤维 BCF 生产流程示意图

变形，热流体可用热空气或蒸汽，蒸汽具有较大的热焓，同时对聚酰胺纤维又具有软化作用，有利于变形，并且染色均匀性好。但是用蒸汽作为热流体也有一些缺陷，如：蒸汽价格较贵，配套的公用工程设施较多，蒸汽在设备上产生很多冷凝水，使设备较脏，因而目前使用热空气作为热流体者较多。热流变形喷嘴的工作原理是气动填塞卷曲法(气流喷射-填塞箱法)，长丝在热流体的作用下在喷嘴中卷曲变形(热流体温度聚酰胺66BCF220～230℃，聚酰胺6BCF190～200℃)，从变形喷嘴出来的丝条成为三维卷曲状态，变形后的丝条经冷却滚筒定型再经压缩空气网络喷嘴使丝条具有一定的网络节后，由卷绕装置将丝条卷绕在纸管上。卷绕速度一般为2500～3000m/min[12]。

聚酰胺纤维BCF根据不同地毯风格要求纤度范围较宽，一般1000～2000dtex，单丝纤度为10～25dtex。聚酰胺纤维BCF重要的质量指标是：卷曲度、卷曲的均匀性、染色均匀度、较低的并均匀的热收缩率，而对强度、断裂伸长率、纤度均匀性的要求不十分严格。目前聚酰胺纤维BCF是聚酰胺纤维中发展较快的品种，中国已有聚酰胺纤维BCF纺丝——牵伸——变形联合机投入生产，但生产能力较低，产品市场也正在开发之中。

3.1.3. 其它变形丝

(1) 空气变形丝　50年代美国杜邦公司开发了空气喷射变形方法，商品名称为塔斯纶(Taslan)。它是利用空气喷射的紊流，使原丝形成不规则的缠结丝圈。加工成的变形丝称为空气变形丝。空气变形丝具有良好的蓬松性、覆盖性和手感。属非伸缩性变形丝，类似短纤纱，也称为纺纱型变形丝。

空气变形机的种类较多，图21是空气变形机一个锭位的生产过程示意图，原丝可用牵伸丝也可用POY，经

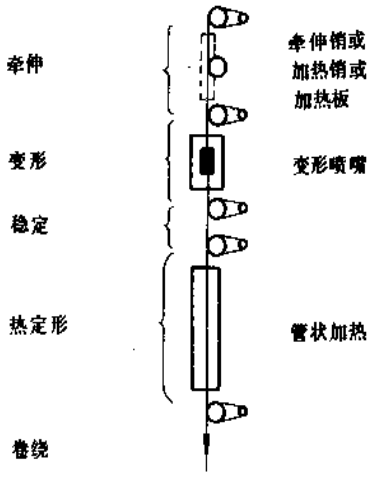


图21　喷气变形生产过程示意图

牵伸后的丝条在给湿后在超喂条件下进入空气变形喷嘴，丝条在空气喷射的紊流中受到冲击，使单丝分散，同时形成不规则的缠结丝圈，变形后的丝条再经热处理，固定变形状态。

空气变形喷嘴是生产空气变形丝的关键部件。对它的要求是即要有好的变形效果，又要较低的能耗。目前主要有美国杜邦公司的Taslan系列喷嘴和瑞士Heberlein公司的Hema喷嘴。

(2) 填塞箱变形丝　填塞箱变形法有气动填塞箱(气流喷射-填塞箱)和机械填塞箱两种方法。气动填塞箱大都用作生产聚酰胺纤维BCF的纺丝——牵伸——变形联合机的变形装置(即热流变形喷嘴)。机械填塞箱有横式和立式两种结构，横式机械填塞箱用于短纤维的卷曲变形。立式机械填塞箱主要用于加工长丝蓬松纱(这是分步法生产聚酰胺纤维BCF的变形装置)。这种蓬松纱具有柔软的手感，覆盖力比同重量的短纤纱大，适用于针织品和地毯。立式机械填塞箱的结构如图22所示[13]。

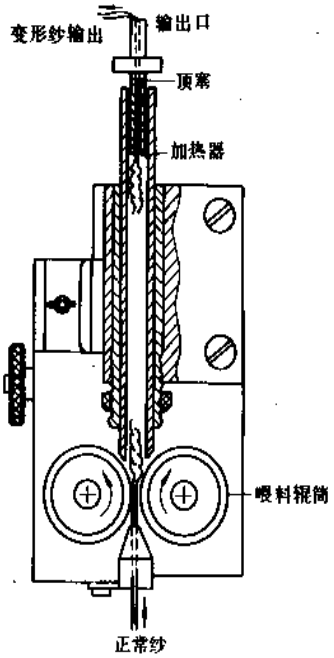


图22　立式填塞箱结构示意图

立式机械填塞箱底部有一对喂给辊筒将丝条喂入加热器内，在加热器内丝条受到高度压缩，发生卷曲，同时进行热定型，聚酰胺纤维66的热定型温度为200℃左右。在输出口冷却后的丝条形成永久卷曲的变形纱，其特征为锯齿形卷曲。填塞箱的顶部有一个顶塞，根据丝条压力的大小直接控制喂料辊筒的速度，从而可改变丝条在填塞箱内的受压程度，得到不同的卷曲效果。中国平顶山帘子布厂和蓬莱齐施纶公司分别从美国引进立式机械填塞箱变形机，用于加工聚酰胺纤维66长丝。

(3) 编织变形丝　编织变形丝是先将牵伸丝在类似于袜机的小直径圆形针织机上织成圆筒编织物，再将此圆筒编织物放入蒸汽定型锅内进行热定型，使编织产生的圈环状保持在长丝中，然后用络筒机将圆筒编织物的纱线退绕在筒子上，得到编织变形丝。它卷曲外形大，卷曲数较少，主要用于针织品。现在这种变形法的使用者较少。

除了上述几种变形丝外，还有刀口变形丝、齿轮变形丝等。

3.2. 异形纤维

异形纤维是通过改变纤维截面形状而得到的特殊纤维性质，异形纤维可分为两类，一是断面非圆形实芯，如三角形、多角形、Y形等；二是圆形或非圆形断面而中空的纤维。异形截面纤维具有特殊的光泽与蓬松性，并有抗起球性，能改善纤维的回弹性与覆盖性等。例如，三角形截面的聚酰胺纤维有特殊的闪光效果。中空纤维质轻、膨松性和保暖性能良好。

纺制异形纤维的关键是异形喷丝板的设计和制造，只有设计合理、加工精良的异形喷丝板才能纺制出预期的异形截面纤维。在异形纤维的生产过程中，纺丝冷却条件较普通丝有严格的要求。这是因为在纺丝时熔体从异形喷丝板喷出后，在表面张力的作用下有使截面成为圆形的趋向，如对丝条冷却速度太慢，则得不到预期的截面形状，异形纤维的比表面积较普通纤维大，容易散热，如冷却速度太快，易产生毛丝和断头，使后拉伸困难。

在纺制异形纤维时，利用强制、快速冷却可以使纤维在截面上产生大分子取向结构不均匀的原理，可制成立体卷曲的毛型纤维。

3.3. 复合纤维

复合纤维是利用复合纺丝法制造的，它们的种类较多，用途广泛，其特点和生产过程见多组分纤维。最常见的复合纤维有并列型复合纤维和皮芯型复合纤维（见图23）。

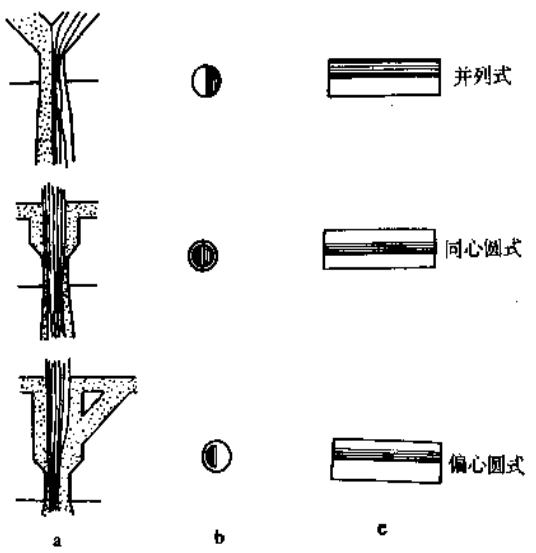


图23　复合纤维形式示意图

a. 纺丝孔组合方式；b. 纤维截面；c. 纤维分布

并列型复合纤维和偏心圆皮芯型复合纤维的特性是当以沸水、蒸汽或干热处理时可产生三维螺旋状卷曲。复合纤维的卷曲与机械变形卷曲不同，而和羊毛相似，具有高度体积膨松性、延伸性和覆盖能力。这种卷曲具有永久性，在拉伸时移去的卷曲，再以热水处理和干燥后就回复。

皮芯型复合纤维可体现两种组分的特性，例如以聚酯为芯外包聚酰胺的皮芯型复合纤维，其特点是既具有涤纶的挺括，不易变形，又具有聚酰胺纤维的吸湿性、耐磨性和染色性。

复合纺丝法可制取抗静电纤维。例如，将25份导电炭黑细粉末加入75份聚酰胺6聚合物中混合熔融制成母粒，然后以该炭黑母粒为芯组分，聚酰胺6聚合物为皮层组分制成聚酰胺6抗静电纤维[13]。

3.4. 微细纤维

微细纤维的开发始于70年代初的日本，日本的化纤企业为生产高附加值产品，利用复合纺丝技术和碱减量处理方法生产出具有真丝风格的细旦涤纶长丝。后来随着高速纺设备和生产技术的成熟，出现了利用高速纺制取细旦纤维的技术，细旦纤维的应用范围也不断扩大。

由于微细纤维的单丝纤度很细，其织物具有柔软的手感，良好的悬垂性，特有的防水、拒风、透湿效果及独特的光泽。因此微细纤维得到了大力研究开发，合成纤维各个品种（聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯等）都有向细旦纤维发展的趋势。

微细纤维一般是指单丝纤度≤1dtex的纤维，一种得到广泛承认的纤维分类方法是：粗旦纤维>7.0dtex，中旦纤维7.0～2.4dtex，细旦纤维2.4～1.0dtex，微细旦纤维1.0～0.3dtex，超微细旦纤维<0.3dtex。

聚酰胺微细纤维主要用于服装、运动服、内衣及各种针织品。例如，BASF美国分公司制造的聚酰胺微细纤维SILKY TOUCH单丝纤度为0.9dtex，用该纤维制作的女用内衣手感十分柔软，并具有真丝的豪华舒适感[15]。

微细纤维的制造方法较多，主要以直接纺丝法、海岛法、复合裂离法3种方法为主。

3.4.1. 直接纺丝法

通过采取降低纺丝计量泵的泵供量或增加喷丝板的

孔数等手段而直接生产微细纤维的方法。此法设备简单，生产成本较低。但对聚合物质量、纺丝和后加工设备以及生产技术均有特殊要求。例如，熔体在管路和箱体中的停留时间，喷丝板的设计，喷丝板至侧吹风冷却的距离等都较生产普通纤维要求严格。微细纤维的比表面积很大，纺丝冷却条件要随之相应改变，冷却速度应比较缓和，以避免丝条的凝固点上移。还需适当提高集束位置，以降低微细丝与空气摩擦增加的纺丝张力。纺丝油剂要有较高的润滑性和集束性，并采用两个油剂喷嘴上油以保证油膜均匀，要尽可能少使用导丝器，导丝器必须光滑耐磨[16]。

采用直接纺丝法生产聚酰胺微细纤维的单丝纤度一般不宜低于0.8dtex，否则，不仅纺丝牵伸生产困难，而且机织或针织加工难度也很大。

3.4.2. 海岛法

用双螺杆复合纺丝机和专用纺丝组件，将聚酰胺有规则的连续的分散于聚苯乙烯中制得的纤维。从纤维截面看，聚酰胺纤维为岛，聚苯乙烯为海。将这种纤维织成织物后，用化学溶剂溶解去除纤维中的聚苯乙烯组分，保留纤维中的聚酰胺组分，得到纤度极细的聚酰胺纤维[17]。

日本钟纺公司的商品名为Glacem的聚酰胺细旦纤维就是采用海岛法生产的，经复合纺丝其纤维截面为8叶形分布的聚酰胺和一种碱溶性的共聚体组成。经溶解除去共聚体而得到8根楔形聚酰胺细旦长丝[18]。

3.4.3. 复合裂离法（剥离法）

将两种化学结构差异较大的聚合物（大多用聚酯和聚酰胺），经双螺杆复合纺丝机和专用纺丝组件，制得两种组分按一定方式间隔排列的单丝纤度为2～3dtex的复合纤维。复合纤维的截面有各种结构形式，如米字型（亦称放射形），米字是一种组分，被米字分割的8个小三角形是另一种组分，对这种复合纤维的裂离处理在机、针织之后进行，可以采用化学溶剂方法，也可采用揉搓剥离等机械方法[19]。对1根2～3dtex的米字型复合纤维裂离后可得到9根异形混纤微细纤维。

4. 其它聚酰胺纤维

聚酰胺纤维品种很多，表3列出了一些主要的聚酰胺纤维。这些品种中除聚酰胺纤维6和聚酰胺纤维66外，已投入工业化生产的品种很少。

4.1. 聚酰胺1010

聚酰胺1010即聚癸二酰癸二胺纤维。此品种由中国研制成功，1961年在上海赛璐珞厂实现工业生产。

聚酰胺1010的原料是癸二酸和癸二胺，经缩聚、铸带、切粒制成切片。生产纺丝时需将切片干燥后用螺杆挤压机熔融纺丝，丝条在水浴中凝固成形，随后热拉伸3.5～4.5倍而制成。聚酰胺1010的熔点190～202℃，相对密度1.035～1.05，吸湿率约1%。这种纤维主要用于制筛网、渔网、球拍、绳索、牙刷和工业用刷等。

表3　聚酰胺纤维的主要品种[20]

纤维名称	单体或原料	分子结构	国内通用名称
聚酰胺4	丁内酰胺	$\{NH(CH_2)_3CO\}_n$	尼龙4
聚酰胺6	己内酰胺	$\{NH(CH_2)_5CO\}_n$	尼龙6
聚酰胺7	7-氨基庚酸	$\{NH(CH_2)_6CO\}_n$	尼龙7
聚酰胺8	辛内酰胺	$\{NH(CH_2)_7CO\}_n$	尼龙8
聚酰胺9	9-氨基壬酸	$\{NH(CH_2)_8CO\}_n$	尼龙9
聚酰胺11	11-氨基十一酸	$\{NH(CH_2)_{10}CO\}_n$	尼龙11
聚酰胺12	十二内酰胺	$\{NH(CH_2)_{11}CO\}_n$	尼龙12
聚酰胺66	己二胺和己二酸	$\{NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO\}_n$	尼龙66
聚酰胺610	己二胺和癸二酸	$\{NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO\}_n$	尼龙610
聚酰胺1010	癸二胺和癸二酸	$\{NH(CH_2)_{10}NHCO(CH_2)_8CO\}_n$	尼龙1010
聚酰胺6T	己二胺和对苯二甲酸	$\{NH(CH_2)_6NHCO-C_6H_4-CO\}_n$	尼龙6T
MXD6	间苯二甲胺和己二酸	$\{NHCH_2-C_6H_4-CH_2NHCO(CH_2)_4CO\}_n$	尼龙MXD6
凯纳(Qiana)(PACM-12)	二(4-氨基环己基)甲烷和十二二酸	$\{NH-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_{10}-NHCO(CH_2)_{10}CO\}_n$	
聚酰胺612	己二胺和十二二酸	$\{NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_{10}CO\}_n$	尼龙612
聚酰胺46	丁二胺和己二酸	$\{NH(CH_2)_4NHCO(CH_2)_4CO\}_n$	尼龙46

4.2. 聚酰胺610

聚酰胺610即聚癸二酰己二胺纤维，此品种首先由美国研制成功，产品用途与聚酰胺1010基本相同。

聚酰胺610的原料为己二胺与癸二酸，缩聚成聚癸二酰己二胺后，可采用熔体纺丝法制取纤丝。聚酰胺610的熔点210～214℃，相对密度1.08～1.09，吸湿率2.2～2.5%。

4.3. 奎阿纳纤维

奎阿纳纤维（Qiana fibre）即聚十二烷二酰甲基二环己烷二胺纤维。是脂环族聚酰胺纤维品种之一。脂环族聚酰胺纤维是由含环烷基的二胺和不同碳原子数的脂肪二元酸缩聚制取的。奎阿纳纤维是美国杜邦公司于1968年研制成功并投入工业化生产的。由十二烷二酸和双-对氨基环己基甲烷（简称PACM）经加压熔体缩聚、熔体纺丝、拉伸和热处理制成。纤维性能随PACM3种异构体的含量而异。

奎阿纳纤维制成的民用织物具有真丝绸的外观和手感，织物的尺寸稳定性和抗折皱性与聚酯纤维相似，奎阿纳纤维还是良好的汽车轮胎增强材料。

5. 经济概况

表4～表7分别列出了世界和中国的聚酰胺纤维产量。

80年代以来，全世界聚酰胺纤维的总产量基本上处于停滞不前的状况，从表4中可见其在合成纤维中的比重也在下降。

表4 世界聚酰胺纤维产量[21]

年份	产量，kt	聚酰胺纤维占合成纤维的比例，%
1940	5.4	>95
1950	62.0	90
1955	170.0	64
1960	410.0	58
1965	1018.0	50
1970	1908.0	38
1976	2830.0	33
1979	3284.0	31
1987	3688.0	26.5
1990	3741.0	25.1
1992	3662.0	22.8

表5 部分地区聚酰胺6和66的年生产能力，kt①[22]

地区	聚酰胺6	聚酰胺66
北美洲	579	952
亚　洲	1090	189
西　欧	512	522
其　它	694	124

① 此生产能力中包括有21%用于工程塑料的聚酰胺。

表6 主要生产聚酰胺纤维国家的生产能力，kt[23]

国家或地区	1992年产量			1993年生产能力			1994年生产能力		
	Y	S	合计	Y	S	合计	Y	S	合计
西欧	547	158	705	744	192	936	751	192	943
东欧	428	56	484	790	83	873	791	83	874
美国	794	410	1204	875	486	1361	937	483	1420
加拿大	54	15	69	71	24	95	71	0	71
其它美洲国家	173	5	178	248	11	259	250	12	262
日本	251	16	267	320	25	345	320	25	345
中国	112	5	117	180	10	190	202	10	212
其它亚洲国家和地区	624	5	629	875	8	883	993	8	1001
中东、非洲、大洋洲	53	1	54	89	3	92	91	3	94
合计	3036	671	3707	4192	842	5034	4406	816	5222

注：1. 除美国外，其它国家和地区的数据中包括芳香族聚酰胺纤维。

2. Y——长纤维；S——短纤维。

表 7　中国聚酰胺纤维产量[24]

年份	产量，kt	聚酰胺纤维占合成纤维的比例，%
1960	0.2	82
1965	3.1	60
1970	7.4	23
1975	15.4	23
1980	31.7	10
1985	71.9	9
1987	91.0	9
1989	116.6	9
1990	112.4	8
1991	148.0	8.8
1992	185.0	9.95

表 8　聚酰胺民用无捻复丝物理机械性能指标
(ZBW52011-88)（中华人民共和国专业标准）

项　目	单位	优级品	一等品	合格品
线密度偏差	%	±2.5	±3.0	±5.0
线密度变异系数(CV)	%	≤2.0	≤2.5	≤5.0
断裂强度	cN/dtex	≥3.9	≥3.7	≥3.5
断裂强度变异系数(CV)	%	≤7.0	≤10.0	≤13.0
断裂伸长率	%	M_1±4.0	M_1±6.0	M_1±8.0
断裂伸长率变异系数(CV)	%	≤15.0	≤19.0	≤22.0
沸水收缩率	%	M_2±2.0	M_2±3.0	M_2±4.0
染色均匀度(灰卡)	级	≥3.5	≥3.0	

注：1. M_1 为断裂伸长率中心值，范围为 25～40%。
2. M_2 为沸水收缩率中心值。

表 9　聚酰胺 66 弹力丝（Q/SH009-05-05-94）
（辽阳石油化纤公司企业标准）

序号	项　目	单　位	一等品	二等品	三等品
1	线密度偏差	±%	6.0	7.0	8.0
2	断裂强度	cN/dtex	3.1	2.8	2.6
3	断裂伸长率	%	18～32	18～32	16～35
4	并捻捻度	捻/m	95～120	95～125	90～125
5	卷曲收缩率31dtex	≥%	50	45	40
	76dtex	≥%	35	30	30
6	卷曲稳定度31dtex	≥%	95	90	85
	76dtex	≥%	85	80	80
7	卷曲模量31dtex	≥%	35	30	30
	76dtex	≥%	15	10	10
8	染色均匀度	≥级	4	3	3
9	断裂强度变异系数（CV）	≤%	8.8	12.5	18.8
10	线密度变异系数（CV）	≤%	3.1	5.0	7.5
11	断裂伸长变异系数（CV）	≤%	12.5	15.0	18.8
12	并捻捻度变异系数（CV）	≤%	12.5	15.0	18.8
13	卷曲收缩变异系数（CV）	≤%	5.0	5.3	5.5
14	卷曲稳定变异系数（CV）	≤%	5.0	5.3	5.5
15	卷曲模量变异系数（CV）	≤%	12	15	18

表 10　聚酰胺 6 毛型短纤维技术指标（中华人民共和国行业标准 FZ/T 52001-91）

序号	项目	单位	3.0～5.6dtex				5.7～14.0dtex			
			优等品	一等品	二等品	三等品	优等品	一等品	二等品	三等品
1	线密度偏差率	%	±6.0	±8.0	±10.0	±12.0	±6.0	±8.0	±10.0	±12.0
2	长度偏差率	%	±6.0	±8.0	±10.0	±12.0	±6.0	±9.0	±11.0	±13.0
3	断裂强度	cN/dtex	≥3.80	≥3.60	≥3.40	≥3.20	≥4.00	≥3.60	≥3.40	≥3.20
4	断裂伸长率	%	≤60.0	<65.0	≤70.0	≤75.0	≤60.0	<65.0	≤70.0	≤75.0
5	疵点含量	mg/100g	≤10.0	≤20.0	≤40.0	≤60.0	≤10.0	≤20.0	≤40.0	≤60.0
6	倍长纤维含量	mg/100g	≤15.0	≤50.0	≤70.0	≤100.0	≤20.0	≤60.0	≤80.0	≤100.0
7	卷曲数①	个/25mm	M±2.0	M±2.5	M±3.0	M±3.0	M±2.0	M±2.5	M±3.0	M±3.0

① M 为卷曲数中心值，由供需双方协商确定。

聚酰胺纤维在中国仍属于发展阶段，90年代初在中国合成纤维总产量中不足10%，远远低于世界水平。在第四届北京国际化纤会议上中国提出的发展设想中，预计到2000年中国的聚酰胺纤维产量达到280kt，占合成纤维比重的10%。

6. 产品规格

聚酰胺纤维的品种很多，表8～表10为几个中国代表性产品的标准。

7. 用 途

纤度在300dtex以下的聚酰胺纤维牵伸丝用于羽绒服、滑雪服、伞绸、里子绸、旅行包及混纺织物和丝袜等。

纤度在200dtex以下的聚酰胺弹力丝和各种变形丝主要用于针织品服装，如袜子、手套、紧身衣、运动衫及各种编织物等。80年代后期以来，中国女式长统袜和连裤袜的消费量急剧增加，使得中国15～40dtex聚酰胺纤维弹力丝的生产能力迅速提高。

粗纤度长丝用于地毯与其它铺地织物。高强粗纤度长丝用于轮胎帘子线，输送带织物，安全带等。

单丝纤度为1.4～20dtex的聚酰胺短纤维用于地毯、针刺毡、工业用毡、混纺纱、静电植绒等。

聚酰胺鬃丝用于尼龙搭扣、拉链、牙刷、筛网、渔网等。

表11 聚酰胺纤维消费量，kt[25]

用途类别	品种	消费量
纺织长丝	聚酰胺6	1036
	聚酰胺66	367
地毯长丝（BCF）	聚酰胺6	359
	聚酰胺66	427
工业长丝	聚酰胺6	638
	聚酰胺66	328
短纤维	聚酰胺6	351
	聚酰胺66	366

表11列出聚酰胺纤维几个主要消费用途在1992年的消费量。

参考文献

[1] 樱田一郎著，戴承渠等译，《纤维的化学》，102页，纺织工业出版社，北京，1982年。

[2] B. V. 法凯等编著，张书绅等译，《合成纤维》，上册，318页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[3] 董纪震等，《合成纤维生产工艺学》，中册，223页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[4] 辽阳石油化纤公司等，《锦纶66生产基本知识》，111页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[5] 吴大诚等，《合成纤维熔体纺丝》，353页，纺织工业出版社，北京，1980年。

[6] 同[4]，163页。

[7] 顾尧，合成纤维工业，(2)，60(1985)。

[8] 黄国立，广东化纤，(3)，21(1993)。

[9] 余晓东，中国化纤信息，(12)，8(1993)。

[10] 上海科学技术情报研究所编，《国外合成纤维动向》，216页，上海科学技术情报研究所，上海，1973年。

[11] 《化学纤维1992年年鉴(中文特刊)》，35页，1992年。

[12] Dietrichs, H., *Chemiefasern (Textil Industrie)*, **43/95**(3), E17 (1993).

[13] 同[10]，231页。

[14] 陈克权，《合成纤维的结构与改性》，127页，上海石油化工总厂教育中心，上海，1988年。

[15] *DNR*, **8**(1), 2～9(1991).

[16] Tekaat, T., *Chemiefasern*, **42/84**(11), E120(1992).

[17] 李世钊，北京化纤，(2)，15(1993)。

[18] Shiomura, S., *Indian Textile Journal*, **101** (11), 18～23 (1991).

[19] *High Perfor. Text.*, (3), 7～8(1992).

[20] 同[3]，166页。

[21] 同[2]，299页。

[22] 《第五届北京国际化纤会议论文集》，138页，1994年。

[23] 王东升，聚酰胺通讯，(5)，13(1993)。

[24] 马保东，《中国石化总公司聚酰胺技术开发中心四届一次董事会论文集》，1页，1993年。

[25] 同[22]，115页。

juxianyaan he qita fangzahuan juhewu

聚酰亚胺和其它芳杂环聚合物　Polyimides and Other Heteroaromatic Polymers

蔡贤钦　上海市合成树脂研究所

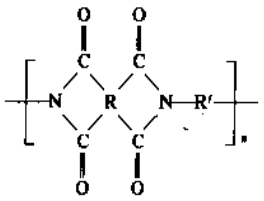
1. **聚酰亚胺** …… 475
1.1. 概述 …… 475
1.2. 芳族线型 PI …… 476
1.2.1. 性能 …… 476
1.2.2. 合成方法 …… 483
1.2.3. 加工方法 …… 488
1.2.4. 应用 …… 489
1.3. 聚醚亚胺 …… 492
1.3.1. 性能 …… 492
1.3.2. 合成方法 …… 494
1.3.3. 经济概况和用途 …… 495
1.4. 聚酰胺亚胺 …… 496
1.4.1. 性能 …… 496
1.4.2. 合成方法 …… 496
1.4.3. 用途 …… 497
1.5. 交联 PI …… 498
1.5.1. 性能 …… 498
1.5.2. 合成方法和加工方法 …… 498
1.5.3. 应用 …… 500
1.6. 其它 PI …… 501
1.6.1. 含氟 PI …… 501
1.6.2. 含硅 PI …… 501
1.6.3. 聚酯亚胺 …… 502
1.7. 经济概况 …… 502
1.7.1. 各国 PI 产量、消费量和制品的构成 …… 502
1.7.2. PI 制品的价格 …… 502
1.7.3. 主要 PI 商品牌号 …… 505
1.8. 毒性与安全 …… 505
2. **其它芳杂环聚合物** …… 506
2.1. 概述 …… 506
2.2. 聚苯并咪唑 …… 506
2.2.1. 性能 …… 506
2.2.2. 合成方法 …… 506
2.2.3. 应用 …… 507
2.3. 聚喹喔啉和聚苯基喹喔啉 …… 507
2.3.1. 性能 …… 508
2.3.2. 合成方法 …… 510
2.3.3. 应用 …… 510
2.4. 聚苯并噁唑 …… 510
2.4.1. 性能 …… 510
2.4.2. 合成方法 …… 510
2.4.3. 应用 …… 511
2.5. 聚苯并噻唑 …… 511
2.5.1. 性能 …… 511
2.5.2. 合成方法 …… 511
2.5.3. 应用 …… 511
2.6. 其它品种 …… 512
2.6.1. 聚亚苯基噁二唑 …… 512
2.6.2. 聚苯并噁嗪酮 …… 513
2.6.3. 聚苯并噁嗪二酮 …… 513
2.6.4. 聚咪唑吡咯酮 …… 513
参考文献 …… 514

1. 聚酰亚胺

1.1. 概　述[1~13]

聚酰亚胺（简称 PI）是由偏苯三酸酐或芳族四酸二酐与芳族二胺合成的一类聚合物，在它的主链中含有亚胺基团，可用（1）式表示。

1908 年，美国 Jones 等人首次合成 PI，但无法加工。直到 50 年代，Du Pont 公司发明二步法后，解决了加工问题，于 1959 年首次制得 PI 漆，商品名为 Pyre-ML，并



(1)

于1961年实现工业化生产，同年制成PI塑料(Vespel)和PI薄膜(Kapton)，并于1965年工业化生产，进入市场销售，从此PI的研究工作进入全盛时期，并相继于1964年，Amoco公司的聚酰胺亚胺（简称PAI）漆（Type-10）、1969年前苏联的可熔性PI塑料（ДФО）、1969年法国Rhone-Poulenc公司的双马来酰亚胺(M型)及1982年美国GE公司的热塑性聚醚亚胺（Ultem）实现工业化生产，进入市场销售。其中聚醚亚胺发展最快，已成为PI系列产品中产量最大、品种最全的高性能工程塑料。

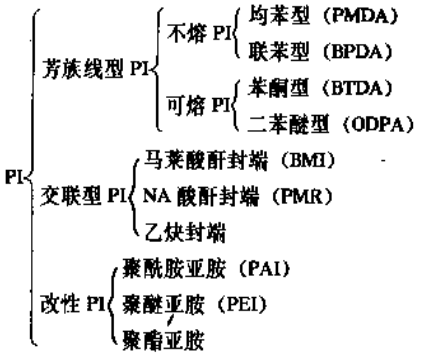


图1. PI的分类

PI是高分子化合物中的一大类，根据化学结构、性能、合成方法、加工方法、用途的不同分成很多类别，但并无统一的分类标准。依化学结构、性能和传统习惯，PI分类见图1。

通过在主链中引入酰胺基团、芳酯基团、多个醚基团，使这类PI在合成方法、加工方法、产品性能等方面都有很大改变，特别是熔融流动性好，可用普通的注塑、挤出设备加工。

1.2. 芳族线型PI

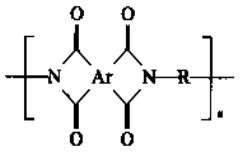
芳族线型PI包括均苯型PI、联苯型PI、苯酮型PI和二苯醚型PI等，也可称作缩聚型PI。是PI系列中最重要、最基本类型。

1.2.1. 性 能[14,15]

(1) 力学性能 PI具有极好的力学性能，特别是高温条件下，强度保持率高，均苯型PI 260℃的拉伸强度保持率接近50%。是高分子材料中高温机械强度最好的品种之一。

PI的力学性能，与化学结构、成型条件有关。特别是PI薄膜和PI纤维，通过外力和热作用，可改变分子的聚集态和取向度，强度和模量将会有很大提高。

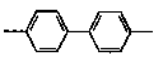
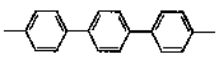
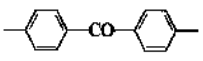
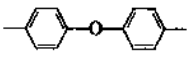
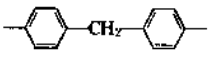
PI的通式为（2）。



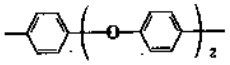
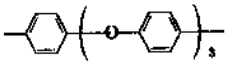
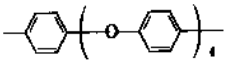
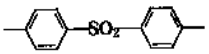
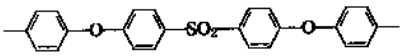
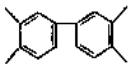
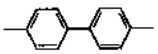
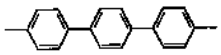
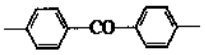
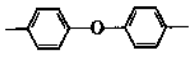
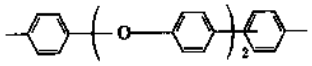
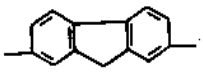
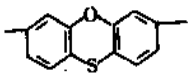
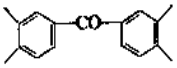
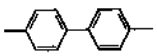
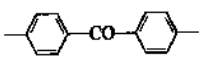
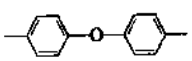
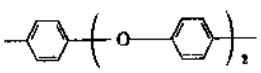
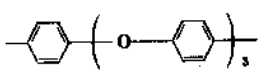
(2)

其化学结构与力学性能和热性能的关系见表1。

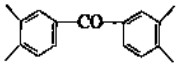
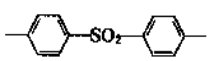
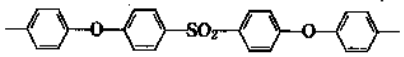
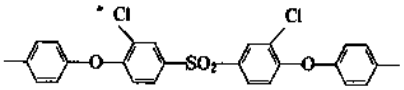
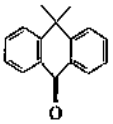
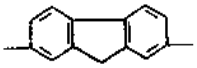
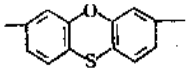
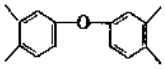
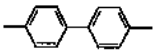
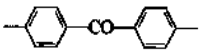
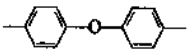
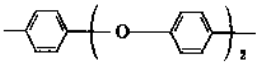
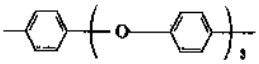
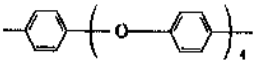
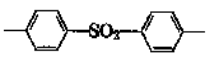
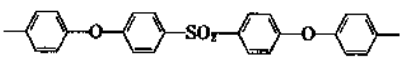
表1 化学结构与机械性能、热稳定性的关系

Ar	R	σ_b, MPa	ε_b, %	特征温度, K				
				T_i	T_0	T_5	T_{10}	T_{100}
		200	2		683	773	803	
		155	4		643	778	818	
		125	20			768	793	
		160, 200	40, 100		663	743	790	893
		120	65	602		793	863	

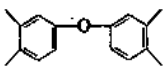
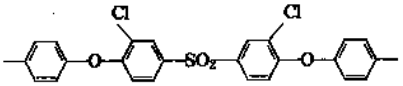
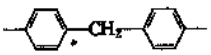
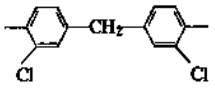
续表

Ar	R	σ_b, MPa	ε_b, %	特征温度, K				
				T_g	τ_0	τ_5	τ_{10}	τ_{100}
		170, 200	100, 130		673	745	780, 833	
		140	60	603, 723	638	718	733	
		140	30	703	693	740	763	
		脆			663	783	813	
		94	3	583	643	713	763	
		145, 230	10		633	753	783	
		186	5			853	863	
		124	6	580		723	763	
		150	18	633		753	793	
		170	22	703				
		200	3		703	793	820	
		104	1		673	783	813	
		140	8					
		150, 200	14	563, 633		700, 773	733, 823	
		160	15	563	673	733	793	
		160	15					
		130	7	508	643	703	743	

续表

Ar	R	σ_b, MPa	ε_b, %	特征温度, K				
				T_g	T_0	T_5	T_{10}	T_{100}
		130	7	580	673	748	783	
		95	5	518	673	773	803	
		120	8	515	633	673	733	
		80	2	658				
		260	9			738	768	
		190	5	563, 677		753	773	
		125, 150	5	733, 763	683	773	823	
		150	5					
		160	6		650	723, 800	783, 833	
		141	16	563		718	753	
		160, 200	50, 100	540	630	723, 773	753, 793	893
		140, 170	50, 75	530	613	733	763	
		130, 170	60, 120	488, 653	620	733	773	
		125	40, 80	470, 623	653	750	773	
		脆		583	673	743	783	
		100	5	513	683	723	783	

续表

Ar	R	σ_b，MPa	ε_b，%	特征温度，K				
				T_s	τ_0	τ_5	τ_{10}	τ_{100}
		130	14	508	623	723	743	
		136	36	522		733	793	
		155	6	508		733	773	

σ_b：断裂伸长强度；ε_b：断裂延伸率；T_s：软化点；

τ_0：起始分解温度；τ_5：失重5%的温度；

τ_{10}：失重10%的温度；τ_{100}：失重100%的温度。

(2) 耐热性能　全芳族线型PI的起始分解温度均在300℃以上，多数结构超过400℃是目前耐热高分子材料中热稳定性最好的品种之一（见表1）。全芳族线型PI的长期耐热性能在280℃以上。热变形温度高，均苯型、联苯型、苯酮型均在300℃以上。均苯型PI可以在−269℃和400℃范围内使用。几种耐热聚合物的耐热性能见图2[9]。

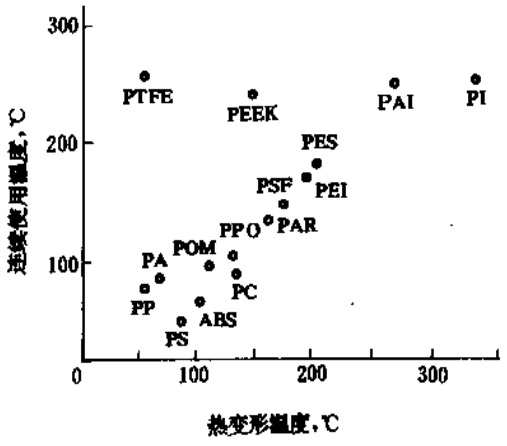


图2　几种耐热聚合物的耐热性能

PI的热膨胀系数，与有机高分子材料相比属于较低的品种，比多数金属材料低，与硅及硅化合物、特种合金相似，见图3[9]。

耐长期热老化性能好是PI类型聚合物的重要特点。PI热老化是一个十分复杂的化学和物理过程，包括高分子断链、交联、链的再排列、结晶、进一步的亚胺化等。这些过程都影响机械性能。在老化过程中，伸长率下降，

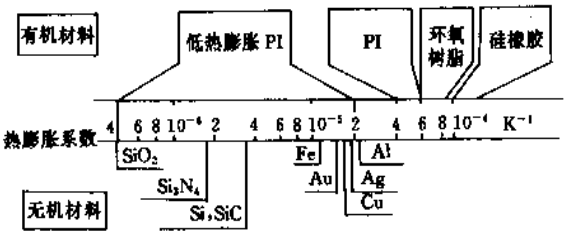


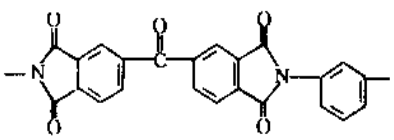
图3　几种材料的热膨胀系数

拉伸模量增加。表2列出几种PI的热老化寿命。

PI的热氧老化性能，与所用的单体二酐和二胺的特性有关。所用二胺依照合成的PI耐热氧老化性能的次序为联苯二胺>苯酮二胺>对或间苯二胺>二苯醚二胺>二苯甲烷二胺。已经发现由BTDA与苯酮二胺合成的LARC-TPI膜在350℃空气中，经250h老化失重仅为同样厚度的Kapton H的1/10。

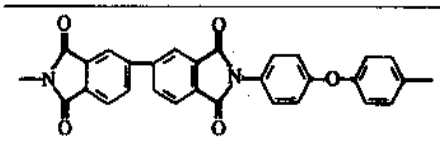
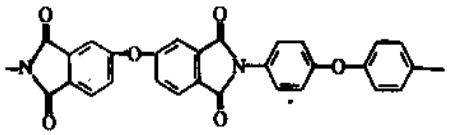
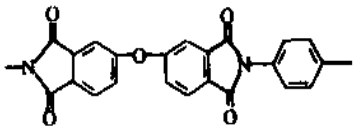
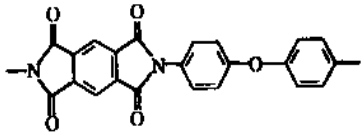
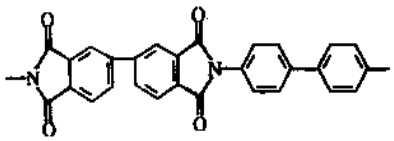
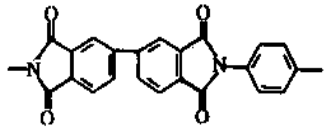
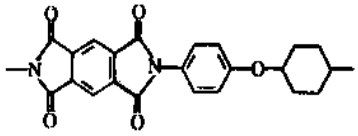
随热氧老化性能[14,16]，在相同单体等当量比条件下，分子量大耐热氧老化好。用单官能封端，可提高耐热氧老化性能。酐过量（0.5～2%）比胺过量热氧化稳定性好。

俄罗斯科学家系统研究了抗氧化添加剂的作用。添加有机磷化合物，作用明显。如(3)，树脂用玻璃纤维增强的复合材料中，在PAA溶液中加入2.5～5%的磷



(3)

表2 PI结构与老化寿命的关系

聚合物结构	简称	原始特性		温度K时的寿命,h					
		σ_b,MPa	ε_b,%	773	723	673	623	573	548
	BP-DPE	173	87	0.29	1.9	17	212	4100	22000
	DPO	175	85	0.27	1.7	14	164	2900	15000
	DPO-B	295	59	0.7	3.8	27	260	3700	17000
	PM	176	84	0.4	2.1	14	124	1640	7100
	强化PM	200	70	0.9	4.6	31	276	3600	16000
	BP-B	283	30	1.5	6.7	37	280	2900	11000
	BP-PP	340	13	4	10				
	强化BP-PP	330	13	9	32	132	683	4700	14000
	H-film	160	70			12 (340)	144 (13000)	2150	13000

注:老化寿命的标准定为在各对应温度下,拉伸强度降低50%,延伸率降到1%时的时间,h。

酸丁酯,制成的复合材料在370℃经175h老化后,弯曲强度由35MPa提高到165MPa,作用十分明显。

加入TPP,使膜的老化寿命延长,在相同条件下PM膜在300℃老化寿命从1640h提高到16000h,而Kapton H分别为2150h和13000h。含10% TPP的PM膜,在450℃老化前后,延伸率提高10%以上。

(3) 电性能[15] 芳族线型PI的电气绝缘性能良好,特别是高温条件下,变化很少。以均苯型PI为例,电击穿强度23℃时为180 kV/mm,200℃时为142 kV/mm,仅降低21%。介电常数由23℃时的3.5降到200℃时3.0。介质损耗角正切值从0.003降到0.002。体积电阻率由10^{18}降到10^{14}。由联苯二酐与二苯醚二胺合成的PI,电击穿强度从25℃时的178 kV/mm到200℃时的180 kV/mm,体积电阻率由10^{17}降到10^{15},变化更少。芳族线型PI是极好的高温绝缘材料。

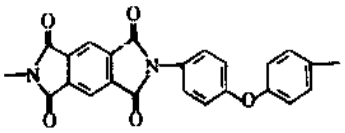
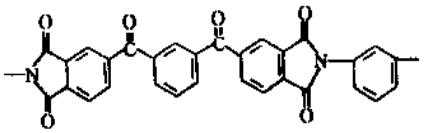
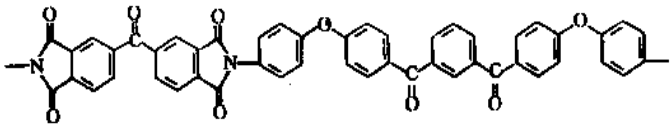
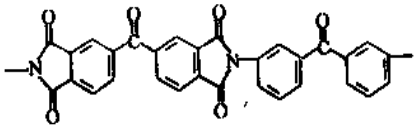
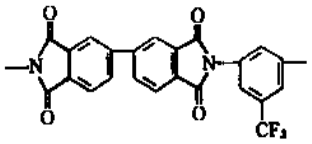
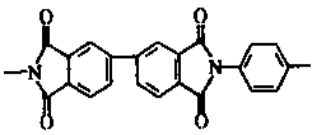
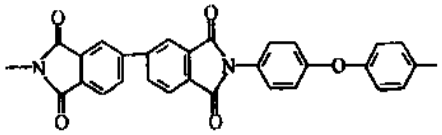
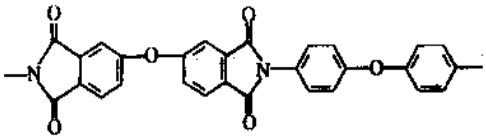
芳族线型PI的主链或侧链引入含硅或氟的链段或基团,PI的介电常数降到2.0~3.0。由于吸水率的降低,电气绝缘性能会得到进一步改进。

(4) 耐辐照性能[16,17]　PI的耐辐照性能在高分子材料中属于最好的一类。通常经10^7 GY (10^9 rad)的γ射线照射，强度和模量保持不变。PI膜经10^8GY (10^{10} rad) γ射线照射以后，色变深，但耐热氧老化性能更好，分解温度保持不变，可能与辐射形成的交联反应有关。辐射对电性能有一定影响，经3×10^8 GY (3×10^{10} rad) γ射线照射，击穿电压从240 kV/mm降到180 kV/mm。介质损耗角正切值升高。芳族线型PI耐中子辐照、耐电子射线照射性能良好。均苯型PI膜，在75℃下，经3×10^{18}中子/cm² 照射后，性能没有变化。经1.4×10^{19}中子/cm² 照射后，仅色稍变深。

PI耐辐照的原因一方面由于在辐照过程中，PI断链和交联同时进行。交联的速率常数0.58×10^{-5}/10kGy (Mrad)，断链常数为0.27×10^{-5}/10kGy (Mrad)，交联快一倍。其次辐射分解产物能重新结合或PI增加链长度。另外辐射裂解在芳杂环上进行，吸收的能量大。

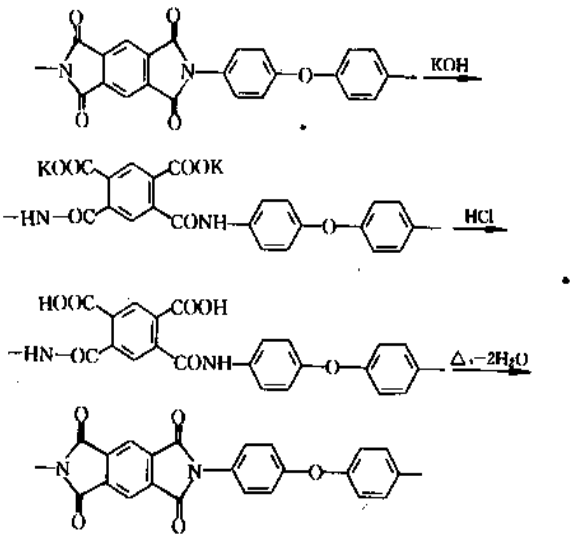
(5) 耐化学试剂及耐水解[15,16,18]性能　芳族线型PI在绝大部分有机溶剂中均不溶解，特别是均苯型PI，几

表3　PI在1 mol/L NaOH水溶液中机械性能的变化

PI		拉伸强度保持率,%
	Kapton pical	0
	Larc-ITPI	90
	Larc-CPI	115
	Larc-TPI	100
	BPDA/3,5-DABTF	100
	Upilex s	80
	Upilex R	80
	ODPA/ODA	83~95

乎耐所有有机试剂。联苯型 PI 的个别品种可溶解于 DMAC 等极性溶剂中。

多数 PI 都不耐酸碱，在强酸，特别是强碱溶液中水解破坏，高温能加速降解反应。以均苯型 PI 为例，在碱性介质中能产生水解反应，反应机理如式（1）。



(1)

由反应机理看，升高温度，能进一步水解成二胺和四酸。经高温处理，又可以还原到 PI。

不同结构 PI，在碱性介质中，机械性能变化有很大差别。将不同化学结构的几种 PI 膜，于 23℃浸入 1 mol/L NaOH 水溶液中，48h 后测定机械性能，结果如表 3。

从表 3 数据可以得出如下规律：带酮桥基二酐与带酮或醚酮桥基二胺合成的结晶型和半结晶可熔 PI，耐碱性最好；联苯二酐合成的 PI 较好，均苯二酐合成的 PI 最差，不能耐碱。

线型 PI 耐水解性能，特别是耐高温水性能不好，见表 4。

表 4 PI 耐水性能

性能	原始	30～100℃ 水中浸 100h	310℃ 再生 2h	30～100℃ 水中浸 100h
σ_b,MPa	186	98	180	160
ε_b,%	62	5	50.7	36

从表 4 看，再生膜再浸入水中，机械性能的下降远比初始膜小。可能是 PI 的端基在水解再生时进一步环化和低分子杂质被除去，再生膜的热稳定性也有所提高。

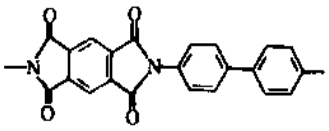
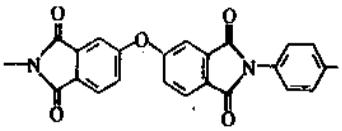
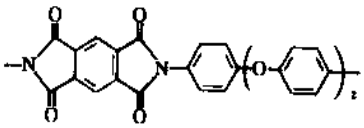
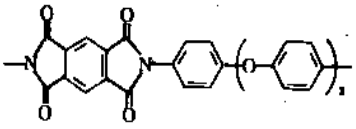
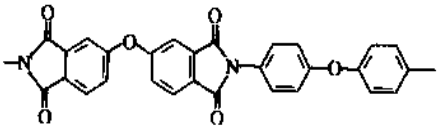
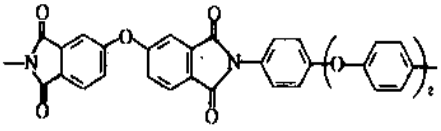
（6）其它特性

a. 结晶[19,20] 通常由对称单体合成的 PI 倾向于结晶，不对称或较少对称单体合成的 PI 结晶度低。结晶与化学结构有十分密切的关系。均苯四甲酸二酐与各种二胺合成的 PI 中，高对称的对苯二胺合成的 PI 有很高的结晶性，而对称度较低的二胺，如间苯二胺、二苯醚二胺、二苯硫醚二胺合成的 PI 需经过高温退火以后才有不同程度的结晶。

系统研究各种 PI 的结晶时发现，由醚或酮桥基通过间位或对位联接起来的二胺合成的 PI 结晶度与所用二酐的结构有关，依下列次序：BTDA＞PMDA＞BPDA＝ODPA。但 BPDA 与 ODPA 合成的 PI 实际上没有结晶，即使通过退火也不太可能有结晶。

几种典型 PI 的结晶度见表 5。

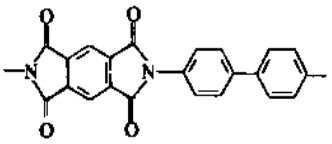
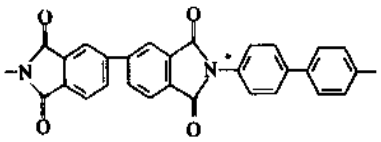
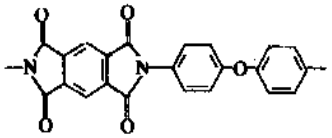
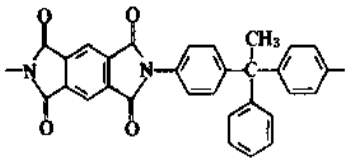
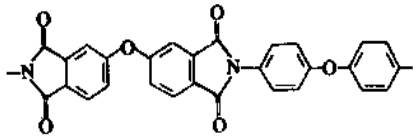
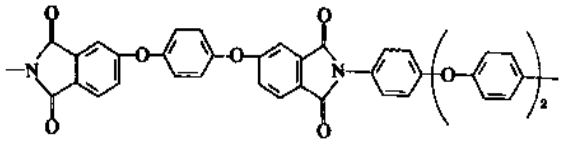
表 5 几种 PI 的结晶度

结 构	结晶度 %
	45
	50
	18
	18
	0
	30

一些半结晶的 PI，如 Larc-TPI，可以用化学或加热方法，使它转化成高结晶熔点形式存在，也可以转化成无定型形式。

b. 光学性能[21] PI 是一种高折射率材料，醚类型 PI≥1.69，不带醚桥的 PI≥1.78，见表 6。如此高折射率，只有特种无机玻璃才能达到，因此 PI 也用作抗反射涂料。

表 6　几种 PI 的折射率

PI	ρ, g/cm³	n_D^{20}
	1.430	>1.78
	1.400	>1.78
	1.410	1.700
	1.290	1.680
	1.370	1.690
	1.340	1.680

注：ρ 为密度；n_D^{20} 为折射率。

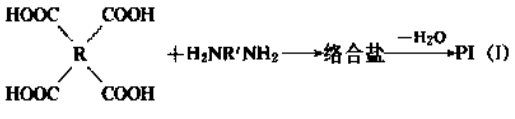
PI 多数品种都有较深的颜色。因太阳能电池、液晶显示器等微电子工业需要无色透明 PI，通过改变化学结构，已合成一系列无色透明的 PI。

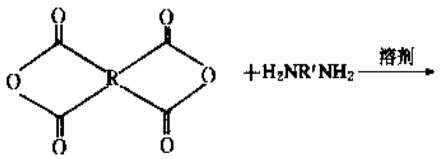
合成浅色和无色 PI 的最有效的方法是在二酐或二胺中引入烷基，不仅可以防止造成带色的电子相互作用，也能破坏沿主链方向形成易带色的共轭体系的倾向。作 300h 太阳光照射试验，主链含苯氧和六氟异亚丙基链节的线型芳族 PI 颜色最浅。

1.2.2.　合成方法

芳族线型 PI，多数品种不溶不熔，难以用常规的溶液聚合或熔融缩聚方法合成。直到 50 年代，Du Pont 公司通过合成聚酰胺酸溶液，然后在加工时，经热或化学方法转化成 PI，通常称为二步法合成 PI。也有个别品种，可以溶解于溶剂，通过溶液一步法合成 PI。

(1) 二步法　二步法合成 PI 有二条路线[20]，化学方程式为 (2)。

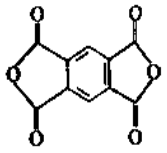
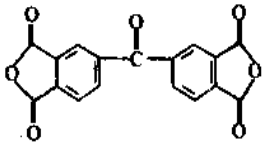
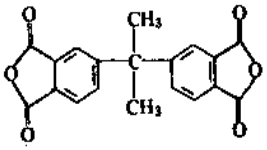
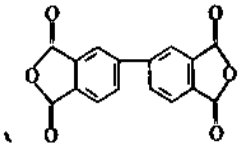
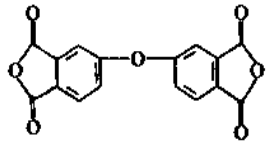
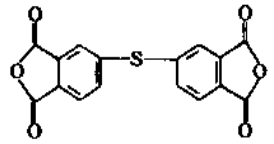
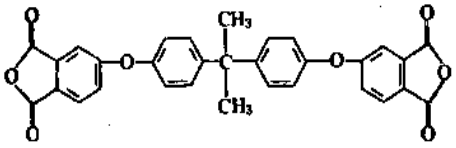
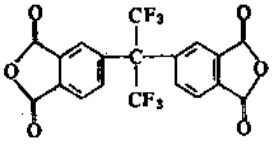
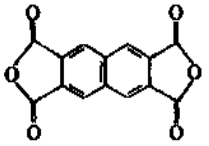




聚酰胺酸 $\xrightarrow{-H_2O}$ PI (II)　　(2)

50 年代中期有人用芳族四酸与长链脂肪二胺在 110～140℃形成盐，然后在 250～300℃，熔融缩聚，脱 H_2O 形成 PI。这种方法 (I) 仅适用于可熔 PI。芳族二酐

表7 合成芳族线型PI常用的二酐

化学名	结构式	电子亲合势 E_a[28]
均苯四甲酸二酐(PMDA)		1.9
苯酮二酐(BTDA)		1.55
2,2-双(3,4-二甲酸苯二酐)丙烷		
3,3,4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)		1.38
双(3,4-二甲酸苯二酐)醚(ODPA)		1.30
双(3,4-二甲酸苯二酐)硫醚		
双酚A二醚二酐		1.12
2,2-双(3,4-二甲酸苯二酐)六氟丙烷(6FDA)		
2,3,6,7-萘四酸二酐		

续表

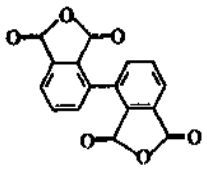
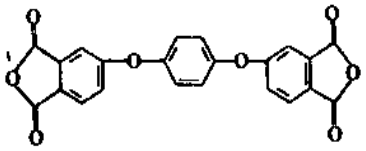
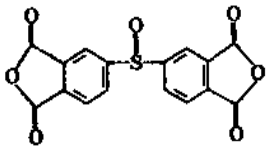
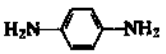
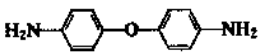
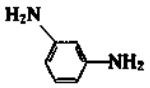
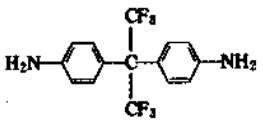
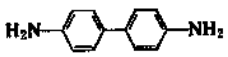
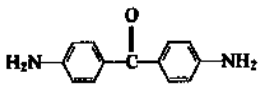
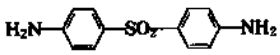
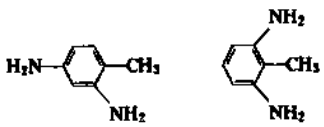
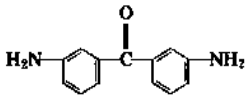
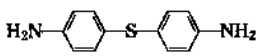
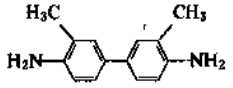
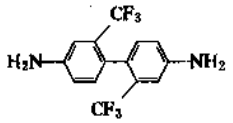
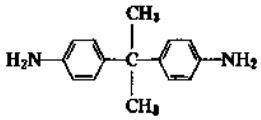
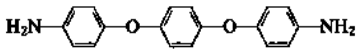
化学名	结构式	电子亲合势 E_a[23]
2,2′,3,3′-联苯四酸二酐		
氢醌二醚二酐		1.19
双(3,4-二甲酸苯二酐)亚砜		1.57

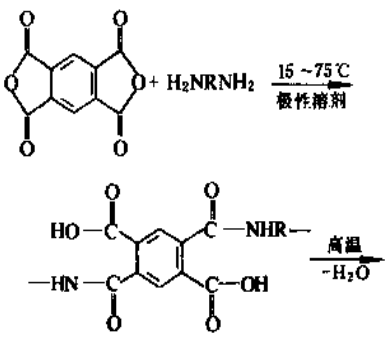
表8　合成芳族线型PI常用的二胺

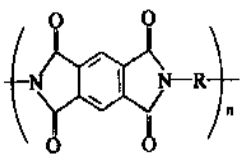
化学名	结构式	碱性,pK_a[22]
对苯二胺		6.08
4,4′-二氨基二苯醚		5.20
间苯二胺		4.80
2,2-双(4,-氨基苯)全氟丙烷		
4,4′-二氨基联苯		4.60
4,4′-二氨基二苯酮		3.10
4,4′-二氨基二苯砜		2.15
2,4-和2,6-二氨基甲苯		

续表

化学名	结构式	碱性，pK_a[22]
3,3-二氨基苯酮		
4,4′-二氨基二苯硫醚		
3,3′-二甲基联苯二胺		
2,2′-二全氟甲基联苯二胺		
4,4′-异亚丙基二苯胺		
1,4-双(对氨苯氧基)苯		
1,3-双(对氨苯氧基)苯		

与芳族二胺合成的PI，不溶不熔，不能用成盐方法合成。直到50年代末，Du Pont公司用芳族二酐与芳族二胺，在室温下极性溶剂中合成可溶的聚酰胺酸（简称PAA）溶液，然后高温转化成PI。这种方法（II）是目前研究和工业化生产PI最广泛使用的方法[1~3]。以PMDA为例，与二苯醚二胺合成PI。首先将二苯醚二胺在室温下溶解于DMAC中，然后将PMDA以固体形式分步加到二胺溶液中，在室温到75℃下反应，合成聚酰胺酸（PAA）溶液。接着经高温或化学方法转化成PI。这种方法的特点是PAA可溶解于DMAC等极性溶剂中，形成PAA溶液，用作漆，涂膜和制成模塑粉，解决了加工问题，使PI得到实际应用。化学反应式如（3）。





(3)

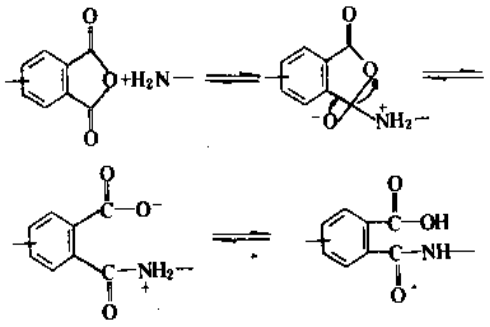
a. 合成芳族线型PI常用的原料[20,22] 见表7～表9。

表9 常用的溶剂[20]

化学名称	简称
N,*N*-二甲基甲酰胺	DMF
N,*N*-二乙基甲酰胺	DEF
N,*N*-二甲基乙酰胺	DMAC
二甲基亚砜	DMSO
N-甲基-2-吡咯烷酮	NMP
吡啶	
二甲基砜	
六甲基磷酰胺	
N-乙基-2-吡咯烷酮	
乙二醇二甲醚	
乙二醇二乙醚	

近年来还有一些新的单体出现，可以合成新的PI。

b. PAA的合成　PAA合成的化学反应式（4）。



(4)

PAA合成反应过程中，参与反应的单体与产物处于平衡状态，链增长反应是可逆反应[8,9]。反应从胺与酐的电荷转移络合开始，通过质子转移，有效地促进反应向右进行。反应在极性溶剂中进行，它能与PAA链上的羧基形成强氢键络合物。因此，多数芳族二酐与芳族二胺聚合，可得到高分子量的PAA。

PAA形成的链增长过程是亲核取代反应，酐的酰化速度常数与酐的电子亲合势及芳族二胺的离子化潜能(ionisation potential)，即供电子能力有关。实验已证实二胺的碱性值pK_a与相应的酰化常数的对数有线性关系。在PI合成中常用的芳族二酐的E_a与芳族二胺的pK_a值列于表7和表8中。

聚合速度受溶剂的影响，通常溶剂的碱性越强，酰化速度越大。溶剂的影响使酰化速度增大的次序为间甲酚>DMAC>乙腈>THF。

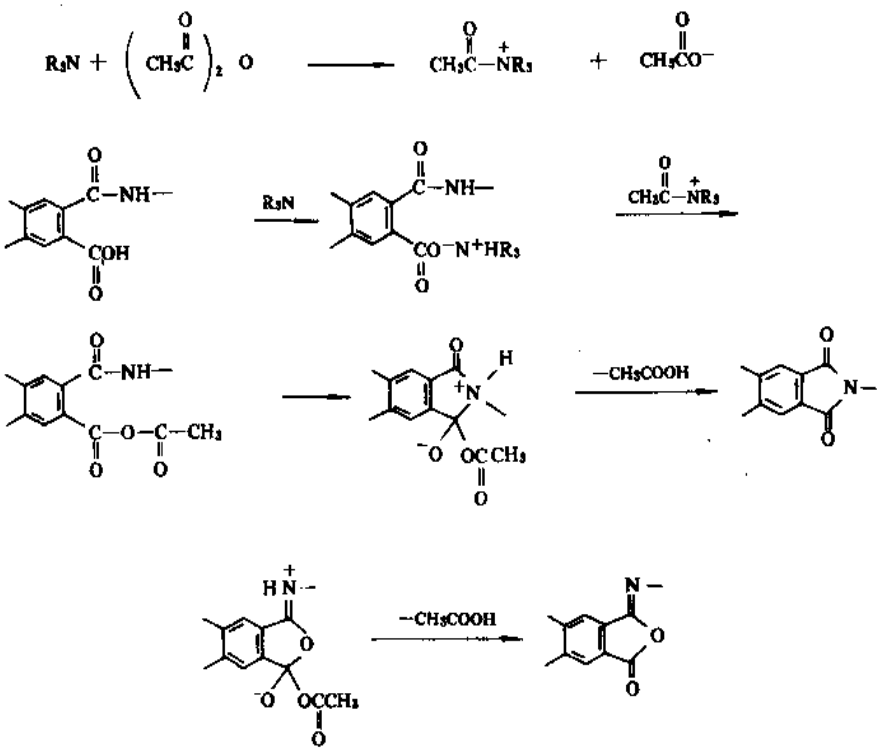
除单体及溶剂的纯度外，影响PAA的分子量及反应速度的因素很多。PAA合成过程是放热反应，降低反应温度，平衡有利于向右移动，得到高分子量产物。

c. PAA转化成PI　PAA转化成PI，有热转化和化学转化二种方法。

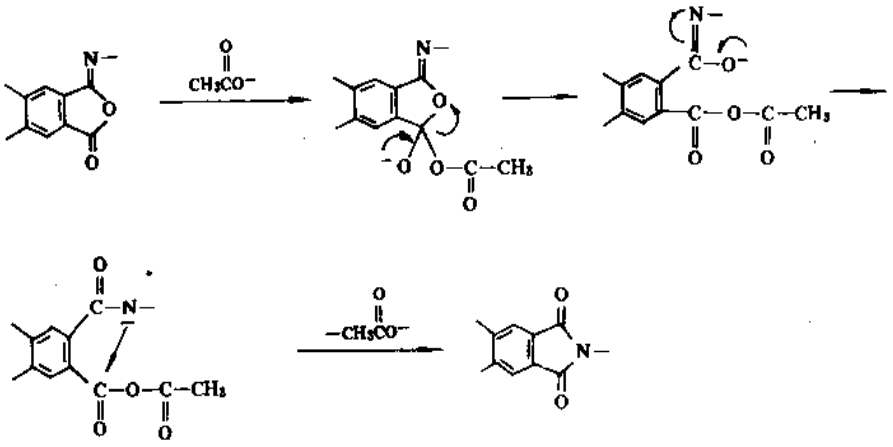
PAA树脂经250～300℃高温热处理，分子发生内环化，转化成PI。

近年研究证实，PAA转化成PI的过程中，同时存在降解、成酐、再聚合和亚胺化反应，同时随温度的变化而变化，见图4。当温度升高，出现第一个吸热峰（即A区域），PAA分子发生降解。继续升温，出现第二个峰，即亚胺化峰（B区域），PAA分子发生亚胺化。随温度升高，酐和胺转化成PAA和亚胺基团，又随酐和胺基团的不断减少，反应向右移动。当温度升到225℃酐与胺的浓度降到零，酰胺酸基团转化成亚胺基团。实验还证实，PAA必须加热到300℃以上，才能达到定量或接近定量环化。在350℃以上长时间加热，形成交联。温度继续上升到400℃，亚胺化率相反下降到低于85%。

化学亚胺化的反应方程式为（5）。



(5)



(6)

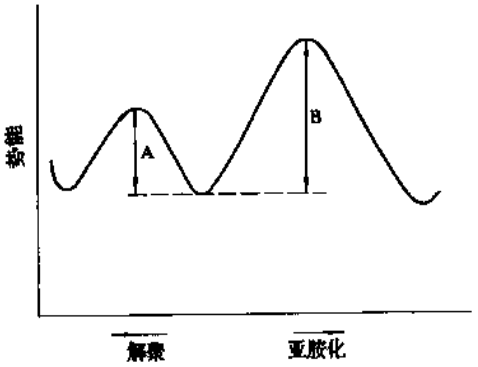


图4 亚胺化过程中势能的变化
A—解聚；B—亚胺化

PAA在转化过程中，有两种不同路线，如果是氮原子攻击，产物是异亚胺，如果是氧原子攻击，产物是亚胺。异亚胺在醋酸离子催化作用下仍能转化成亚胺，化学反应式如(6)。

在化学亚胺化过程中，分子量不变化，机械性能也不变化，这是化学亚胺化用于纤维和膜制造的最大优势，用于模塑粉的生产，得到高分子量，高机械性能的PI制品。

(2) 一步法[22,23] 在有机溶剂中可溶或可熔的PI，可以用溶液一步法合成或熔融一步法合成。

将二酐和二胺在高沸点有机溶剂中，180～220℃条件下，链增长和亚胺化同时发生。亚胺化生成的水通过添加到反应体系中的带水剂蒸出。常用的带水剂有硝基苯、氯苯等，与溶剂间甲酚、异喹啉等混合使用。这种方法，对非活性的二胺和二酐反应特别有用。如用苯代二酐，由于位阻效应，不能在室温下合成PAA。用高温溶液，一步法可以快速合成高分子量的PI溶液。高温一步法合成的PI结晶度高于二步法合成的同类产品。

1.2.3. 加工方法

芳族线型PI的主要特点之一是不溶不熔，难以加工。为适应这种特点，PI的加工方法也非常特殊，以均苯型PI为例，薄膜以PAA溶液加工。模塑粉用粉浆冶金方法压制塑料制品。

(1) PI模塑粉的生产方法[24] 均苯型聚酰亚胺(PMDA-ODA)及其共聚物的模塑粉的生产，是PI生产方法中最有代表性的方法。工艺过程分为PAA合成、化学亚胺化、分离、洗涤净化、溶剂回收等工序。典型的流程见图5。

PAA合成在室温到75℃下进行，制得的PAA溶液送合成PI的反应釜，在脱水剂、催化剂、增溶剂、带水剂存在下，回流，进行化学亚胺化、经2～4 h反应后，得到PI沉淀物，经离心分离，丙酮多次洗涤，除去残留的低分子物，再次将PI粉送到醋酐回流塔，经进一步脱水环化处理和丙酮洗涤，得到精制的PI模塑粉，再经真空高温烘干，包装备用。各种溶剂及脱水剂等，在回收工序中分别回收并部分再用。

(2) 薄膜生产方法[25] 均苯型PI薄膜是用二步法生产。首先合成PAA溶液，然后涂在载体上，加热脱除溶剂，高温就地脱水环化制成PI薄膜，简单工艺流程见图6。

a. 合成PAA 将ODA在聚合釜中溶解于DMAC中，将96%的PMDA以固体形式加到ODA溶液中，控制在25～75℃反应，待完全溶解后，将留下的PMDA溶解在DMAC中，分批加入，直到所需粘度为止；

b. 过滤、脱泡 PAA树脂经过滤，除去各种机械杂质，并稀释到所需固含量和粘度，静止脱除气泡备用；

c. 涂膜和脱离剂 将上述制得的PAA溶液，均匀

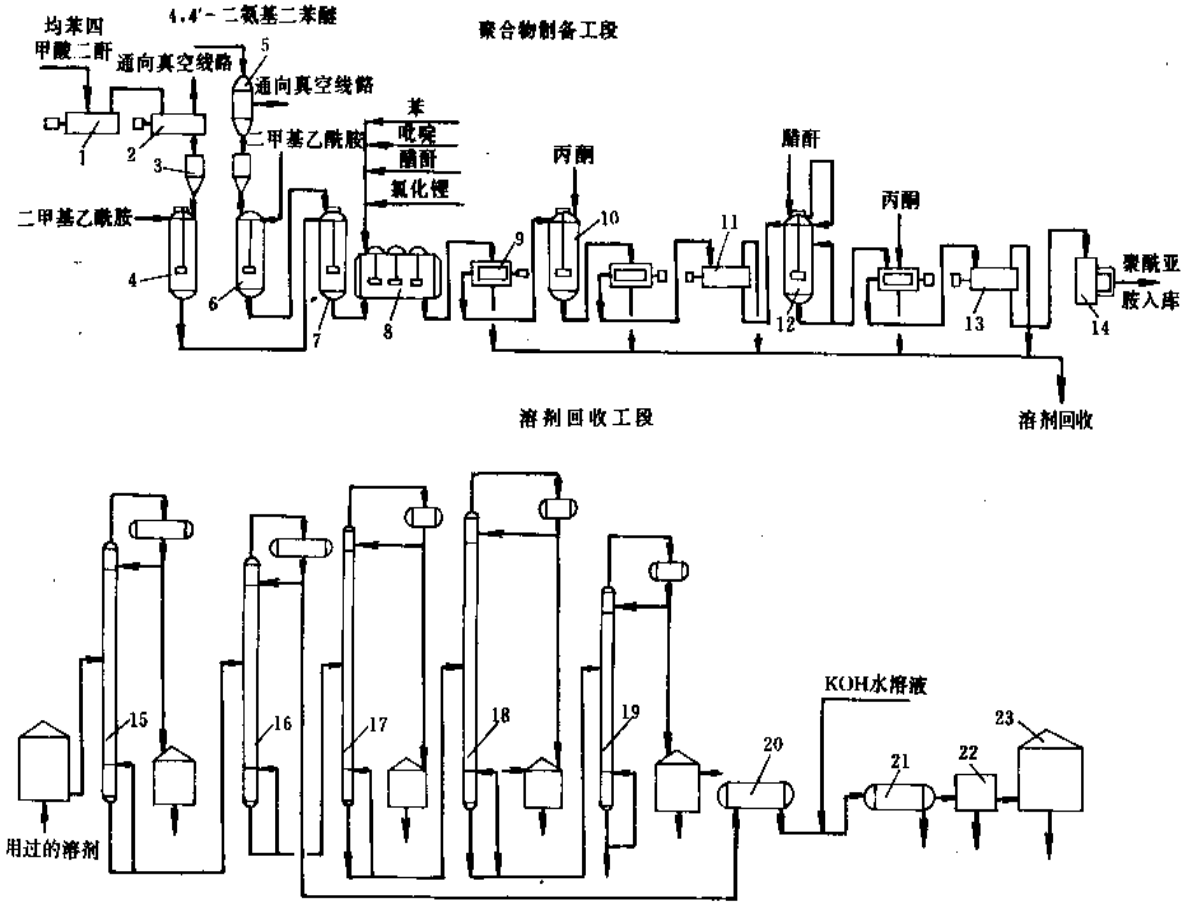


图5　均苯型PI模塑粉生产流程图

1—均苯四甲酸二酐升华器；2—均苯四甲酸二酐升华物收集器；3—称量料斗；4—均苯四甲酸二酐溶液的制备装置（2台）；5—4,4'-二氨基二苯醚的真空干燥装置；6—4,4'-二氨基二苯醚溶液的制备装置（2台）；7—制取聚酰胺酸的反应器（2台）；8—合成聚酰亚胺的反应器（2台）；9—离心机（2台）；10—聚酰亚胺洗涤器；11—真空干燥器；12—用沸腾醋酐处理聚合物的装置（3台）；13—聚合物热处理装置（3台）；14—包装机；15—回收丙酮；16—回收苯+醋酸混合物；17—回收吡啶；18—回收醋酐；19—回收二甲基乙酰胺；20—沉淀池；21—倾析器；22—苯干燥器；23—苯容器

涂于流延机钢带上，经连续涂膜和连续烘干，脱除溶剂；

d. 热亚胺化和热定型　脱除溶液以后的膜，从载体上剥下，连续送到300～400℃高温的亚胺化炉，经过几s到几min的处理，得到PI薄膜，再经过热定型炉，膜从高温逐步冷到室温，收卷。

流延膜，经过热态下拉伸，膜的力学性能大大提高，称这种方法为流延拉伸法，已成为国内外生产高性能PI薄膜的主要方法。

(3) 塑料加工方法[26]　PI多数品种不熔，有些虽然有熔点，但熔体流动性低，难以用注射等通用塑料加工设备成型。PMDA型PI树脂，没有熔点。针对上述特点，均苯型PI用粉末冶金技术，在200～300℃温度下，加压直到超过对应温度时的模量，然后脱膜，在常压下，依照一定程序，烧结成PMDA型PI塑料。低熔融流动性，高熔点PI树脂，通过模压方法成型，如将干燥的PI 2080粉末加到250℃模具中，再加热到350℃。加压力3.5MPa，待冷到330℃，压力升到21～35MPa，并维持此压力冷却到250℃以下，即低于PI 2080的玻璃化温度，解除压力，脱模。

(4) 复合材料加工[26]　PI复合材料，特别是线型热塑性PI复合材料，树脂熔融流动性低，用热压锅成型压力难以达到，只有Larc-TPI用玻璃纤维或碳纤维增强，有可能用热压锅成型。其它线型PI均用层压方法加工成层压板，作电子仪器上用的线路板基材。

1.2.4.　应　用

PI作为一种高性能，有特殊用途的特种材料，能加工成薄膜、塑料、纤维、复合材料、泡沫塑料、涂料、漆

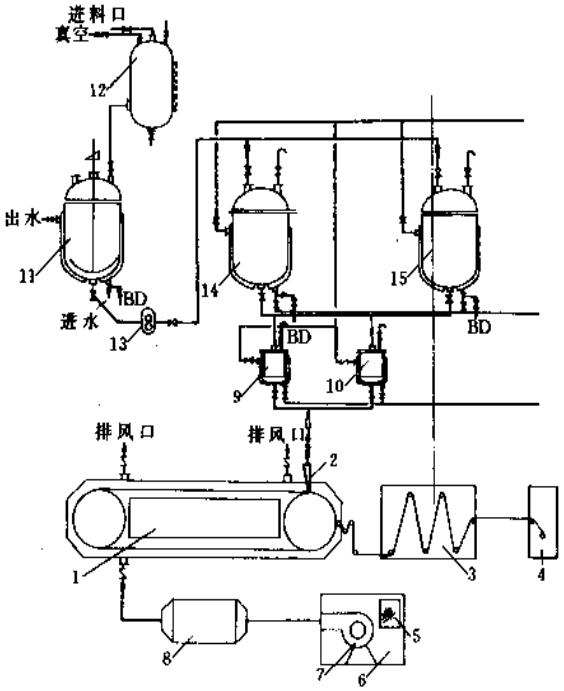


图6 PI薄膜生产工艺流程简图

1—流延机；2—流延嘴；3—亚胺化炉；4—收卷；5—过滤器；6—净化室；7—鼓风机；8—空气加热器；9，10—过滤器；11—聚合釜；12—溶剂贮槽；13—输送泵；14，15—脱泡槽

和粘合剂等制品。早期的用途分配为：电器电子工业35%，化学工业20%，宇航工业25%，石油工业10%，办公机械5%，其它5%。宇航和电子工业占大部分[27]。

(1) PI薄膜的用途[27~30] PI薄膜是1965年美国Du Pont公司首先工业化生产。目前中国、日本、俄罗斯有一定量产品，绝大部分市场仍然由Du Pont垄断。

PI薄膜的商品牌号见表10。

表10 PI的主要商品牌号

公 司	商品名
Du Pont	Kapton
Allied-Signal①	Apical
Ube Industries	Upilex
俄罗斯	PM-1
中国②	H

① 日本钟渊与美国Allied合资。

② 中国有10余家生产厂。

1993年全世界的生产能力达到3500t，日美两国预计3000t。

PI薄膜的用途分配见表11。

美国PI薄膜的主要用途是柔性印刷线路基材和电线电缆绝缘。日本PI薄膜的大部用于柔性印刷线路基材。

以Du Pont公司的Kapton H为例，PI薄膜的主要性能指标见表12。

表11 PI薄膜的用途分配（美国）

用 途	1988年，t	平均增长率，%（1988~1993年）
柔性印刷线路及自粘带	222.5	15
电线电缆	189	0.7
电 机	99	2~3
压敏带	40.5	15
其 它	58.5	15
合 计	589.5	9~11

表12 Kapton H的主要性能数据

性 能	数 值	标 准 号
密度，g/cm³	1.42	ASTMD
折射率	1.78	Becke Line
动摩擦系数	0.42	ASTM D-1894—63
线膨胀系数(−14~38℃)，m/(m·K)	2×10^{-5}	ASTM D-696—44
导热系数，W/(m·K)		
23℃	0.155	TC-1000仪
200℃	0.178	TC-1000仪
比热容，J/(g·℃)	1.093	
耐燃性	94YTM-O	UL-94
极限氧指数，%	38	ASTM D-2863—74
玻璃化转变温度，℃	360~410	
拉伸强度，MPa		
−196℃	241.0	ASTM D882—64T
200℃	117.0	ASTM D882—64T
拉伸延伸率，%		
−196℃	2.0	ASTM D882—64T
200℃	90.0	ASTM D882—64T
击穿强度(23℃) kV/mm	276	ASTM D149—61
介质损耗角正切值 (10^3Hz)，%	0.25	ASTM D150—59
介电常数(10^3Hz)	3.5	ASTM D150—597
体积电阻率(23℃)，Ω·cm	1×10^{16}	ASTM D257-61
吸水率(23℃)，%	2.9	

PI薄膜应用于电机绝缘，以机车的牵引电机为例，用PI薄膜代替涤纶薄膜为主的H级绝缘结构，将功率为373 kW(500 hP)的电机提高到559kW(750 hP)，即5%，

重量和体积相对减少25%以上，使用寿命延长1倍，可靠性提高。

用PI薄膜为主绝缘的电机，能耐热冲击到400℃不击穿。这种电机，除用于机车牵引外，还在军用舰船、飞机、坦克、起重、轧钢、采矿和潜油、潜水设备上使用，具有可靠性高、寿命长等优点。用作航空导线的绝缘材料，美国西欧飞机和导弹用的导线和电缆几乎全部用PI薄膜作绝缘。主要优点是绝缘性能好，重量轻，可靠性高，耐热冲击温度高达400℃。也用于柔性印刷线路基材，日本大量生产以PI薄膜为基材的柔性印刷线路。PI薄膜为基材的柔性印刷线路，重量轻，能耐300℃焊锡不损坏，满足电子工业中波峰焊工艺的需要。

(2) PI塑料的应用[27,28,30]　1961年，Du Pont公司首次报道Vespel SP PI塑料，直到65年推向市场。目前，PI塑料特别是PEI和PAI等改性品种，已逐步发展成大规模生产。但线型均苯PI，如BTDA和OPDA等由于价格高昂，加工困难，用途仍然局限于一些有特殊要求的场合，用量有限。这类品种的主要商品牌号见表13。

表13　PI塑料商品牌号

公司名称	商品名称
Du Pont	Vespel SP，Avimid N
Lenzing	P84（原PI 2080）
三井东亚	New-TPI
俄罗斯	ДФО，PM-67，PM-69
中国上海合成树脂研究所	YS-20，YS-12
中国长春应用化学研究所	Ry-1

此类PI塑料的性能特殊，特别是高温机械强度的保持率和耐磨特性，是其它塑料无法相比的。

以Du Pont公司的Vespel SP-1（均苯型PI）和Vespel SP-21（含15%石墨）与俄罗斯的PM-67为例，性能见表14。

表14　Vespel-SP和PM-67的性能

性　能	SP-1	SP-21	PM-67
密度，g/cm³	1.43	1.51	1.4
拉伸强度，MPa			
23℃	88.0	67.0	120～140①
260℃	42.3	38.7	5～10②
拉伸延伸率(23℃)，%	7.5	4.5	5～10①
拉伸模量，MPa			
23℃	3170.0	4800.0	4370.0
260℃	1900.0	2500.0	2200.0②
弯曲强度，MPa			
23℃	134.0	123.0	70.4
260℃	77.5	63.5	35.2②
冲击强度，J/m			
缺口，23℃	80.0	42.7	
无缺口，23℃	1601	427	
磨损率(pv=25000，无润滑，空气介质)，mm/1000h	5.52	2.3	
摩擦系数(pv=25000，空气介质)	0.29	0.24	
吸水率(23℃，24h)，%	1.0～1.3	0.8～1.1	0.22～0.3
线膨胀系数(23～250℃)，$10^{6}K^{-1}$	30.0	27.0	60.0
氧指数，%	53.0	49.0	
热变型温度(1.8MPa)，℃	360.0	360.0	

① 断裂强度和延伸率。

② 300℃测试。

SP类塑料的主要用途是作密封和耐磨材料，如无润滑轴承、轴衬、轴瓦、止推轴承、滑块、活塞环；导航仪表的轴承保持架，汽车、飞机压缩机的轴承、活塞环，导向环；化工及石油工业的泵、阀座、高压密封环等。YS-20和YS-12除用作电子、电器零件使用外，还在耐磨、超低温条件下作密封环等。

(3) PI粘合剂的应用[28,31,32]　PI粘合剂在航空和宇航工业中，用作金属、复合材料结构件的粘接。在电子工业行业，用于集成电路盘片和柔性印刷线路的粘接。1988年，美国PI粘合剂的用量约11～15t，75%用于电子工业。航空、宇航和电子工业要求PI粘合剂具有耐高温性能。一些高速运输机，需要粘合剂能在−54～260℃使用数万h。粘合金属，相互的热膨胀系数要接近，否则将要断裂。还需要粘合剂吸湿低，强度高，坚韧性好。用于烧烤炉的支架，器皿，内壁的保护涂层，不受洗涤剂和热油的影响。除粘合剂最终性能外，在使用过程中还要求存放稳定，施工时固化温度和固化压力低。

PI粘合剂在使用时，多数品种都用玻璃网布为载体，制成胶膜，分底胶配合使用。

以美国ACC生产的FM-34为例，制成厚度为0.355～0.38mm的玻璃网布支撑的胶膜，与底胶相配合。固化温度285℃，固化时间1.5h，固化压力0.35MPa，可用热压锅成型，已在美国飞机及各种航天器材上使用。可用来粘接铝合金、钛合金、复合材料。如对钛合金之间粘合，室温剪切强度19.7MPa，316℃为9.4MPa，316℃经160h老化后，316℃测为11.0MPa，−50℃时14.5MPa。近年以美国NASA为首的一些研究机构，对酮酐型半结晶PI粘合剂作广泛研究，在主链中引入各种醚、酮基团，通过间位连接，制得的PI粘合剂，粘接钛合金，室温塔剪强度超过49.0MPa，已在航天器上应用。

(4) PI纤维的应用[33～35]　PI纤维连续使用温度−269～230℃，短时间达到430℃。耐10^{8}GY（10^{10} rad）γ-射线照射，强度保持90%，耐几乎所有有机溶剂。不

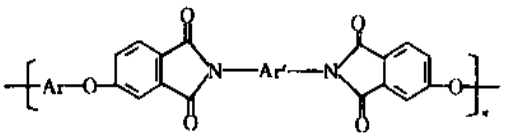
燃，氧指数40%以上。近年Lenzing公司生产的P4纤维，价格低，可在220℃以上使用，已有工业规模生产，用作防火衣服，高温过滤器，绝缘纸等。

(5)其它用途[36~38] PI作为复合材料基体使用，Du Pont公司的Avimid N (1980年以前称作NR 150)，用玻璃纤维或碳纤维增强制成层压板，能在316℃长期使用，耐热氧老化性能好。近年对Larc-TPI类半结晶可熔PI的研究，通过改进熔融流动性，有可能制造大尺寸，形状复杂的PI复合材料零件，在宇航工业中得到实际应用。

PI通过引入光敏基团，在半导体和微电子工业领域应用，用作集成电路的钝化涂层和高性能的光刻材料。

1.3. 聚醚亚胺

聚醚亚胺(简称PEI)是指主链由醚和亚胺、异丙基基团为桥，将芳环联接而成的聚合物，其化学结构通式为(4)。



(4)

PEI由美国GE公司的Joseph Wirth等人于70年代初发现，于1982年实现工业化生产，目前，是PI系列产品中最大的品种。

1.3.1. 性 能[39]

PEI是一种无定型的热塑性塑料。

有良好的力学性能，室温下的拉伸强度超过100MPa，弯曲模量大于3.3GPa，弯曲强度大于145MPa。在180℃时，拉伸强度>41MPa，弯曲模量>2.1GPa，是未增强热塑性塑料中最好的品种之一。用玻璃纤维增强，力学性能将有很大提高。

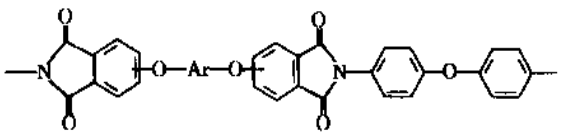
有优良的电气绝缘性能，在频率由50Hz到10^9Hz范围内，电性能变化较少。PEI的击穿强度71 kV/mm，介电常数3.15，介质损耗角正切值0.0013，体积电阻率$6.7\times10^{17}\Omega\cdot cm$。

热稳定性极好。玻璃化转变温度210~277℃，在负载下的热变形温度200℃，连续使用温度170℃。1%热失重温度为450~500℃。

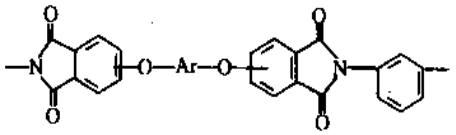
具有阻燃性能，氧指数47%，是热塑性塑料中最好的品种之一，燃烧发烟量少。

耐几乎大部有机溶剂，耐酸和稀碱，耐水解性能好，在沸水中煮10000h，能保留力学性能的85%。耐紫外光性能好，经氙光1000h照射，拉伸强度变化很少。经1MGY (10^8 rad) γ射线照射，拉伸强度的降低不超过5%。

PEI的性能与化学结构有关，具有(5)结构PEI的性能见表15[40]。具有(6)结构通式的PEI性能见表16[40]。



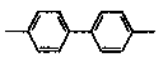
(5)



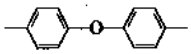
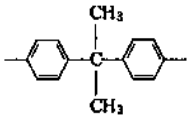
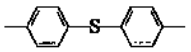
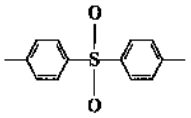
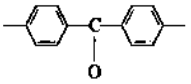
(6)

从表15和表16可以看出，Ar为联苯时，PEI的T_g最高，二苯硫醚最低，二苯基异丙烷时的溶解性能最好。就所用二胺看，二苯醚二胺的T_g较低。从连接位置看，3,3′位溶解性好，4,4′位多数不溶解。

表15 PEI的性能

Ar	取代基在异构体中的位置	特性粘度②dl/g	玻璃化温度①,℃	起始质量损失②1%的温度,℃		在下列溶剂中的溶解性④		
				在空气中	在氮气中	MP	DMFA	$CHCl_3$
	3,4′	0.44	226	400	480	s	s	s
	4,4′	0.57	209	480	520	溶胀	ns	ns
	3,3′	2.25	263	475	505	s	ns	ns
	4,4′	1.71	237	486	553	s	ns	溶胀
	3,3′	1.70	277	485	510	s	s	s
	4,4′	0.33	229	490	540	s	ns	ns

续表

Ar	取代基在异构体中的位置	特性粘度③ dl/g	玻璃化温度①,℃	起始质量损失②1%的温度,℃		在下列溶剂中的溶解性④		
				在空气中	在氮气中	MP	DMFA	$CHCl_3$
	3,3′	1.92	239	470	503	s	s	s
	4,4′	0.97	215	480	510	s	ns	s
	3,3′	0.66	235	470	490	s	s	s
	4,4′	1.09	223	480	520	s	ps	ps
	3,3′	1.15	234	477	477	s	ns	s
	4,4′	1.02	212	480	485	s	ns	ns
	3,3′	0.76	267	455	458	s	s	溶胀
	4,4′	1.13	260	470	470	s	s	溶胀
	3,3′	2.00	252	480	500	s	s	s
	4,4′	0.33	210	455	510	s	ns	s

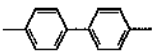
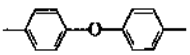
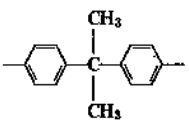
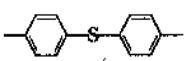
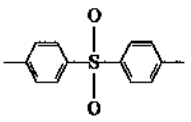
① 用差示扫描量热法测得之数据。

② 用热重分析法测得之数据。

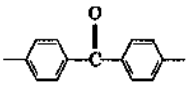
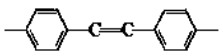
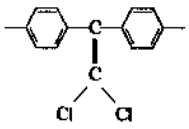
③ 特性粘度是在25℃用PEI在间甲酚溶液测定的。

④ s—可溶,ns—不溶,ps—部分溶解,MP—甲基吡咯烷酮,DMFA—二甲基甲酰胺。

表16　PEI的性能

Ar	取代基在异构体中的位置	特性粘度③ dl/g	玻璃化温度①,℃	起始质量损失②1%的温度,℃		在下列溶剂中的溶解性④		
				在空气中	在氮气中	MP	DMFA	$CHCl_3$
	3,4′	0.57	241	460	500	s	s	ns
	4,4′	0.70	224	500	515	s	ns	ns
	3,3′	0.45	259	400	480	s	s	ps
	4,4′	0.96	255	485	490	s	ns	ns
	3,3′	0.56	275	500	515	s	s	溶胀
	4,4′	0.51	247	480	535	s	ns	ps
	3,3′	0.53	238	480	580	s	s	s
	4,4′	1.04	227	500	490	s	ns	ps
	3,3′	0.39	236	446	470	s	s	s
	4,4′	0.50	215	460	480	s	s	s
	3,3′	0.52	231	470	470	s	s	s
	4,4′	0.45	209	480	490	s	ns	s
	3,3′	0.34	266	440	425	s	s	溶胀
	4,4′	0.70	265	460	500	s	s	溶胀

续表

Ar	取代基在异构体中的位置	特性粘度③ dl/g	玻璃化温度①,℃	起始质量损失②1%的温度,℃		在下列溶剂中的溶解性④		
				在空气中	在氮气中	MP	DMFA	$CHCl_3$
	3,3′	0.27	248	490	485	s	s	s
	4,4′	1.35	239	480	510	s	ns	ns
	4,4′		247	500	545			
	4,4′	0.29…	219	470	470			

① 用差式扫描量热法测得之数据。

② 用热重分析法测得之数据。

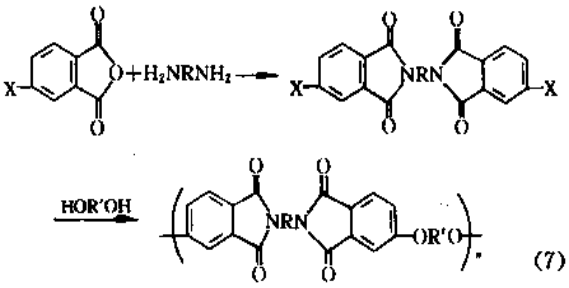
③ 特性粘度是在25℃用PEI间甲酚溶液测定的。

④ s—可溶,ns—不溶,ps—部分溶解;MP—甲基吡咯烷酮,DMFA—二甲基甲酰胺。

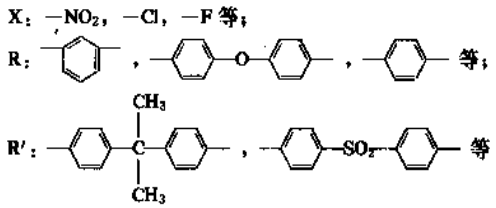
1.3.2. 合成方法

PEI的合成方法有多种,可分为三大类,即亲核取代聚合;亚胺交换聚合;醚二酐与二胺一步缩聚或二步缩聚。

(1) 亲核取代聚合[41] 化学反应式(7)。

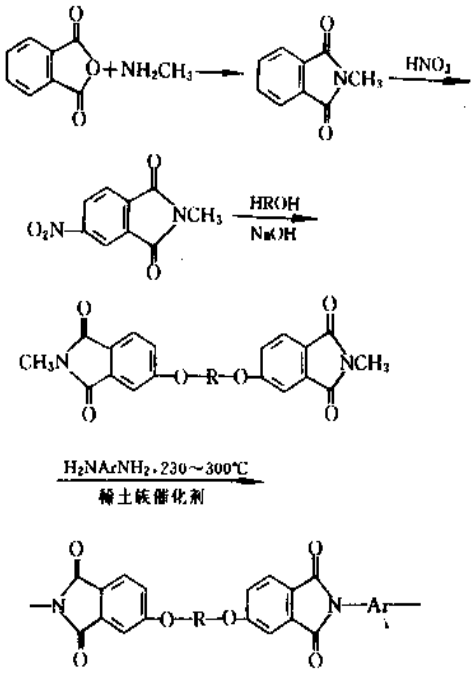


(7)



亲核取代聚合,从苯酐出发,经硝化或氯化,然后与二胺在酚类极性溶剂中缩合反应,制得双4-硝基亚胺中间体,再在DMAC等极性溶剂中,与双酚钠盐(如双酚A钠盐),无水条件下亲核取代聚合,反应活性高,40℃即可反应。但用这种方法难以制得高分子量的PEI,通常特性粘度低于0.5。

(2) 亚胺交换聚合[42,43] 亚胺交换聚合,也从苯酐出发。化学反应式如(8)。

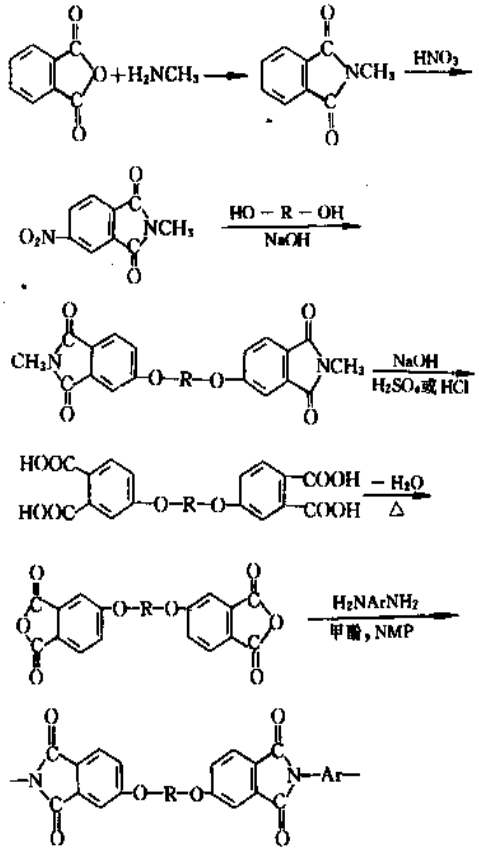


(8)

先合成双亚胺中间体,再与二胺在高真空下熔融交

换聚合，催化剂为稀土族的氧化物及锂、钠等氢氧化物的混合物，用量为双亚胺中间体的0.01～0.05%，产品的特性粘度在0.1～0.3之间。

(3)双醚二酐与二胺一步缩聚法[44]　前两种方法，均因特性粘度低，难以实际应用。这种方法，是实际工业生产最有利的方法。这种方法的化学反应过程如(9)。先由苯酐出发，制成*N*-甲代4-硝基异酞酰亚胺。在DMAC等极性溶剂中无水条件下，与双酚钠盐亲核取代合成双醚双亚胺。水解，高温脱水成双醚二酐。再在酚类极性溶剂中高温溶液聚合制成PEI或熔融缩聚制成PEI。



(9)

因为PEI具有极好的熔融流动性，熔融状态下很稳定，工业生产PEI采用熔融缩聚法。据GE公司的专利报道，在双螺杆反应器中，250～375℃反应，物料停留时间2～45min，亚胺化程度99%，特性粘度>0.55，达到工业上实用要求，是工业化生产PEI的主要方法。

1.3.3.　经济概况和用途[40,45,46]

PEI从1982年进入市场以来，因综合性能好，加工方便，价格介于尼龙和聚砜之间，是特种工程塑料中最低的品种之一，是PI系列产品中发展最快的品种，GE公司1986年将生产能力扩大到5000～8000t，并继续在开发与硅橡胶相嵌共聚，将能力扩大到20kt以上。PEI的商品名为Ultem，性能见表17。

PEI可以用通常的注塑挤出设备加工成各种形状的塑料制品。可以用吹塑方法制薄膜，用玻璃纤维和碳纤维增强，制成各种增强复合材料。

主要在汽车工业上应用；因高耐热，耐润滑脂、洗涤剂、燃油和耐蠕变等特点，用于汽车电器，热交换器上。具有耐原料油、微波穿透能力强，可用到240℃，已用作各种支架和微波容器。在电器和电子工业，用作接头、开关、控制器、集成电路底板。在宇航工业用作密封材料、电线绝缘、电器外壳，因耐燃烧性好，发烟量低，用石墨纤维增强后用作发动机零件等。

表17　Ultem的性能

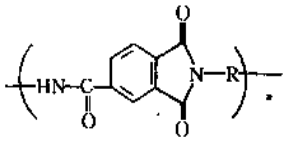
指　　标	Ultem 1000	Ultem 2100	Ultem 2200	Ultem 2300	Ultem 2400	Ultem 6000	Ultem 6200
拉伸强度,MPa							
23℃	105	120	140	160	186	103	145
180℃	41						
拉伸弹性模量,MPa	3000	4500	6900	9000	11700		
断裂伸长率,%	68～80	6	3	3	2.5	7～8	
弯曲强度,MPa	145	200	210	230	250	145	210
弯曲弹性模量,MPa	3300	4500	6200	9000	11700	3030	6550
压缩强度,MPa	140	160	170	175	200	140	170
压缩弹性模量,MPa	2900	3100	3500	3800			
线热膨胀系数,$10^{-5}\cdot℃^{-1}$	5.6	3.2	2.5	2.0	1.4	5.1	2.5
艾佐缺冲击强度,J/m							
缺口	50	60	90	100	105	40	80
无缺口	1300	480	480	430	430	1300	400
玻璃化温度,℃	217						

续表

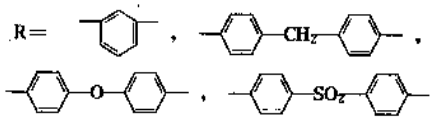
指　　标	Ultem 1000	Ultem 2100	Ultem 2200	Ultem 2300	Ultem 2400	Ultem 6000	Ultem 6200
热变形温度,℃							
1.85MPa 负荷下	200	207	209	210	213	215	223
0.46MPa 负荷下	210	210	210	212	216	221	225
吸水率(23℃下 24h 后),%	0.25	0.28	0.26	0.18	0.12	0.28	0.22
密度,g/cm³	1.27	1.34	1.42	1.51	1.61	1.29	1.42
氧指数,%	47	47	50	50	54	44	44
可燃性(UL94 法测定)	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
直立试样	0.41	0.41	0.41	0.25	1.6	1.6	1.6
发烟量,用 NBS 法测定							
4min 后发烟量	0.7		1.3		1.0	5	4
20min 后最大发烟量	30		27		20	70	70
紫外线辐射稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
介电常数(10^3Hz 频率下)	3.15	3.5	3.5	3.7	3.7	3.0	3.1
介质损耗角正切							
10^3Hz 频率下	13	14	15	15	20	10	10
10^9Hz 频率下	25	46	49	53			
成型收缩率,%	0.5～0.7						
熔体稳定性	400℃时 >1 h						
体积电阻率,$10^{15}\Omega\cdot m$	6.7	1.0	0.7	0.3		1.0	1.0

1.4. 聚酰胺亚胺

聚酰胺亚胺(简称 PAI)是指由偏苯三酸酐与芳族二胺或芳族二异氰酸酯合成，主链由酰氨基团和亚氨基团联接而成的一类芳族聚合物，化学结构通式为 (7)。



(7)

R= 

1.4.1. 性　能[30,47~51]

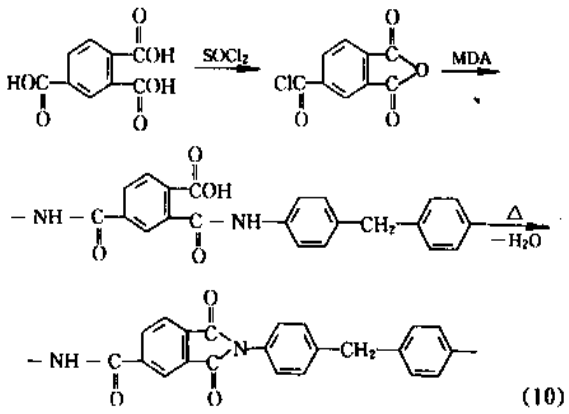
PAI 的主链中，引入酰氨基团，因氢键影响，性能有很大变化。

PAI 的热变形温度 270℃，长期使用温度 200～220℃，最低使用温度－268℃，耐热氧老化性能优良，在 240～250℃空气中经 2 年老化，仍能保留强度的 50%。拉伸强度 178.0MPa，是已知高性能塑料中强度最高、耐蠕变性能最好的一种。PAI 塑料 Torlon 对钢的磨擦系数 0.2，与石墨和 PTFE 掺混的耐磨级，对钢的磨擦系数是 0.02～0.08，耐磨级 Torlon 的耐磨耗性能优于 Vespel SP。PAI 的氧指数为 43%，阻燃性能好，燃烧烟雾低。耐辐照性能好，经 10^7GY (10^9 rad) γ-射线照射，拉伸强度仅下降 5%。耐化学性能优良，耐几乎所有有机化学药品，耐各种无机盐和稀碱，在相对湿度 50%，25℃经 1000h 后，吸水仅 0.1%。

1.4.2. 合成方法

PAI 由偏苯三酸酐、间苯二胺、二苯醚二胺、二苯甲烷二异氰酸酯等单体在 DMAC 等极性溶剂中缩聚制得。

(1) 酰氯法[52~54]　化学反应式 (10)。

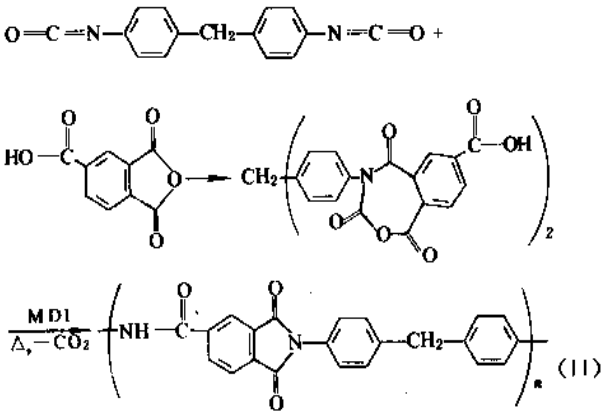


(10)

目前生产 PAI 一般采用这种方法，酰氯化也可以用

三氯亚磷作酰氯剂。所用二胺有间苯二胺、二苯醚二胺和二苯甲烷二胺。溶剂为DMAC、DMF、间甲酚等。偏苯三酸酐酰氯与二胺在DMF中 −5～10℃聚合，得到的产物与溶剂、HCl混在一起。为除去HCl，一种方法是在溶液中加环氧丙烷，与HCl反应，用作涂料及漆，在成型过程中，与溶剂一起脱除，高温亚胺化得到PAI。另一种方法是将溶液在水中沉淀，除去HCl，高温亚胺化得PAI粉。还可以高温反应，一步法合成PAI。

(2) 异氰酸酯法[52,55]　4,4′-二异氰酸酯二苯甲烷(MDA)与偏苯三酸酐在极性溶剂中，酸性催化剂存在下一步合成PAI。化学反应方程式如(11)。



这种方法得到的PAI存放稳定，使用时不需亚胺化，几乎所有绝缘漆都用这种方法制造。

1.4.3. 用　途[47～51]

PAI有漆、塑料、泡沫等制品已广泛使用，Amoco公司的Torlon 1982年生产能力达1500t。PAI与多种添加剂混合，形成多性能、多用途系列品级见表18。

表18　PAI产品的添加剂与用途

牌号	添加剂与性能	用　途
4203	3.0% TiO，0.56% PTFE；高强度，高耐热冲击，电性能好	注射成型品
4301	3% PTFE，12% 石墨；耐磨，耐蠕变，低磨损，低膨胀系数	轴承，精密零件
4275	3% PTFE，20% 石墨；耐高速摩擦	轴承
4347	耐摩级	轴承
400T	涂料级	耐热涂料
5030	30% 玻璃纤维，1% PTFE；高刚性，低蠕变，耐高温	复合材料
7030	30% 石墨纤维，刚性比5030大耐疲劳，导电性	复合材料
7233	导电	薄层导电材料
7330	耐摩级，高刚性	
6000	30%无机物，1% PTFE	
9040	40%玻纤增强；增强级	

PAI塑料Torlon，加入各种改性剂后，形成系列产品的性能见表19。

PAI塑料加工前必须经150℃ 8 h干燥。注射成型时螺杆用(18～20)：1，温度350℃，压力143.0MPa。制品需经过逐步程序升温到500℃后固化才能达到最佳性能。

表19　Torlon的性能

性　　能	标准 ASTM	4203	4301	4275	4347	5030
拉伸强度(135℃)，MPa	DD08	119.0	115.0	115.0	106.0	162.0
伸长率(135℃)，%	DD08	15～21	7～20	7～15	9～21	7～15
拉伸模量(23℃)，MPa	DD08	4.9×10^3	6.3×10^3	7.9×10^3	6.1×10^3	10.9×10^3
弯曲强度(135℃)，MPa	DD08	174.0	165.0	157.0	144.0	252.0
弯曲模量(23℃)，MPa	D790	5.9×10^3	7×10^3	7.5×10^3	6.4×10^3	100×10^3
压缩强度，MPa	D790	226.0	169.0	125.0	129.0	26.0
压缩模量，MPa	D695	5.4×10^3	4.1×10^3		8.1×10^3	10.1×10^3
剪切强度(23℃)，MPa	D732	130.0	113.0	78.0	81.0	141.0
冲击强度，N/cm						
缺口	D215	147	65	87	71	82
无缺口		109	413	256		517
热变形温度(1.86MPa)，℃	D648	278	279	280	278	282

续表

性　能	标准 ASTM	4203	4301	4275	4347	5030
线膨胀系数 cm/(cm·℃)	D696	3.1×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}	1.6×10^{-5}
燃烧性	UL	V-O	V-O	V-O	V-O	V-O
氧指数,%	D2863	45	44	45	46	51
介电常数(10^6Hz)	D150	3.9	5.4	6.3	6.0	6.025
介电损耗	D150	0.031	0.042	0.063	0.071	
体积电阻率,Ω·cm	D257	2×10^{18}	8×10^{15}	8×10^{15}	8×10^{15}	2×10^{17}
表面电阻,Ω	D257	5×10^{18}	8×10^{17}	4×10^{17}	1×10^{18}	1×10^{18}
密度,g/cm³	D792	1.42	1.46	1.51	1.44	1.56
硬度	D755	86	22	70	66	94
吸水率,%	D570	0.33	0.28	0.33	0.17	0.24

PAI 已应用于电子开关、继电器和组合仪器；在工业上用于纺机、泵、压缩机、阀门等机械零件；运输方面作汽车零件、喷气发动机零件；在飞船上用以减少飞船重量和战斗机自重；用于复印机、电子计算机及打印机部件，寿命长、噪声低；作轴承，耐化学性能好；作密封材料，用于航空工业。PAI 绝缘漆可达到 H 级水平。

1.5. 交联 PI

交联 PI 是一种带活性端基，分子量 1000～2000 的齐聚物，在热或催化剂存在下交联形成的热固性聚合物。可用下面的通式表示：

$$Z-\boxed{A-B}-Z$$

$$1000<\overline{M}n<2000$$

A—B：芳族杂环链段；

Z：活性端基，可交联反应。

1.5.1. 性　能

上述通式中，链段 A—B 由芳环通过醚、酮、酰胺、砜、次甲基和亚氨基团为桥联接而成。A—B 段决定齐聚物的玻璃化温度 T_g 和热变形温度 T_m。

齐聚物中的活性封端基，决定齐聚物的交联特性，活性端基的化学结构与交联活度的关系见表 20[56]。

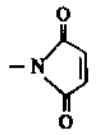
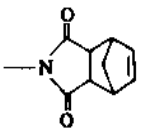
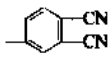
齐聚物可溶、可熔、可交联和交联过程不放出挥发物是这类 PI 的特点，是实际应用的基础。这类 PI 的主要特性如下。

(1) 亚胺化后的齐聚物可溶可熔，熔点低，通常在 200℃左右(双 NA 二亚胺齐聚物最高在 270℃)。对塑料、层压板和粘合剂加工十分有利。

(2) 活性端基在较低温度下可以交联形成网状结构的热固性 PI，它的热稳定性和化学稳定性优良，刚性大。

(3) 交联过程中不产生挥发物，有利于得到低孔洞率的制品。

表 20　活性端基化学结构与交联温度

端基化学结构	化学名称	交联反应温度,℃
—NHC≡N	氰酰胺	350
—OC≡N	氰酸酯	177
—C≡N	氰基	150～200
	马来酰亚胺	177～286
	NA 亚胺	250～275
—C≡C	乙炔	130～140,200
	邻苯二腈	220

(4) 可以通过改变化学结构来调节齐聚物的熔点和交联后 PI 的性能，达到最宽的熔融加工区限和最佳的 PI 性能。

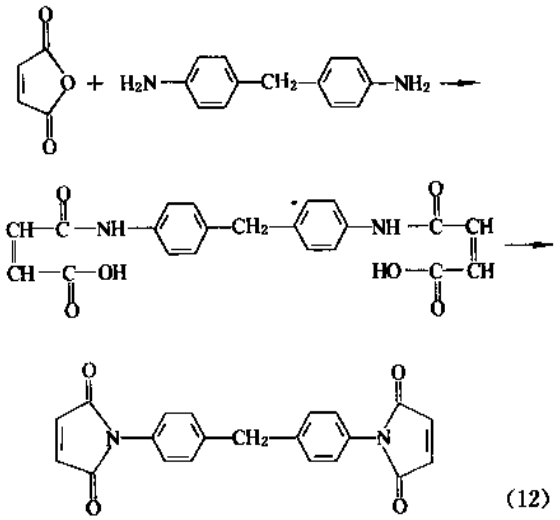
1.5.2. 合成方法和加工方法[56～59]

可交联PI主要有双马来酰亚胺、双NA二亚胺(bis-nadimides)和乙炔封端的亚胺等。

(1) 双马来酰亚胺　双马来酰亚胺（简称 BMI）由顺丁烯二酸酐与芳族二胺为原料，在氯仿、丙酮、甲苯等溶剂中合成。BMI 交联后，脆性大，没有实用价值。通常先合成 BMI，然后与芳族二胺、硫基化合物、双酚等加成，合成含有一定量马来酰亚胺活性基团，而分子量较大的线型 BMI 预聚体，即 B 阶树脂。在加工时进一步热交联，形成热固性 PI，或者与其它带有活性基团的 PI 预聚体共聚，或与其它带活性基团化合物共聚交联，得到

热固性 PI。

合成 BMI[58]的化学反应式为（12）。

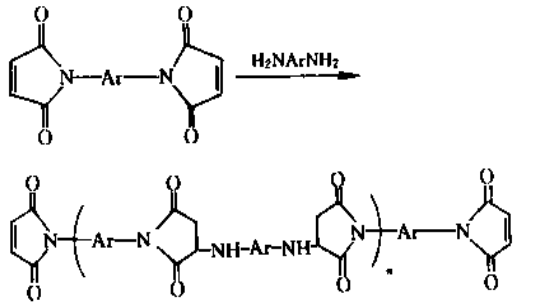


(12)

合成 B 阶树脂的化学反应式为（13）。

反应中所选用的二胺，既可以与合成双马来酰亚胺用的芳族二胺相同，也可以不同。既可以用芳族二胺，也可以用大于 4 个碳原子的脂肪二胺。既可以在溶剂中聚合，也可以在 150～160℃熔融加成聚合制得 BMI B 阶树脂。

BMI 加热到 210℃时，两端活性端基中的双键打开，交联成网状，形成热固性的 PI。交联反应的温度与链的刚性有关，通常刚性链 230℃交联，柔性链 180～200℃即交联。

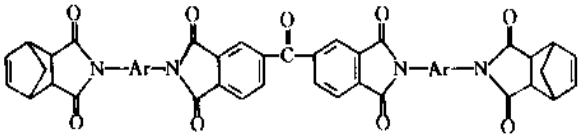


(13)

双马来酰亚胺与氰酸酯基团反应，形成三嗪和双马来酰亚胺的共聚物。化学反应方程式（14）。

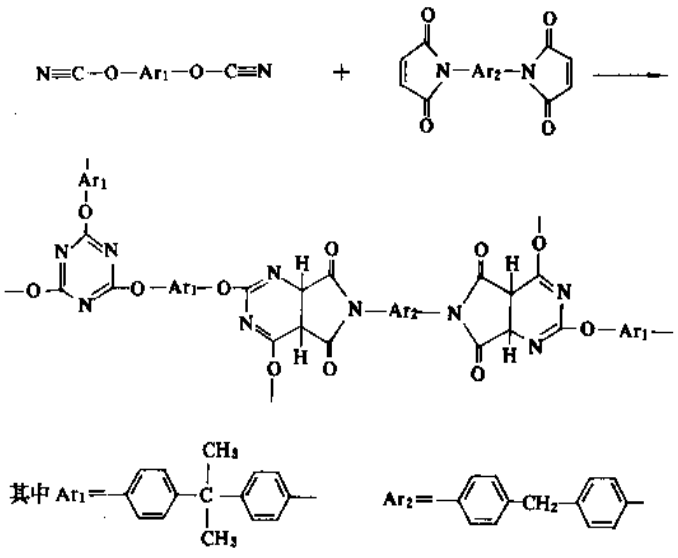
商品名为 BT 树脂的双马来酰亚胺共聚树脂，具有优良的物理、机械和耐化学性能，在电器工业中广泛地用作印刷线路板的基材。

（2）双 NA 二亚胺[60～62]　双 NA 二亚胺(bisnadimides)的化学结构式为（8）。

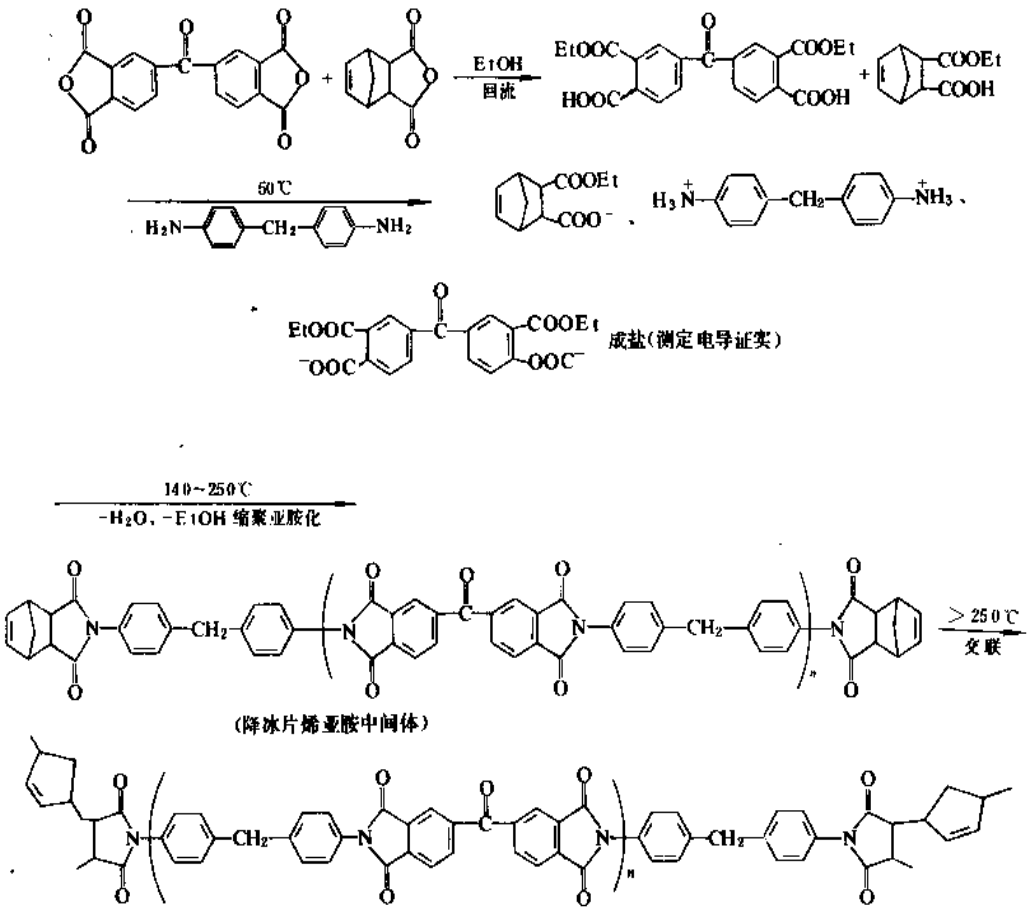


(8)

70 年代初，美国 NASA 科学家利用芳族二酸二酯与芳族二胺在乙醇溶剂中形成盐溶液，涂于增强剂表面，在成型过程中，聚合，亚胺化和交联同时进行，称为单体



(14)



(15)

就地聚合法（in situ polymerization of monomeric reactants），简称PMR，溶液的固体含量高达50%，溶剂无毒，沸点低，树脂存放稳定性好，加工过程中流动性好，适合制大型和形状复杂零件。

以合成PMR-15树脂为例，将BTDA在乙醇中回流，待完全溶解以后，将MDA分批加入，回流搅拌直到均匀透明，通过测定溶液的电导率，证实已成盐。固含量50%，乙醇或甲醇为溶剂。在PMR盐溶液中，单体的摩尔比决定齐聚物的平均分子量，若平均分子量高，即交联密度降低、耐热下降，反之则脆性增加，最合适的配方分子量（即依照摩尔比计算的分子量）为1300～1500。配方分子量 $F\overline{M}_n$ 依下面公式计算：

$$F\overline{M}_n = nM_n\text{BTDE} + (n+1)\overline{M}_n\text{MDA} + 2M_n\text{NE} - 2(n+1)(M_n\text{H}_2\text{O} + M_n\text{EtOH})$$

式中 BTDE——苯酮二酸二乙酯；

NE——1,4-桥亚甲四氢邻苯二甲酸乙酯；

MDA——4,4′-二氨基二苯甲烷；

EtOH——乙醇；

$\overline{M}_n$——重均分子量；

M_n——分子量。

$F\overline{M}_n$ 的大小，由 n 值决定。各组分的配比通过 $F\overline{M}_n$ 方程式计算而定。

PMR方法合成NA双亚胺的化学反应方程式为[61]（15）。

PMR加工成型，通常在121～204℃，1～2 h亚胺化；23.2～316℃，1.4～7.0 MPa压力下交联反应1 h；然后在316℃，常压下固化16 h制得PMR复合材料。

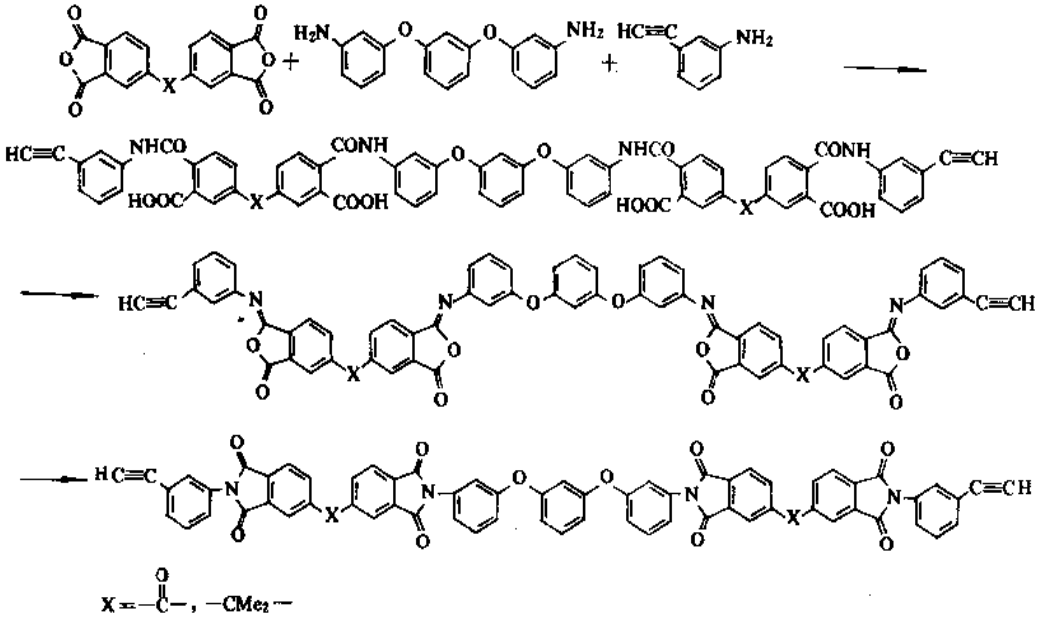
PMR典型固化工艺过程见图7[60]。

（3）乙炔封端的PI[58,60] 由芳族二胺，芳族二酐与氨基苯乙炔在极性溶剂中合成。先合成低分子量聚酰胺酸，经高温热亚胺化成带乙炔端基的亚胺齐聚物，化学亚胺化得到熔点较低，溶解性较好的异亚胺，再经热转化成亚胺。乙炔200℃开始聚合，280℃达到最高速度。化学反应式如（16）。

乙炔封端可交联PI已形成一个大类，结构和类别很多，因带乙炔单体的合成较困难，实际应用很少。

1.5.3. 应 用

交联PI的主要用作增强材料的基体树脂。BMI主要用于发动机和飞机零件，部分代替环氧提高零件的使用温度；制造玻璃纤维增强复合材料，用于复铜箔，特别是多层印刷线路板基材；BMI用环氧改性后用作H级绝



X=—C(=O)—, —CMe₂—

(16)

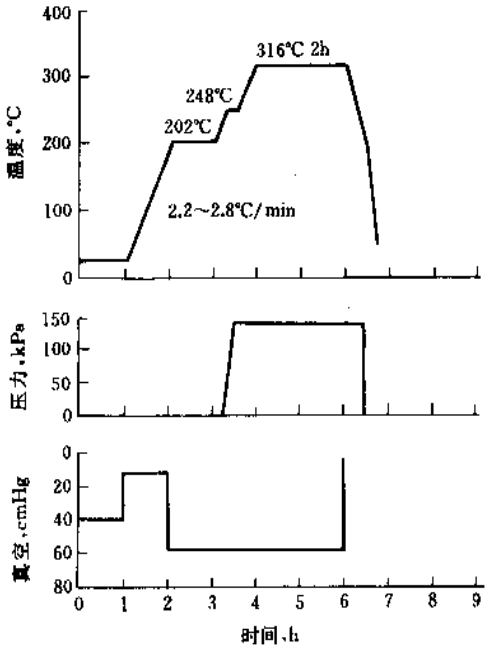


图7　PMR-15 碳纤维增强固化周期

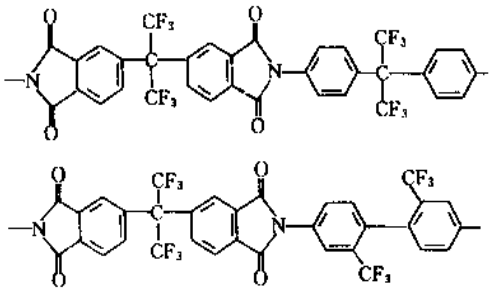
1 cmHg=1333.22 Pa

缘材料；PMR-15 用作碳纤维增强复合材料的基体，制成发动机外壳。

1.6. 其它 PI

1.6.1. 含氟 PI[63,64]

含氟 PI 是近年广泛研究的一个 PI 新品种，具有透光性好（多数为无色透明），耐热氧老化性能优于多数 PI、介电常数低于 3，是 PI 系列产品中最低的一种。目前国内外主要的几种含氟 PI 的化学结构为（9）。

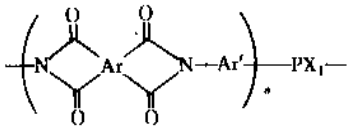


(9)

含氟 PI 多数品种都能溶解于 DMAC 中，耐化学药品性能好，吸水率低。有可能在太阳能电池基材和液晶显示器上使用。

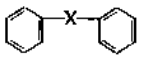
1.6.2. 含硅 PI[65~67]

含硅 PI 的典型化学结构（10）。



(10)

Ar 和 Ar′是芳烃或带桥基的芳烃，即通式为：



式中 X= —C(=O)— , —O— , —SO_2— , —C(CF_3)(CF_3)— ;

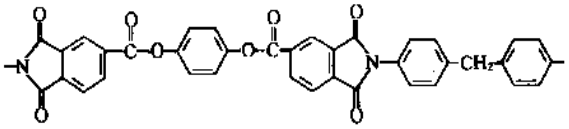
PX_1 为含硅氧烷的弹性体。

含硅 PI 具有 PI 的力学性能、耐热性能和有机硅弹性体的柔性、优良的电性能和溶解性。

美国 GE 公司将聚醚亚胺与有机硅弹性体共聚或共混，制得的含硅 PI 弹性体，阻燃性好，燃烧发烟量低。将来可能用作各种公用建筑和民用建筑的电缆绝缘。

1.6.3. 聚酯亚胺[68,69]

聚酯亚胺是最早生产的 PI 品种之一。化学结构式为(11)。



(11)

聚酯亚胺由偏苯三酸酐酰氯与对苯二酚或双酚 A 等反应，合成带有芳酯基团的二酐，再与芳族二胺反应，形成聚酯酰胺酸，然后经过 250℃以上高温亚胺化合成聚酯亚胺。以同样原理，改变加料次序，部分二胺与双酚同时加入偏苯三酸酐酰氯中，得到带有酰胺和芳酯混合二酐，再与芳族二胺合成聚酯酰亚胺。这两种改性 PI，是良好的高性能电气绝缘漆。

1.7. 经济概况[27,28,30,70]

60 年代 PI 的主要用途是为宇航工业配套，70 年代因美国的尖端技术和宇航工业的削减，PI 的用量减少。80 年代以来，PI 通过改性，已广泛应用于工业领域。预计 1988 年到 1993 年的 5 年内，平均增长率 10～15%。

1.7.1. 各国 PI 产量、消费量和制品的构成

以美国、日本、西欧为例，1988年到1993年期间PI的生产量，消费量，出口量及年均增长率见表 21。1988 年，美国、日本和西欧各种 PI 制品消费量分配见表 22、表 23。

表 21 各国 PI 产量、消费量及制品构成

国家和地区	1988 年			1988～1993 年平均增长率 %	1993 年预计消费量 t
	产量 t	消费量 t	出口量 t		
美国	4950	4300	650	12～15	8600
日本	800～900	700～800	100	13～14	1500
西欧		745		10.0	1200

表 22 美国 PI 制品消费量分配

品种	1988 年消费量，t	1988～1993 年平均增长率，%
塑 料	1900～2300	18～21
电瓷线漆	900～1000	3
薄 膜	600	9～11
层压板	230	9～12
涂 料	140	3
粘合剂	10	15
合 计	3700～4300	12～15

表 23 1988 年日本和西欧各种 PI 制品的分配，t

品 种	西 欧	日 本
塑 料	210	450
薄 膜	150	250
电瓷线漆	98	70
粘合剂	35	
涂 料	①	5
浸渍物及复合材料	126	②
其 它	126	
合 计	745	775

① 包括在其它项中。

② 包括在塑料项中。

表 24 1984、1988 年几种主要产品的价格，美元/kg

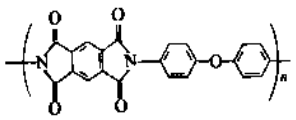
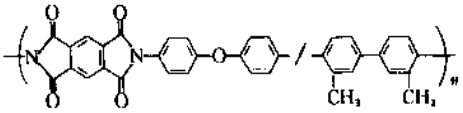
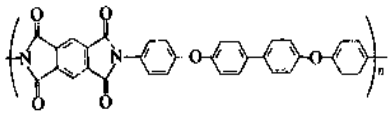
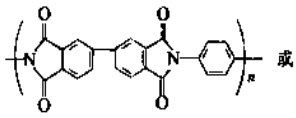
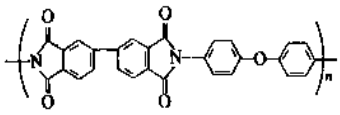
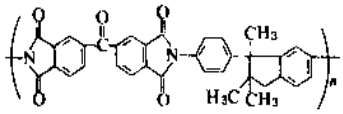
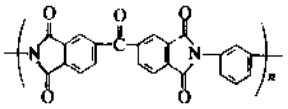
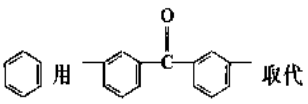
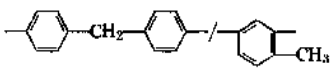
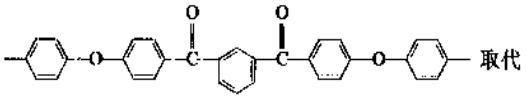
产品名称	公司	1984 年(美国)	1988 年(美国)	1988 年(日本)
Torlon 3170(石墨纤维)	Amoco	55.0	57.2	
Vespel(塑料)	Du Pont	55.0	55.0	
Ultem(塑料)	G.E	9.9	10.5	39.0～44.0
PAI(漆)	Amoco	3.5	3.3～3.5	30.0
Kapton(膜)	Du Pont	99.0	132.0	210.0～220.0
Kerimid(基体树脂)	Rhone-Poulenc	35.0	41.0	

各国家的工业结构决定 PI 产品的分配比例，日本的电子工业发展快，柔性印刷线路用量大，塑料的比例高达 60%。相反，西欧和美国的复合材料用量较多，与他们的军事工业，特别是宇航工业发展快有关。

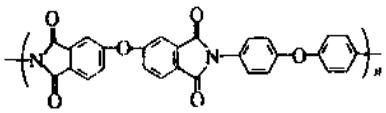
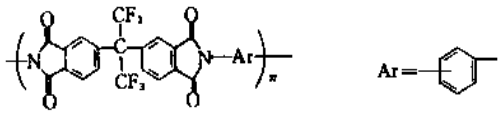
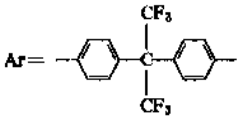
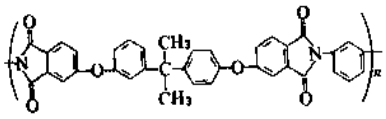
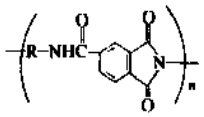
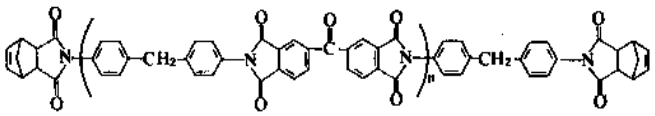
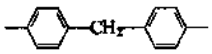
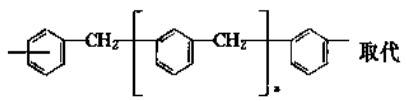
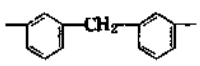
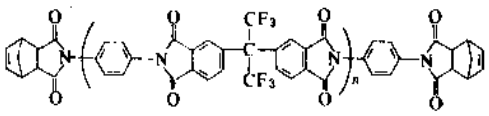
1.7.2. PI 制品的价格

美国和日本 PI 制品的价格有较大的差别，可能是因

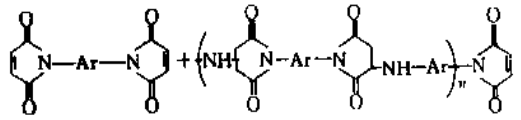
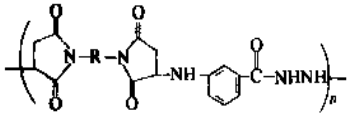
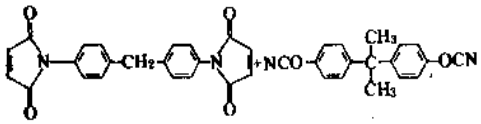
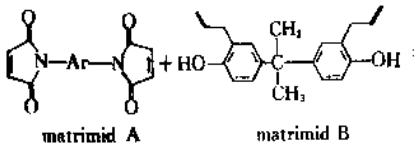
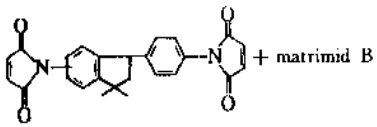
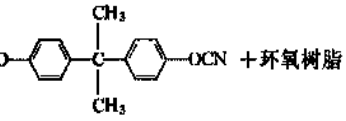
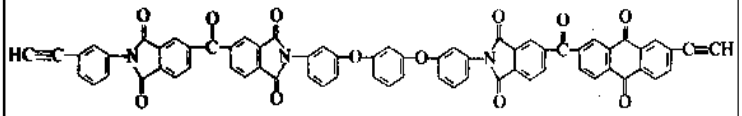
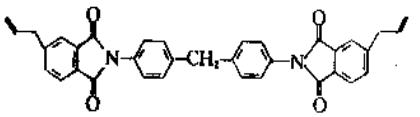
表 25　PI 的主要商品牌号及相应的化学结构

产　家	品　名	化学结构或主要成分	玻璃化转变温度 T_g ℃
Du Pont	Kapton　(F)		400
	Vespel　(M)		
S.R	H　(F)		
R	PM　(F)		
三菱化成	Novax　(F)		350
三井东亚化学公司	New-TPI		270
	(M)		
	(L)	 或	
宇部兴产	Upilex　(F)		
			
	Upilex-R　(F)		
	Upimol　(M)		285
	Upilex-S　(F)		>400
Ciba-Geigy	XU218		
	(M)		
	(L)		
			320
NASA	LaRC TPI		
	(M)	其中  取代	
	(L)		260
	(A)		
Upjohn	PI-2080		
	(M)	用  取代	280
	(FB)		
NASA	LaRC-CPI		
	(M)	用  取代	222
	(L)		

续表

产 家	品 名	化学结构或主要成分	玻璃化转变温度 T_g ℃
S. R	YS-20		
R	ДФО		250
Du Pont	NR-150B$_2$ (Avimid N)。 (M) (L) (A)		340
Hoechst Celanese	Sixef-33 (M) (L) (A)		260
GE 公司	Ultem (M)		>200
S. R	YS-30 (M)		216
Amoco	Torlon2000 (M)		288
NASA S. R	PMR-15 (L)		
	YB-10 (L)	其中 	330
NASA	LaRC-160 (L)	用  取代 z=0, 1, 2	330
NASA	LaRC-13 (L) (A)	用  取代	
NASA	PMR-15II (L)		

续表

产　家	品　名	化学结构或主要成分	玻璃化转变温度 T_g ℃
Rhône Poulenc	Kerimid621 (L) (A)		290
Techno-chemie	H795 (L)		290
三菱瓦斯化学公司	BT 树脂 (M) (L)		
Ciba-Geigy	XU292 (L)	 matrimid A　　matrimid B	273
Ciba-Geigy	RD85-101 (L)		(297)
BASF	Narmoco (L) (E)	matrimid A+  ＋环氧树脂	230
Gulf 石油公司	Thermid 600 (L)		320
Ciba-Geigy	RD86-181 (L)		360

注：F—薄膜；M—塑料；L—层压板；A—胶粘剂；FB—纤维；E—绝缘漆；S.R—上海合成树脂研究所；R—俄罗斯。

为美国出口到日本地区差及日元升值造成。各主要品种价格见表 24。

西欧平均价格为 60~86 $/kg。

1.7.3. 主要 PI 商品牌号

目前在美、日和西欧各国，可供应的 PI 商品种类很多，最有代表性的一些品种见表 25。

1.8. 毒性与安全[71]

PI 合成中实际使用的单体和溶剂均需小心谨慎处理。二酐单体对皮肤和眼有刺激，特别是均苯四酸二酐，吸入气管有很强的刺激反应，会诱发气管炎。实际生产作业时，要有安全防护措施，包括戴手套，口罩和防护眼镜，要有良好的通风和除尘设施。在 PI 生产中使用的

几种芳族二胺，如对、间苯二胺，联苯二胺和二苯醚二胺等，怀疑有致癌作用，必须十分谨慎，严格防止与眼睛和皮肤接触。对苯二胺等在空气中活性极大，能迅速氧化，当与衣服或皮肤接触时易产生红棕色污点。要严防这些物质吸入体内。在使用任何新材料前，都需用仪器依照材料安全数据手册检验并做好预防工作。

完全亚胺化后的PI材料，可以在食品和药物方面应用，满足FDA规定。

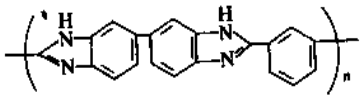
2. 其它芳杂环聚合物

2.1. 概 述

芳杂环聚合物的共同特点是主链由芳环与杂环直接联接而成，因此链刚性大，玻璃化转变温度（T_g）和结晶熔融温度（T_m）很高，高温机械强度大。这类聚合物中的多数品种软化点超过400℃，500～600℃的失重不超过10%。对化学试剂的稳定性好。除了聚酰亚胺，芳杂环聚合物的种类还有：聚苯并咪唑（PBI）、聚喹噁啉（PQ）和聚苯基喹噁啉（PPQ）、聚苯并噁唑（PBO）、聚苯并噻唑（PBT）、聚亚苯基噁二唑、聚苯并噁嗪二酮、聚咪唑吡咯酮等。

2.2. 聚苯并咪唑

聚苯并咪唑（polybenzimidazole，简称PBI）是K. C. Brinker等在1959年首先研究成功，用联苯四胺与脂肪二酸为原料，熔融缩聚而成。1961年，H. A. Vogel等用芳族二酸代替脂肪二酸，熔融缩聚合成全芳族PBI，证明这种聚合物具有极高耐热性能。典型的化学结构式为(12)。



(12)

联苯四胺在空气中易被氧化，1964年，Y. Iwakura为改进其不稳定性，用联苯四胺盐酸盐代替联苯四胺，聚磷酸为溶剂，溶液缩聚合成高分子量的PBI。而后，美国空军材料研究室与Celanese公司合作，对PBI的性能进行综合评价，并合作开发PBI纤维。这种纤维具有极好的耐燃烧、耐高温、耐辐照性，吸水率高达15%，美国Apllo登月计划宇航员穿的衣服就是用PBI纤维制作。近年还开发成功热塑性的PBI塑料，粘合剂和层压板。

2.2.1. 性 能[72,73]

氮气中PBI在600℃时开始分解，900℃失重30%，在70%硫酸和25%氢氧化钾中回流10 h，粘度无变化。在18.2 MPa（180 atm）、350℃蒸汽中或在100℃沸水中浸泡50 d，对其性能影响很小。PBI可在425℃连续使用，瞬时耐热温度可达760℃。PBI膜的零强度温度为770℃。PBI树脂的热性能见表26，结构与热稳定性的关系见表27。

表26 聚间亚苯基联苯并咪唑（PBI）树脂的热性能

耐热特性	测试方法	数值
热变形温度，℃	ASTM D648	435
玻璃化转变温度，℃	DMA法	427
在大气中的热分解温度，℃	TMA法	580
线膨胀系数，μm/(m·K)		
23～149℃		23
149～299℃		33
导热系数，W/(m·K)	TMA法	0.4
极限氧指数，%	ASTM 2863	58

表27 PBI的结构和热稳定性的关系

单体		熔点 ℃	在氮气中的失重，%①	在空气中的失重，%①
四胺	二酸			
联苯四胺	对苯二甲酸	>600	0	
均苯四胺	对苯二甲酸	>600	1.0	
联苯四胺	间苯二甲酸	>600	0.4	5.2
均苯四胺	间苯二甲酸	>600	0.3	
四氨基二苯醚	间苯二甲酸	>400		
联苯四胺	邻苯二甲酸	>500	0.4	7.0
联苯四胺	4,4′-二甲酸二苯醚	>400		
联苯四胺	4,4′-二甲酸联苯	>600	0.8	
联苯四胺	2,2′-二甲酸联苯	430	0.8	
联苯四胺	己二酸	450分解		
均苯四胺	己二酸	490分解		

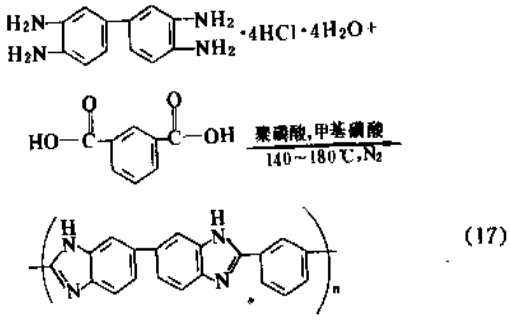
① 400℃、450℃、500℃各加热1 h后测定。

2.2.2. 合成方法[74,75]

PBI由四胺化合物和二酸化合物合成，可用于PBI合成的四胺单体有20多种，二酸单体有50多种。

（1）高温溶液缩聚法 以磷酸或P_2O_5、甲基磺酸为混合溶剂和缩合剂联苯四胺盐酸盐与间苯二甲酸为原料，在140～180℃、氮气保护下溶液缩聚合成PBI。化学反应式为(17)。可以均相聚合。优点是可以制取线型高分子量聚合物。缺点是聚合体系中的固含量仅3～5%，分离困难，不适合大生产。

（2）固相缩聚法 联苯四胺与间苯二甲酸二苯酯在不锈钢反应釜中，在高纯氮的保护下混合加热到150℃，熔融粘度逐渐上升，酚与水不断放出，温度逐步上升到250℃，最后升到290℃维持2 h，得到低分子量的淡黄



(17)

色泡沫状产物，特性粘度 0.2～0.3 dl/g。泡沫体经粉碎，送到第二反应釜，逐渐升温、抽真空，直到 370～390℃维持 3～4h，冷却出料。

为减少第一步泡沫形成，有多种方法。最有效的方法是加压到 2.1～4.2 MPa，在 200℃下反应，酚和水不断排出，得到的产物是结晶状粉末，溶解于 DMAC 等极性溶剂中。经过滤，除去小量凝胶，用作制造薄膜、纤维。第二步反应需高真空。有小量凝胶形成，可能是由于氧化交联造成。

2.2.3. 应　用

1983 年，美国 Celanese 公司建成 450 t/a 生产 PBI 纤维车间。PBI 纤维的纺丝，以 DMAC 为溶剂，配成含固量 23%的溶液，在 250℃、0.4～0.7MPa 压力、无氧存在条件下处理，然后在 400℃以上的纺丝炉中干纺，经拉伸并用浓 H_2SO_4 处理，使 PBI 纤维的含硫量为 6%，防止热收缩。用上述方法纺得 PBI 纤维的主要性能见表 28。

表 28　PBI 纤维的物理性能

性　能	稳定化处理后	未处理
丝细度，tex	0.16	0.16
强度，N/tex	2.3	2.7
断裂延伸率，%	30	30
起始模量，N/tex	39.6	79.2
密度，g/cm³	1.43	1.39
吸湿性（20℃，65%RH），%	15	13
在空气中收缩率（204℃），%	<1	>2
燃烧试验收缩率，%	6	50
400～500℃时收缩率，%	4	10
PBI 的氧指数	46	

PBI 纤维的主要用途之一是用作防护材料，如防护手套，从价值工程角度看，用 PBI 纤维做的防火手套与石棉手套相比，每双 PBI 手套的实际效果和所花的费用远比石棉小。飞行服是 PBI 的另一重要用途，美国 1978 年的 Apllo 登月飞行的全部宇航服都用 PBI 制作。吸水率高，可做成内衣，又能防火，强度高，柔性好。飞机的内部用具，如座垫，用 PBI 纤维制造，通过全部耐热和耐用性的商业评估，每个座垫比传统材料轻 10%，耐燃烧性能好。

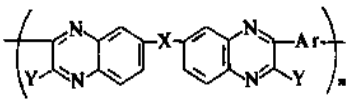
PBI 还用于 Ni-Cd 电池隔膜，使用寿命长。

PBI 塑料于 1987 年在市场上出售，商品名 Celazole 60，可以用于宇航工业，如导弹的头部及前缘零件，发动机的喷嘴、控制杆，火箭燃料系统的绝热材料；与碳化硅材料混合作耐激光的防护板；在化工方面，可以用作特殊阀门的密封材料；在石油工业方面，用于耐 CO_2 等酸性气体的零件，可在 232℃长期使用；胺碱防锈剂中，在 93℃长期使用；在密封材料方面，可作 O 型环、密封垫等，在 343℃高温蒸汽下，可连续用数周。

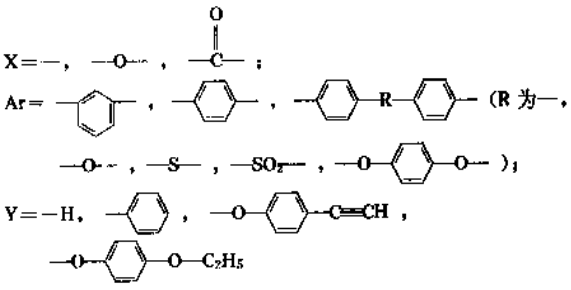
PBI 制成膜和分离膜，可以作绝缘材料，制成绝缘纸，在 250℃时的介电强度 2.5 kV/mm，体积电阻 $1.0\times10^{13}\ \Omega\cdot cm$。994℃燃烧后的结碳率为 80%，是优良的保温膜。PBI 与聚芳酯制成的复合膜，能分离维生素 B_{12}，有效分离效果达 90%以上，能多次再生使用。PBI 纺成中空纤维，用于反渗透装置。PBI 碳化处理，制成离子交换球，用作分离及净化水质。

2.3. 聚喹噁啉和聚苯基喹噁啉

聚喹噁啉（polyquinoxalines，简称 PQ）和聚苯基喹噁啉（polyphenylquinoxalines，简称 PPQ）的主链由芳环和喹噁啉环直接联接而成。化学结构通式为[76]（13）。



(13)

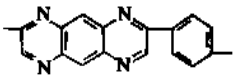
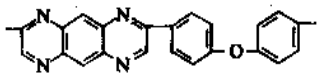
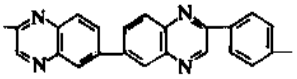
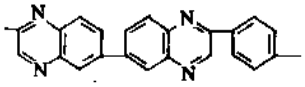
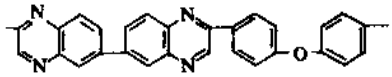
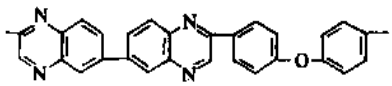
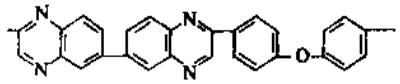
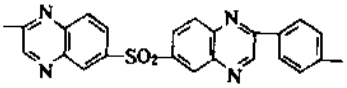
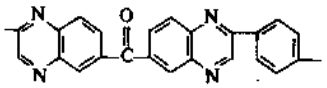
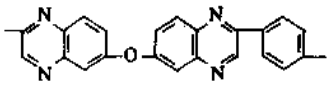
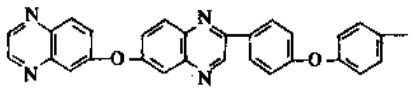


1964 年首次合成 PQ，1966 年和 1967 年申请专利；1967 年首次合成 PPQ，1973 年获得专利；1976 年发现乙炔封端的 PPQ，1981 年开始公布热交联的研究成果。美国 NASA 集中较大力量，对 PPQ 的综合性能，如何降低苯撑双乙二酮的生产成本等问题进行了广泛深入的研究[77]。

2.3.1. 性 能[78]

PQ和PPQ是芳杂环类聚合物中研究最多的品种之一。PPQ和PQ的优良特性引起广泛重视。PQ最重要的性能有：极好的溶解性能、高温下的可塑性、耐水解性能、耐辐照性能、高机械强度和极好的粘结特性。

表29 PQ的结构与玻璃化转变温度的关系

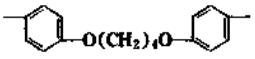
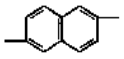
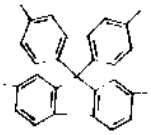
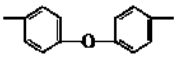
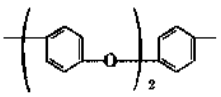
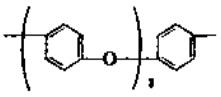
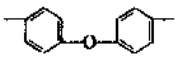
化学结构①	T_g，℃②
	393
	354
	376③
	305③
	305③
	280
	235③
	216③
	342
	318
	306
	261

① 仅一种结构，没有列出异构体。

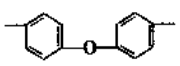
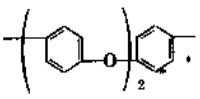
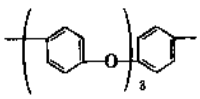
② DSC测量时，升温速度20℃/min。

③ 不同文献来源，不同合成方法，不同分子量，T_g不同。

表30 PPQ化学结构与T_g的关系

X	R	T_g，℃
		207
		220
		316
		390
		370
		320
		290
		261
		257
O		298
O		279
O		257
		325
		288

续表

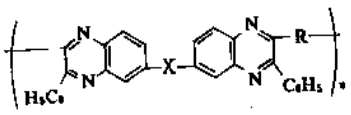
X	R	T_g,℃
O ‖ —C—		269
O ‖ —C—		263
O ‖ —C—		249

注：没有标明的基团，均为芳环直接联接。

（1）结构与玻璃化转变温度的关系[78~81]　PQ和PPQ化学结构的改变和分子量的大小对玻璃化转变温度有很大影响，分别见表29、表30。

从表29看，最高T_g为393℃，属刚性链结构。最低T_g为216℃，属柔性链结构。

PPQ的结构通式（14）。

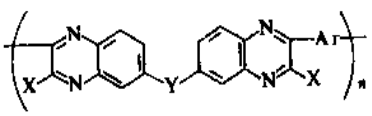


（14）

从表30看，T_g在249～370℃之间变化，主链中引入醚基团越多，T_g越低。

T_g还与特性粘度的变化有关，以联苯四胺与间亚苯基双苯基乙二酮合成的PPQ为例，特性粘度0.2时，T_g为309℃，当特性粘度升到1.4时，T_g为320℃。

PQ在高温下的热失重与PPQ基本上相同，而在371℃高温下，长时间热氧老化受结构的影响很大，在相同情况下，PPQ的失重比PQ小很多，主要原因是由于喹噁啉环上的活泼氢对氧的活性大造成的。结构通式为（15）。



（15）

在371℃时的热失重见图8。从图8看出，A与E，只是取代基X不同，经200h老化，A失重约40%，而E失重95%。很明显，在高温长时间热氧老化，PPQ远比PQ好。

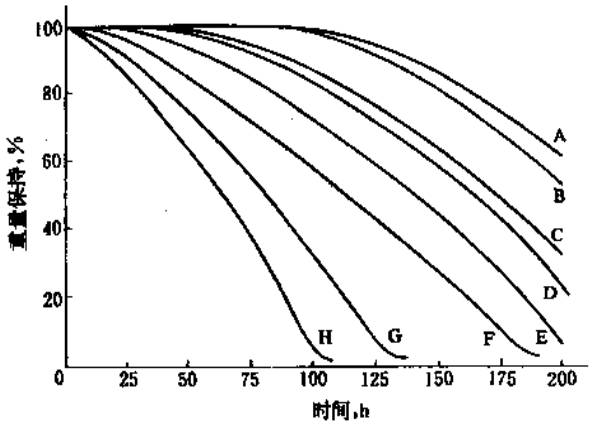
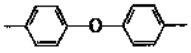
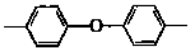
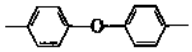
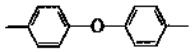


图8　在371℃时空气中粉状样品随时间的失重

	Ar	Y	X
A			
B		—	
C		—	
D			
E			H
F		—	H
G		—	H
H			H

（2）力学性能　将PQ 10～20%固含量的间甲酚溶液，涂成0.05 mm厚的膜，在300℃、真空条件下处理1h，得到PQ膜，其T_g为357℃。在25℃时的拉伸强度为127 MPa，延伸率为7.3%；232℃时，拉伸强度87 MPa，延伸率12.9%。PPQ与碳纤维复合的板材，在316℃空气中老化500h，弯曲强度大于350MPa，在20～200℃范围内，电性能不变化。

（3）溶解性及耐化学试剂性能　PQ和PPQ完全环化后，可以溶解于甲酚等溶剂中，用来制膜，作保护涂料等。PPQ的化学稳定性极好。在40% KOH水溶液中100℃ 6h或在70% H_2SO_4中浸70h不分解，性能不受影响，耐水性极好。PPQ用于粘接钛合金，室温剪切强度达到32.7 MPa，而在232℃空气中经8000h老化后并在232℃测试，剪切强度仍然高达23.1MPa。

2.3.2. 合成方法

PQ和PPQ分别由芳族四胺和芳族双乙二酮及芳族双苯基乙二酮在间甲酚、二氧六环等溶剂中缩聚。通常产物中固体含量在10～20%，固含量高，易氧化交联。合成时的加料方式：先将亚苯基双乙二酮溶解于间甲酚中，然后将四胺固体粉末逐步加入到二酮溶液中，在氮气保护下，逐步加热升温到80℃，维持数小时，得到透明的液体。若反应温度超过100℃，易形成支链结构。PQ能溶解在酚类中，但不溶解在DMAC等极性溶剂中。PQ不能用熔融缩聚方法聚合，因乙二酮在高温时不稳定。PPQ的合成方法与PQ类似，但加料次序可以倒过来，即乙二酮固体加到四胺溶液中，反应温度不超过40℃，否则易形成支链。得到固含量20%的产物，易形成凝胶，若固含量为10%，通常不会形成凝胶，分子量在4.0～35万。也有报道用界面缩聚法，反应速度较快。对PQ及PPQ类聚合物已作系统研究，可用的芳族四胺与各种二酸多达60余种，合成数以百计的不同结构的PPQ和PQ。有低聚物的预聚体，有线型的高分子量聚合物，也有带活性端基的高聚物，使用过程中加热交联成网状结构。

2.3.3. 应 用

PPQ作粘合剂使用时，对几种不同材料的粘合强度见表31。

表31 PPQ的粘合强度，MPa

被粘材料	25℃	288℃	288℃经300h老化	316℃	316℃经300h老化
Ti-Ti	30.3	17.2	16.5	2.1	3.4
Ti-710HTS	13.8	21.4	19.3	11.0	13.1
710HTS-700MTS	20.7	29.0	17.9	20.7	14.5
NR150B$_2$HTS NR150B$_2$HTS	41.4	25.5	22.7	19.3	17.2

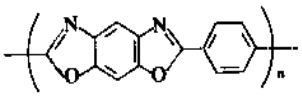
注：固化条件为压力6.2MPa，329℃时1h，371℃时1h。

PPQ用作碳纤维增强的层压材料，250℃的弯曲强度841 MPa，在316℃经500h老化，并在316℃测试，弯曲强度为338 MPa，弯曲模量27600MPa。

PQ和PPQ类聚合物的粘结强度大，用碳纤维增强后的复合材料机械性能很高，在371℃时，弯曲强度超过300MPa，是其它材料难以匹敌的，如果价格降到接近于PMR-15的水平，在宇航及航空器材、化学工业设备上都会有很多用途。

2.4. 聚苯并噁唑

聚苯并噁唑（polybenzoxazoles，简称PBO），PBO是在1964年美国Du Pont公司最早研究，由美国空军材料研究室开发，美国Dow化学公司工业化生产。PBO的化学结构为[82]（16）。



(16)

2.4.1. 性 能

PBO的强度和刚性都很大，有极好的耐氧化、耐潮湿、耐紫外光和耐辐照性能，绝缘和热稳定性优良，工作温度高达300～350℃。

PBO的热起始分解温度为650℃，在316℃下，经100h处理，重量保持不变。371℃下50h后重量保持80%，650℃以上才分解。聚合物不熔不溶。

耐化学药品性能极好，除溶解于100%的浓H_2SO_4、甲基磺酸外，不溶于任何其它化学溶剂。PBO的主要性能见表32[83]。

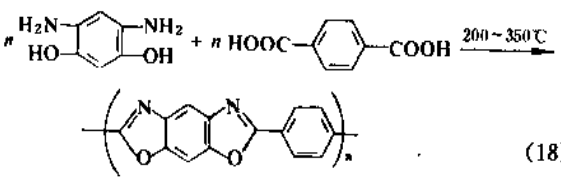
表32 PBO的主要性能

性 能	数值
密度，g/cm^3	1.52
热降解温度，℃	650
热稳定性（重量保持率），%	
316℃，100h	100
371℃，50h	80.0
吸水率，%	1.0
介电常数（10^{6}Hz）	2.8

2.4.2. 合成方法

PBO有多种合成方法。

（1）多磷酸法 4,6-二氨基间苯二酚（DBD）盐酸盐与对苯二甲酸在多磷酸（PPA）中高温缩聚，反应温度在200～350℃。化学反应式为（18）。



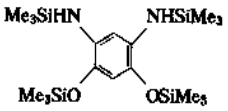
(18)

用苯二甲酰氯代替对苯二甲酸，在多聚磷酸中合成PBO。该法是先将苯二甲酸酰氯与多磷酸混合。在氮保护下60℃反应16h，90℃ 5h后除去HCl，然后加4,6-二氨

基间苯二酚，并补加一定量的PPA，升温到160～170℃反应3h，185℃反应3h，200℃反应45h，反应结束后，用甲醇沉淀分离出PBO，洗涤，得到的PBO可以直接配聚纺丝。

(2) 中间相聚合法 (mesophase polymerization)　用甲磺酸为溶剂和缩聚剂，加入重量为40～45%的P_2O_5，由4,6-二氨基间苯二酚与对苯二酰氯反应。反应时间由近100h缩短到10h多，而且得率提高。是一种可实际应用的方法。

(3) 三甲基硅烷基化法　先合成：



中间体，然后与对苯二酰氯在NMP中0℃反应，然后在250℃环化，脱硅烷，得到PBO。这种方法的优点是预聚体可在NMP中溶解，制成所需形状的制品后加热环化成不熔不溶的PBO。

2.4.3. 应　用

上述方法制得的PBO能溶解于100%的浓HSO_4或97.5/2.5的甲磺酸与氯磺酸混合物中，配成浓度10%的向列状液晶纺丝液，经湿法纺丝后在425～450℃进行热拉伸处理，得到的PBO纤维与另外几种纤维的性能比较见表33。

表33　几种纤维的性能

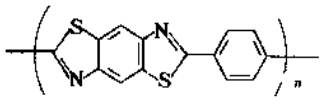
性能	PBO	Kevlar-49	Kevlar-149	碳纤维
密度，g/cm³	1.52	1.44	1.47	1.8
纤维直径，μm	24	12	12	6.0
拉伸强度，GPa	3.6	3.3	2.7	3.58
拉伸模量，GPa	370	132	179	232
断裂伸长率，%	1.9	2.4～2.5	1.4～1.5	1.5
吸水率，%	1.0	4.3	1.1～1.2	1.0

PBO纤维的模量为Kevlar-49的2.5倍，比宇航级的碳纤维还要高50%，是一种极好的芳族有机纤维。有可能用作增强材料的增强剂和特种织物，用于军用飞机、宇航器材零件；织物可作防射线，防水阻燃服；纺成中空纤维，可用于反渗透膜。

PBO制成厚度为0.006～0.0125 mm的膜，经双轴拉伸，拉伸强度达到2000MPa，拉伸模量270000MPa，热膨胀系数3×10^{-6} m/(m·K)工作温度高达400℃。因尺寸稳定性好，可用作多层印刷软线路板和电气绝缘材料。

2.5. 聚苯并噻唑

聚苯并噻唑 (polybenzothiazole，简称PBT)，化学结构式为 (17)。



(顺式 PBT)

(17)

PBT是一种高强度、超高模量、低相对密度、高耐热性和高耐热氧性的高分子材料。1964年美国首先开展研究[84,85]。用PBT制成的纤维，拉伸强度高达4.2GPa，薄膜的拉伸强度3500MPa，是目前已知高分子材料中强度最高的一种。

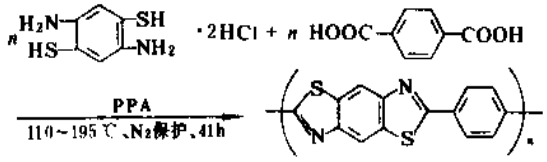
2.5.1. 性　能[86,87]

PBT的热稳定性极好，在316℃空气中经200h老化，重量保持率为98%。600℃开始分解，700℃达到最高分解速度。玻璃化转变温度超过600℃，化学稳定性极好，在丙酮、DMAC中不受影响，耐碱性能特别好。但不耐浓H_2SO_4 (95%) 和浓硝酸 (69%)。

2.5.2. 合成方法[88]

合成PBT有下面几种方法。

(1) 多磷酸 (PPA) 法[89,90]　PPA法是以多磷酸为溶剂，2,5-二氨基，1,4-苯二硫酚二盐酸盐和对苯二甲酸为原料合成，合成的化学反应方程式为 (19)。



(19)

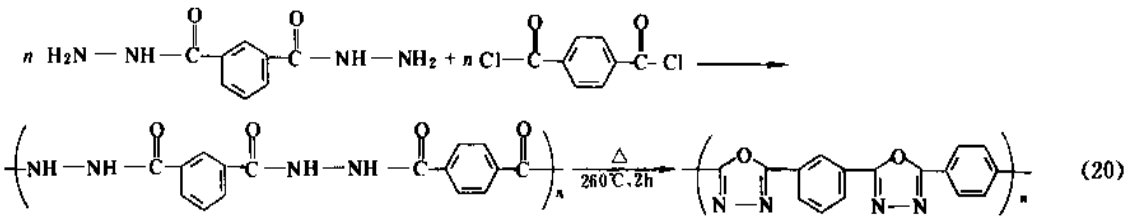
在反应过程中，PPA中的P_2O_5含量保持在82%，溶液中PBT的浓度为21%。浓度的提高，有利于得到高分子量PBT，有利于纺丝和力学性能的提高。

(2) 甲磺酸和P_2O_5混合溶剂 (PPMA) 法　以甲磺酸 (MSA) 比P_2O_5为10∶1的混合物为溶剂，先加入2,5-二氨基，1,4-苯二硫酚，混合后通N_2，除去HCl，加入对苯二甲酸，在140℃反应3～8h，产物在NaOH水溶液中沉淀，经洗涤、干燥得到高分子量的PBT树脂。

(3) 对苯二酰氯低温缩聚法　以DMAC或NMP为溶剂，在零度以下聚合，然后脱除溶剂，在成型过程中环化得到PBT。也有将对苯二甲酸先制成对苯二甲酸二苯酯，在多磷酸中高温缩聚合成PBT。

2.5.3. 应　用

PBT具有极好的热稳定性和耐热氧老化性能，优良的耐化学药品性能，特别是高温机械强度大，可用作结构材料，如火箭前锥体的结构材料，宇宙飞船的零部件，耐高温粘合剂，复合材料的基体树脂和烧蚀涂料。PBT的



(20)

分子是棒状结构，能形成液晶，特别适合制备超高模量、超高强度、轻量化、高性能的有机纤维和薄膜。

PBT 纤维通常用于喷湿纺方法制备。先将 PBT 树脂溶解在 PPA 与 MSA 混合溶剂中，配成固含量 5～6%的液晶纺丝液或配成 10%的 MSA（含 2.5%氯磺酸）液晶纺丝液，经多次过滤，纺丝后经凝固、洗涤、干燥，然后在N_2保护下，经525℃30s拉伸1～2%，665℃，130MPa 拉力下牵伸 8～10s。也有用硝基甲烷与 $AlCl_3$ 为溶剂配成液晶纺丝液，这种方法更适合大生产。PBT 纤维的性能见表 34。

表 34 PBT 纤维的性能

性　能	数　值
拉伸强度，GPa	4.2
拉伸模量，GPa	365
断裂伸长率，%	1.1
密度，g/cm³	1.5
起始分解温度，℃	600
200h 老化后重量保持率，%	
316℃	98
371℃	53
溶剂	多聚磷酸、甲磺酸硝基甲烷

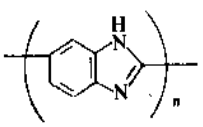
表 35 几种薄膜的性能

薄　膜	拉伸强度 GPa	断裂伸长 %	拉伸弹性模量 GPa	备注
PBT	3.5	1	255	
PMPIA①	0.35	50	6.1	
PPTA②	0.75	5.9	19	
3%PBT+70% PPOT-50③	1.1	1.2	121	分子复合
30%PBT+70% ABPBI④	0.92	2.4	88	分子复合

① PMPIA：间苯二甲酸与间苯二胺合成的芳酰胺。

② PPTA：对苯二甲酸与对苯二胺合成的芳酰胺。

③ PPOT 50：3,4'-二氨基二苯醚与对苯二甲酸合成的芳酰胺，商品名 Technora。

④ ABPBI：聚苯并咪唑 。

PBT 膜的性能优于芳纶膜。PBT 与芳纶及 PBI 的分子复合膜，性能有很大改进。

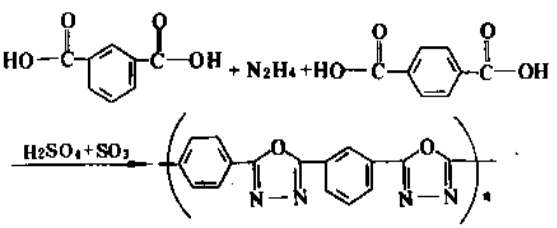
PBT 膜因电气绝缘性能好，吸水率低，热膨胀系数低，特别适合用作柔性印刷线路板基材。

2.6. 其它品种

2.6.1. 聚亚苯基噁二唑

聚亚苯基噁二唑于 1964 年美国首先报道，由间苯二酰肼和对苯二酰氯合成[91]，化学反应式为(20)。

这种方法在环化脱水时温度高，易水解，因脱出的水不可能高速排出，得不到高分子量产物。加催化剂，效果仍不明显。随后日本及中国大连旅大化工研究所在多聚磷酸和浓 H_2SO_4 中高温一步法合成。化学反应方程式为(21)。



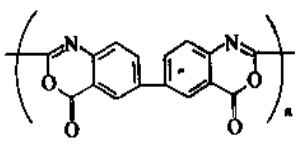
(21)

用湿法纺丝制得的纤维，延伸率 4～8%，强度 4～5 g/d，模量 60 g/d。250℃ 经 1000h 以上老化，强度保持 60%以上。用这种纤维制成纸，可与 Du Pont 公司的 Nomex 纸相比，在电机中作绝缘材料使用，达到 H 级绝

缘水平。还用作复合材料的增强剂[92]。

2.6.2. 聚苯并噁嗪酮[93]

1966 年，日本东洋人造丝公司首先开始研究，其化学结构式为(18)。

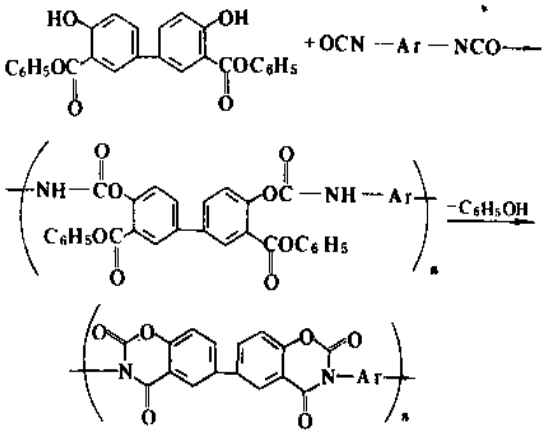


(18)

由 4,4-二氨基，3,3′-二羧基联苯与苯二酰氯在多聚磷酸中一步合成，缩聚温度为 180～300℃。聚合物热失重为 10%时温度为 375～445℃，分解温度大于 550℃，375℃长期稳定。部分溶解于 DMAC、NMP、DMF 等极性溶剂中。

2.6.3. 聚苯并噁嗪二酮[94]

1968 年，联邦德国拜耳公司首先合成并将其商品化。由 3,3′-二酸二苯酯，4,4′-二羟基联苯与二异氰酸酯，在三乙胺或吡啶催化剂存在下，极性溶剂中低温缩聚，然后高温环化合成聚苯并噁嗪二酮，化学反应方程式为(22)。



(22)

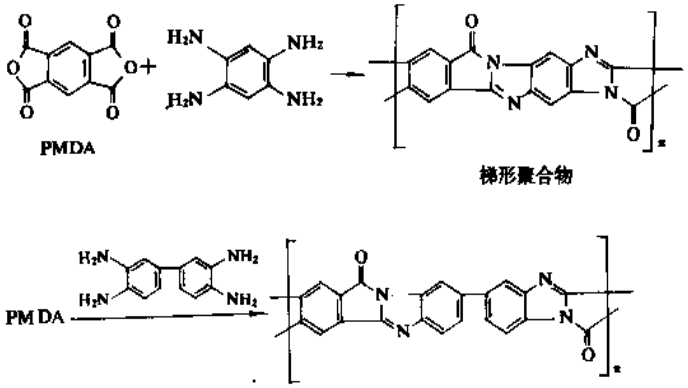
聚合物的熔点为 390℃，热变形温度 320℃。制成膜，可在 180℃长期使用，相对密度为 1.38，拉伸强度 140MPa，断裂伸长率 100%，介电常数 3.8。作为绝缘材料，已在电机工业广泛使用。

2.6.4. 聚咪唑吡咯酮[95,96]

聚咪唑吡咯酮，简称吡龙，又称梯型聚合物。梯型聚合物指下面二类结构的芳杂环聚合物，化学结构为(19)。

由均苯四酸二酐与芳族四胺在极性溶剂 DMAC、NMP 中低温聚合，然后脱除溶剂，300℃环化脱水，制成膜、层压板、塑料等。

主要特点是：短时间耐温 400～500℃；经 γ 射线 10^8Gy(10^{10} rad)剂量照射，性能不变。薄膜的拉伸强度为 154MPa，断裂伸长率 6%，模量 4.900GPa。作为耐辐射材料，可望在宇航工业上使用。因成本高昂且加工困难，没有得到实际应用。



(19)

参考文献

[1] Bogert, T. M., Renshaw, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1140 (1908).

[2] FR 1 239 491(1960), Edwards, W. M. (Du Pont).

[3] US 3 179 614, 3 179 634(1965); GB 898 651(1959), Edwards, W. M. (Du Pont).

[4] 工業材料, **12**(1), 88(1964).

[5] *Chem and Eng. News*, **42**(15), 55(1964).

[6] *Plastics Age*, **14**(4), 67～70(1964).

[7] *Plastics World*, **27**(8), 34～76(1968).

[8] 燃料化学工业部科学技术情报研究所, 燃料化学工业部科学技术资料(化工)(国外部分), (4), (1972)。

[9] 高簿 一弘, "ポリイミナ"樹脂", 1st ed., pp. 33～56, 日本技術情報協会, 1991.

[10] US 3 179 631; 3 179 633(1965), Endrey, A. L. (Du Pont).

[11] Bower, G. M., Frost, L. J., *Polym. Sci.*, **A2**, 3135(1963).

[12] Frost, L. W., Kesse, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039(1964).

[13] Sroog, C. E., Endrey, A. L., *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965).

[14] Bessonov, M. I., Koton, M. M., "Polyimides (thermally. Stable Polymers)", 2nd ed., pp. 300～318, Plenum, New York, 1987.

[15] Sroog, C. E., "Polyimides", 1 st. ed., pp. 252～253, Blacke and Sons, 1990.

[16] 同[14], pp. 97～156.

[17] Sroog, C. E., "Encyclopedia of Polym. Sci. and Technology", 1st ed., vol. 11, pp. 265～266, Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons. Inc., New York, 1969.

[18] Croall, C. I., Clair, T. L. st., "Polyimides (Materials, Characterization and Application)", vol 17～20, 1993.

[19] Verbicky, T. W., "Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng"., 2nd ed., vol. 12, pp. 364～383, John Wiley & Sons, Inc., New York., 1988.

[20] 同[17], pp. 247～272.

[21] 同[14], pp. 173～176.

[22] Harris, F. W., "Polyimides", 1st ed., pp. 32～33, Blackei and Sons, 1990.

[23] 同[14], pp. 1～95.

[24] 石油化学工业部科学技术情报研究所, 化工新型材料(科技资料), **3**, 4(1978)。

[25] 蔡贤钦、汤锦雯, 《高分子材料》, 上海合成树脂研究所, 上海, 1995年(印刷中)。

[26] Frances, A., "Bystry-King Engineering thermoplastics", 1st ed., pp. 315～334, James M., New York, 1985.

[27] 同[14], pp. 271～297.

[28] Von Schuller-Goetsburtg V., Tashiro. M., "CHE (Marketing Research Repart) Polyimides", 580. 1400, SRI International, 1989.

[29] "Product Bulletin", H-1A, Du Pont (1967).

[30] 同[15], pp. 256～270.

[31] Young, P. R., ES cott, R., "Polyimides", 1st ed., pp. 158～186, Blackei and Sons, 1990.

[32] 蔡贤钦, 上海粘接, **4**, 12～21(1981)。

[33] 同[14], pp. 291～294.

[34] 同[15], pp. 273～282.

[35] 王睦铿, 化工新型材料, **6**, 27～29(1992)。

[36] Satou, H., Suzuki, H., "Polyimides", 1st ed., pp. 227～251, Blackei and Sons, 1990.

[37] Gibbs, H. H., Myrick, D. E., "33rd International SAMPE Symposium", p. 1473, Covina Ca., 1988.

[38] Hartness, J. J., "32nd International SAMPE Symposium", pp. 154, Covina Ca., 1987.

[39] Serfaty, I. W., "Engineering Thermoplastics (Properties and Applications)", 1 st ed., pp. 299～314, James M. Margolis, New York, 1985.

[40] 黄汉生译, 化工新型材料, **11**, 31～38(1992)。

[41] US 3 847 869(1973), William, J. Jr. (Upjohn).

[42] US 3 847 870(1973), William, J. Jr. (Upjohn).

[43] US 3 933 749(1976), William, F. J. (G. E).

[44] US 4 073 773(1978), Banuci, E. G., Mellinger, G. A. (G. E).

[45] 同[39], p. 283.

[46] 同[28], 580. 1400p.

[47] Billerbeck, C. J., Henke, S. J., "Engineering Thermoplastics (Properties and Application)", 1st ed., pp. 373～381, James M. Morgolis, New York, 1985.

[48] 長田裕一, 岡田泰典, 合成樹脂, **31**(3), 2～6(1985).

[49] Billerbeck, *Modern Plastics Encyclopedia*, (1980～1981), 46 (1981).

[50] Cekis, G. V., *Modern Plastics Encyclopedia* (1989), 32(1989).

[51] Cole, W., "30 th SAMPE Sympium", p. 779, Anaheim Ca., 1985.

[52] Verbicky, T. W., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 12, pp. 369～370, John Wiley and Sons, Inc., 1989.

[53] 特許公報 44—19274(1969), 仲野嶺南(日立化成).

[54] 公開特許公報 1987—291816, Ora, Kenji(三菱塑料).

[55] 公開特許公報 1983--51408; *CA* 100—53340.

[56] Cemota, B. S., "Comprehesive Polym. Sci.", 1 st ed., vol. 5, pp. 501～530, University of Liverpool, U. K., 1987.

[57] FR 2 303 818(1976), Gruffaz. Max(Rhone-Poulenc).

[58] HSU, M. S., *SAMPE*, **21**(4), 11～16(1985).

[59] EP 208 634(1987), Rokouts Miche (Rhône-Poulenc).

[60] Stenzenbeger, H., "Polyimides", 1st ed., pp. 102～110, Blackei emd Sons, New York, 1990.

[61] 蔡贤钦, 高分子材料, **2**, 34～42(1982)。

[62] Landis, B. N., Boschan, A. L., *SAMPE J.*, **18**(1), 8(1982).

[63] Clair, A. K. st., Slemp, W. S., *SAMPE J.*, **18**(4), 28～33 (1982).

[64] Harris, F. W., "Polyimides (Materials, Characterization and Appl.)", I, pp. 1～11, II, pp. 1～4, 1993.
[65] Shubha, M., Clair, T. L., "Polyimides (Syntbesis, Characterization and Appl.)", 2nd ed., pp. 47～72, International Confrence on Polyimide, Ellendille, New York, 1985.
[66] Lee Chung J., *SAMPE J.*, **4**, 34～39(1985).
[67] Rogers, M. E., Brennan, A., "Polyimides (Materials, Characterization and Appl.)", pp. 7～12, 1993.
[68] 同[28], 580. 1400k.
[69] 同[17], p. 271.
[70] 黄发荣、李世塔, 高分子材料, **3**, 19～25(1993)。
[71] Verbicky, J. W., "Encyclopedia of Polym. Sci. and Engineering", 2nd ed., vol. 12 p. 381, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1987.
[72] 《合成树脂及塑料手册》, 577～581 页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京 1979 年。
[73] 王睦铿, 化工新型材料, (1), 28～34(1992)。
[74] Buckley, A., Stuetz, D. E., Serad, G. A., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, pp. 572～600, John Willey & Sons, Inc., New York, 1988.
[75] 旅大合成纤维所, 旅大化工, (5～6), 1～24(1976)。
[76] Hergenrother, P., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 13, pp. 55～58, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
[77] Hergentrother, P. M. *J. Polym Sci.*, Part A-1(5), 1453 (1967).
[78] Cemota, B. S., "Comprehensive Polymer Science", vol. 5, pp. 525～529, Univ. of Liverpool, UK, 1989.
[79] Garapon, J., *Polym. Prepr. Am. Chem Soc.*, **18**(1), 826 (1977).
[80] Hergentrother, P. M. *Polym Eng, Sci.*, **16**(5), 303(1976).
[81] Cassidy, "Thermally Stable Polymers", Marcel Dekker Inc., New York, 1980.
[82] 同[78], pp. 501～504.
[83] 王睦铿, 化工新型材料, (4), 31～35(1992)。
[84] Hergentrother, P. M., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, **5**, 153 (1964).
[85] Imai, Y., *Makromol. Chem.*, **83**, 167(1965).
[86] Wolfe, J. F., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, pp. 601～635, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1988.
[87] 同[83], (2), 21～25(1992)。
[88] 同[72], 573～577 页。
[89] US 4 533 693(1985), Wolfe, J. F.
[90] Wolfe, J. F., *Polym. Mater Sci. Eng.*, **54**, 99(1986).
[91] Frazer, A. H., Wilson, D. R., *J. Appl. Polym. Symp.*, **9**, 89 (1969).
[92] 同[75], (5～6), 11～27, 77～80(1976)。
[93] Srinivasan, M., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol, 11, pp. 635～643, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
[94] 同[72], 572～573页。
[95] Kovacic, P., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol, 11, pp. 380～389, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
[96] 燃料化学工业部科学技术资料(有机化工), (27), 92 (1973)。

juyixi

聚乙烯　Polyethylene

见聚烯烃。

juyixichun

聚乙烯醇　Polyvinyl Alcohol

刘玉芝　北京有机化工厂
张正根　北京有机化工厂

1. **概述**…… 517
2. **性能**…… 518
2.1. 物理性能…… 518
2.2. 溶解性…… 518
2.3. 水溶液性质…… 519
2.3.1. 水溶液粘度…… 519
2.3.2. 粘度稳定性…… 519
2.3.3. 表面活性…… 519
2.3.4. 粘接性…… 520
2.4. 薄膜性能…… 520
2.4.1. 强度…… 520
2.4.2. 伸长率…… 520
2.4.3. 透气性…… 520
2.5. 化学性质…… 520
2.5.1. 缩醛化…… 520
2.5.2. 交联…… 521
2.5.3. 接枝共聚…… 521
3. **制造方法**…… 521
3.1. 醋酸乙烯的聚合…… 521
3.2. 聚醋酸乙烯的醇解…… 522
3.3. 甲醇和醋酸的回收…… 523
4. **产品规格及分析测试方法**…… 524
4.1. 产品规格…… 524
4.2. 分析测试方法…… 525
5. **贮存与运输**…… 525
5.1. 运输…… 525
5.2. 贮存…… 525
6. **毒性与安全**…… 525
7. **经济概况**…… 525
8. **应用**…… 526
8.1. 织物加工…… 526
8.2. 纸加工…… 526
8.3. 粘合剂…… 527
8.4. 薄膜和制品…… 527
8.5. 医药领域…… 527
8.6. 乳化稳定剂…… 527
8.7. 土壤改良剂…… 527
8.8. 其它…… 527
参考文献…… 528

1. 概　述

聚乙烯醇[9002—89—5](PVA)是一种用途十分广泛的水溶性高分子化合物，分子式为$\left[\mathrm{CH_2—CH}\right]_n$（OH），由聚醋酸乙烯醇解而产生，理论单体$CH_2=CHOH$并不存在。1924年德国科学家W. O. Herrmann和W. Haehnel首先研制得到了PVA，1931年PVA开始用于水溶性纤维，1939年日本的樱田一郎和朝鲜的李升基将PVA缩醛化后得到耐水性纤维，50年代初期以PVA为原料的维尼纶纤维在日本实现了工业化生产[1,2]。

聚乙烯醇是一种固体树脂，以颗粒状或粉末状存在。

产品按醇解度可分为两类：

(1) 聚醋酸乙烯完全醇解型；

(2) 聚醋酸乙烯部分醇解型。

树脂的性质取决于：

(1) 聚合度；

(2) 醇解度。

40余年来聚乙烯醇得到了极大的发展，目前已成为世界上产量最大的水溶性聚合物，制造技术不断进步，品种已有数十种，应用领域遍及国民经济各部门，在国计

民生中起着重要作用。

2. 性　能

2.1. 物理性能

聚乙烯醇的物理性能决定于分子量和醇解度，图1的上部表明醇解度相同时性能随分子量的变化[3]，图的下部是醇解度不同时的性能。因为醇解度和分子量可由制造过程的工艺条件所控制，因此可生产出性能和用途各不相同的产品。聚乙烯醇的物理性质见表1。

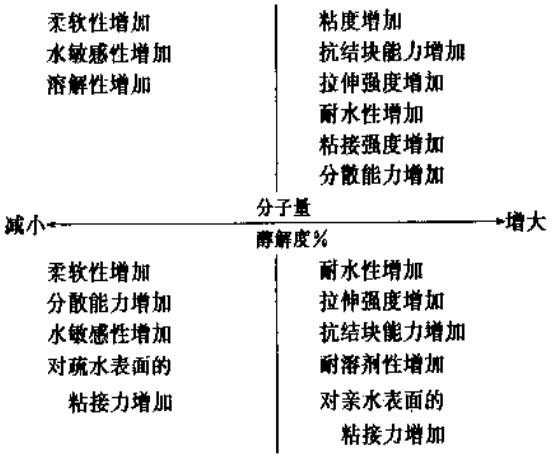


图1　聚乙烯醇性能

表1　聚乙烯醇的物理性质[3]

性　质	数　值
外观	乳白色粒状粉末
相对密度	
低碱工艺	0.45
高碱工艺	0.27
热稳定性	在100℃时开始慢慢变色
	150℃以上时急速变黑
	200℃以上时很快分解
折射率（20℃）	1.55
热导率，W/（m·K）	0.2
电阻率，Ω·cm	$(3.1\sim3.8)\times10^{7}$
比热容，J/（g·K）	1.5
熔融温度（未增塑），℃	230℃（完全醇解型）
	180～190℃（部分醇解型）
T_g，℃	75～85℃
贮存稳定性（固体）	干燥环境下可无限期贮存
燃烧性	与普通纸张相同
曝光稳定性	非常好

2.2. 溶解性

聚乙烯醇几乎在所有场合都是溶解于水中使用的。PVA在水中的溶解性很大程度上受聚合度特别是醇解度所支配。

PVA含有大量亲水性羟基，分子间和分子内的羟基之间存在着很强的氢键，明显地阻碍PVA对水的溶解；另方面，部分醇解PVA由于疏水性的残存醋酸根可减弱邻近分子间和分子内的氢键，可改善PVA的水溶性。图2[4]表明在其它变量不变时醇解度对溶解性的影响。完全醇解的产物必须加热到接近沸点时才能完全溶解，当醇解度降低时在较低的温度下就会溶解，醇解度降到75～80%时可完全溶于冷水中。但加热又会析出，这是因为随醇解度降低，放出的溶解热增大，相分离的临界温度下降，在高温下溶解度逐渐降低。醇解度为87～89%时是最佳状态，既可冷水也可热水溶解，这种最佳醇解度的PVA通常称为部分醇解PVA[1,3]。

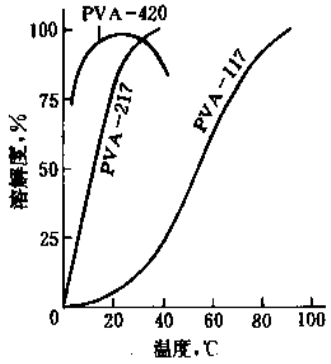


图2　温度和溶解度

PVA-117，醇解度98～99%；

PVA-217，醇解度87～89%；

PVA-420，醇解度78.5～81.5%

溶解度也受粒子大小如表面积、分子量和结晶性的影响。粒径和分子量减小会增加溶解度，结晶会导致溶

表2　能溶解PVA的盐溶液的最大浓度（在水中）[2]，%

电　解　质	醇解度98%	醇解度88%
Na_2SO_4	5	4
$(NH_4)_2SO_4$	6	5
$Na_2HPO_4\cdot7H_2O$	8	5
$NaHCO_3$	9	7
$Al_2(SO_4)_3\cdot16H_2O$	10	6
$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$	10	8
$ZnSO_4\cdot7H_2O$	13	10
NaCl，KCl	14	10
$CuSO_4\cdot5H_2O$	15	10
$CH_3COONa\cdot3H_2O$	23	15
$NaNO_3$	24	20

注：测定方法是将10%PVA溶液滴加到50ml盐溶液中，增加盐的浓度直至出现沉淀为止。

解速度减慢。结晶是由热处理引起的，由于侧链醋酸基的存在减小结晶程度，所以低醇解物对于热处理有较小的敏感性。

聚乙烯醇溶液表现出对许多电解质的高容限量，详见表2。加入少许强无机酸和无机碱不会加速PVA从溶液中析出，但水解反应会在高pH值下继续进行至完全。

聚乙烯醇不能溶于大多数普通有机溶剂，如：汽油、煤油、苯、甲苯、四氯化碳、甲醇、丙酮和醋酸甲酯。能微溶于二甲亚砜，其溶解度与残存醋酸根成比例。对PVA虽然没有比水更好的溶剂，但把低碳醇加到PVA溶液中，浓度可高至50%以上而不出现沉淀[2]。

2.3. 水溶液性质

2.3.1. 水溶液粘度

PVA水溶液的粘度由分子量、浓度、温度所控制。尽管在分子量不变时粘度与醇解度成正比，但醇解度对粘度影响不大。粘度与低、中、高分子量的关系如图3所示，是粘度而不是溶解度限定了PVA溶液的浓度。用通常的釜式混合设备，低、中、高分子量PVA的实际浓度极限分别为大约30%、20%和15%[2]。

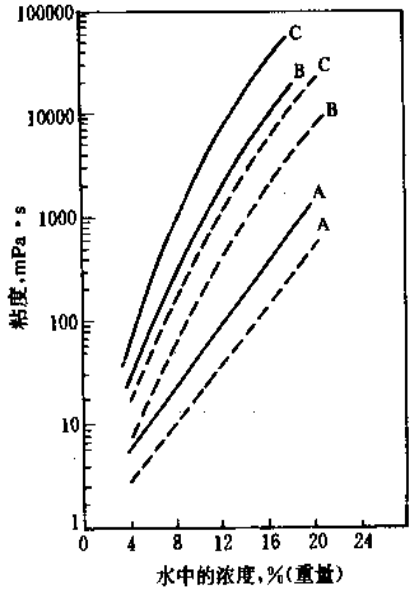


图3　PVA溶液粘度[2]

聚合度：A—800；B—2000；C—2400

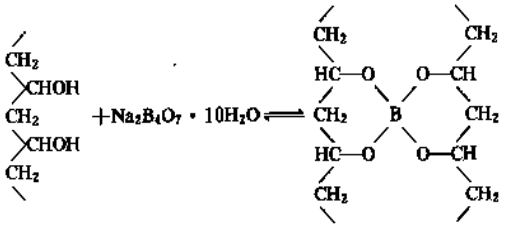
温度：实线—20℃；虚线—65℃

2.3.2. 粘度稳定性

完全醇解PVA水溶液的粘度随时间而升高，最终出现凝胶化，再加热后又可回复。部分醇解PVA却几乎看不出粘度随时间而上升，这是由于随残存醋酸根增加，妨碍了分子的紧密排列，使结晶性变差，并使分子较易于分散而阻碍粘度上升。

粘度稳定性也受溶解条件和溶解前热处理等条件的影响。溶解时间越长、溶解温度越高，粘度上升越小。经常搅拌静止的溶液可防止粘度上升。

硼酸和硼砂可使PVA溶液增稠和凝胶化，硼酸与PVA构成单二醇型键，而硼砂构成双二醇型键。



用极少量硼砂就可引起凝胶化，硼酸的凝胶化作用不那么强，可用作PVA的增粘剂。以硼酸增粘的PVA水溶液，湿粘性强，渗透性小，故用来作为高速机械粘合剂效果较好。但溶液的pH值对湿粘性有较大影响，如图4所示，pH=4.7时湿粘性最强，pH=6时几乎没有，因此用硼酸增粘的PVA粘合剂必须呈较强的酸性，以防止形成冻胶[1]。

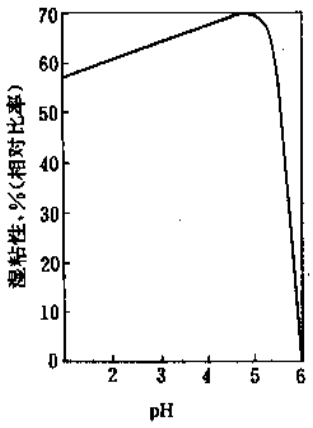


图4　硼酸处理PVA的湿粘性[2B]

2.3.3. 表面活性

具有疏水性醋酸根和亲水性羟基的部分醇解PVA水溶液的表面张力比完全醇解PVA水溶液表面张力低，如图5所示，完全醇解PVA表面张力γ值随PVA浓度增加而下降很小，但是部分醇解物残存醋酸根越多，γ值的下降则越大，此外残存醋酸根在分子内的分布对PVA的表面活性也有很大影响，分布越嵌段，其保护胶性能越好[1]。

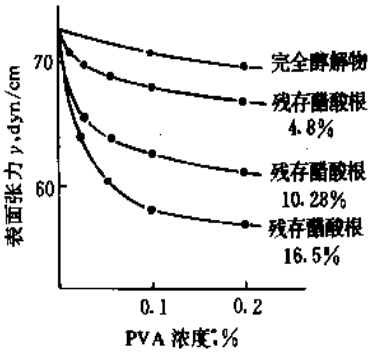


图 5　部分醇解物水溶液因甲醇溶剂所引起的表面张力[1]

1dyn/cm=1mN/m

2.3.4. 粘接性

聚乙烯醇以其对纤维素表面优越的粘接性和对水泥成分的强粘合力而著称。所有品种 PVA 对亲水性材料都有很强的粘接性，完全醇解的产品粘合力更强。然而部分醇解 PVA 对疏水性物质如玻璃、金属和许多塑料有较好的粘接性。PVA 在聚酯膜上涂膜的撕裂强度在醇解度超过 95%后急骤下降，参看图 6[4,28]。

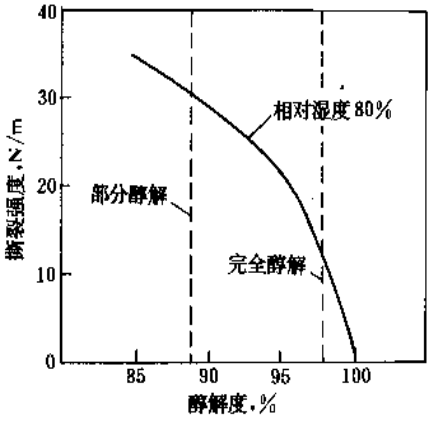


图 6　用聚酯膜上 PVA 薄膜的撕裂强度表示的粘合力[28]

2.4. 薄膜性能

2.4.1. 强　度

相对湿度为 50%时，未增塑的、完全醇解 PVA 薄膜的强度为 55～69MPa。湿度增加，拉伸强度呈线性降低，当相对湿度增至 80%时，拉伸强度降至 30～35MPa。其它条件不变，拉伸强度随醇解度和聚合度而变化，见图 7。拉伸强度与分子量不成线性关系，对中、低粘度的 PVA，张力变化最大，而对中、高粘度的 PVA 则变化不大。加入增塑剂可降低 PVA 的拉伸强度[28]。

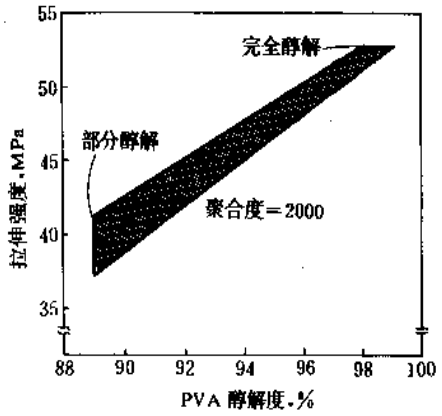


图 7　PVA 薄膜拉伸强度随醇解度的变化[28]

2.4.2. 伸长率

聚乙烯醇的伸长率对湿度非常敏感，可从完全干燥时的伸长率 10%变到相对湿度 80%时的 300～400%。加入增塑剂会使伸长率加倍，PVA 薄膜的伸长率与醇解度基本无关，但与分子量成正比[4,28]。

2.4.3. 透气性

低湿度下完全醇解 PVA 的隔气性，特别是隔氧性是任何其它合成树脂所无法比拟的，表 3 表明 PVA 的透氧系数比其它聚合物小几个数量级。但相对湿度超过 50%时，这种特性显著下降。为克服这一缺点，把 PVA 膜与其它耐水性好的薄膜制成复合薄膜。这种食品包装用 PVA 复合膜国外已广泛应用。

表 3　几种聚合物的透氧系数[4]，ml·cm/(cm²·s·cmHg)

聚合物	透氧系数
PVA	6.24×10^{-17}
尼龙 6	6.17×10^{-13}
聚酯	2.45×10^{-12}
高密度聚乙烯	6.13×10^{-11}
低密度聚乙烯	3.07×10^{-10}
聚丙烯	1.37×10^{-10}

注：1ml·cm/(cm²·s·cmHg)
$=7.5\times10^{-4}$ml·cm/(cm²·s·Pa)。

2.5. 化学性质

2.5.1. 缩醛化

与低分子乙醇一样，PVA 富于酯化、醚化、缩醛化

等化学反应性。其中缩醛化反应在PVA工业应用中具有非常重要意义。维尼纶纤维是由PVA缩甲醛化后得到的，PVA缩甲醛胶即107胶在建筑工业中广为应用，PVA缩丁醛在涂料、粘合剂等方面应用十分广泛（见聚乙烯醇缩醛）。

2.5.2. 交　联

聚乙烯醇经稳定交联后可提高耐水性，较为实用的交联方式是PVA与化学添加剂反应，如乙二醛、脲-甲醛和蜜胺-甲醛等。

金属化合物也是PVA的有效交联剂，这些材料包括铜和镍的强螯合盐，如铜氨络合物、重铬酸盐等。

PVA水溶液与重氮树脂在紫外光催化作用下，PVA分子间产生交联，即悬于PVA分子中的光敏基团经光辐射进行交联反应而成为不溶性聚合物，因此曝光后用溶剂只能把未感光部分溶解除去，而感光部分不会被冲掉。PVA光刻胶用于照像制版材料等就是利用这一原理[31]。

PVA薄膜干燥时的热处理通常都能使交联反应充分进行；加热到100℃以上时，聚合物交联脱水，主链上生成不饱和碳键[2,4]。

2.5.3. 接枝共聚

聚乙烯醇可与其它单体接枝共聚，即用适宜的引发体系在PVA主链上生成活性点，然后与含双键的单体进行反应，生成接枝共聚物。它的重要性不仅仅能生成新产品，而是在PVA作稳定剂的乳液聚合中生成PVA接枝共聚物，从而影响最终产品的性能。许多单体如醋酸乙烯、苯乙烯、丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈以及丙烯酸酯等都已成功地与PVA进行了接枝[6]。

3. 制造方法[5]

聚乙烯醇的生产工艺过程包括：

(1) 醋酸乙烯的合成（见醋酸乙烯）；

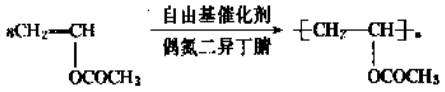
(2) 醋酸乙烯的聚合（另见聚醋酸乙烯）；

(3) 聚醋酸乙烯的醇解；

(4) 醋酸与甲醇的回收。

3.1. 醋酸乙烯的聚合

醋酸乙烯聚合反应按其实施的方法可分为本体聚合、溶液聚合、乳液聚合和悬浮聚合。生产聚乙烯醇的聚合工艺一般采用溶液聚合，所用溶剂为甲醇，甲醇占进料醋酸乙烯和甲醇总量的16～22%，引发剂采用偶氮二异丁腈，在温度65℃下反应如下：



醋酸乙烯聚合工艺流程见图8。

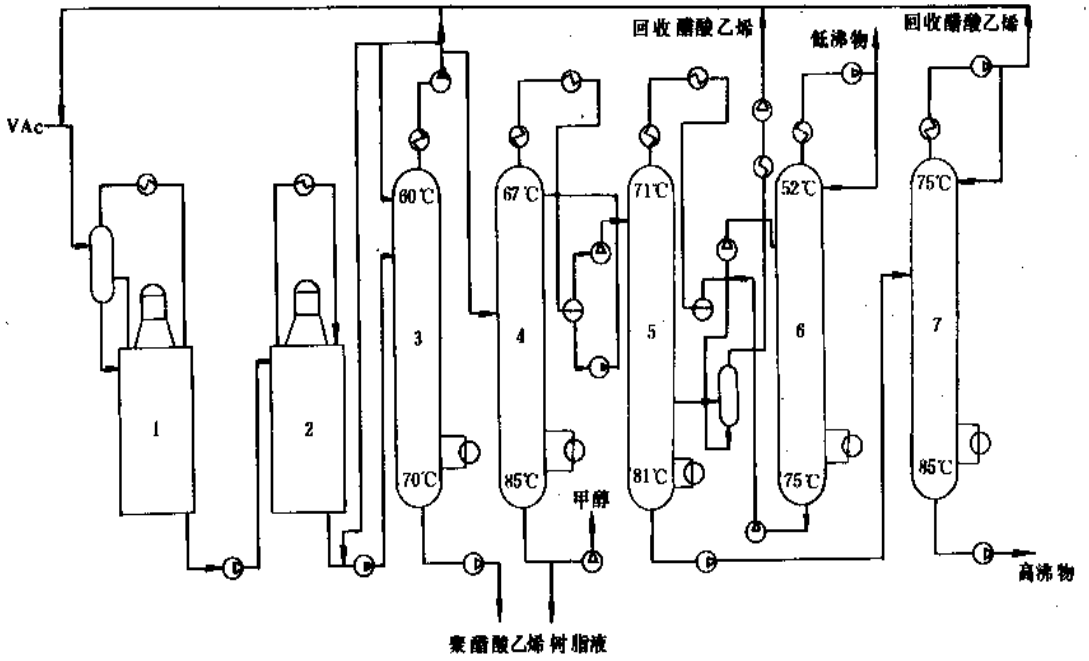


图8　醋酸乙烯聚合工艺流程图[5]

1—第1聚合釜；2—第2聚合釜；3～7—第1至第5精馏塔

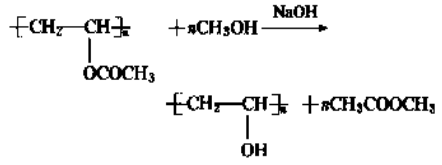
影响醋酸乙烯聚合反应和成品PVA质量的因素很多，除了引发剂用量和溶剂甲醇配比之外，聚合温度、聚合时间、聚合率以及醋酸乙烯中的杂质如乙醛、丁烯醛、苯、丙酮、水等，都是主要影响因素。这些因素对聚合反应和成品质量影响很大，详见聚醋酸乙烯。

3.2. 聚醋酸乙烯的醇解

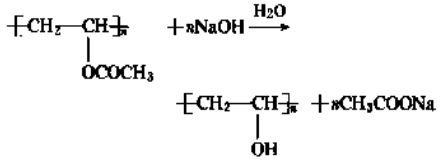
聚醋酸乙烯在碱的作用下与甲醇反应生成聚乙烯醇。醇解过程可分为高碱法和低碱法两种。在高碱法醇解中碱对聚醋酸乙烯中单体链节的摩尔比较高，低碱法醇解是反应物料中基本不含水，采用的碱摩尔比很低，只有高碱法醇解的1/7。

聚醋酸乙烯醇解过程发生如下反应：

(1) 酯交换反应



(2) 皂化反应



(3) 副反应

$$CH_3COOCH_3+NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH+CH_3COONa$$

皂化反应和副反应都是在有水的情况下产生的，而且要消耗碱生成醋酸钠。在低碱醇解过程中，醇解体系基本无水，碱的用量很少，生成的醋酸钠很少，不必回收；而高碱醇解中，由于副产醋酸钠多，因而设有醋酸钠分解回收醋酸的工序。

两种醇解法的主要工艺条件如表4所示，工艺流程分别如图9和图10所示。醇解之后再经粉碎、挤压、干燥得到产品PVA。

表4 两种醇解工艺的主要工艺条件[5]

工艺条件	日本可乐丽公司		日本电气化学公司
	高 碱	低 碱	低 碱
聚醋酸乙烯甲醇溶液			
浓度，%	22～23	33	35
含水，%	2	<0.1	<0.1
加碱摩尔比	0.12	0.016	0.016
醇解机型式	双螺旋	皮带机	皮带机
停留时间	60～80s	8～10min	15～20min

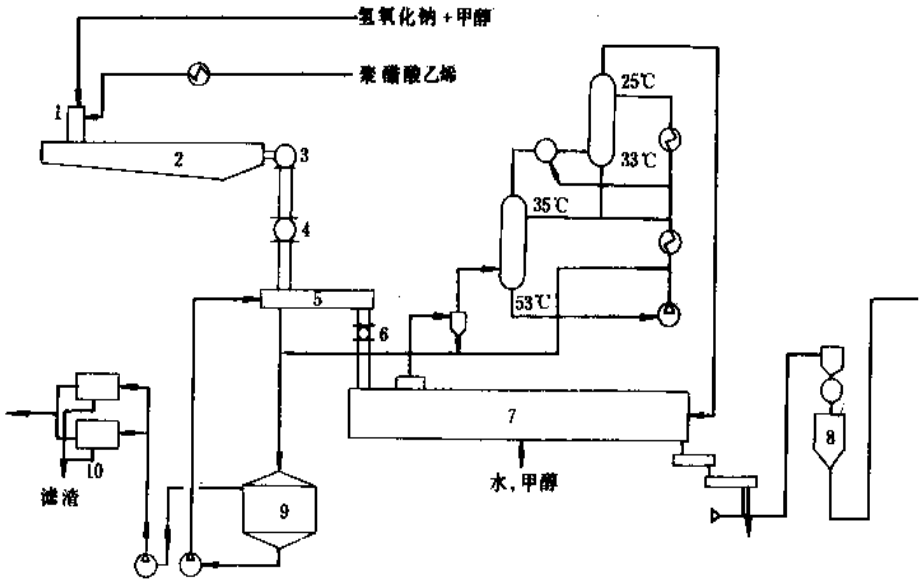


图9 低碱醇解工艺流程图[5]

1—混合机；2—醇解机；3—第1粉碎机；4—第2粉碎机；5—挤压机；6—第3粉碎机；7—干燥机；8—成品受槽；9—沉降槽；10—压滤机

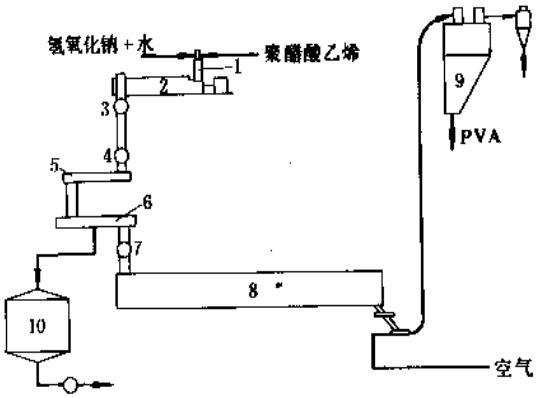


图10　高碱醇解工艺流程图[5]

1—混合机；2—醇解机；3—第1粉碎机；4—第2粉碎机；5—螺旋输送机；6—压榨机；　7—第3粉碎机；8—干燥机；9—成品受槽；10—沉降槽

在中国，除四川维尼纶厂和上海石化总厂化工二厂采用低碱醇解工艺外，其它维尼纶厂均采用高碱醇解工艺。60年代以前世界上主要采用螺旋式醇解机高碱连续醇解，目前世界各主要生产厂家大都采用皮带机低碱醇解工艺，其优点如表5所示。

表5　皮带机低碱醇解工艺优点[32]

1. 无水醇解工艺优点	
(1) NaOH 消耗少	为高碱醇解的 1/7
(2) 醋酸损失少	PVA 成品中附着的醋酸钠约为高碱法的 1/4
(3) 不需要醋酸钠与硫酸反应、萃取及芒硝工序	醇解废液中高碱法 NaOAc 浓度为 2%，低碱皮带法 NaOAc 浓度<0.2%
(4) 回收 6 塔载水剂可采用醋酸正丁酯(n-BuOAc)	载水能力提高 醋酸正丁酯的共沸组成 {n-BuOAc 71.3% H_2O 28.7%} 醋酸异丙酯的共沸组成 {i-PrOAc 89.4% H_2O 10.6%}
(5) 醋酸质量提高	采用 n-BuOAc，回收 10 塔可脱巴豆醛
(6) 没有硫酸分解工程事故	例如腐蚀、冻结、堵塞现象，由于醋酸钠反应系统取消，回收 6 塔下部可改为多孔板

续表

2. 皮带低碱醇解生成 PVA 的优点	
(1) 微粉减少，飞散损失小	60 目以下粒子为高碱法的 1/10
(2) 醇解废液过滤工程合理化	
①过滤器上粘 PVA 少	为高碱法的 1/10
②过滤器运转率高	每台过滤器 7 天清扫一次
③过滤器清扫次数减少	甲醇损失少
④废液沉淀槽设备小	
(3) 产品 PVA 体积减少，利于贮运	充填密度为高碱法的 2 倍多
3. 皮带醇解机结构上的优点	
(1) 醇解机除垢容易	
(2) 混合机连续使用时间延长	
(3) 混合机切换时间短	高碱法为 10 分钟，低碱法为 1 分钟
(4) 可采用高浓度 PVAc 醇解	高碱法 PVAc 浓度为 22%，低碱法为 33%，醇解废液量减少 39%
4. 由于 2 和 3 的结果使副产品处理设备不必要	
5. 维尼纶用原料的优点	
(1) 纺丝稳定	
(2) 纺丝液过滤性提高	
(3) 丝色相稳定	
(4) 纤维毛丝断丝减少	

醇解技术除上述两种方法之外，还有低碱油相造粒法，即在低碱醇解的同时得到颗粒状 PVA，因此不需再经粉碎过程。方法是在醇解液中加入与甲醇等互不相溶的液蜡碳氢化合物，使 PVA 分散于其中，经过滤、洗涤、干燥得到成品。

3.3.　甲醇和醋酸的回收

聚醋酸乙烯醇解过程中产生的废液主要成分为甲醇和醋酸甲酯，此外还含有少量水、醋酸钠、乙醛、丙酮。在这些组分中需要回收甲醇。而醋酸甲酯可以转化成醋酸和甲醇，经精制后再加以利用，这是降低 PVA 消耗定额的关键。回收工序的流程如图 11 所示。

醇解工段的醇解废液送入第 1 精馏塔，塔顶馏出主组分醋酸甲酯和甲醇去第 2 精馏塔，1 塔釜液（甲醇和水）去第 8 塔，8 塔顶馏出甲醇进行回收。在第 2 精馏塔中，醋酸甲酯与甲醇进行分离，塔顶馏出醋酸甲酯去第 4 精馏塔。2 塔釜液为甲醇水溶液，去第 3 塔，在 3 塔中塔顶馏出甲醇进行回收。4 塔釜液与 2 塔顶馏出的醋酸甲酯一起送分解塔，在分解塔内进行水解反应，生成醋酸和甲醇，分解液（MeOAc 60%，MeOH 9%，HOAc

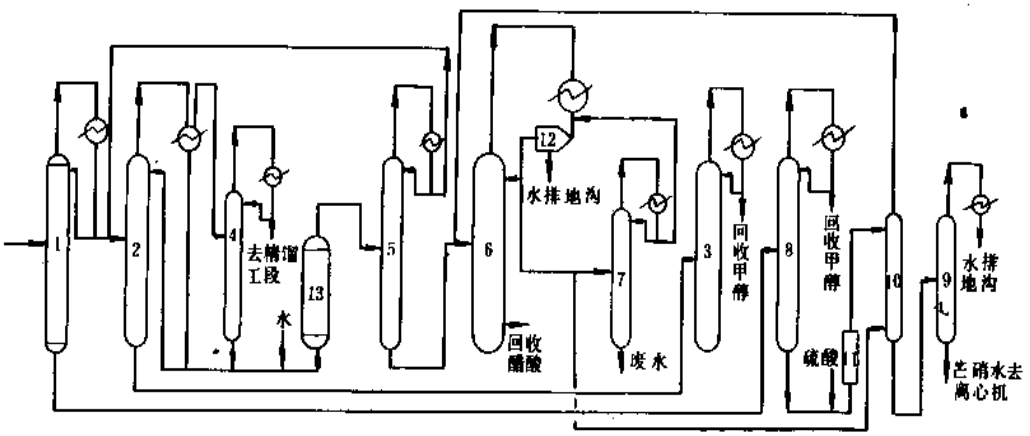


图11　甲醇和醋酸回收工艺流程图[5]

1～8—第1至第8精馏塔；9—芒硝蒸发器；10—萃取塔；11—醋酸钠反应器；12—分离器；13—分解塔

17%，H_2O 14%）送入第5精馏塔，5塔顶馏出液送入2塔。5塔釜液（HOAc 59%，H_2O 41%）送第6精馏塔，6塔顶加入醋酸异丙酯将水萃取出，6塔顶馏出液进入分离器，上层醋酸异丙酯去第7精馏塔，下层水排入地沟，6塔釜液回收醋酸。

4. 产品规格及分析测试方法

4.1. 产品规格

国外工业用PVA品种很多，不同聚合度和不同醇解度构成了极其繁多的品种。按醇解度可分为超高醇解、完全醇解、中间醇解、部分醇解和超低醇解型；按聚合度可分为高、中、低以及极低粘度型。国外各公司都有十几种或数十个品种，如可乐丽公司25种，空气物产公司40余种，其中包括低泡沫型、微粒型、纺织型、增粘型等特殊品种[3]。

中国聚乙烯醇树脂按中国国家标准GB12010.1分类命名，主要牌号有1799F（L），1799F（H），1799S（L），1799S（H），1799B，1797，1795，1792，1788，0486M。牌号中的前两位数字表示平均聚合度的千位数和百位数，后两位数字表示醇解度；后面的英文字母表示主要用途，B为缩丁醛用，F为纤维用，M为药用，S为浆纱

表6　各品种PVA的技术规格及主要用途[33]

指　标	1799F(L)	1799F(H)	1799S(L)	1799S(H)	1799B	1797	1795	1792	1788	0486M
醇解度，%（摩尔）			99.8～100	99.8～100	99.8～100	96.0～98.0	94.0～96.0	90.0～94.0	86.0～90.0	84.0～88.0
粘度，mPa·s			21.0～31.0	20.0～32.0	20.0～30.0	21.0～31.0	20.0～30.0	20.0～30.0	20.0～26.0	3.0～5.0
乙酸钠含量，%	2.3	7.0	2.5	7.0	7.0	2.0	2.0	2.0	1.5	
挥发分，%	9.0	8.0	10.0	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	6.0
灰分，%			1.5	3.0	3.0	1.5	1.0	1.0	1.0	0.5
pH值				7～10	7～10	5～8	5～7.5	5～7.5	5～7	4～7
透明度，%	90.0	90.0			90.0					
着色度，%	86.0	84.0			86.0					
平均聚合度	1750±70	1750±70			1750±70					
氢氧化钠，%	0.30	0.30								
残余醋酸根，%	0.20	0.20								
纯度，%	88.4	84.7								
膨润度，%	145±15	190±15								
主要用途	维尼纶	维尼纶	浆料、涂料、粘合剂、乳化剂、分散剂、土壤改良等		主要用于聚乙烯醇缩丁醛，还用于浆料分散剂等	浆料、粘合剂、涂料、乳化剂等	浆料、涂料、粘合剂、乳化剂、土壤改良剂	涂料、粘合剂、分散剂、胶水、浆料等	涂料、粘合剂、分散剂、乳化剂、浆料感光胶、土壤改良剂等	避孕薄膜、外用医药基材、水溶性薄膜、浆料、乳化剂、感光胶等

用，无字母表示通用；括号内的英文字母表示醇解工艺，L为低碱工艺，H为高碱工艺。各牌号PVA树脂技术规格如表6所示。

4.2. 分析测试方法

中国根据国家的标准方法进行产品PVA的测试，具体项目如下：

（1）醇解度：按GB 12010.5进行测定；
（2）粘度：按GB 12010.3进行测定；
（3）乙酸钠含量：按GB 12010.6进行测定；
（4）挥发分：按GB 12010.4进行测试；
（5）灰分：按GB 12010.7进行测试；
（6）pH值：按GB 12010.8进行测试；
（7）透明度：按GB 12010.12进行测试；
（8）着色度：按GB 7351中7.3条进行测试；
（9）平均聚合度：按GB 12010.9进行测试；
（10）氢氧化钠：按GB 7351中3.2条进行测试；
（11）残存醋酸根：按GB 7351中3.3条进行测试；
（12）纯度：按GB 7351中3.5条进行测试；
（13）膨润度：按GB 7351中3.8条进行测试。

日本按照JIS K6726—1965进行PVA产品各项指标测试。

5. 贮存与运输

5.1. 运 输

PVA运输过程中应防潮、防雨；搬运时防止包装袋刮破或摔破。

5.2. 贮 存

本品应存放于室内，不要在日光下曝晒，严防潮湿；不要与挥发性化学药品同放一处，以防吸附变质；勿靠近暖气或其它热源；于干燥条件下长期贮存不发霉、不变质。

PVA中残存的甲醇和醋酸甲酯，在PVA贮槽空间中会逐渐积聚，特别是温度升高时，因此大型贮槽应进行通风。

6. 毒性与安全

聚乙烯醇无毒，对皮肤无刺激性，不会引起皮肤过敏。PVA粉尘对眼睛不好，可按照与有害粉尘接触的工业标准进行防护。

PVA可作为与多种食品接触的材料使用，包括食品包装粘合剂、纸张与聚合物薄膜的涂膜，美国药典XX中把PVA列为药品助剂[29]，PVA也是化妆品的主要原料。在这些应用中美国要求PVA必须符合“美国食品与药物管理局”(FDA)的规定。FDA对PVA作为非直接入口食品添加剂的规定列在表7中[30]。

表7 FDA对PVA作为非直接食品添加剂的规定[28,30]

规 定	内 容
181.30	用于脂肪类食品包装纸或纸板的基础物质
175.105	粘合剂（无限制）
176.170	与水和脂肪食品接触的纸与纸板的组分
176.180	与干食品接触的纸与纸板的组分
177.1200	玻璃纸涂膜（无限制）
177.1670	PVA薄膜
177.2260	过滤器
175.300	树脂和聚合物涂层
175.320	聚烯烃薄膜用树脂和聚合物涂层
177.2800	用于干食品的织物和纤维
178.3910	金属粒子制造中使用的表面润滑材料

7. 经济概况

全世界PVA生产能力约800kt，主要集中在日本、美国和中国，详见表8。

表8 PVA主要生产国及其能力[1,3,34]，kt

国家或地区	公 司	能力	小计
日本	可乐丽公司（株式会社クラレ）	125	248
	日本合成化学工业公司(日本合成化学工業株式会社)	65	
	电气化学工业公司(電気化学工業株式会社)	28	
	尤尼奇卡公司（ユニチカ株式会社）	30	
美国	空气物产和化学品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)	90	160
	杜邦公司 (Du Pont)	70	
欧洲	赫司特公司（Hoechst Aktiengesellschaft）(德国)	42	86
	瓦克化学公司（Wacker Chemie GmbH）(德国)	13	
	罗纳-普朗克（Rhone-Poulenc S.A.）(法国)	11	
	雷弗特克斯公司（Revertex, Ltd.）(英国)	5	
	蒙特爱迪生集团公司（Montedison Group）(意大利)	5	
	Devisa (西班牙)	10	
中国	共13套装置	189	244
中国台北	长春石油化学公司	55	
前苏联	二八维尼纶厂	20	70
朝鲜		50	
总 计			808

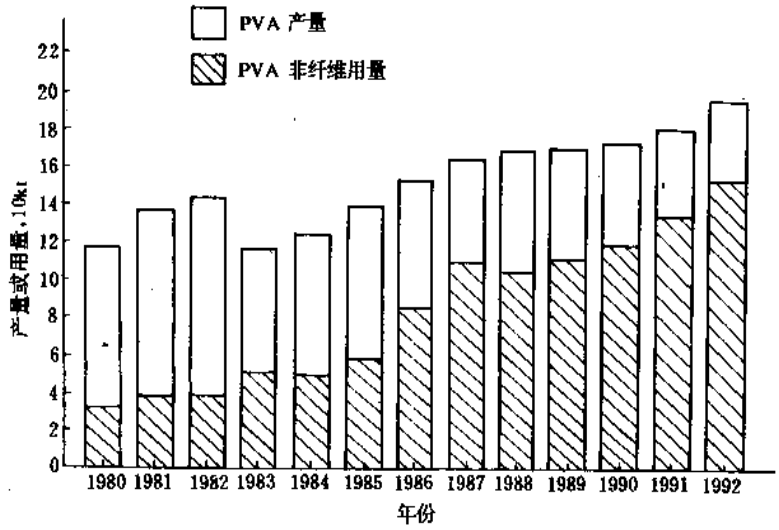


图 12 近年中国 PVA 产量及 PVA 非纤维用量[35]

目前中国共有 PVA 装置 13 套，总能力 189kt。第一套 PVA 生产装置是从日本仓敷人造丝公司引进，于 1965 年 8 月在北京有机化工厂投产，工艺路线为电石乙炔法，醇解技术为高碱法。70 年代中国又先后建设了 9 个年产万吨级和 1 个 0.5 万吨级电石乙炔法 PVA 装置。上海石化总厂化工二厂从日本可乐丽公司引进了 33kt/a 的乙烯合成醋酸乙烯和低碱醇解法 PVA 装置，于 1976 年 9 月投产。随后又从法国罗纳-普朗克（Rhone-Poulenc）公司引进了天然气乙炔法醋酸乙烯装置和从日本可乐丽公司引进低碱醇解法 PVA 装置互相配套，在四川维尼纶厂建成 PVA 生产能力为 44kt/a 的装置。

图 12 表明 80 年代以来中国 PVA 产量及 PVA 非纤维用量的增长趋势。60、70 年代中 PVA 厂陆续建成投产，80 年代以后没有新厂，但老厂的能力陆续发挥出来，使 PVA 产量一直持续稳定增长，1992 年达 198kt，超过设计能力 10kt。80 年代以来中国维纶需求量逐年下降，而非纤维用量逐年增加，这与日本的发展趋势一致。

8. 应 用

日本和中国，早年生产的聚乙烯醇主要用于制造维尼纶。随着社会的发展和科技的进步，PVA 用于制造维纶的量越来越小，目前只占较小的比例，而用于制造维纶以外的非纤维用量则大幅度增加，应用范围遍及纺织、造纸、化工、粘合剂、医学等国民经济各部门，并且新用途不断开发，直到目前，日本每年都有数百篇有关 PVA 的专利提出申请，而且绝大部分是关于 PVA 应用的。目前世界范围内 PVA 的应用比例如图 13 所示[8]。

8.1. 织物加工

织物加工对 PVA 的需求量最大，使用范围大致如下：

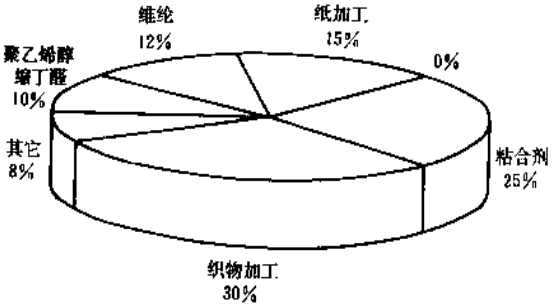


图 13 世界 PVA 应用比例

浆料——经纱浆、印染浆、织物整理；

改性剂——织物树脂整理；

粘合剂——毡和无纺布等的粘合剂。

在上述应用中作为经纱浆料用的比例最大。PVA 是一种能使经纱的抱合力、上浆纱强力、耐磨性、可挠性以及对大气条件变化的保护性等得以提高的一种理想的低成本经纱浆料。国外 PVA 浆料上百种，主要区别在于醇解度和聚合度，最常用的是 17-99 和 17-88[5]。

近年中国开发了 PVA 低温浆料和 PVA 改性浆料等。前者适宜低温上浆退浆，可节能。后者水溶性好，调浆温度 60～80℃时，高速搅拌下 20～30min 可完全溶解，退浆容易，粘着力好，浆液粘度稳定，成膜性好，浆膜透明坚韧。

8.2. 纸 加 工

PVA 在造纸工业中主要用于表面施胶剂、颜料粘合剂和打浆机添加剂等。用聚乙烯醇进行纸张的表面施胶

可提高纸品各种表面性能，例如对牛皮纸衬垫纸板可改善其耐磨性、表面光泽和印刷光泽等，对黄麻衬垫纸板可提高强度，对白报纸可改善印刷光泽、油墨的发色性和表面强度等，对脂肪性食品包装纸可提供耐油性，对造币纸可提供耐折强度和耐水性，对复写纸可防止溶剂对纸的渗透，对剥离纸可防止昂贵硅树脂的浸透。

纸加工中的颜料粘合剂，过去主要采用干酪素，干酪素是从牛奶中提炼的，价格昂贵，用PVA代之，不仅性能好，成本也大大降低。

8.3. 粘合剂

聚乙烯醇对纤维素物质的粘着力是极大的，PVA直接作为各种纤维质材料的粘合剂以及胶带、邮票、标签等的再湿粘合剂早已被广泛使用[1]。

低聚合度和低醇解度的PVA可制造水溶性热熔胶，这种粘合剂可加热熔融涂敷于基质表面上，无需干燥工艺，并且有良好的粘着性。此外，将其用于无线装订、波纹纸板等工艺中没有作为废纸再生时的麻烦，而有些树脂的热熔胶例如EVA（乙烯-醋酸乙烯树脂）系热熔胶，对水既不分散又不溶解，回收废纸时，这些粘合剂形成块状，既污染纸张又在造纸工艺中堵塞金属丝筛眼[7,8,9]。

8.4. 薄膜和制品

PVA水溶液有良好的成膜性，PVA薄膜有与其它塑料薄膜不同的许多特性。PVA薄膜种类很多，主要有纤维品包装用软质膜、聚酯等成型时的离型薄膜、水溶性薄膜和食品包装用薄膜[1]。

日本还开发了一种新型双向拉伸薄膜，称作“波布龙”。这种薄膜的最大特点是隔氧并集中了以前各种薄膜的优点，用于食品包装可防止氧化、防霉并保香，用于工业剥离性好、机械性能优良、表面平滑，特适宜作不饱和聚酯成型时的离型膜[4]。

日本可乐丽公司研制的PVA板材、层压品和模制品是能充分发挥PVA独特性能的产品：(1)机械强度高、耐久性好，(2) 耐油耐有机溶剂性好，(3) 耐磨，(4) 不易带静电，(5) 透磁性优良，(6) 无毒无味，允许作食品传送带，(7) 易切削、打孔、剪裁等加工，(8) 作为结构材料消音性好[10]。

最近空气物产公司研制成功了可生物降解的PVA热塑性树脂。这种材料适宜制作用后即弃的包装品如瓶子、容器等，也可以在聚乙烯或聚氯乙烯设备上加工成薄膜或吹塑注塑制品。这种PVA可生物降解，废弃材料容易回收，在适宜的湿度、温度条件下可以比报纸更快地分解，是一种废弃后不构成污染的新型塑料[11]。

8.5. 医药领域

PVA在医学和药学方面作为一种新的功能高分子材料广为应用。在血管对接时用短时间内溶解的PVA管和瞬间粘合剂，一碰即可接上，使血管吻合术大大简化[12,13]；PVA作为高含水弹性体用作人工关节、心膜和胸膜等填补材料；聚乙烯醇缩甲醛海绵状物可制人造皮肤、人造肌肉、人工角膜、玻璃等[4,14,15]；PVA可作为牙科修复材料[16]；PVA中空纤维表面积大，可制作人工肺，PVA中空纤维进行选择性渗透，可制造人工肾膜[17]；PVA水溶性纤维作为手术缝线，术后可不必拆线[18]；PVA泪膜可制造眼泪从而治疗干眼综合症[19,22]；PVA浓水溶液和软膏剂均匀混合制成外科敷料，在创伤或外伤等皮肤表面上形成膜，药物成分可充分被患部吸收且不污染衣服[20,21]。

PVA在药学中得到了更为普遍的应用，药物中加入PVA可控制药物释放速度。含PVA药物溶解时，首先表面吸收水分溶胀，形成凝胶，从而阻止水分向材料中心渗透，待凝胶逐渐溶解后，水分得以逐渐进入，药物逐渐被吸收，从而制成缓释、恒释片剂[23]、肠溶药剂[24]；液体药剂加入PVA后增加药剂粘度从而达到长效作用，制成长效眼用药剂[25,26]。

8.6. 乳化稳定剂

部分醇解PVA比完全醇解PVA表面张力低，使醋酸乙烯单体在水中的分散力大，其保护胶性能好。PVA不仅是一种适合醋酸乙烯乳液聚合的保护胶体，而且也是聚醋酸乙烯乳液的增稠剂，因此它在聚醋酸乙烯乳液工业上起着重要作用。

使用乳化剂型PVA作为醋酸乙烯乳液聚合的乳化稳定剂和增稠剂可使乳液粒子小、乳液粘度高；发泡少，因而无泡沫凝结的麻烦；冻融稳定性好；与颜料或无机盐的混合性好；后添加增粘效果大。

8.7. 土壤改良剂

聚乙烯醇作为土壤改良剂使土壤团粒化能力比其它任何改良剂都优越，经PVA改良后的土壤，(1) 孔隙多，从而使空气含量高、土质疏松，微生物活动好，促进根部发育；(2) 土壤的毛细管错综，水分保持良好；(3) 团粒间的空隙大，水的透气性好[4,27,28]。

8.8. 其它

聚乙烯醇还有许多其它用途，例如作为水泥改性剂、钢筋防锈剂、感光材料、耐油橡胶、高吸水材料、泡沫净水材料、保护膜、日用化学品、高频淬火等，举不胜举，而且还不断地开发出新用途。

参考文献

[1] Finch, C. A. "Polyvinyl Alcohol Properties and Application", p. 1, A wiley-Interscience, London, 1972.

[2] 北京粘接学会,《胶粘剂技术与应用手册》,410页,宇航出版社,北京,1991年。

[3] Air Products & Chemical Inc., "Airvol Product", 1990.

[4] 北京有机化工厂编译,《聚乙烯醇性质和应用》,纺织工业出版社,北京,1979年。

[5] 刘颖隆等,《中国维纶工业》,科学技术文献出版社重庆分社,重庆,1989年。

[6] 黄鹤等,合成纤维工业,16(2),43~46(中国石化总公司合纤情报中心站)(1993)。

[7] 公開特許公報 昭51—77632(1976),柴田健三.

[8] 公開特許公報 昭51—88533(1976),鎌見正志.

[9] 公開特許公報 昭51—87594(1976),ユニチカ株式会社.

[10] 長野浩一,高分子加工,26(5),4~12(高分子刊行会,日本京都市)(1977).

[11] John Philip, "Biodegradation of PVA", Plastic Waste Management Worksshop, New Orleans, 1991.

[12] 奥田平,高分子加工,28(8),56(高分子刊行会,日本京都市)(1979).

[13] US 4253450, Smith, David, F..

[14] 公開特許公報 昭56—3052(1981),半田肇(クラレ株式会社).

[15] US 4255415, Chrai, Sukhbirs.

[16] US 4260597, Porteous Don D..

[17] 公開特許公報 昭52—21422(1977),山内和久(クラレ株式会社).

[18] Козловский, А. Л., Химия и жизнь, 7(июль), 17~20 (1980).

[19] Кутская, И. П., антибиотики, 1(январь), 60~64 (1981).

[20] 公開特許公報 昭55—12885(1980),伊藤利之(救心株式会社).

[21] 公開特許公報 昭55—106160 (1980), 山口昇 (川端悟).

[22] 陆明,药学通报,15(5)13(1980)。

[23] 侯慧民,药学通报,16(6),14(1981)。

[24] 公開特許公報 昭55—83712(1980),刀称錦正之(信越化学工業株式会社).

[25] 秦济众,药学通报,15(6),13(1980)。

[26] US 4421748, Trager, Seymour F..

[27] Richardson, J. L., "Soil-Water Retention, Transmission and Quality of Leachate from Polymer-Treated Soil, Effects of the In Situ Crosslinking", PB 80-175342, US Department of Commerce, National Technical Information Service, Washiugton, 1979.

[28] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 848~864, 1980.

[29] "The United States Pharmacopeia XX (USP XX-NFXV)", The United States Pharmacopeial Convention, Reckville, Md., 1980.

[30] Du Pont Company, "ELVANOL Polyvinyl Alcohol", 1976.

[31] Japan Polymer & Textile Association, *Chemical Economy & Engineering Review*, 11(4), 39(1979).

[32] 中日技术座谈资料,《聚乙烯醇及其应用》,1979年12月。

[33] 北京有机化工厂,《产品目录》。

[34] Hiroshi Kawakubo, "Japan Chemical Review 1978", pp. 66~69, Toyo Menka Kaisha, Ltd.

[35] 维纶通讯快报,1980~1992年。

juyixichunsuoquan

聚乙烯醇缩醛　Polyvinyl Acetals

杨宝武　天津市有机化工实验厂

1. 概述…… 529
2. 性质…… 530
2.1. 物理性质…… 530
2.2. 溶解性及溶剂…… 533
2.3. 化学性质…… 534
3. 生产工艺…… 535
3.1. 缩醛反应…… 535
3.2. 缩醛工艺…… 536
3.2.1. 聚乙烯醇缩甲醛生产工艺…… 536
3.2.2. 聚乙烯醇缩乙醛生产工艺…… 536
3.2.3. 聚乙烯醇缩丁醛生产工艺…… 536
3.3. 聚乙烯醇缩丁醛的水分散体生产…… 536
4. 分析检验方法…… 537
5. 产品规格…… 537
6. 贮存与运输…… 538
7. 毒性与安全…… 538
8. 应用…… 539
8.1. 蚀洗底漆…… 539
8.2. 表面涂层…… 539
8.3. 导线磁漆…… 539
8.4. 纺织品、纸张涂层…… 539
8.5. 静电复印、墨水、染料…… 539
8.6. 结构胶粘剂…… 540
8.7. 热熔胶、密封胶…… 540
8.8. 水分散体…… 540
8.9. 安全玻璃…… 540
8.10. 印刷电路…… 540
8.11. 电子、陶瓷胶粘剂…… 540
8.12. 可燃弹壳、减振鸣…… 541
8.13. 制动蹄、研磨料…… 541
参考文献…… 541

1. 概　述

聚乙烯醇缩醛是聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，简称PVA）和醛基化合物的缩合产物。PVA由聚醋酸乙烯酯（polyvinyl acetate，简称PVAc）水解制得。早在1924年Herrmann（赫尔曼）和Haehnel（黑内尔）发现，PVA在适当介质中，在酸的存在下与羰基化合物的缩醛反应，同年德国电化学公司提出了第一个关于聚乙烯醇缩醛专利[1]。不久，IG染料公司合成了聚乙烯醇缩甲醛（polyvinyl formal，简称PVF）[9003-33-2][2]。加拿大的Shawinigan化学有限公司于1928年发表了聚乙烯醇缩醛专利，1932年小批量投入生产[3]。为了探讨安全玻璃的中间膜及其树脂，美国有5个公司投入巨额资金于1938年成功地制成了聚乙烯醇缩丁醛（polyvinyl butyral简称PVB）[63148-65-2][4]。日本在聚乙烯醇缩醛方面进行了大量的研究工作，积水化学公司生产各种技术指标及不同用途的PVB树脂[5~7]。中国从1956年起开展聚乙烯醇缩醛的研究，现有6个工厂生产聚乙烯醇缩醛。

经过塑化的PVB用于安全玻璃的中间夹层，具有高度的透明性、耐温性，特别是耐低温性、耐光、耐热及对玻璃的良好粘合性，这是将其商品化的主要动力。此种安全玻璃广泛用于汽车和其它交通车辆及建筑领域，是聚乙烯醇缩醛树脂最大的世界范围的应用。

聚乙烯醇缩乙醛（polyvinyl acetal）和PVF分别在本世纪30年代末和40年代初被商品化。PVF的缩醛度较高，常为75～85%（摩尔）。它的突出特点是：高机械强度，高软化温度（140～150℃），高耐磨性，良好的粘接性和卓越的电性能。当它与酚醛树脂等树脂或其它化合物化合后，多用于韧性好、耐热的漆包线上。烷基酚醛树脂和PVF在甲酚或甲酚-糠醛与石脑油的混合溶剂中结合成用于漆包线的涂料，该涂层固化后，则变成硬度比PVF更大，且不会变形的交联材料。这种涂层有很强

的韧性、粘附性、可挠性和耐磨蚀性，从而保证了它的介电强度[8~10]。它在电绝缘方面的应用是聚乙烯醇缩醛在世界范围内的第二大应用。

聚乙烯醇缩乙醛是第一个工业化的聚乙烯醇缩醛产品，最初由 Shawiniga 化学有限公司于 1935 年采用一步法生产，商品名为 Alvar。它的膜制品具有高度的耐磨性、极佳的透明性和良好的耐油性，最早作为赛胶的代用品，其溶液可用作纸张和纺织品的涂层。这种产品在 20 世纪 50 年代初达到顶峰，然后由于一些便宜的树脂，例如，聚氯乙烯的竞争，产量逐渐减少，不久便停产了。若在缩合反应中添加十二烷基硫酸钠等阴离子型或聚氧乙烯烷基酚醚等非离子型表面活性剂可制造高缩醛度、粒径分布集中及热稳定性好的树脂[11,12]。同 C_3 以上的醛混用时，可生产出耐焊热性好，剥离强度高，适于印刷电路积层板使用的粘接剂[13,14]。

聚乙烯醇缩甲/乙醛兼容缩甲醛及缩乙醛的特性，主要应用有裸体铜线的绝缘涂层和粘合剂[15~17]。

有关聚乙烯醇缩醛的历史、化学、物理性质，生产、应用及其它方面的综述参阅文献资料 [18~20]。

在聚乙烯醇缩醛中，只有聚乙烯醇缩甲醛、缩乙醛、缩丁醛及缩甲/乙醛获得了工业化生产。1992 年全世界 PVF 的年产量约有 4000t，PVB 的年产量超过 60000t，美国约占 50%[37]。

目前，著名的生产公司有美国的 Monsanto、Du Pont、Union Carbide、Shawinigan 及 PPG Industries 公司，法国的 Rhône Poulenc 公司，德国有 Wacker Chemie、Farbwerke Hoechst、Nobel Hoechst 和 BASF 公司，日本有 D. K. Electronic、Sekisue Chemic 和 Shin Nippon Chisso 公司，俄罗斯有 Ленинградская Химия Фабрика 工厂。中国聚乙烯醇缩醛年产量约 2000t。

2. 性 质

聚乙烯醇缩醛的性质取决于很多因素的综合。首先，聚乙烯醇缩醛的聚合度以及与聚合度相关的粘度，取决于原始 PVAc（或其它乙烯酯聚合物）或 PVA 的聚合度。在缩醛生成过程中，即使反应是在剧烈条件下进行的，聚合物主链长度的变化也很小。缩醛进程中，羟基是一对一对地被逐渐取代的，而且延续时间很长，因此可以得到不同取代度的产物。普通聚乙烯醇缩醛的性质，取决于下列主要因素：①PVA 或 PVAc 的分子量；②PVA 中羟基与乙酰基的比例，即原 PVA 的水解程度；③缩醛度，即进入生成缩醛基反应的羟基百分数；④所用羰基化合物的性质。另外，使用两种或多种醛逐次反应或混合反应，还可制得混合缩醛[14,15,22~24]。

上述因素对聚乙烯醇缩醛的溶解度和溶液粘度、软化温度、机械强度（抗张强度、抗击强度、硬度）、吸附性能和介电指标等这样一些最主要的性能有着重大影响。此外，各官能基在链中的分布特性（均匀度的大小，它既决定于原化合物，也决定于缩醛的制法）及其物理多相性，也都有一定的作用。

原 PVA 性质上的差异，自然也就使所得缩醛的性质不同。通常用两个数字表示工业缩醛的组成，例如 15/85，分子表示原 PVAc 的粘度（一般以苯溶液的摩尔溶液在 20℃时的 mPa·s 值计算），分母表示水解的百分数（缩醛基和羟基所取代的醋酸酯基的数目）。如果不用 PVAc 或 PVA 而用其它不饱和化合物的各种共聚物来同醛反应，则产物的性质还会更为多样。在这种情况下，聚乙烯醇缩醛链中除了醋酸酯基、羟基及缩醛基外，还可能有非乙酰基的酯基及其它官能基。由此可见，改变聚乙烯醇缩醛的性质的可能性实际上是没有限制的，这也就决定了它们的特殊的工业价值。

2.1. 物理性质

现将商品聚乙烯醇缩甲醛、缩丁醛及缩乙醛的牌号和主要物理性能列于表 1、表 2 及表 3。字母“E”表示最适宜于漆包线用材料。字母“S”表示热稳定性材料。牌号 5/95E、6/95E、7/95E 和 15/95E 具有相同的乙酰基含量和缩甲醛含量，只是分子量不同。实际上，除粘度外，它们具有相同的性质。而牌号 12/85，由于它含有较高的乙酰基量和低的缩甲醛量，所以它的机械性能和热性能与其它牌号明显不同。

牌号 B-76 和 B-79 同样仅在分子量上有所不同，与

表 1 商品聚乙烯醇缩甲醛 (Formvar)①的性质

特 性	Formvar 12/85	Formvar 5/95E	Formvar 6/96E	Formvar 7/95E	Formvar 15/95E	ASTM
物理性质						
形态				白色松散粉末		
挥发性(密封最大值),%(重量)	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	
$\overline{M}_w$	26000~34000	10000~15000	14000~17000	16000~20000	24000~40000	②
溶液粘度[15%(重量)],mPa·s(=cP)	500~600	100~200	200~300	300~500	3000~4500	③
树脂粘度,mPa·s(=cP)	18~22	8~12	12~15	15~20	37~53	③

续表

特　　性	Formvar 12/85	Formvar ·5/95E	Formvar 6/96E	Formvar 7/95E	Formvar 15/95E	ASTM
相对密度 d_4^{23}(±0.002)	1.219	1.227	1.227	1.227	1.227	D792-50
燃烧速率,cm/min	1.3	2.0	2.3	2.3	2.5	D635-567
折射率(±0.0005)	1.495	1.502	1.502	1.502	1.502	D542-50
吸水率(24h),%	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	D570-59aT
羟基含量表示为聚乙烯醇的%含量	5.5～7.0	5.0～6.5	5.0～6.5	5.0～6.5	5.0～6.5	D1396-58④
乙酰基含量表示为聚醋酸乙烯酯的%含量	22～30	9.5～13.0	9.5～13.0	9.5～13.0	9.5～13.0	D1396-58④
缩甲醛含量表示为聚乙烯醇缩甲醛的%含量	约68	约82	约82	约82	约82	
力学性能						
拉伸强度,MPa						
屈服值	57～64	59～66	59～66	59～66	59～66	D638 58T
断裂值	45～52	52～59	52～59	52～59	52～59	D638-58T
伸长率,%						
屈服值	5	7	7	7	7	D638-58T
断裂值	30	50	50	50	50	D638 58T
弹性模量,GPa	2.75～2.90	2.75～3.10	2.75～3.10	2.75～3.10	2.75～3.10	D638-58T
弯曲强度(屈服值),MPa	115～120	117～124	117～124	117～124	117～124	D790-59T
洛氏硬度						
M	155	150	150	150	150	D785-51
E	75	65	65	65	65	D785-51
切口冲击强度(1.25cm×1.25cm),J/m	55	70	70	70	70	D256-56
热性能						
流动温度(在6.9MPa),℃	145～150	140～150	140～150	140～150	160～170	D569-59
玻璃化温度(表面),℃	92～100	103～113	103～113	103～113	103～113	D1043-51⑤
热变形温度,℃	72～74	83～87	85～90	85～90	87～93	D648-56
热封温度,℃	90	96	96	99	107	⑥
电性能						D150-59T
介电常数						
50Hz	3.5	3.2	3.2	3.2	3.4	
1kHz	3.1	3.3	3.3	3.3	3.0	
1MHz	3.0	3.1	3.1	3.1	2.8	
10MHz	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8	
介质损耗角正切						
50Hz	8.7×10^{-3}	8.1×10^{-3}	8.1×10^{-3}	8.1×10^{-3}	8.7×10^{-3}	
1kHz	9.0×10^{-3}	10.0×10^{-3}	10.0×10^{-3}	10.0×10^{-3}	10.0×10^{-3}	
1MHz	18×10^{-3}	21.0×10^{-3}	21.0×10^{-3}	21.0×10^{-3}	21.0×10^{-3}	
10MHz	160.0×10^{-3}	190.0×10^{-3}	190.0×10^{-3}	190.0×10^{-3}	180.0×10^{-3}	
绝缘强度(3.2mm),V/μm						D149-59
瞬时	13	24	13	13	12	
渐进	11	12	12	12	13	

① Formvar 是 Monsanto 公司的注册商标[34]。

② 分子量是通过分级用于各种不同 Butvar 和 Formvar 产品的聚乙烯醇的再乙酰化的样品确定的。其分布是基于各级分的初始粘度及从分布曲线上计算得的平均分子量。

③ 溶液粘度是溶于 60∶40(甲苯-乙醇)的15%的溶液,在25℃用 Brookfield 粘度计测得的数值。树脂粘度是将5g树脂溶于二氯乙烷成100ml,用 Ostwald 粘度计在20℃测得的。

④ 测定羟基和乙酰基含量的 ASTM 方法是特指聚乙烯醇缩丁醛树脂。但同样适用于聚乙烯醇缩甲醛树脂。

⑤ 表面玻璃化温度(T_g)是通过 ASTM D1043-51 和微分扫描量热法(DSC)测得的。用 DSC 测得的结果比用 ASTM 方法的结果高5～8℃。

⑥ 热封温度是通过测量浇注溶于 60∶40 甲苯-乙醇的溶液在纸上成 25μm 干膜而得到的。热封仪使用 1.5s 的停留时间和 414kPa(60psi)的线压。

表 2　高品聚乙烯醇缩丁醛(Butvar)[①]的性质

性　质	Butvar B-72	Butvar B-74	Butvar B-73	Butvar B-76	Butvar B-79	Butvar B-90	Butvar B-98	ASTM
物理性质								
形态	白色松散粉末							
挥发性(最大值)%(重量)	3.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
$\bar{M}_w$	180000～270000	100000～150000	50000～80000	45000～55000	34000～38000	38000～45000	30000～34000	②
溶液粘度[15%(重量)] mPa·s(=cP)	8000～18000	4000～8000	1000～4000	500～1000	100～200	600～1200	200～450	③
溶液粘度[10%(重量)] mPa·s(=cP)	约 1570	约 700	约 400	约 175	约 55	约 195	约 75	③
相对密度 d_4^{25}(±0.002)	1.100	1.100	1.100	1.083	1.083	1.100	1.100	D792-50
燃烧速率,cm/min	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.3	2.0	D635-56T
折射率(±0.0005)	1.490	1.490	1.490	1.485	1.485	1.490	1.490	D542-50
吸水率(24h),%	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5	0.5	D570-59aT
羟基含量表示为聚乙烯醇%	17.5～21.0	17.5～21.0	17.5～21.0	9.0～13.0	9.0～13.0	18.0～20.0	18.0～20.0	D1396-58④
乙酰基含量表示为聚醋酸乙烯%	0～2.5	0～2.5	0～2.5	0～2.5	0～2.5	0～1.0	0～2.5	D1396-58④
缩丁醛含量表示为聚乙烯醇缩丁醛%	约 80	约 80	约 80	约 88	约 88	约 80	约 80	
力学性能								
拉伸强度,MPa								D638-58T
屈服值	47～54	47～54	45～52	40～47	40～47	43～50	43～50	
断裂值	48～55	48～55	41～48	32～39	32～39	39～46	39～46	
伸长率,%								D638-58T
屈服值	8	8	8	8	8	8	8	
断裂值	70	75	80	110	110	100	110	
弹性模量(表面),GPa	2.28～2.35	2.28～2.35	2.20～2.28	1.93～2.00	1.93～2.00	2.07～2.14	2.14～2.21	D638-58T
弯曲强度(屈服值),MPa	83～90	83～90	79～86	72～79	72～79	76～83	76～83	D790-59T
洛氏硬度								D785-51
M	115	115	115	100	100	115	110	
E	20	20	20	5	5	20	20	
切口冲击强度(1.25cm×1.25cm),J/m	59	59	55	43	43	48	37	D256-56
热性能								
流动温度(在 6.9MPa 下),℃	145～155	135～145	125～130	110～115	110～115	125～130	105～110	
玻璃化温度(表面),℃	62～68	62～68	62～68	48～55	48～55	62～68	62～68	D1043-51⑤
热变形温度,℃	56～60	56～60	55～59	50～54	50～54	52～56	45～55	D648-56
热封温度,℃	105	105	99	93	93	96	93	⑥
电性能								
介电常数								D150-59T
50Hz	3.2	3.2	3.0	2.7	2.7	3.2	3.3	
1kHz	3.0	3.0	2.7	2.6	2.6	3.0	3.0	
1MHz	2.8	2.8	2.6	2.6	2.6	2.8	2.8	
10MHz	2.7	2.7	2.5	2.5	2.5	2.7	2.8	
介质损耗角正切								D150-59T
50Hz	6.4×10^{-3}	6.4×10^{-3}	5.8×10^{-3}	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	6.6×10^{-3}	6.4×10^{-3}	
1kHz	6.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	5.5×10^{-3}	3.9×10^{-3}	3.9×10^{-3}	5.9×10^{-3}	6.1×10^{-3}	

续表

性　　质	Butvar B-72	Butvar B-74	Butvar B-73	Butvar B-76	Butvar B-79	Butvar B-90	Butvar B-98	ASTM
1MHz	27×10^{-3}	27×10^{-3}	22×10^{-3}	13×10^{-3}	13×10^{-3}	22×10^{-3}	23×10^{-3}	
10MHz	31×10^{-3}	31×10^{-3}	22×10^{-3}	15×10^{-3}	15×10^{-3}	23×10^{-3}	24×10^{-3}	
绝缘强度(3.2mm 厚度) V/μm								D149-59
瞬时	17	17	19	19	19	18	16	
渐进	16	16	16	15	15	15	15	

① Butvar 是 Monsanto 公司的注册商标[34]。

② 分子量是通过分级用于各种不同 Butvar 和 Formvar 产品的聚乙烯醇再乙酰化的样品确定的。其分布是基于各级分的初始粘度及从分布曲线上计算得的平均分子量。

③ 溶液粘度是溶于 60∶40(甲苯-乙醇)的 15%的溶液，在 25℃用 Brookfield 粘度计测得的数值。树脂粘度是将 5g 树脂溶于二氯乙烷成 100ml，用 Ostwald 粘度计在 20℃测得的。

④ 测定羟基和乙酰基含量的 ASTM 方法特指聚乙烯醇缩丁醛树脂。但同样的方法也适用于聚乙烯醇缩甲醛树脂。

⑤ 表面玻璃化温度(T_g)是通过 ASTM D1043-51 和微分扫描量热法(DSC)测得的。用 DSC 测得的结果比用 ASTM 方法测得的结果高 5～8℃。

⑥ 热封温度是通过测量浇注溶在 60∶40 甲苯-乙醇中 10%的溶液在纸上成 2.5μm 干膜而得到的。热封仪使用 1.5s 的停留时间和 414kPa(60psi)的线压。

表 3　聚乙烯醇缩乙醛(Alvar)的物理性质[21]

项　　目	指　　标
颜色	淡黄
相对密度	1.16
折射率(20℃)	1.446
线膨胀系数，$℃^{-1}$	6.6×10^{-5}
热分解温度，℃	150℃以前稳定
热变形温度，℃	75～90
比热容，cal/(g·℃)①	0.29
燃烧速度	很慢
拉伸强度，MPa	42～62
弯曲强度，MPa	54～59
阳光的作用	不大
紫外线的作用	不大
室温下老化	不大
吸水性(24h)，%	约 2
介电性能	
绝缘强度，kV/mm	38
介电常数(30℃)	2.8
介质损耗角正切	0.007

① 1cal=4.1868J。

其它牌号（同样具有不同的分子量）相比，它们含有高的缩丁醛含量和低的羟基含量。由于组成上的不同，B-76 和 B-79 显示出低的吸水性，低机械和低热性能，并在电性能上有很大的区别。它们是唯一溶于甲苯的牌号。

2.2.　溶解性及溶剂

PVF 和 PVB 在典型溶剂中的溶解性列于表 4。总的来讲，PVF 对纯溶剂的选择是有限的，甚至对溶解性最高的牌号 Formvar 12/85 也是如此。这就限制了它的应用。然而含羟基低的 PVB 在普通溶剂中也有很高的溶解性。例如，B-76 和 B-79 表现出广泛的溶解性。PVB 和 PVF 都能溶于某些极性和非极性溶剂的混合物中，60∶40（重量比）的甲苯-乙醇（95%）溶液是一个好的混合溶剂。由聚乙烯醇缩醛制得的薄膜、涂层、粘合剂等的柔软性可以通过增塑剂来调整。聚乙烯醇缩醛和各种不同的树脂及天然橡胶相溶。适当调配，可获得所需之物理、化学特性。聚乙烯醇缩醛与各种增塑剂、树脂及天然橡胶的混溶性见参考文献 [34]。

表 4　聚乙烯醇缩醛树脂的溶解性[34]

溶　剂	聚乙烯醇缩甲醛 Formvar		聚乙烯醇缩丁醛 Butvar	
	5/95E 6/95E 7/95E 15/95E	12/85	B-76 B-79	B-72，B-73 B-74，B-90 B-98
冰醋酸	S	S	S	S
丙酮	I	I	S	I
丁醇	I	I	S	S
醋酸丁酯	I	I	S	I

续表

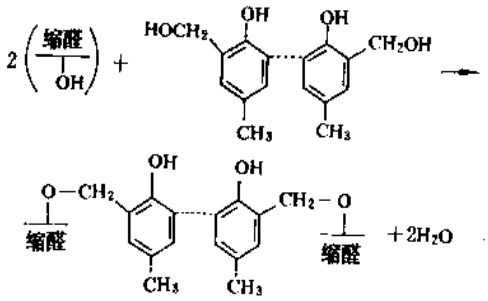
溶剂	聚乙烯醇缩甲醛 Formvar		聚乙烯醇缩丁醛 Butvar	
	5/95E 6/95E 7/95E 15/95E	12/85	B-76 B-79	B-72,B-73 B-74,B-90 B 98
四氯化碳	I	I	I	I
甲苯基酸	S	S	S	S
环己酮	I	S	S	S
双丙酮醇	I	S	S	S
二异丁基甲酮	I	I	S	I
二噁烷	S	S	S	S
N,*N*-二甲基乙酰胺	S	S	S	S
N,*N*-二甲基甲酰胺	S	S	S	S
95%(重量)乙醇	I	I	S	S
99%(重量)醋酸乙酯	I	I	S	I
85%(重量)醋酸乙酯	I	I	S	S
乙基溶纤剂	I	I	S	S
二氯乙烷	S	S	S	S
己烷	I	I	I	I
醋酸甲酯	I	I	S	S
甲醇	I	I	I	S
甲基溶纤剂	I	S	S	S
甲基溶纤剂乙酸酯	I	S	S	I
2-甲基-3-丁基卡因-2-酚	S	S	S	S
3 甲基 1 戊基卡因-3-酚	S	S	S	S
甲乙酮	I	I	S	I
甲基异丁基酮	I	I	S	I
N-甲基-2-吡咯酮	S	S	S	S
硝基丙烷	I	S	I	I
95%(重量)异丙醇	I	I	S	S
甲苯	I	I	S	I
甲苯-乙醇 [60∶40(重量比)]	S	S	S	S
二甲苯	I	I	I	I
二甲苯-丁醇 [60∶40(重量比)]	I	I	S	S

注：S表示完全溶解，I表示不溶解或不完全溶解。

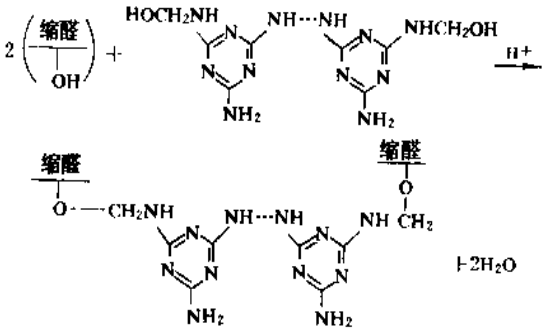
2.3. 化学性质

虽然聚乙烯醇缩醛树脂是热塑性的，并溶于多种溶剂，但由于它们都含有仲羟基，这就允许它们同各种热固性树脂（例如，酚醛、脲醛、蜜胺、环氧树脂等）发生交联反应。用这种方式，甚至仅将少量的聚乙烯醇缩醛加入到热固性组成中，就能明显地提高其韧性、柔性和硫化结构的粘附性。另一方面，在聚乙烯醇缩醛中加入少量的热固性物质，通常能获得较好的均衡性能。各自反应历程如下。

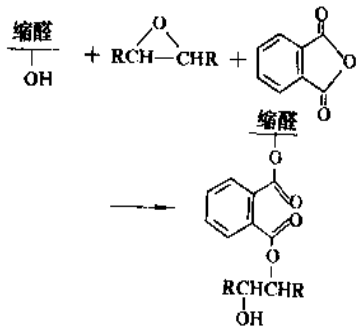
(1) 同酚醛反应



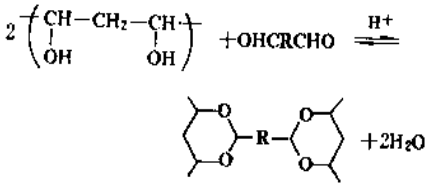
(2) 同蜜胺反应



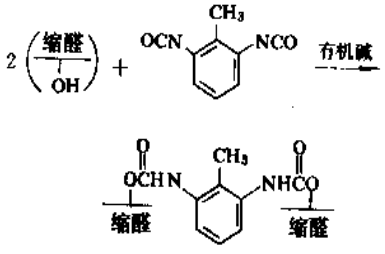
(3) 同环氧基团（酐处理）反应



(4) 同二醛反应

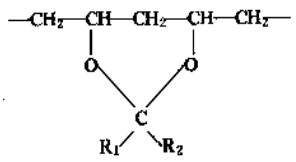


(5) 同异氰酸酯反应



任何醛都能用于聚乙烯醇缩醛反应中。增加缩醛侧链的长度可获得更柔性的链。PVF是此类树脂中最富韧性的，而PVB虽然韧性较差，但更富有柔性。改变缩醛的百分含量，可以在很大范围内改变缩醛树脂的性能。例如，在一聚乙烯醇缩丁醛树脂系列中，随着缩醛反应百分含量的增加，可以产生水溶性产品［通过部分缩醛反应或含有大于50%（重量）的PVA］，同样可以产生完全溶于甲苯的树脂［通过高度缩醛反应或含有小于13%（重量）的PVA］。总之，商品缩合物是那些有高度缩醛的制品。两个甚至三个醛与相同的PVA链反应，可得到共缩醛。如聚乙烯醇缩甲/乙醛、缩甲/丁醛及缩丁/糠醛等[35]。总缩醛度为70～80%（摩尔），其中缩甲醛量为8～14%（摩尔）。主要用途有裸体铜线绝缘涂层、漆布涂层或特种粘合剂。

像醛一样，酮与PVA反应生成缩酮：

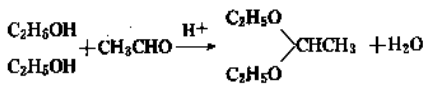


不过，直接的“缩酮”反应，只有用环式酮（如环己酮，甲基环己酮等）时，才易于进行，用脂族酮时，该反应几乎不能发生。PVA与环己酮的反应，也可以在憎水性溶剂介质中进行，所得缩酮的取代度达49～79%[36]。

3. 生产工艺

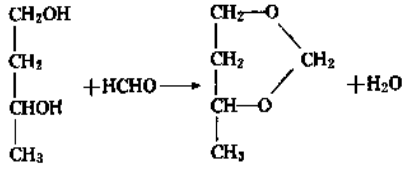
3.1. 缩醛反应

通常在合成聚乙烯醇缩醛时，所采用的方法与从低分子醇和羰基化合物制造缩醛时相同。如所周知，低分子缩醛是由一个醛分子或酮分子与两个一元醇分子生成的，如：



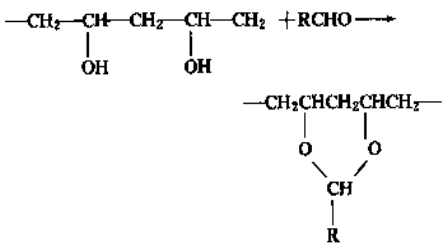
乙醇　　乙醛　　二乙醇缩乙醛

多元醇的羟基位置适当时，可生成环式缩醛。如1,3-丁二醇与甲醛相互作用时，可生成丁二醇缩甲醛：

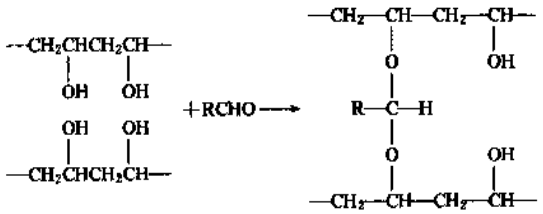


同样，由PVA也能够生成缩醛。缩醛反应用强无机酸为催化剂，一般使用盐酸，当使用其它酸时，如硫酸，会生成暗褐色的产物。缩醛反应通常有下面3种情况。

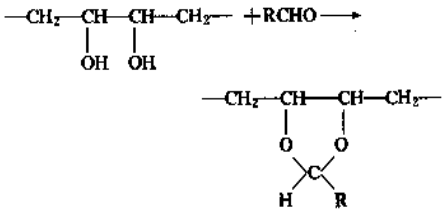
（1）1,3-乙二醇基的分子内缩醛反应



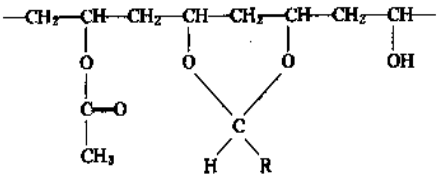
（2）分子间的缩醛反应



（3）1,2-乙二醇基的分子内缩醛反应



PVA与伯醛反应时，在相邻分子间的羟基间生成六元环，分子间的缩醛是较少的。使用甲醛时，反应（2）是较多的，这个反应引起交联并最终生成不溶性的产物。当使用1,2-乙二醇结构的PVA时，缩醛反应生成（3）式那种五元环缩醛。典型的聚乙烯醇缩醛树脂可用下式表示：



Flory（弗洛里）[25]从统计力学的观点，研究了缩醛反应的极限，指出，如果聚合物的链有足够的长度，则将有$(1/e^2)$%的官能团（等于13.53%）是游离的，意味着缩醛度不可能超过86.47%。这种计算方法假定的前提条件是没有空间位阻，而且羟基在缩合反应进程中进入反应的可能性没有变化。事实上，上述假定并不符合实际，因为聚合物在反应介质中的溶解度是随缩醛反应程度而变化的，也可能出现空间效应。其次，一对羟基发生的缩合反应放出的反应热，会使相邻的游离羟基比远离此点的羟基具有更大的反应活力。因此缩醛反应将从缩合点沿着分子链向两端扩展，这就使得分子链上未反应的羟基比统计理论所预期的要少。后来Flory本人对

这一观点作了修订，进一步指出，PVA的缩醛反应是一种可逆反应，缩醛在缩合物中移动，所以有可能不存在游离的羟基，缩醛度可能达到很高的水平[26]。实际情况是，工业上采用的聚乙烯醇缩醛的缩醛度是70～85%（摩尔），超过86%（摩尔）的报道尚未见到。

3.2. 缩醛工艺

从所使用的初始原料出发，聚乙烯醇缩醛的生产方法基本上可以分为两大类，即使用聚醋酸乙烯酯及一般的乙烯酯聚合物为原料的一步法和以使用聚乙烯醇为原料的二步法。一步法是使PVAc的水解和生成的PVA的缩醛同步进行。这时，加速水解的催化剂同样也能促进缩醛反应。反应可以在亲水性溶剂中进行，也可以在憎水性溶剂中进行。二步法是预先使PVAc水解生成PVA，然后再在适当的催化剂存在下，用醛处理以制取聚乙烯醇缩醛。根据所用溶剂的不同，反应可在均相介质中进行，也可在非均相介质中进行。

从缩醛反应过程中相态的变化考虑，有4种不同的缩醛工艺。

（1）沉淀法　PVA水溶液与醛反应，当缩醛析出时，反应由均相变为非均相，当使用乙醛时，这个相变过程大约发生在缩醛度为30%（摩尔）。

（2）溶解法　PVA粉末悬浮在能溶解醛和最终产物的适宜的非溶剂中，此反应开始在非均相中进行，在均相中完成。

（3）均相法　反应开始在PVA水溶液中进行，之后连续加入与水混溶的又能溶解缩醛的溶剂，阻止沉淀发生。

（4）非均相法　PVA以膜或纤维的状态进行缩醛反应，如维尼纶纤维之生产。

当缩醛度相同时，缩醛的性质与制备方法密切相关。均相法是达到较高缩醛度的理想方法，采用这种方法生产，很少形成分子间缩醛，而且缩醛基分布很均匀。但工业生产较少使用，原因是设备投资昂贵。沉淀法也是很好的方法，产品回收、水洗容易。溶解法和直接转变成聚乙烯醇缩醛法可使缩醛在溶液中生成。

3.2.1. 聚乙烯醇缩甲醛生产工艺

商品聚乙烯醇缩甲醛多采取一步法生产工艺，即将一定分子量的PVAc溶在醋酸、水和甲醛的混合物中，甲醛要适当过量些（如超过理论量100%的甲醛时，即PVAc与甲醛的摩尔比为1∶1时，反应移向缩醛的生成方向）。加入硫酸催化剂，维持反应温度在70～90℃，直至完成所希望的反应。在这种情况下，PVA缩醛化速度大于PVAc的水解速度。然后，在溶液中将硫酸中和掉，加水并快速搅拌，使PVF析出，得到细粒状多孔树脂。仔细清洗以除掉盐和有机物，离心分离、干燥。

3.2.2. 聚乙烯醇缩乙醛生产工艺

聚乙烯醇缩乙醛是第一个工业化的聚乙烯醇缩醛产品。最初由Shawinigan化学有限公司于1935年采用一步法制得，商品名为Alvar。方法是，将适当粘度的PVAc溶于正丁醇和醋酸丁酯混合物中，使全过程都保持在70～72℃情况下，加入水、三聚乙醛和硫酸，直到要求的反应完成为止，用醋酸钠中和硫酸后，通过蒸馏和洗涤，除去醇-酯溶剂，将产品碎细、干燥。

Farbwerke-Hoechst公司采用二步法生产缩乙醛，即，将一定粘度的PVAc溶在甲醇-醋酸甲酯的混合溶剂中，在50～55℃下加热5min，使用溶于甲醇中的氢氧化钠为催化剂，通过蒸馏除去溶剂，加水制成8%的PVA溶液，过滤后，加入过量的醛和2%盐酸，反应开始温度为10±2℃，结束时不低于40℃。水洗后的颗粒从盐水中析出，此产品可用于安全玻璃夹层。

3.2.3. 聚乙烯醇缩丁醛生产工艺

商品PVB是利用二步法工艺生产的。虽然这种工艺在许多细微处有所不同，但可以肯定，它是由下面的一种或另一种方法制造的。一种情况是，PVAc溶解在乙醇或甲醇中，在回流温度下，在酸催化和强烈搅拌下进行水解反应，生成粉末状PVA[27]。然后PVA悬浮于乙醇或甲醇中，加入酸催化剂和丁醛，在70℃下进行缩醛反应，反应完成后成为溶液状态。在搅拌下加水，析出PVB树脂，仔细清洗、中和并干燥。另一种情况是，把用碱催化制成的PVA溶解在水中，在酸催化剂和丁醛存在下，进行缩醛反应，生成白色颗粒析出。反应完成后，清洗、中和、干燥。采取不同的工艺，利用不同的PVAc，可生产一系列不同性质的PVB树脂。树脂的密度、颗粒结构、溶剂和增塑剂的吸收比率，甚至透明度都能通过调节其沉淀条件加以控制[28,29]。为了应用之目的，这些树脂中只含有两种基本单元，即羟基和缩醛基。乙酰基含量一般少于2.5%（摩尔），即，用于生产PVB的PVA的水解度一般不少于97.5%（摩尔）。

3.3. 聚乙烯醇缩丁醛的水分散体生产

PVB除了粉末状态，含有PVB的水分散体已经商品化生产。它是一种Butvar分散体BR树脂，含有高分子量的PVB树脂，每100份树脂中含有40份的增塑剂，总固体含量为50%，树脂粒径小于1μm，阴离子型，pH值为9～10[30]。分散体的生产在一混合器内完成，此工艺与从回收料中生产橡胶浆的工艺有些相似[31～33]。其中每100份树脂加有0～50份增塑剂。

PVB分散体显示出树脂的韧性、柔性和透明性。其物理性质随增塑剂含量而变化。未经塑化的分散体的拉伸强度为41～48MPa（6000～7000psi），而那些含有40～

50份增塑剂的分散体在14MPa（2000psi）时断裂。断裂伸长率显示出相似的变化。可以通过在水中乳化所需的增塑剂，并在缓慢搅拌下将其加入分散体中的办法，以提高PVB分散体的增塑剂含量。所用乳化剂为阴离子型或非离子型，以防分散体凝聚。混合的乳液应放置过夜，以获得均一的塑化作用。活性热固树脂，可进一步调整其性质。适用的增塑剂有邻苯二甲酸酯、磷酸酯、低分子量聚酯、癸二酸酯及柠檬酸酯等。

4. 分析检验方法[18,24,167]

工业聚乙烯醇缩醛通常须测定下列各项指标。

(1) 外观　将5g试样分散在滤纸上，用肉眼观察有无异物混入。

(2) 挥发分　称取1～2g粉碎了的产物撒放在恒重滤器上成一薄层，在60±1℃干燥至恒重。

(3) 过筛率（粒度）　使用20目孔径0.9mm筛网过筛。

(4) 灰分　称取足够量的试样，使所称试样的质量经灼烧后得到5～20mg的灰分。放入马弗炉中逐步升温至750℃，恒温灼烧30min，取出坩埚，冷却、称重。

(5) 粘度　取10%的聚乙烯醇缩醛的乙醇（95%）溶液，在25±0.1℃下，用旋转粘度计测其粘度mPa·s值或用其它粘度计测其流出秒数。

(6) 透明度　使用测定粘度的溶液，用WFD-72分光光度计20mm光径的比色槽，在660nm波长下测定。

(7) 溶解度　在带有旋转搅拌器的烧瓶内用95%的乙醇处理在60℃干燥过的缩醛，配料比为5g缩醛加95g乙醇，也有不用乙醇而使用苯甲醇处理的方法。要不断地观察是否完全溶解，有不溶性残余物时，则用恒定重量的滤器过滤，测定其质量。

(8) 游离酸　称取1g试样，加入50ml乙醇，在60℃加热回流溶解，以酚酞为指示剂，用1mol/L标准氢氧化钠溶液滴定。

(9) 醋酸乙烯酯　把1g聚乙烯醇缩醛放在250ml锥形烧瓶中，加40g苯甲醇和25ml 0.5*N*的氢氧化钾醇溶液。混合物放在沸水浴上回流煮沸2h，冷却至室温，再加10g甲醇，然后在连续搅拌下逐渐加入75g蒸馏水和25g氯化钠饱和水溶液，加3滴酚酞后，用0.5*N*硫酸溶液滴定。水层的粉红色消失后，加入过量0.5ml硫酸，用0.5*N*氢氧化钾溶液反滴定至出现粉红色。由加用酸的体积和碱的体积之差，可得出消耗于中和过量氢氧化钾的0.5*N*硫酸的体积（n'）。在250ml依氏烧瓶中进行对照实验，在烧瓶内装入40g苯甲醇，25ml 0.5*N*的氢氧化钾醇溶液，测定中和碱所消耗的0.5*N*酸的体积（n''）。试样中醋酸乙烯酯的含量将为$(n''-n')\times 4.3$。鉴定难溶的聚乙烯醇缩醛时，必须增加苯甲醇的用量。例如，测定高缩醛化度的聚乙烯醇缩甲醛时，须使用80g苯甲醇和25ml 0.5*N*的氢氧化钾醇溶液的混合物，加热95℃后，加10g甲醇（或乙醇），125g蒸馏水及75g饱和盐水。

(10) 乙烯醇　测定乙烯醇含量时，在250ml依式烧瓶中装入1g在60℃干燥过的聚乙烯醇缩醛和15g乙酐。混合物放在160℃的油浴上回流加热12h，混合物冷却后在搅拌下逐滴加入水。当聚合物由容器壁上析出后，停止加水。为了让聚合物更好的分散，加入过量的水，并静止15min。通过滤器倾出水分，再加净水，重复上述操作，把全部洗涤水收集在一起。如果有些聚合物颗粒被水带走，则重新用过滤器过滤。洗涤水的体积增加到200ml，再把烧瓶放在100℃水浴上。经过10min，取下烧瓶，重复这种洗涤操作，直到洗涤水在100℃保持10min后，pH值处于6.5到7.5之间为止。洗涤时使用完全中和的蒸馏水。洗涤完毕后，在经过洗涤的聚合物中加40g苯甲醇和25ml的0.5*N*氢氧化钾醇溶液。其余操作与测定醋酸乙烯酯的含量时相同。同时应采用相同的方法进行对照实验。

如果以n'表示缩醛产物实验时的0.5*N*酸的体积，以n''表示对照实验的酸的体积，则$(n''-n')\times 4.3=b$，即为缩醛产物中醋酸乙烯酯总量。若以a表示原料聚乙烯醇缩醛在缩醛化前的醋酸乙烯酯含量，则$(b-a)\times\frac{22}{43}$为聚乙烯醇百分含量。

(11) 缩醛基　缩醛基含量一般按差值计算。乙烯醇、醋酸乙烯酯、缩醛基的百分含量一般不足100%，相差约2～4%，这是由于生成其它键时消耗了一部分羟基。直接测定缩醛基时可以用两种方法。其一是用无机酸分解聚乙烯醇缩醛，用蒸汽蒸馏析出的醛，用羟胺盐水溶液测定馏出物中的醛含量。其二是把缩醛的醇溶液与盐酸羟胺的醇溶液回流煮沸，并不断加水。前者适用于缩甲醛、乙醛及丁醛，后者只适用于缩丁醛，效果也最好。

(12) 软化点　一般采用维克法，用直径1mm的垂直钢针（载重5kg）测定。

5. 产品规格

工业上的缩醛树脂原只限于聚乙烯醇与甲醛、乙醛及正丁醛的缩合产物，为了改性发展到混合缩醛、缩糠醛、缩巴豆醛等。为适应不同的需要，在缩合过程或后处理过程中添加稳定剂类化学品，或在胶粘剂、涂料配方中加入配伍剂等等。

不同牌号的缩醛类树脂，其聚合度、残留羟基及酯基的含量，以及取代基的性质和数量等方面的巨大变量是可利用的最基本的、最重要的条件。

国外缩醛类树脂产品已做到系列化、规格化、商品化。如美国Monsanto公司缩醛类树脂牌号有14个（见表5），前苏联有6个（КА，КБ，ЛА，ЛБ，ПП，ПШ），Sekisuechemic公司有13个（BH-1，BH-2，BH-3，BH-S，

表5 美国生产的部分工业品聚乙烯醇缩醛类树脂

商品	牌号	类型	制造者	近似组成 乙烯醇%（重量）	乙烯基醋酸酯%（重量）	乙烯基缩醛%（重量）	重均聚合度①
Butvar®	B-72A	B	MC	19	1.0	80	3500
Butvar®	B 73	B	MC	19	1.0	80	1000
Butvar®	B-74	B	MC	19	1.0	80	2000
Butvar®	B-76	B	MC	11	1.0	88	750
Butvar®	B-79	B	MC	11	1.0	88	500
Butvar®	B-90	B	MC	19	1.0	80	650
Butvar®	B-98	B	MC	19	1.0	80	500
Formvar	7/95E	F	MC	6	12	82	350
Formvar	7/95S	F	MC	8	12	80	350
Formvar	12/85	F	MC	6	26	68	550
Formvar	15/95E	F	MC	6	12	82	650
Formvar	15/95S	F	MC	8	12	80	650
Vinylite	XYHL	B	UC	19	1.0	80	650
Vinylite	XYSG	B	UC	19	1.0	80	2000

注：1. B代表聚乙烯醇缩丁醛。
2. F代表聚乙烯醇缩甲醛。
3. MC表示 Monsanto Co.。
4. UC表示 Union Carbide Co.。
5. ®为 Monsanto 注册商标。
① Monsanto 未发表的数据（近似值）。

BM-1，BM-2，BM-3，BM-5，BM-S，BX-h，BX-7，BX-1，B-L），Hoechst 公司有7个（B30-T，B60-T，B20-H，B30-H，B60-H，B70-H，B60-HH），上海振华造漆厂 PVB 树脂牌号有 BH-45、BM-45、BL-45，焦作化工二厂 PVB 有6个牌号（SD-1～6），天津市有机化工实验厂 PVB 有6个牌号（见表6）。

不同牌号的缩醛树脂涉及到 PVA 的不同牌号，国内在多种牌号的 PVA 没有解决之前，是以双氧水氧化降解法（在100g 9% 的 PVA-H_2O 溶液中加入 0.53% 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 水溶液 4.5ml，30%H_2O_2 0.45g，32% 的 NaOH-H_2O 溶液 40～43ml，pH=10，85～95℃反应，时间由所需之粘度而定）解决 PVA 的聚合度，从而制取不同粘度的缩醛树脂。残留乙酰氧基就只好依赖原料 PVA 了，羟基和缩醛基凭借缩合反应条件可得到相应的控制。

下面将美国生产的部分工业品聚乙烯醇缩醛类树脂和天津市有机化工实验厂生产的 PVB 牌号、规格列于表5、表6。

6. 贮存与运输

本品为非危险品。

贮存于通风、干燥处，远离热源。

运输中防止受潮、受热，严防包装破损。

7. 毒性与安全

在用老鼠和兔子所做的毒性研究中，进行了剂量口服（LD_{50}>10.0g/kg）或剂量皮下注射（LD_{50}>7.94g/kg），证明 Butvar 聚乙烯醇缩丁醛树脂实际上是无毒的[34]。在标准的 FHSA 刺激试验中，用兔子做测试表明 Butvar 树脂只对眼睛有微小的刺激（在0～110范围内为2.8），并且对皮肤没有刺激（在0～8范围内为0）。看来它没有剧毒性，不需要象一些工业化学品采用的卫生措施一样来特殊处理。含有 Formvar 或 Butvar 树脂的干燥涂层，经过配制可以达到美国食品和药物局（FDA）的要求。Butvar 树脂可用于接触液体或脂肪类食物用的罐头涂层、胶粘剂、纸和纸板组分。当 Butvar B-76 和热固性树脂共同使用时，也得到 FDA 的批准做为食品用金属罐头盒的内漆。

表6 天津市有机化工实验厂生产的 PVB 规格与天津市漆包线厂生产的 PVF 规格[168]

指标		有机化工实验厂 PVB SD-0	SD-1	SD-2	SD-3	SD-4	SD-5	漆包线厂 PVF
外观		白色粉末						微黄粉末
粘度	s（10%，25℃）	<5	5～10	10～18	13～30	30～60	>60	
	mPa·s（25℃）	<50	50～99	100～299	300～499	500～699	>700	
挥发分，%		≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	≤3	≤6
灰分，%		≤0.12	≤0.12	≤0.12	≤0.12	≤0.12	≤0.12	
游离酸，%		≤0.06	≤0.06	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
乙烯基缩醛，%		68～78	68～78	68～78	69～78	70～78	70～78	≥75
粒度（20目过筛率）		99	99	99	99	99	99	
透明度（WFD-72分光光度计）		>90	>90	>90	>90	>90	>90	
羟基，%								≤3
乙酰基，%								12±1

8. 应 用

聚乙烯醇缩醛树脂，由于它的反应特点及一系列优异的特性而获得广泛的应用，特别是在涂料与胶粘剂中的应用。

8.1. 蚀洗底漆

聚乙烯醇缩醛对多种材料（例如，金属、木材、混凝土及织物等）具有良好的粘附性、耐老化性及高度的抗冲击性，它在涂料方面的应用占有相当重要的地位。缩醛分子中的羟基提供了活性点，它可与热固性树脂发生化学反应。绝大多数与其它树脂相配合的涂料膜可空气干燥，通过烘烤或适当的调整可在室温下加工。

PVB 用作金属保护涂层的蚀洗底漆或金属调节剂是大家早已熟知的。同其它防腐材料相比，其防腐更为有效，经一次处理可提供多种防蚀功能：其一，氧化铁及磷酸锌膜沉积于金属表面，这种膜类似于一般磷化过程；其二，蚀洗底漆能连续提供铬酸盐离子，以修复磷酸盐膜上可能出现的任何针孔，避免专用铬酸盐冲洗之必要；其三，PVB 或 PVF 膜通过铬络合物与无机层发生化学结合，从而对金属表面提供了额外的机械保护[34]。广泛用于各种金属构件，如贮槽、船舶等。许多交通部门设想将此涂料用于桥梁、拦河坝以及专用的护路拦杆等方面。美国海军和空军早已认识到使用该蚀洗底漆的必要，即先对金属表面预处理，随后再涂漆。这在军事技术规范 MIL-P-15328C 和 MIL-C-8514B (ASG) 中分别作了规定。这方面的研究仍在继续。最近又提出了具有防止贝类和海草等寄生的船舶用特种底漆[38~40]。

8.2. 表面涂层

PVB 和其它树脂（例如，酚醛、环氧、蜜胺、异氰酸酯等）相结合，可用作金属表面涂层。PVB 的使用，促使涂层均匀，提高粘接力，还可增强涂层的韧性、挠性、抗化学性及后处理性。聚乙烯醇缩醛与热固性树脂混合可制成食品罐头盒用内漆，并获得美国食品卫生管理局 (FDA) 的许可[41]。PVB 可用于制造粉末涂料，应用静电技术，通过喷涂或流化床将粉末涂料涂在金属表面上[42]。此外，还用于电路保护涂层[43]、可剥离保护涂膜[44]、光固化涂料[45]、磁带与磁盘用磁性涂料[46]，以及防污涂料、交联型金属涂料、木材精加工中色浆和密封剂的组成、防止木材基体脱色、防止松木节疤渗油的屏蔽涂料等[47~50]。

8.3. 导线磁漆

最初大量使用 PVF 制造导线磁漆。含有 PVF 的导线磁漆具有高度的粘着性、韧性及耐磨性，能使磁导线在高速马达线圈工作期间保持它的完好性。最早提出的一个导线磁漆的配方包括：100 份 Formvar 7/95E、15/95E，40 份烷基酚醛树脂，10 份异氰酸酯及 5 份三聚氰胺树脂，全部溶于萘-甲苯基酸混合溶剂中，用于导线上之后，在高温下处理，得到介电性优良的交联漆膜[9]。PVF 及 PVB 也可制成胶粘带用于外包磁导线和电缆绝缘层。实际应用中有热熔胶粘带，因通电产生的热而呈现出自粘性，有溶剂活化型、压敏型及云母胶粘带等。

为特殊的应用要求，PVF 已被配制成多种不同的电线漆包。例如，可焊接的漆包、高贯穿漆包、耐氟利昂漆包、耐 155～180℃或更高温度的多涂层磁导线、抗超载及高绝缘性磁导线[18,51~58]等。

8.4. 纺织品、纸张涂层

PVB 长期以来被用于防水布的涂层。PVB 织物涂层具有良好的粘接性、透明性、手感、外观及功能性，几乎不影响织物的外观、感觉、式样及色度。树脂常与增塑剂、交联树脂，例如脲醛、酚醛、三聚氰胺及异氰酸酯等掺混，以完成固化，起到提高耐热、耐溶剂性要求。差不多所有紧密精纺的纤维，包括棉、毛、丝、尼龙、人造丝及其它合成纤维和无纺织物，均可制成防水和耐着色的织物[34,60]。PVB 水分散体 Butvar BR 也用于纺织工业，它有较高的固含量、没有溶剂，而且没有着火危险，可以通过浸渍、填充、喷涂使用。它们在室温下干燥后为纺织品提供了坚韧、透明的薄膜，并提高织物的耐磨性，防滑性、耐久性、强度及颜色牢度[30]。

聚乙烯醇缩醛很容易模塑，而且其光泽非常好，又耐磨蚀，与廉价的可溶性溶剂一起可做纸张和编织物涂料或耐油涂料。PVF 用于防水纸，PVB 用于热敏纸、贮存纸及复写纸等[61~64]。

8.5. 静电复印、墨水、染料

用 PVB 作锌钡白的粘接剂，施于纸上，形成均匀的介电绝缘层，用于静电复印，作为钛白粉粘合剂，制成反光纸用于接收图像信号，以及用作有机或无机光电导体的粘合剂与涂料等[65~67]。

PVB 作为照相凹版印刷、活版印刷及橡胶凸版印刷用墨水，改善了墨水的柔性、粘着性、韧性及耐磨性。此外，它们的溶解度特性允许使用快干溶剂，从而适于高速印刷。易于长时间保存，低毒性、低臭味[68]，长期使用，经久不褪色[69]，颜料粒子分散稳定，用时无颜料疵点[70]，用于纺织品染色的染料制备中可提高染色率[71,72]，用于金属或玻璃板的标记墨及标记笔用成膜墨及校正笔用墨[73,74]。书写自如流畅。

聚乙烯醇缩醛还用于生产富有染色性或耐火性的纤维及仿皮材料[75~78]，提高环氧树脂和聚酯的模塑化合物的韧性[79,80]，制造半渗透膜和高分子交换膜[81,82]，防水、防油、防擦伤保护膜[83]及经济有效用于各种吸水材料的

海绵制品等[84~87]。

8.6. 结构胶粘剂

最基本的聚乙烯醇缩醛胶粘剂是高功能的热固性结构胶粘剂。PVF与酚醛树脂相组合的胶粘剂体系，是第一种合成树脂胶粘剂用于金属类的结构胶粘剂。众多商品结构胶粘剂是以聚乙烯醇缩醛类和热固性树脂类，例如，酚醛、环氧、环氧-酚醛结合为基础的。改变缩醛-酚醛胶粘剂的组成，就能大大改变它们的性质。若增加酚醛用量，胶粘剂抗拉强度下降，高温下的剪切强度增加，若增加缩醛的用量，则胶粘剂的柔软性及剥离强度提高，适当添加少量的增塑剂也可提高柔软性和抗冲击强度[34,60]。调整缩醛的类型时，同样可以改变胶粘剂的性能，以适应不同的用途。

早期的缩醛-酚醛型结构胶粘剂的开发仅限于飞机工业，今天类似的配方满足了许多其它的应用，例如，蜂窝结构的芯材、闸衬、隔墙板、印刷线路等。它们代替铆焊，减轻了重量，提供了更强的接点[34]。它们与烯烃化合物配合应用，如，羧基改性的乙烯-醋酸乙烯共聚物与PVB相配合，可获得对各种基材，尤其是对无机玻璃粘接性好的、熔融流动性及加工成形性优良的胶粘剂[88~90]。

8.7. 热熔胶、密封胶

聚乙烯醇缩醛树脂是非常好的热熔胶的基料，它在适宜的条件下能形成优良的热熔胶粘剂，具有韧性、透明性及优良的强度。通常采用PVB热熔胶，其工作范围约125～150℃。热熔胶的组成有基础树脂、增塑剂、石蜡、熔延树脂及稳定剂，根据需要也可加入颜料、染料及填料等[34]。为改善熔融物的热稳定性并防止氧化降解，可加入少量对位取代酚、取代硫脲等抗氧剂[91,92]。这种胶粘剂对难粘表面特别适用，还有无溶剂释放、在其熔点温度之下易处理、初粘性好、固化收缩少等优点。这些特点表明它可用作包装、装订、标签、对金属锡箔及塑料薄膜的粘贴。

聚乙烯醇缩醛树脂作为密封胶应用的例子之一，是对石棉-水泥板的密封[93,94]。

8.8. 水分散体

PVB水分散体广泛应用于纺织业，以提高其耐磨性、耐久性、强度和防止滑动，并降低磨擦时颜色的转移。作为胶粘剂、涂饰剂使用也是大有前途的。

8.9. 安全玻璃

安全玻璃是以塑化了的聚乙烯醇缩丁（乙）醛，经加热加压制片作为中间夹层的层压玻璃。首先由赫尔曼于1931年提出使用的，开始大量用在内燃机车上。所用树脂是含20±5%（重量）聚乙烯醇的高分子量制品。广为使用的增塑剂有三甘醇双-2-乙基丁酸酯、甘油二月桂酸酯、癸二酸二丁酯、磷酸酯、二羟基邻苯二甲酸酯及四甘醇衍生物等[95~102]。PVB对玻璃的粘接非常牢固，以致当玻璃因冲击而破碎时也是如此。这种安全玻璃在较宽的温度域内（－40～50℃）保持水晶般的透明性和优良的耐久性[103]。

安全玻璃的最大用途是汽车前的风挡玻璃。为提高夹层树脂膜与玻璃之间的粘合强度，通常是添加某些碱金属或碱土金属盐，以中和在生产缩醛过程中的催化剂酸而生成的某些盐，这样就可以在冲击下，在高抗穿透力和玻璃碎片的滞留时间上得到控制[104~110]。用聚醚多元醇或聚醚多元醇与聚酯多元醇的混合物与脂肪族或芳香族二异氰酸酯反应生成的热塑性聚氨酯改善中间膜的防雾性[111]。在生产PVB过程中添加硫氰化物或烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等表面活性剂改善膜的自粘性[112~114,164]。通过特种工艺生产膜厚、遮音性能、耐贯通性优良的安全玻璃用中间膜[115,116]。

着色安全玻璃是近年来出现的一种新型夹层玻璃。它是在中间膜中加入炭黑、染料、颜料或着色带[117~122]而使之着色的。由于此种玻璃有防阳光辐射和隔热、减少噪音、保安等作用[123~126]，而在汽车、小轿车及建筑等方面获得广泛应用。

变色安全玻璃是在PVB膜中加入某些遇光可产生变色的物质来实现的。例如，加入二苯基硫代缩二氨基脲对甲苯醚化合物，可使安全玻璃产生光色互变性，其本身为黄色，在阳光照射下，25s内即变成深蓝色，离开阳光5s后，又恢复成原先的黄色。这对轿车及建筑用也是一种极好的玻璃。

在夹层中加入金属丝，通电后产生热量，可防止玻璃结露。

PVB也常和透明塑料（例如，聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯）等层压，制造保安或防弹安全有机玻璃[127,128]。此时应选择特殊的增塑剂，以防裂缝[101,129]。特殊配方的PVB压片，可用在飞机和一些军事仪器上，以及太阳能电池和太阳能接收器上[130]。

8.10. 印刷电路

聚乙烯醇缩醛树脂以多种方式用于印刷电路积层板。通常是用作胶粘剂将铜箔粘到基板上，偶尔也用于感光性树脂层并涂在铜箔上。它们提供了介电性、剥离强度和抗起泡性。近年来，日本发表了大量的印刷电路方面的研究专利[131~147]。

8.11. 电子、陶瓷胶粘剂

在陶磁集成电路中，中粘度、低羟基含量的PVB被用作磁粉粘合剂。如，首先将PVB溶解于良溶剂卡必醇

中，然后加入磁粉使之均匀分散，再加第二溶剂正丁醇等。将此混溶物浇注在玻璃或聚酯膜上，经干燥成型为柔软的磁带，剪成所要的形状并烘焙为最终产品[146]。这种胶粘剂还可用于粘接陶磁集成电路开关、修补陶瓷、陶瓷印花、粘接存贮器的磁头、磁盘、磁鼓及印刷电路陶瓷多层板的粘接[148,149]。

8.12. 可燃弹壳、减振鸣

可燃弹壳应有很高的强度并在着火时能完全燃烧。它是将纤维织物浸入聚乙烯醇缩醛树脂和氧化剂中制成的。例如，用中等分子量、高羟基含量的PVB，高氯酸铵及Staybelite Ester-10混合剂浸渍棉纱，缠绕在圆棒上制成圆壳，再经热处理而成。这种壳体重量轻、经济，可提高火焰速度，又可减少对枪械的腐蚀。利用PVB、丁基橡胶、羧基改性聚烯烃、加硫粒状橡胶，可制减振鸣材料[150~155]。

8.13. 制动蹄、研磨料

PVF有较高的缩醛度，一般在75～85%（摩尔），又因甲醛分子链最短，所以PVF的突出特点是具有高机械强度、高耐磨性、高软化温度（140～150℃）及良好的胶粘性能。PVF与热固性树脂相结合，可生产适于自动踏用耐高温的粘合剂及金属、玻璃、塑料等表面加工用研磨材料[156,157]。

此外，聚乙烯醇缩醛还可用于制造抑制升华性物质升华的保护膜[158]，环氧树脂用微胶囊型潜伏性固化剂的囊膜[159]，浇铸层型材料的粘合剂[160]，无机玻璃用热稳定性胶粘剂[161,162]，粘接聚氨酯-金属用初粘性好、耐水性优良的粘接剂[163]，膜状及阻燃性膜状胶粘剂[164,165]，耐溶剂、接着性、密着性、耐热性、机械强度优良的可光固化或热固化的胶粘剂[166]等。

聚乙烯醇缩醛树脂的使用已经历了半个多世纪，可以认为是商业上成熟的产品了。然而，有关它的基础研究、应用研究仍在继续，生产规模也一再扩大。因此，在今后科学技术发展的进程中，聚乙烯醇缩醛树脂必将获得更大的发展。

参考文献

[1] DE 480866(July 20,1924)、DE 507962(Apr. 30,1927), Herrmann, W. O., Haehnel, W. (Consortium for Elektro Chemische Industrie).

[2] DE 526497.

[3] DE 632310;DE 664648.

[4] 江藤,化学工業,11(4),36～49(1960).

[5] 桜田一郎編,"酢酸ビニル樹脂",高分子化学刊行会出版,1962.

[6] 平林清"ポバール",高分子文庫,15,1957.

[7] 日本積水化学公司,產品目録.

[8] US 2114877(Apr. 19,1938),Hall,R. W. (General Electric Co.).

[9] US 2307063(Jan. 5,1943), Jackson, E. H., Hall, R. W. (General Electric Co.).

[10] Lavin,E.,Markhart,A. H.,Ross,R. W., *Insulation*, 8(4), 25(1967).

[11] 公開特許公報 平1—319506(1989)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[12] 公開特許公報 平2—261807(1990)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[13] 公開特許公報 平1—318008(1989)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[14] 公開特許公報 平2—3402(1990)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[15] 公開特許公報 平1—318006(1989)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社,大日本印刷株式会社).

[16] 公開特許公報 平1—318008(1989)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[17] 公開特許公報 平3—81383(1991)，笹寺直等,(新日鉄化学株式会社).

[18] Platzer,N., *Mod. Plast.*, 28(10),142(1951).

[19] Warson, H., in Miller, S. A. (ed.), "Ethylene", E. Benn Ltd., London, 1969.

[20] Lindemann,M. K., in Bikales,N., (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14, pp. 208～239, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.

[21] Snitk,W. M., "Manufacture of Plastics", vol. 1, pp. 286～302,1964.

[22] 公開特許公報 平1—318009(1989)，朝比奈研一等,(積水化学工業株式会社).

[23] GB 483222,483223,445565;FR 808586,777251.

[24] C. H. 乌沙科夫著,沈阳新生企业公司译,《聚乙烯醇及其衍生物》,第2册,144～145页,中国工业出版社,北京,1965年。

[25] Flory,P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 61,1518(1939).

[26] Flory,P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 72,5052(1954).

[27] US 2496480(Feb. 7,1950),Lavin, E., Marinaro, A. T., Richard,W. R. (Shawinigan Resins Corp.).

[28] 李升基等,高分子化学,1(3),11～21,22～28(1949).

[29] Plater,N., *Modern Plastics*,(June),143(1951).

[30] "Butvar Dispersion BR Resin", Monsanto Data Sheet No. 1019-B,Monsanto Co.,May 1977.

[31] GB 233370(May 7,1925),Pratt,W. B.

[32] US 2455402(Dec. 7,1948),2532223(May 28,1950), 2611755(Sept. 23,1952),Bromley,W. H. Jr. (Shawinigan Resins Corp.).

[33] US 3234161(Feb. 8,1966),Snelgrove,J. A.,Whitney, W. (Monsanto Co.).

[34] Butvar, Poly (Vinyl butyral) and Formar, Poly (Vinyl

formal), Technical Bull. No. 6070D, Monsanto Co., St. Louis, Mo., June 1977.
[35] 天津市有机化工实验厂,产品目录,1991年。
[36] 同[24],229页。
[37] 高分子加工, **38**, 4～5, 48～49(1989); **42**, 2, 48～49(1993).
[38] JP 7800410(1978), Hirota, N. (Mitsubushi Heavy Industries Ltd.).
[39] 公開特許公報 平2—258875(1990),伊東均(関西ペイント株式会社).
[40] 公開特許公報 昭58—42669(1983),川建信夫等.
[41] US 3325432(June 13,1967), Kellert, M. D., Desheay, R. V. (Monsanto Co.); GB 1093200 (Nov. 20, 1967), Borkenhayen, W. et al. (VEB Lada- und lackkunstharzfabrik.).
[42] Yakovlev, A. D. et al., *Mater. Tech. Polzch Polzrytii Aerodispersii Polim.*, 10(1975); *CA* **85**, 161997a(1976); Shakhov, N. Y. et al., *Silnye Elektr. Polya Tekhnol. Protsessakh*, **3**, 151(1979); Ilina, E. G., Koretskaya, L. S., *Lakokras. Mater. Ikh Primen.*, (1), 36(1981).
[43] 公開特許公報 平2—255877(1990),ニール アレクサンダーノース(AU ニール アレクサンダー ノース).
[44] 公開特許公報 昭57—59961(1982),長谷川 美次(日東電気工業株式会社).
[45] 公開特許公報 昭57—117569(1982),西村修司等(三菱油化株式会社).
[46] 公開特許公報 昭57—55972(1982),長城和一等[(株)日立製作所].
[47] DE 2144233 (Mar. 8, 1973), Hinichs, H., Peter, J., Schuessler, W. D. (Reichhold-Albert Chemie A.-G.).
[48] US 3313651(Apr. 11,1967), Burns, R. J. (Union Carbide Corp.).
[49] Veber, M. A. et al., *Sb. Tr, Leningr. Inzh. Stroit. Inst.*, **86**, 55(1973).
[50] Shvetsova, T. P., Zhdanova, T. I., *Koch-obuv. Promst.*, **18** (6), 22(1976).
[51] US 3069379(Dec. 18,1962). Lavin, E. Fitzhugh, A. F., Crozier, R. N. (Shawinigan Resins Corp. and Phelps Dodge Copper Products Corp.).
[52] US 3104326(Sept. 17,1963), Lavin, E., Markhart, A. H., Kass, R. F. (Shawinigan Resins Corp.).
[53] Carmer, R. V., Daszewski, E. W., *National Conference on the Application of Electrical Insulation*, Chicago, Ill., 1960.
[54] US 3516858(June 23,1970), Fitzhugh, A. F., Snelgrove, J. A. (Monsanto Co.).
[55] JP 75—96628(July 31,1975), Ueba, Y., Kowaguchi, M. (Somitono Electric Industries Ltd.).
[56] CH412082(Jan. 1,1976), Oromi, J. C.
[57] US 4129678(Dec. 12,1978)Seki, M. et al. (Hitachi Ltd., Hitachi Cable Ltd.).
[58] US 4254007(Mar. 3,1981). Flowers, R. G., Fessler, W. A. (General Electric Co.).
[59] SU 753878(Aug. 7,1980), Shvaitsburg, E. Ya. et al..
[60] Lavin, E., Snelgrove, J. A., in Skeist, I. (ed.), "Handbook of Adhesives", 2nd ed., Chapt. 31, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977.
[61] SU 184609(July 21,1966), Gutman, B. G., Goldfarb, E. A..
[62] GB 1283405(July 26,1972), (Kuraray Co., Ltd.).
[63] DE 2016725(Oct. 21,1971). Kaase, G., Lobschat, H. (Pelikan-Werke).
[64] US 3413140(Nov. 26,1968), Heausler, W. A., Johnson, R. M. (National Gypsum Co.).
[65] Rosenfeld, R. B., *Res. Disc.* (*England*), **148**, 27(1976).
[66] US 3653902(Apr. 4,1972), Notley, N. T., Senentz, I. M. (Kalvar Corp.).
[67] DE 2315233(Oct. 11,1973), Takegawa, Y. et al. (Oriental Photo Industrial Co.).
[68] 公開特許公報 昭57—117574(1982),鬼頭一徳(小川化工株式会社).
[69] 公開特許公報 平3—106975(1991),中村暁夫[(株)トンボ鉛筆].
[70] 公開特許公報 平3—221571(1991),村田泰弘等(日本モンサント株式会社).
[71] SU 804681(Feb. 15, 1981), Dzyuba, N. M., Satushev. S. A., Zadernovskaya, N. S..
[72] DE 2547862(May 6, 1976), Taubert, K. (Sandoz-Patent-GmbH).
[73] 公開特許公報 昭58—42672(1983),川口安三等(パイロットインキ株式会社).
[74] 公開特許公報 平3—160066(1991),荻原俊男[(株)トンボ鉛筆].
[75] JP 73—91383(Nov. 28,1973), Hirakawa, K., Ohno, K. (Kuraray Co., Ltd.).
[76] JP 74—118999(Nov. 13,1974), Sumi, M. et al. (Unitika Co., Ltd.).
[77] Bernshtein, M. M. et al., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Legk. Promsti.*, (5), 22(1974).
[78] JP 74—46896(Nov. 27,1972), Michima, N. et al. (Kanebo. Co., Ltd.).
[79] Esipov, Y. K. et al., *Elektrotekhnika*, (6), 39(1979).
[80] JP 81—10515(Feb. 3,1981), (Toshiba Chemical K. K.).
[81] FR 2245676(Apr. 25,1975), (Babcock and Wilcox, Ltd.).
[82] JP 76—93791(Aug. 17,1976), Motani, K. et al. (Tokuyama Soda Co., Ltd.).
[83] 公開特許公報 平2—1794(1990),阿部弘(積水化学工業株式会社).
[84] 公開特許公報 平2—263837(1990),中村伸也等(三和化工株式会社).
[85] GB 973951(Nov. 4. 1964), Kalle, A. G..

[86] JP 74—64586 (Oct. 24, 1974), Matsuzaki, K. (Kanebo Co., Ltd.).

[87] JP 75—37712(Dec, 4. 1975), Fujisawa, N. (Kanebo Co., Ltd.).

[88] 公開特許公報 昭 58—47049(1983), 西崎克己等(東洋曹達工業株式会社).

[89] Yakovlev, A. D. et al., *Plast. Massy*, (8), 75(1975).

[90] Tenchev, K. et al., *Adhesion*, (11), 368(1971).

[91] CS 155587 (Dec. 15, 1974), Schatz. M., Salz, K., Volek, J..

[92] JP 74—13247(1974), Sera; M..

[93] Veber, M. A. et al., *Sb. Tr. Leningr. Inzh. Stroit. Inst.*, **86**, 55 (1973).

[94] US 3413140(Nov. 26, 1968), Heausler, W. A., Johnson, R. M. (National Gypsum Co.).

[95] US 2167678(June 13, 1939), Robertson, H. F. (Carbide and Carbon Chemical Corp.).

[96] US 3920876(Nov. 18, 1975), Fariss, R. H., Snelgrove, J. A. (Monsanto Co.).

[97] US 4144217 (Mar. 13, 1979), Snelgrove, J. A., Christensen, D. I. (Monsanto Co.).

[98] US 3841955(Oct. 15, 1974), Coaker, A. W. M., Darby, J. R., Mathis, T. C. (Monsanto Co.).

[99] US 4230771(Oct. 28, 1980), Phillips, T. R. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[100] JP 71—42901(1971), Takaura, K., Misaka, T., Ando., S. (Sekisui Chem. Co., Ltd.).

[101] US 4128694(Dec. 5, 1978), Fabel, D. A., Snelgrove, J. A., Fariss, R. H. (Monsanto Co.).

[102] EP—A 11577(May 28, 1980), Dages, D. (Saint-Gobain Industries S. A.).

[103] JP 80—51740(1980), Nurishi, N., Azuma, K. (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.).

[104] US 3262837(July 26, 1966), Lavin, E., Mont, G. E., Price, A. F. (Monsanto Co.).

[105] US 3249487(May 3, 1966), Buckley, F. T., Nelson, J. S. (Monsanto Co.).

[106] JP 75—121311(1975), Karasudani, I., Takashima, T., Honda, Y. (Sekisui Chem. Co., Ltd.).

[107] US 3718516(Feb. 27, 1973), Buckley, F. T., Riek, R. F., Christensen, D. I. (Monsanto Co.).

[108] DE 2410153(Sept. 4, 1975), Beckmann, R., Knackstedt, W. (Dynamit Nobel A.-G.).

[109] DE 2904043(Aug. 9, 1979), Inskip, H. K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[110] DE 2646280(Apr. 20, 1978), Hermann, H. D., Ebigt, J. (Hoechst A.-G.).

[111] 公開特許公報 平 3—122131(1991), ドナルド ジョージフ テビッド等(US モンサント Co.).

[112] 公開特許公報 昭 58—52304(1983), 柳沢邦夫等(積水化学工業株式会社).

[113] 公開特許公報 昭 58—52306(1983), 柳沢邦夫等(積水化学工業株式会社).

[114] 公開特許公報 昭 59—15403(1984), 野村茂等(積水化学工業株式会社).

[115] 公開特許公報 平 2—123104(1990), 郡悌之等(積水化学工業株式会社).

[116] 公開特許公報 平 3—124733(1991), 石川雅久(日本モンサント株式会社).

[117] 公開特許公報 平 2—272068(1990), 石川雅久等(三菱モンサント化成株式会社).

[118] US 3982984(Sept. 28, 1976), Baldridge, D. B. (Monsanto Co.).

[119] US 3973058(Aug. 3, 1976). Grover, J. L., Power, W. H. (Monsanto Co.).

[120] US 3591406(July 6, 1971), Moynihan, R. E. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[121] DE 2837768(Mar. 15, 1979), Mannheim, J. R..

[122] DE 2841287 (Apr. 3, 1980), Postupack, D. S. (PPG Industries, Inc.).

[123] US 3523847(Aug. 11, 1970), Edwards, J. W. (Monsanto Co.).

[124] US 3932690 (Jan. 13, 1976), Gliemeroth, G. (Jenaer Glaswerk Scott und Gen.).

[125] DE 1301022 (Aug. 14, 1969), Buckley, F. T., Seldin, I. L., Wojcik, R. B. (Monsanto Co.).

[126] DE 2034998 (Feb. 3, 1972), Quenett, R. (Deutsche Tafelglas A.-G.).

[127] DE 2903115 (Mar. 13, 1980), Rodemann, H., Funk, H. D., Breitenbuerger, G. (BFG Glassgroup).

[128] 公開特許公報 昭 59—68365(1984), 藤生順一等(三井東圧化学株式会社).

[129] US 4251591(Feb. 17, 1981), Chi, H. K. (Monsanto Co.).

[130] Lindrose, A. M., Guess, T. R., *Natl. SAMPE Symp. Exhib.*, **23**, 386(1978).

[131] US 3639640(Feb. 1, 1972), Gager, M. E. (Plastic Coatings Corp.).

[132] JP 73—26536(Aug. 11, 1973), Maki, K. Watanabe, T. (K. K. Canon).

[133] JP 73—90331(1973), Takahashi, H., Nakana, Y. (Hitachi Chemical Co., Ltd.).

[134] JP 74—99636 (1974), Takahashi, H., Yamanaka, A. (Hitachi Chemical Co., Ltd.).

[135] JP 76—33180(1976), Kuroiwa, K., Kitsugi, K. (Shin Etsu Polymer Co., Ltd.).

[136] JP 76—39025(1976), Hasegawa, E., Murata, M. (Fugi Photo Film Co.).

[137] DE 2730725 (Jan. 12, 1978), Crivello, J. V. (General Electric Co.).

[138] JP 79—112939, 79—112940, 79—112941(1979), Uozu,

N. ,Takanezawa,S. (Hitachi Chemical Co. ,Ltd.).
[139] JP 79—73241(1979),Uozu,Y. ,Takanezawa,S. (Hitachi Chemical Co. ,Ltd.).
[140] JP 80—159453 (1980), 81—01948 (Jan. 10, 1981), (Hitachi Metals ltd.).
[141] 公開特許公報 昭 58—204072(1983), 有路克則(東芝ケミカル株式会社).
[142] 公開特許公報 平 2—255886(1990), 熊倉俊寿等(日立化成工業株式会社).
[143] 公開特許公報 平 2—3402(1990), 朝比奈研一等(積水化学工業株式会社).
[144] 公開特許公報 平 2—4888(1990),平 2—4889(1990), 坂本敏夫等(松下電工株式会社).
[145] 公開特許公報 平 3—81382(1991), 富田逸男等(松下電工株式会社).
[146] 公開特許公報 平 4—39373(1992), 鈴木鉄秋(東芝ケミカル株式会社).
[147] 公開特許公報 平 4—65453(1992), 藤村宜久(住友ベークライト株式会社).
[148] SU 744741(June 30,1980),Kostin,D. T. et al..
[149] DE 2227343 (Jan. 18, 1973), Anderson, L. C. , Nufer, R. W. ,Pugliese,F. G. (IBM Corp.).
[150] 公開特許公報 平 3—163141 (1991), 奥村孝一等(タッタ電線株式会社).
[151] DE 1939916 (Feb. 4, 1971), Mueller, H. (Beiersdorf A. G.).
[152] FR 1589917(May 15,1970),(Henkel and Cie GmbH).
[153] SU 360187(Nov. 28,1972),Makinov,V. P. ,Lezhnikov, V. P. ;SU 359117(Dec. 3,1972),Khuzman,I. A. et al..
[154] US 4161557 (Mar. 28, 1978), Susuki, F. K. , Thomas, T. W. (Liquid Crystal Products,Inc.).
[155] JP 80—157698(Dec. 10,1980),(Shin-Etsu Polymer Co. , Ltd.).
[156] 公開特許公報 昭 58—1766 (1983), 森毅等 (積水化学工業株式会社).
[157] 公開特許公報 平 4—65480 (1992), 富田洋司等 (鐘紡株式会社).
[158] 公開特許公報 平 3—111436 (1991), 村山修等(鐘紡株式会社).
[159] 公開特許公報 平 3—220246 (1991), 浦塚功等(日東電工株式会社).
[160] 公開特許公報 平 3—81340 (1991), 宮寺一直等 (新日鉄化学株式会社).
[161] 公開特許公報 平 2—32149(1990),ダニエル ダジエ (FR サンーゴバン ピトラージユ).
[162] 公開特許公報 昭 58—47037(1983),西崎克己等(東洋曹達工業株式会社).
[163] 公開特許公報 昭 58—219279 (1983), 小城暁等 (東洋ゴム工業株式会社,住友金属工業株式会社).
[164] 公開特許公報 平 2—123103 (1990), 正岡恒博等 (積水化学工業株式会社).
[165] 公開特許公報 平 2—158615 (1990), マテイアス, クロッゲル等.
[166] 公開特許公報 平 2—77403(1990),恩田吉朗等(信越化学工業株式会社).
[167] 天津市有机化工实验厂,企业标准·津 Q/HG 3755—91 聚乙烯醇缩丁醛。
[168] 天津市漆包线厂,产品介绍,1993 年。

juyixichun xianwei

聚乙烯醇纤维　Polyvinyl Alcohol Fibers

陈柏泉　北京维尼纶厂

1. 概述…… 545
2. 性能…… 546
2.1. 物理性质…… 546
2.2. 化学性质…… 547
3. 生产方法…… 548
3.1. 湿法纺丝…… 548
3.1.1. 原材料规格…… 548
3.1.2. 工艺生产过程…… 549
3.2. 干法纺丝…… 554
3.2.1. 工艺生产过程…… 554
3.2.2. 干法长丝的性能…… 554
4. 产品标准及分析鉴定…… 554
4.1. 产品标准…… 554
4.2. 分析鉴定…… 555
5. 经济概况…… 555
6. 用途…… 556
7. 新产品及发展趋势…… 556
7.1. 维纶的改性和新产品…… 556
7.1.1. 维纶的改性…… 556
7.1.2. 水溶性聚乙烯醇纤维…… 556
7.1.3. 高强度高模量纤维…… 557
7.1.4. 维氯纶…… 557
7.1.5. 离子交换纤维…… 558
7.2. 发展趋势…… 558
7.2.1. 聚醋酸乙烯直接醇解纺丝…… 558
7.2.2. 高强高模湿法长丝…… 558
参考文献…… 558
基本参考文献…… 559

1. 概　述

聚乙烯醇纤维是以聚乙烯醇(PVA)为基本原料的合成纤维。中国的商品名称为维纶，通常也称为维尼纶(Vinylon)。它的常规产品是聚乙烯醇缩甲醛纤维(PVF)。

早在1927年赫尔曼（Herrmann）、黑内尔(Haehnel)就在他们的著作中，提出了聚乙烯醇制成纤维的可能性[1]。1931年德国Consortium公司用聚乙烯醇制成纤维。但这种纤维易溶胀，易溶于水[2]。1939年日本京都大学樱田博士研究室，将聚乙烯醇湿法纺丝，再将其纤维经热处理和缩醛化，从而解决了这种纤维的耐热水性问题[3]。1942年日本仓敷人造丝公司（现可乐丽公司），筹建日产200kg的工业试验装置。但因第二次世界大战的影响，直到1948年才开始运转[4]。1950年日本以日产5t的规模，首次实现维纶工业化生产[5]。随着生产技术的改进，聚乙烯醇以及由它所生产的纤维质量不断改善，产量迅速增长。日本1950年产量为351t[6]，1956年增长到10000多吨，1960年增长到20000多吨[5]。

中国1951年已有科研单位从事醋酸乙烯和聚乙烯醇的研究开发工作。1960年建成年产60吨的天津有机化工实验厂。1965年建成年产1000t聚乙烯醇和维纶的吉林四平联合化工厂。1963年8月中国决定从日本仓敷人造丝公司引进10000t/a维纶成套装置，其中聚乙烯醇部分建在北京有机化工厂，维纶部分建在北京维尼纶厂。1965年投料试车成功，为中国维纶工业的发展打下了坚实的基础。1971年国家决定分别在河北、山西、安徽、江西、福建、湖南、广西、甘肃、云南建设9个维纶生产厂。工艺路线都是电石乙炔法和高碱醇解法制聚乙烯醇，然后生产维纶。1973年上海石油化工总厂引进日本可乐丽公司（クラレ株式会社）石油乙烯法合成醋酸乙烯和低碱醇解法制聚乙烯醇装置，生产能力为33kt/a，维纶厂为国内配套工程。1974年四川维尼纶厂从法国罗纳-普朗克（Rhone-Poulenc S. A.）公司引进90kt/a天然气乙炔法合成醋酸乙烯装置，从日本可乐丽公司（クラレ株式会社）引进45kt/a低碱醇解法生产聚乙烯醇装置，维纶厂为国内配套工程。中国的维纶工业发展很快，至今

表1 聚乙烯醇缩甲醛纤维的性能[7]

性能指标		短纤维		长丝	
		普通	强力	普通	强力
强度，gf/d①	干态	4.6～5.0	6.8～10.0	3.0～4.0	6.0～9.5
	湿态	3.2～5.2	5.3～8.5	2.1～3.2	5.0～8.5
环扣强度，gf/d		3.0～5.2	5.0～5.8	4.5～6.0	7～13
结节强度，gf/d		2.4～4.0	4.5～5.2	2.2～3.0	2.5～5.0
延伸度，%	干态	12～26	9～17	17～22	8～22
	湿态	13～27	10～18	17～25	8～26
伸长3%的弹性回复率，%		70～85	72～85	70～90	70～90
弹性模量，gf/d		25～70	70～130	60～90	70～250
回潮率，%		4.5～5.0	4.5～5.0	3.5～4.5	3.0～5.0
相对密度		1.28～1.30			
热性能		干热软化点为215～220℃，熔点不明显，能燃烧，燃烧后变成褐色或黑色不规则硬块			
耐日光性		良好			
耐酸性		受10%盐酸或30%硫酸作用而无影响，在浓的盐酸、硝酸和硫酸中发生溶胀和分解			
耐碱性		在50%苛性钠溶液中和浓氨水液中强度几乎没有降低			
耐其它化学药品性		良好			
耐溶剂性		不溶解于一般的有机溶剂（如乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油、四氯乙烯等），能在热的吡啶、酚、甲酚和甲酸中溶胀或溶解			
耐磨性		良好			
耐虫蛀霉菌性		良好			
染色性		可用直接、硫化、偶氮、还原、酸性等染料进行染色，但染着量较一般天然纤维和人造纤维低，另外色泽也欠鲜艳			

① 1gf/d=0.8827cN/dtex。

已建成14个维纶厂，拥有年产醋酸乙烯400kt，聚乙烯醇200kt，维纶130kt的生产能力，形成了一个完整的工业体系。主要生产聚乙烯醇缩甲醛的短纤维、长丝束。1983年已有水溶性纤维、建材用纤维——高强度高模量纤维等产品的研究开发和生产。

2. 性能

维纶具有强度高、伸度低、模量大、耐冲击、耐腐蚀、吸湿性良好等特性。聚乙烯醇缩甲醛纤维的性能如表1所示。

聚乙烯醇缩甲醛纤维的横断面呈弯曲扁平状。借助于光学显微镜进行观察时，可以发现其断面有明显的差异，皮层致密，芯层较为疏松。聚乙烯醇缩甲醛纤维的横断面如图1所示。



图1 聚乙烯醇缩甲醛纤维的侧面（上）和断面（下）图[8]

2.1. 物理性质

维纶的吸湿性在合成纤维中是最好的。其公定回潮率为5%，性状接近棉花。使用棉纺设备，即可纯纺或者

混纺成好的产品。用50%棉花和50%维纶混纺制成的织物，其强度比一般纯棉织物约高60%，耐磨性约为棉织物的5倍。

维纶强度高，伸度低，模量大，剪切功大，韧性好，耐冲击能力强。维纶与其它纤维耐冲击性能比较如表2所示。

表2　维纶与其它纤维耐冲击性能比较[9]

纤维品种		强度 gf/d①	伸长率 %	冲击断裂功 erg/cm³②
单纤维	维　纶	7.33	21.4	18.1×10^3
	锦　纶	5.46	27.3	6.07×10^3
	涤　纶	5.32	23.0	8.53×10^3
	人造丝	2.09	22.4	6.51×10^3
	棉	4.95	7.1	1.96×10^3
	丝	4.61	19.9	1.65×10^4
帘线	维纶 20S/3×3			29.3kg/cm³
	棉　20S/3×3			17.6kg/cm³

① 1gf/d=0.8827cN/dtex。

② 1erg/cm³=10^{-7}J/cm³。

维纶在干热温度小于210℃时，耐热性能良好。高温下收缩力小，尺寸稳定性好，优于涤纶、锦纶。维纶和其它合成纤维高温下收缩情况的比较如表3、图2所示。

表3　维纶和其它纤维高温下收缩情况[9]

项目	维　纶		强力粘胶丝	涤　纶		锦纶6
	FO① FWB②	P③		纺织纱	F④	
200℃×15min 收缩率,%	1.9	5.4	2.0	11.8	17.2	14.4
180℃收缩力 gf/d⑤	35	193	186		535	400

① FO—维纶干法长丝。

② FWS—维纶湿法长丝。

③ P—维纶牵切纱。

④ F—涤纶牵伸丝。

⑤ 1gf/d=0.8827cN/dtex。

维纶的弹性不如其它合成纤维，用它制成的织物，在服用过程中较易发生折皱。维纶耐热水性能稍差，在湿态下温度超过110～115℃，会发生显著的收缩和变形。

2.2.　化学性质

维纶耐化学药品综合性能好，涤纶耐酸但不耐碱；锦纶耐碱而不耐酸。各种纤维耐药品性如图3所示。

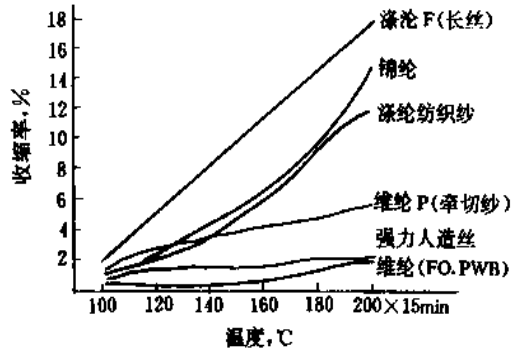


图2　各类纤维高温下收缩情况[10]

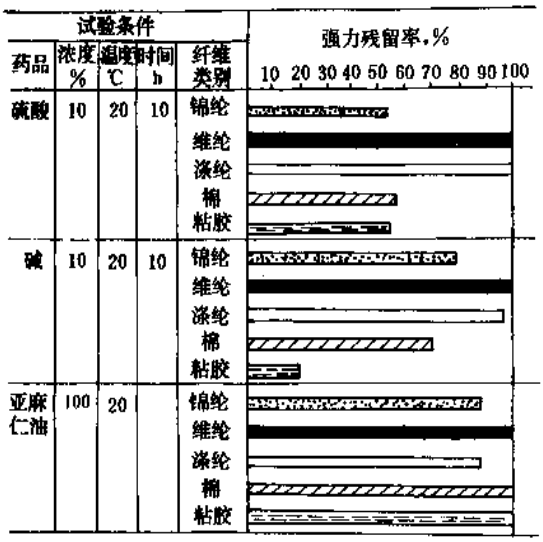


图3　各种纤维耐药品性[11]

维纶耐气候性能好，长期室外曝露后，强力保持率高。各种纤维的耐气候性如表4、图4所示。

表4　各种纤维的耐气候性[10]

纤维品种	日晒1年后强力保持率,%
维纶干法长丝（FO）	70
维纶牵切纱（P）	34
棉花	30
涤纶长丝（F）	37
锦纶长丝（F）	15
丙纶长丝（F）	11（半年）

维纶长时间在土中掩埋和水中浸渍的耐腐蚀性能很好，其耐腐蚀性与棉对比，如图5、图6所示。

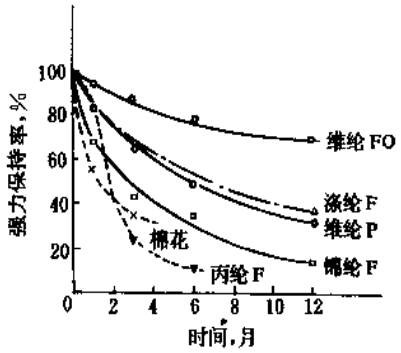


图 4　各种纤维户外曝晒强力变化[10]

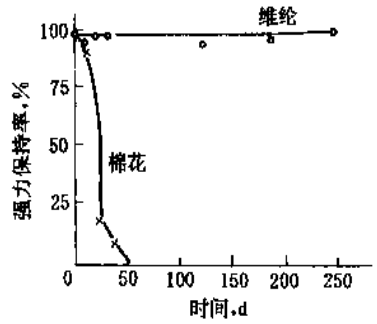


图 5　埋在土中纤维的牢化性[12]

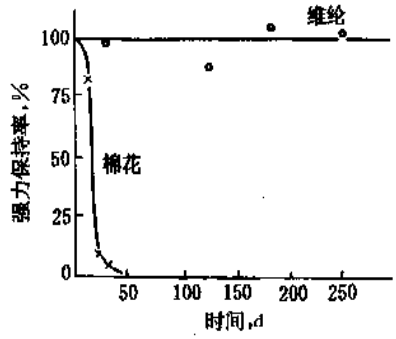


图 6　浸渍在水中纤维牢化性[11]

维纶染色性能欠佳，染料染着量不高，色泽不鲜艳。这是维纶在服用上的明显缺欠。

3.　生产方法

维纶的生产方法，按其纺丝法分为湿法、干法和半熔法。由于聚乙烯醇的熔融温度为220～240℃，没有明显的稳定熔融态，在250℃以上完全分解变色，故不能直接采用熔融法纺丝。湿法纺丝是将15～16%的聚乙烯醇水溶液，经喷丝头压入以芒硝（Na_2SO_4）或烧碱（NaOH）溶液为凝固剂的浴液中，而制成纤维。湿法纺丝工艺比较成熟，生产能力大。其中芒硝法是目前工业生产上普遍采用的方法。干法纺丝是将35～45%的聚乙烯醇水溶液，经喷丝板压入热空气甬道中，使溶剂水不断蒸发而制得纤维。干法纺丝制得的纤维，具有特殊的优点，工艺流程短，不需要特殊的化工原料，基本无三废，回收简单。半熔融法是以水或其它溶剂为增塑剂，将50%以上的物料，高温下挤压成形，相当于塑料加工。由于此法工艺简单，聚乙烯醇浓度高，适用于高强力纤维的纺制。

日本60年代发展了维纶干法长丝生产，并已实现了工业化[13]。70年代中国干法长丝已通过中试生产，目前产量很少。半熔融法纺丝尚处于试验研究阶段。

3.1.　湿法纺丝

维纶短纤维和长丝束的生产过程如图7所示。

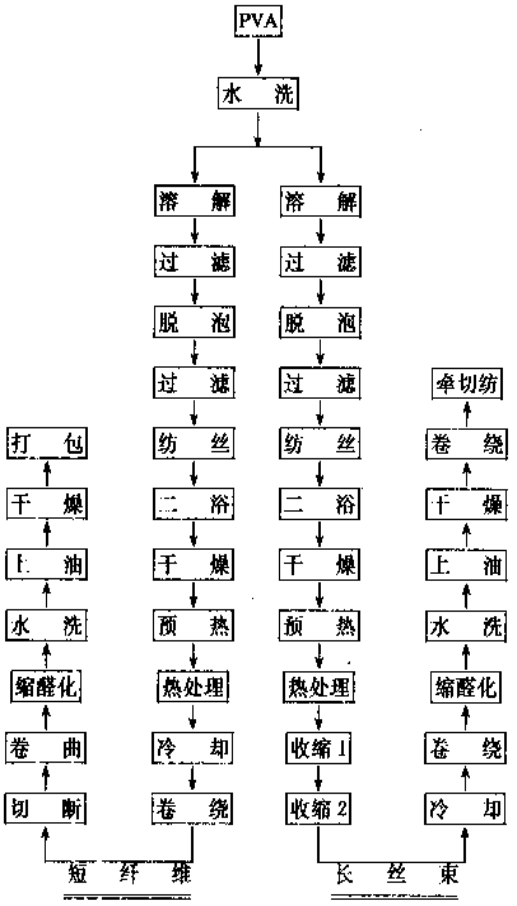


图 7　维纶短纤维和长丝束生产过程[14]

3.1.1.　原材料规格

维纶生产过程中使用的各种原材料规格，如表5所示。

表5　原材料规格[15]

名　称	项　目	规　格	
聚乙烯醇		粒　状	片　状
	纯度，%	85以上	90以上
	挥发分，%	8以下	9以下
	苛性钠，%	0.3以下	0.2以下
	醋酸钠，%	7以下	2.3以下
	残留醋酸根，%	0.2以下	0.15以下
	平均聚合度	1750±50	1750±50
	铁，%	0.01以下	0.001以下
	白度，%	90以上	
	透明度，%	90以上	
	着色度，%	86以上	88以上
	膨润度	190±15	145±15
	表观密度，g/cm³	0.20～0.27	0.47±0.05
	粒度，%		
	<5目	1	
	5～60目	94	
	>60目	5	1以下
芒硝		结　晶	无　水
	Na_2SO_4，%	38以上	≥98
	H_2SO_4，%	1以下	
	$ZnSO_4$，%	0.1以下	
	NaCl，%		≤0.7
	$CaSO_4+MgSO_4$，%		≤1.20
	水中不溶物，%		≤0.1
烧碱		固　体	液体（水银法）
	NaOH，%	98以上	45以上
	Na_2CO_3，%	0.8以下	0.3以下
	Na_2SO_4，%	0.15%以下	0.03以下
	SiO_2，%	0.07以下	0.03以下
	Al_2O_3，%	0.02以下	0.02以下
	CaO，%	0.01以下	0.005以下
	Fe_2O_3，%	0.004以下	0.003以下
	Mn，%	0.0005以下	0.00025以下
	NaCl，%		0.07以下
油剂：高级脂肪醇磷酸酯	有效成分，%	50	
	pH值	7～9	
二氧化钛	水分，%	0.5以下	
	纯度，%	98以上	
	筛上残分，%	0.03以下	
	三氧化二铁，%	0.01以下	
	灼热减量，%	0.5以下	
	水分散性，%	5	
	过滤值（K_w）	350以下	
甲醇	外观	无色透明，不含机械杂质	
	相对密度（20℃）	0.793	
	64～67℃范围内馏出物，%（体积）	>98	
	酸值，mg KOH/g	<0.05	
甲醇	醛值，%	<0.6	
	酮及醛的含量，%	<0.12	
	铁含量，%	无	
甲醛	外观	无色透明	
	浓度，%	36.5以上	
	游离酸（HCOOH），g/100ml	0.08以下	
	CH_3OH，%	7～9	
	灰分，g/100ml	0.01以下	

3.1.2.　工艺生产过程

3.1.2.1.　聚乙烯醇溶液制备　首先把聚乙烯醇制成纺丝溶液。因聚乙烯醇能溶于水，所以用水为溶剂，其溶液制备工艺流程如图8所示。

（1）水洗　为了减小聚乙烯醇平均聚合度、膨润度、着色度的波动，将2批或3批聚乙烯醇搭配混合使用。

将袋装的聚乙烯醇投入长网式水洗机上，用流量为10m³/h的水淋洗，除去其中的醋酸钠、游离碱等。调整洗涤水温度26～30℃，网速100～130cm/min，使水洗聚乙烯醇中的醋酸钠含量控制在0.22±0.04%（对聚乙烯醇）的规定范围内，以保证纤维的色相。水洗后的聚乙烯醇经压辊压榨脱水，使含水率为63±2%，然后用风机吹入贮料仓中。

（2）溶解　贮料仓内的水洗聚乙烯醇经风机送到计量秤内称量，再用抽真空的方式，吸入预先加有80℃定量热水的间歇式溶解机中，聚乙烯醇在热水中边搅拌边溶解。溶解机内装有直接蒸汽，可迅速将温度升到98℃，并通过蒸汽夹套，保证溶解温度为98±2℃。为了制得一定浓度的聚乙烯醇溶液，生产中通常采用测定粘度的方法，控制溶液浓度为16±0.3%。

如制备消光纤维，还需在水洗聚乙烯醇投入溶解之前，加入定量的用水充分分散的消光剂二氧化钛（TiO_2）。

后工序纺丝、热处理生产中产生的废丝，可以回收利用。废丝水洗后，投入溶解机中，用蒸汽加压溶解成溶液。溶解温度控制在124℃左右，溶解6h以上，经过滤后分批加入其它溶解后的溶液中回收使用。

（3）过滤、脱泡　溶解后的聚乙烯醇溶液，用齿轮泵送到过滤调压槽，经板框压滤机过滤，滤除溶液中的杂质，送入脱泡桶中静止脱泡6h以上。脱泡后的溶液，用压缩空气压入二道过滤机过滤，经纺丝调压槽调节一定压力送往纺丝机。

3.1.2.2.　纺丝、热处理　通过纺丝、热处理过程，把聚乙烯醇溶液加工成纤维状，使它具有一定粗细，一定强力和耐热水性。纺丝、热处理的工艺流程如图9所

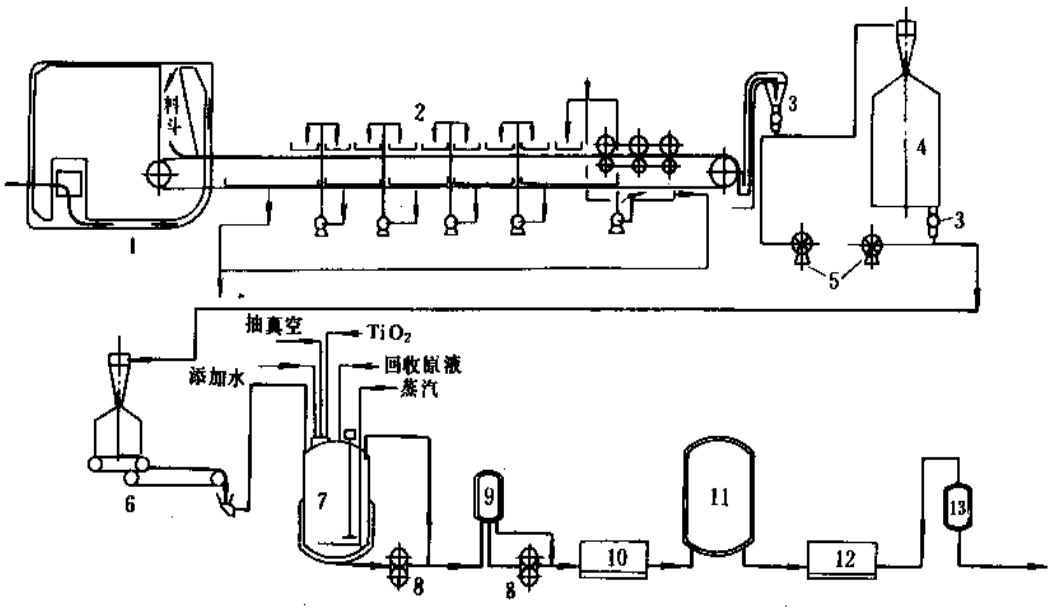


图 8 溶液制备工艺流程图[16]

1—输送机；2—水洗机；3—出料器；4—料仓；5—鼓风机；6—计量秤；7—溶解机；8—齿轮泵；9—过滤调压槽；10—头道过滤机；11—脱泡桶；12—二道过滤机；13—纺丝调压槽

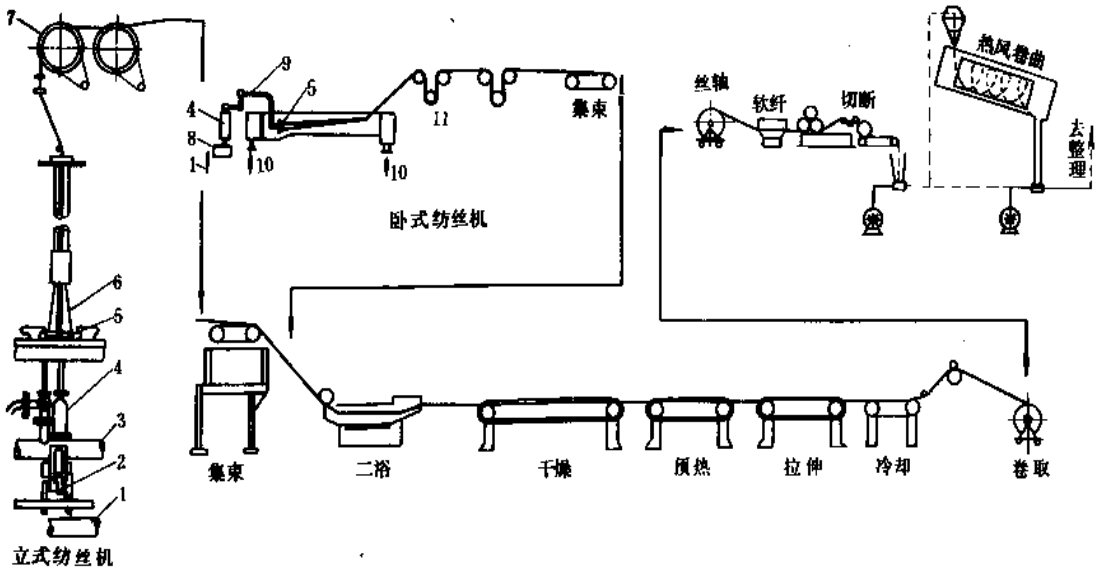


图 9 纺丝、热处理工艺流程图[17]

1—原液管；2—计量泵；3—凝固浴管；4—烛形滤器；5—喷丝头；6—纺丝筒；7—导丝盘；8—齿轮泵；9—鹅颈管；10—凝固浴；11—牵引辊

示。

经纺丝、热处理后，1.56dtex 短纤维和 1.11dtex 长丝束半成品质量规格如表 6、表 7 所示。

(1) 纺丝 聚乙烯醇溶液由计量泵定量压入烛型过滤器过滤后，从黄白金制成的喷丝头小孔喷出，进入凝固浴，在浴中凝固脱水而形成纤维。其纤维经刮液导钩绕到导丝盘上。在第一、第二导丝盘间，经导丝盘延伸后，在卷绕机上进行集束。根据生产纤维的规格，调节

表6　1.56dtex短纤维半成品规格[18]

项　目	标准	合格	不合格	备注
湿强力，gf①	7.00	6.00以上	5.99以下	
水中软化点，℃	88.0	85.0～95.0	84.5以下 95.5以上	8%收缩
色　相	1.80	1.95以下	2.00以上	

① 1gf=0.98cN。

表7　1.11dtex长丝束半成品规格[19]

项　目	标准	合格	不合格	备注
湿强力，gf①	6.50	5.60以上	5.59以下	
水中软化点，℃	97.5	95.0～100.0	95.0以下	5%收缩
色　相	1.80	1.95以下	2.00以上	

① 1gf=0.98cN。

计量泵送出溶液的流量。6000孔喷丝头生产1.56dtex短纤维时的流量，一般为430cm³/（min·锭）。每台纺丝机分为2侧，每侧有28～36个锭位。

凝固浴的组成为硫酸钠（Na_2SO_4）416g/L；硫酸锌（$ZnSO_4$）1.3g/L；硫酸（H_2SO_4）0.24g/L；其相对密度为1.320；温度为45±1℃。

导丝盘延伸率一般为130～150%，延伸率的计算方法如式1所示。

$$\text{延伸率}\% = \frac{\text{后卷辊速度} - \text{前卷辊速度}}{\text{前卷辊速度}} \times 100\% \quad (1)$$

（2）湿热延伸　由卷绕机引出来的丝束，经90℃的芒硝（Na_2SO_4）368g/L的水溶液（二浴），引向干燥机。由于卷绕机和干燥机卷辊速度的差异，丝束在此进行湿热延伸，湿热延伸率为60～75%。为使丝束得到均匀的干燥、延伸、热处理，丝束在出二浴机前，经过玻璃导杆榨液整形。用导杆将丝束调整成一定厚度，一定宽度的扁平状。

（3）干燥　丝束在进行干热延伸和热处理之前，必须进行干燥，使其含水率达到5%左右。丝束的干燥是在带有芒硝和张力情况下进行的。

（4）预热　干燥后的丝束继续加热，使丝束温度在短时间内提高到225～230℃，以便进行干热延伸和热处理。预热机内与干燥机内的丝束速度相同。

（5）干热延伸　为了提高纤维大分子的取向度和结晶度，从而提高纤维的强度和耐热水性，在预热机和热处理机之间进行干热延伸，延伸率为50～80%。干热延伸速度一般为90～120m/min。

（6）收缩热处理　为了消除因拉伸产生的内应力使纤维非晶区大分子致密化，须要进行收缩热处理。短纤维的收缩热处理是在热处理机和冷却机之间进行的，收缩率5%左右。长丝束的收缩热处理，是在热收缩机内进行的，收缩率10～20%。

（7）冷却　经热处理的丝束，在冷却机上进行急速冷却后，卷绕在丝轴车上。

（8）切断　生产短纤维时，卷绕在丝轴车上的丝束，喂入切断机，切成一定长度，然后用风机送到整理热水卷曲。短纤维切断长度，根据生产纤维的规格来确定。棉型纤维的长度一般为35mm。

维纶长丝束不经切断，卷绕在丝轴车上，送到长丝束整理机前。

（9）凝固浴　凝固浴和湿热延伸浴（二浴）都为循环使用。从纺丝机出来的被稀释的凝固浴回到循环槽，适当补加芒硝液和稀硫酸，然后从循环槽送出，经加热器加热到一定温度，送到蒸发机浓缩，以保持一定浓度。另外有5%的循环液过滤除去杂质。

湿热延伸机出来的二浴液，回到二浴循环槽。滴加少量的碱或酸调节酸度，加热到一定温度循环使用。二浴液用凝固浴加水调配，其增液部分，送到凝固浴中。

3.1.2.3.　整理　纺丝成形后的纤维，经过延伸、热处理后，在强度等机械性能方面，已达到使用要求。但耐热水性差，在沸水中会剧烈膨润、收缩，直至溶解。因此还要进行化学处理，以进一步提高耐热水性。在聚乙烯醇大分子中有许多羟基，它是聚乙烯醇纤维具有亲水性而耐热水性差的原因。聚乙烯醇可以与醛类发生缩醛化反应，使羟基封闭，而代之以其它疏水性基团，从而使耐热水性提高。能与聚乙烯醇进行缩醛化反应的醛类很多，工业上最常用的是甲醛。因为甲醛最容易制得，成本不高，缩醛化后制得的纤维性能优良。维纶短纤维，长丝束整理工艺流程如图10、图11所示。

维纶长丝束在整理过程中，没有热水卷曲和打包程序，其余过程与短纤维相同。经干燥后的长丝束，卷绕在丝轴上，供生产牵切纱使用。

（1）热水卷曲　为了使短纤维便于纺织加工，必须进行卷曲，以提高纤维的抱合性能。在切断后送到整理热水卷曲时，用90℃左右的热水充分浸泡5min，使纤维自由收缩产生卷曲。为了防止纤维过度溶胀，需在水中加入一定量的芒硝。60年代曾经采用过热风卷曲，但因耗电量大，经技术改造后成为热水卷曲的。

（2）前水洗　过去进行短纤维无芒硝缩醛化反应时，需先用40～50℃的水，将纤维上带的芒硝洗去。现在采用热水卷曲和含有芒硝的浴液进行缩醛化反应，而前水洗仅做均匀布棉和压榨脱水使用。

长丝束一直是采用含有芒硝进行缩醛化反应的。其前水洗浴中含有一定浓度的芒硝，借以调整缩醛化液中的芒硝含量。另外在前水洗时，调整长丝束的张力，防止丝束运行中缠卷辊。

（3）前回收、后回收　纤维缩醛化后，从缩醛化浴中出来，带有大量的缩醛化液；而纤维进入缩醛化浴时，

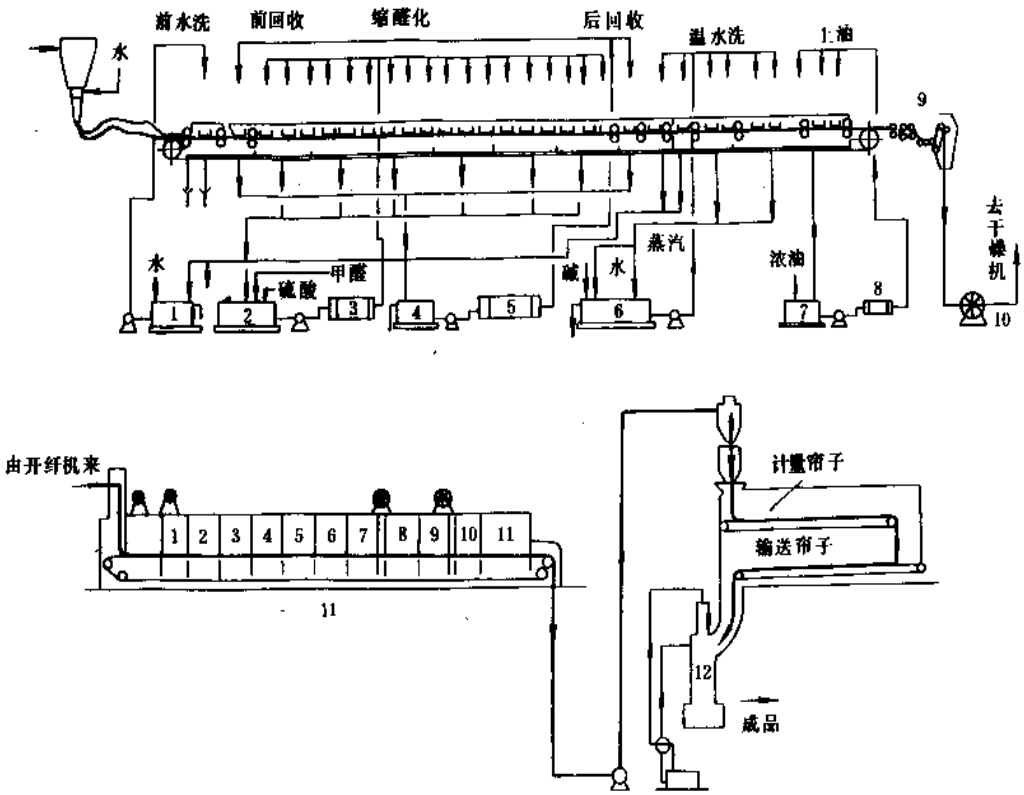


图 10 维纶短纤维整理工艺流程[20]

1—前水洗槽；2—醛化液循环槽；3，5，8—加热器；4 回收液循环槽；6 温水循环槽；7—油剂循环槽；9—开纤机；10—送棉风机；11—干燥机；12—打包机

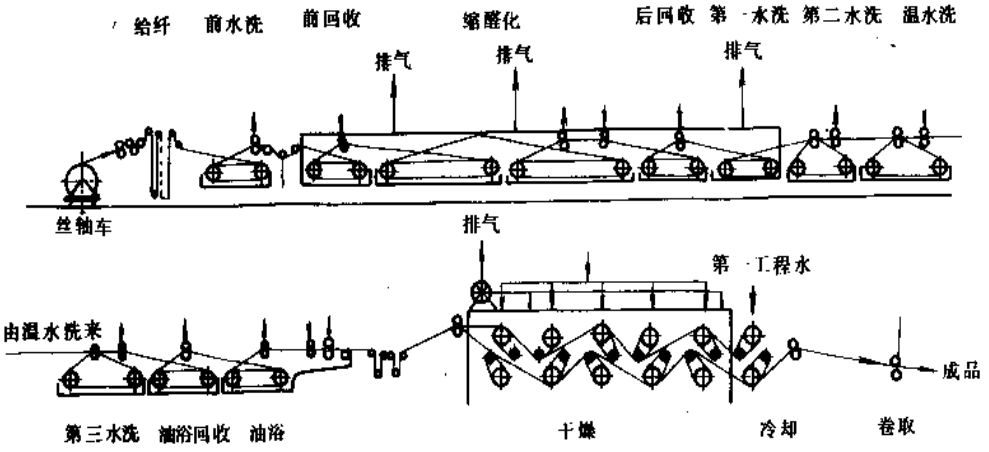
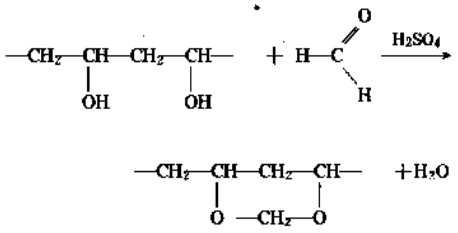


图 11 长丝束整理工艺流程[21]

又带入大量的水，使缩醛化浴稀释。为了降低硫酸、甲醛的消耗，在缩醛化浴前后，设置了前回收、后回收。回收液的浓度约为缩醛化液浓度的50%，温度大体同缩醛化浴的温度。带水的纤维进入前回收，使回收液稀释；而出缩醛化浴的纤维，又把酸和醛带入回收液中，使回收液的浓度基本保持平衡。

（4）缩醛化 用甲醛与聚乙烯醇进行缩醛化反应时，聚乙烯醇大分子中的一部分羟基，被疏水性的亚甲基所取代，从而提高了耐热水性。缩醛化的程度用被取代的羟基占全部羟基的百分数表示，称为醛化度。缩醛

化浴由浓度为25～30g/L甲醛、200～300g/L硫酸、200g/L芒硝水溶液组成。其中甲醛为反应剂，硫酸为催化剂，芒硝为阻溶胀剂。缩醛化浴温度一般控制在70℃左右。提高甲醛、硫酸浓度，或提高缩醛化浴温度，都可加快反应速度。但反应强烈，会使聚乙烯醇纤维中的低分子物溶出而产生树脂化丝，造成生产不正常，产品质量下降。加入阻溶胀剂芒硝，可使缩醛化反应缓和。以硫酸为催化剂，聚乙烯醇与甲醛所发生的基本反应为



(5) 温水洗　用70℃左右的热水，将纤维上带有的缩醛化液洗掉，以免纤维变黄。

(6) 上油　为增加纤维的柔软性，减小纤维电阻，使便于纺织加工，在生产过程中，将纤维用油浴喷淋和浸渍。油浴是浓度为5g/L左右的高级脂肪醇磷酸酯或硫酸酯的水溶液，温度60～70℃。

(7) 干燥、打包　水洗、上油压榨脱水后，短纤维经开纤机开松，用风机送入干燥机中，在通风式干燥机中，烘除纤维上带有的水，使纤维含水率达到5%左右。再将干燥后的纤维用风机送入打包机中，打成每包200kg的短纤维成品。

3.1.2.4.　牵切纱生产　将维纶长丝束，经牵切、粗纺、精纺、络筒、打包制成维纶牵切纱。维纶牵切纺工艺流程如图12所示。

牵切纱生产过程与棉纺织加工过程大体相同，只是没有清花、梳棉、并条而已。维纶牵切纱强力高，29.5tex的牵切纱品质指标可以高达7500（分）以上。只是在粗纱、细纱生产过程中易断头，影响产品质量和生产率。

(1) 牵切　经梳头机把长丝束的一端梳成笔尖形，以便于丝束搭接，防止牵切条搭头处偏重。然后在牵切机上强制拉断成长度不完全相同的100mm左右纤维。同时用机械卷曲方法，使纤维具有一定的卷曲度，制成粗细比较均匀的牵切条。

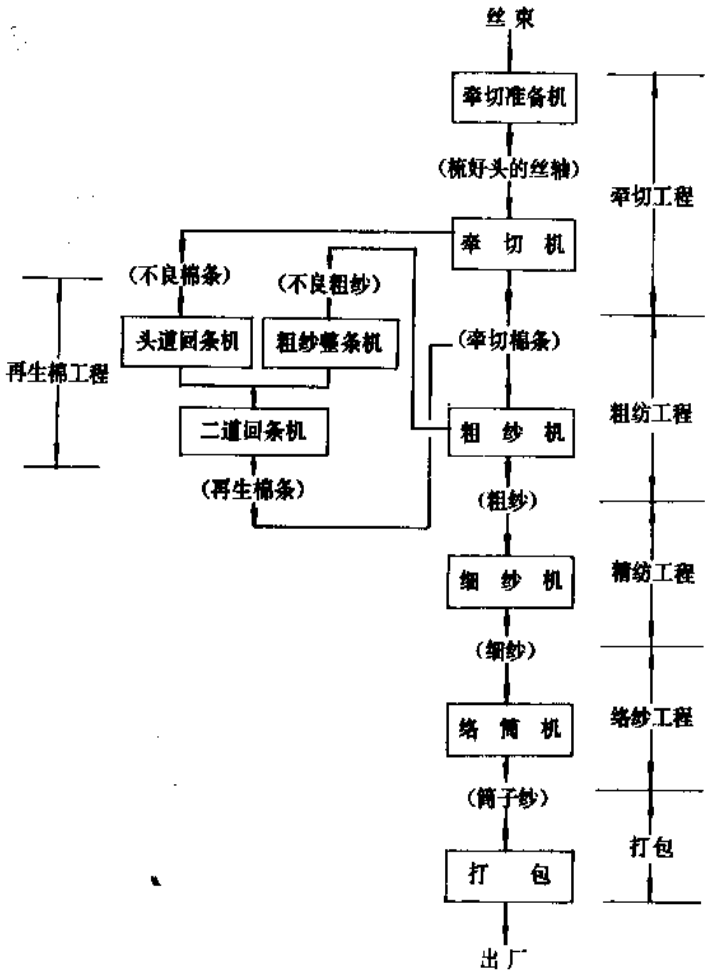


图12　牵切纺工艺流程示意图[22]

(2) 粗纱　将牵切条在粗纱机上牵伸、捻回，制成具有一定强力的粗纱。

(3) 细纱　将粗纱在细纱机上牵伸、捻回，制成细纱。

(4) 络筒　将细纱在络筒机上倒卷，清除纱上的粗节、接头不良疵点，纺制成筒子纱。然后打成30kg左右的包出厂。

3.2. 干法纺丝

维纶干法纺丝工艺流程如图13所示，使用的聚乙烯醇质量指标与湿法纺丝相同，详见表5。

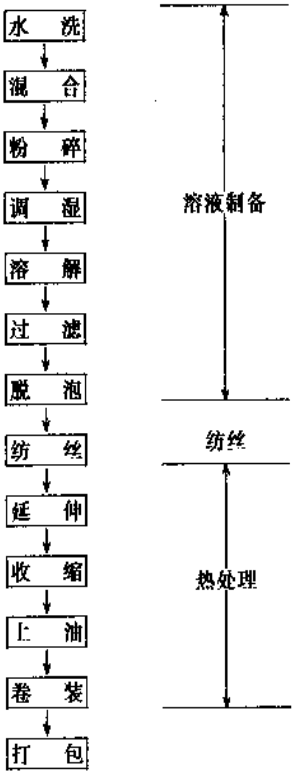


图13　维纶干法纺丝工艺流程

3.2.1. 工艺生产过程

(1) 聚乙烯醇溶液制备　聚乙烯醇经水洗除去醋酸钠，再经离心脱水后，送入混合机中混合，并加热成半熔融状态的颗粒。然后经粉碎机粉碎成均匀粒度，送入调湿机中调节至含水率45%左右。将聚乙烯醇颗粒由贮槽连续地喂入挤压机中，在挤压机中加水、升温、压缩、溶解，制成温度140℃浓度42%的溶液，经过滤、脱泡后送去纺丝。

(2) 纺丝　将聚乙烯醇溶液用计量齿轮泵计量并送入喷丝板。经喷丝板喷出的溶液细流，在具有夹套蒸汽加热的纺丝甬道中，经95℃的热风干燥成丝条，卷绕在丝筒上。

(3) 热处理　将卷绕在丝筒上的丝，引入热板式热处理机中，进行干热延伸。机中丝束温度一般控制在230℃左右，延伸率1000%，收缩率10%。

热处理后的丝经上油，以改善纤维表面性质。然后卷装成筒打包出厂。

3.2.2. 干法长丝的性能

维纶干法长丝FO (filament out-draw) 的性能如表8所示。

表8　维纶干法长丝性能

性　　能	数　值
纤　度，dtex	1333
长丝根数，根	200
干态强度，cN/dtex	6.8
干态伸度，%	13.5
干态模数，cN/dtex	124
湿态强度，cN/dtex	5.8
湿态伸度，%	16.1
湿态模数，cN/dtex	15
干热收缩率 (160℃，30min)，%	0.8
湿热收缩率 (100℃，30min)，%	4.5

维纶干法长丝的纤维横断面呈圆型，没有皮芯结构，强力高，耐久性好，与橡胶结合性能优良，适于制作橡胶运输带、胶管、轮胎等。

4. 产品标准及分析鉴定

4.1. 产品标准

有关维纶短纤维的规格和标准，可参见中国纺织工业部1993年6月30日、批准的GBT 14462—93标准；维纶牵切纱的规格和标准，可参见中国纺织工业部1993年3月23日批准的FZT 53001—93标准，详见表9、表10。维纶干法纺丝产量很小，目前只是生产厂制定一般的技术要求，尚未形成产品标准发布。

世界各国对聚乙烯醇纤维还没有统一的标准，而是由供需双方按要求签订合同，具体规定产品指标。国际标准化组织 (ISO) 对纤维性能测试方法、测试仪器、数据处理等方面，作出了统一规定或建议，但对质量指标未作具体规定。1989年4月中国纺织工业部召开了合成纤维长丝、短纤维各项指标测试方法标准讨论会。合成纤维长丝、短纤维的检验方法标准，已于1993年发布执行。

表 9　维纶短纤维工业标准[23]

序号	指标名称	单　位	优等品	一等品	二等品
1	线密度偏差率,±	%	5		6
2	长度偏差率,±	%	4		6
3	干断裂强度,≥	cN/dtex	4.4		4.2
4	干断裂伸长率	%	17±2.0	17±3.0	17±4.0
5	湿断裂强度,≥	cN/dtex	3.4		3.3
6	缩甲醛化度	%(摩尔)	33±2.0		33±3.5
7	水中软化点,≥	℃	115	113	112
8	异状纤维,≤	mg/100g	2.0	8.0	15.0
9	卷曲数,≥	个/25mm	3.5		

表 10　维纶毒切纱工业标准[24]

指标名称	优等品	一等品	二等品
线密度不匀率,% ≤	2.5	3.5	4.5
品质指标, cN/tex ≥	7900	7500	6900

4.2.　分析鉴定

有关化学纤维的检验和鉴别的方法，已在中国专业标准“纺织纤维鉴别试验方法”中作出了明确规定，同时有很多文献也做了系统的介绍。聚乙烯醇纤维标准回潮率为5%左右，染色性能和伸长弹性度较低，通过烘干衡重法、染色法、物理检验法，即可简单地与其它合成纤维区别开。如用红外光谱分析鉴别，更可明确地区分。

如取少量的聚乙烯醇缩甲醛纤维，加入25%的H_2SO_4 2ml和几粒变色酸[chromotropic acid，1，8-二羟基萘-3，6-二磺酸 $(HO_3S)_2C_{10}H_4(OH)_2$]，然后在60～70℃水浴上加热10min呈紫色[25]。未经缩醛化处理的聚乙烯醇纤维，可按聚乙烯醇分析鉴别法试验。

5.　经济概况

世界各地区维纶总产量最高时曾达200kt，目前世界维纶的总生产能力为413kt。主要生产国有日本、中国、朝鲜。1987年这3个国家产量达133kt，占世界总产量的98%。美国、前苏联、德国、波兰和法国均曾生产过维纶，但产量很少，而且现在已经基本停止生产。世界各

表 11　世界维纶生产能力及产量[26]，kt/a

国　　别	中　国	日　本	朝　鲜	前苏联	联邦德国	韩　国	合　计
生　产　能　力	165②	84	150①	10	2	2	413
1971年产量	20.4	75.7		5		0.2	101.3
1972年产量	19.0	65.3		8			92.3
1973年产量	17.0	65.7		8		1	91.7
1974年产量	17.7	57.4	25	8		1	109.1
1975年产量	17.3	39.8	25	11		0.4	93.5
1976年产量	14.7	39.5	25	6	9	0.5	94.7
1977年产量	24.8	43.1	25	5	5		102.9
1978年产量	46.5	42.2	50	8	4		150.7
1979年产量	60.9	46.3	50	4	7		168.2
1980年产量	95.9	49.4	50	5	7		207.3
1981年产量	102.9	39.3	50	7	1		200.2
1982年产量	101.6	35.5	50	1	1		189.1
1983年产量	64.7	32.6	50	1	1		149.3
1984年产量	70.6	36.3	50				156.9
1985年产量	80.0	37.2	50				167.2
1986年产量	60.5	35.0	50				145.5
1987年产量	53.4	34.9	50				138.3
1988年产量③	68.9	37.0	50				155.9
1989年产量	57.3	41.3	50				148.6
1990年产量	62.4	42.4	100				204.8
1991年产量	65.6	40.4	100				206.0

① 包括顺川维尼纶联合企业100kt/a的新装置能力。

② 中国维纶现有生产能力130kt/a。

③ 1988年以后的产量，来自中国纺织总会。

地维纶生产能力及产量如表11所示。

1950年到1972年，以维纶代替棉花用于衣着服用之时，世界各地维纶产量增长迅速。1977年～1987年10年间，除朝鲜满负荷生产外，其它国家的维纶产量，均呈下降趋势。原因有二：一是两次石油危机的冲击，迫使维纶减产；二是维纶服用性能不如涤纶、腈纶。但维纶具有其它合成纤维所不具备的某些独特性能，适于工业领域应用，目前这方面发展很快。日本维纶在工业应用上开发较多，已有干法长丝（FO）、湿法长丝（FWB）专供工业应用维纶生产。朝鲜目前65%以上维纶用于民用。中国已有70%以上的维纶用于工业，在开发工业应用市场上作出了很大努力，尚在继续开拓使用领域。

6. 用 途

聚乙烯醇缩甲醛纤维的产品大部分为短纤维，因其性状与棉花相似，大量用于与棉花混纺，制作各种混纺织物，细薄的如府绸和平布，较为厚实的如咔叽和华达呢。其中细薄的织物常用于制做内衣、床单、被里、桌布、窗帘等；厚实一些的可用以制作大众化的外衣、学生服等。维棉混纺纱可用于制作各种针织物，诸如棉毛衫裤、汗衫、运动衫等。另外维纶也宜于纯纺或和其它纤维混纺。

随着生产的发展，聚乙烯醇纤维在工业、农业、渔业等方面的应用日见扩大。日本已有80%以上的维纶应用于工、农、渔业等方面。其中比较大宗的用途如下。

(1) 渔网 由于维纶的断裂强度、耐冲击强度和耐海水腐蚀性等都比较好，所以适宜于制作各种类型的渔网。

(2) 绳缆 由于维纶制作的绳缆质轻、耐摩擦、不易扭结，具有良好的冲击强度、耐气候性和耐海水腐蚀性，所以在水产车辆、船舶运输等方面有较大的用量。

(3) 帆布 由维纶织造的帆布强度高、质轻，耐摩擦，耐日光-气候性好，在陆地运输，仓储、船舶、建筑、农林、体育等方面都有较广泛的应用。

(4) 帘子线 虽然维纶在高温和湿状态下的力学性能欠佳，但在一般温度下，它的力学性能还是很好的。其最大抗拉强度可达10cN/dtex，用以制作某些发热量不太大的轮胎帘子线还是很好的。

(5) 包装材料 维纶不仅强度和耐磨性好，对各种化学药品的稳定性也很好，另外又有良好的耐日光-气候性，用以制作包装材料、包装带等都很适宜。

此外在农业上已有用维纶制作防寒纱，覆盖于农作物或果树等上面，用以减少各种灾害对农作物的危害。还可用它制作不织布的滤材，热固性树脂或橡胶的底布，造纸工业的纤维材料等。聚乙烯醇纤维在工业、农业、渔业等方面的应用还在不断发展。

7. 新产品及发展趋势

7.1. 维纶的改性和新产品

7.1.1. 维纶的改性

维纶的改性主要集中在提高弹性和染色性两个方面。为了提高它的弹性，采用了苯甲醛缩醛化处理纤维，并已实现工业化生产；还可用己二醛、*N*-羟甲基丙烯酰胺与聚乙烯醇纤维交联。为了提高染色性采用了以下方法：①采用特殊染色法，不改变分子结构，利用适当的膨润剂、活性剂或媒染剂，将染料引入聚乙烯醇纤维结构中；②采用干法纺丝，使纤维断面变为无皮芯层；③聚乙烯醇溶液中加入颜料纺丝成形。

7.1.2. 水溶性聚乙烯醇纤维

水溶性聚乙烯醇纤维是目前唯一能溶解于水的合成纤维，它的性能优异，成本低廉，用途广泛。

50～60年代日本对水溶性聚乙烯醇纤维的研究非常活跃。60年代初日本可乐丽公司和维尼纶公司先后实现了水溶性聚乙烯醇纤维的工业化生产。可乐丽公司以湿法纺丝生产为主，商品名称为“VPB”，主要用于造纸、无纺布、纺织等方面。维尼纶公司主要以干法纺丝为主，生产各种不同溶解温度的水溶性纤维，商品名称为“索尔布纶”(SH、SU、SS)，主要用于纺织、绣花等方面。现在日本生产的水溶性纤维，约占全部聚乙烯醇纤维的20%以上。其中50%出口欧美等40多个地区[27]。水溶性纤维的性能如表12所示。

表12 水溶性纤维的性能[28]

国别	纺丝法	原材料	型 号	溶解温度 ℃	干强 cN/tex	干伸 %
英国	湿法	藻酸	钙盐纤维	20～40	17.7	9.7
日本	干法	PVA	SH	93～95	35.3～53.0	10～14
			SM	88～90	17.7～26.5	28～35
			SL	55～65	17.7～35.3	15～25
			SS	10～15	17.7～26.5	30～40
	湿法	PVA	VPB-101	80	44.2	15
			VPB-105-1	70	23.8	30
			VPB-105-2	60	22.1	30
中国	湿法	PVA	1#	88～92	35.3以上	15～25
			2#	80～85	35.3以上	15～25

水溶性纤维因溶于水，而不能直接纺制衣料。由于

它具有许多特殊的用途，已经成为国际市场上的新型纤维材料。主要用于造纸、无纺布、绣花底布、纺高支纱、医用缝纫线等。日本主要用在造纸，根据用途不同，可按不同比例的、不同溶解温度的水溶性纤维或加入不同比例的纤维素纤维，制成不同性能的纸张，用于制作日本式滑动门、擦面纸、妇女卫生巾和手巾面纸、墙壁纸、镜头纸、一次性床单、台布等。

中国于1978年开始研制水溶性聚乙烯醇纤维，利用特殊方法使聚乙烯醇大分子状态产生变化，以湿法纺丝制成水溶性纤维，1983年形成工业化生产。根据不同的用途生产70℃和90℃两种水溶性纤维，产量在2500t左右。主要用于造纸、无纺布、纺高支纱和绣花底布等方面。

7.1.3. 高强度高模量纤维

由于石棉粉尘会引起人体石棉肺和癌症，许多国家特别是欧美国家，都在不同程度地限制石棉制品使用，世界卫生组织决定从1990年起禁止使用石棉制品。加之资源缺乏，价格上涨。因此许多国家都在积极寻找石棉代用纤维。日本从70年代中期开始研究高强度高模量维纶，成功地制成了维纶增强水泥板和水泥瓦。80年代技术成熟，使维纶代替石棉纤维进入实用化阶段。

日本可乐丽公司和尤尼吉可公司（ユニチカ株式会社）与世界上最大的石棉制品商埃特尼特(Eternit)公司，共同开发了增强水泥用的维纶，称为“可乐纶”。可乐纶与其它工业生产纤维物理性能和耐碱性比较如表13、图14所示。

表13　各种纤维的性能比较[29]

纤维	型号	相对密度	抗张强度 kN/mm²	杨氏模量 kN/mm²
可乐纶	RM182	1.30	1.47	36.3
聚酰胺	高强度	1.14	0.7～1.0	3.9～5.9
聚酯	ditto	1.35	0.8～1.1	10.8～19.6
聚丙烯		0.9	0.6～0.7	2.9～9.8
聚丙烯腈		1.20	0.3～0.5	3.9～8.8
改性聚丙烯腈	FRC用	1.18	0.9～1.0	16.7
芳纶		1.4	2.7	61.7～130.3
耐碱玻璃纤维		2.5	1.3～2.24	68.6～78.4
钢纤维		7.8	0.3～10	191～240
石棉	温石棉	2.6～2.9	0.6～3.1	68.6～137
水泥浆(对比)	波特兰	2.0～2.2	0.003～0.006	9.8～25.5

注：$1kN/mm^2=10^3MPa=1GPa$。

虽然有很多种纤维具有优秀的机械性能，但在结合水泥材料的能力、耐碱、耐酸、抗化学药品方面，可乐纶优于其它纤维。用可乐纶代替石棉做成的水泥板，不仅抗弯强度与石棉做成的水泥板不相上下，且抗冲击强度提高一倍以上。

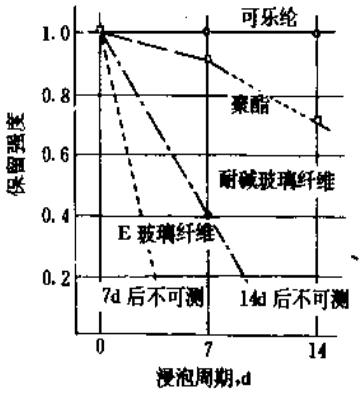


图14　纤维的耐碱性[30]

目前代石棉用维纶的纺丝方法有碱纺丝法，加硼碱纺丝法，干喷湿纺法，凝胶纺丝法等。中国于80年代中期开始试生产，90年代初已形成1000t/a以上的生产规模，广泛地应用在建筑材料上。其纤维物理性能如表14所示。一般要求强度高、初始模量大，使做成的水泥制品不易发生形变。另外要求纤维在水中分散性好，可以均匀地分散于水泥浆中。

表14　代石棉用纤维物理性能[31]

项目	标准	备注
纤度,dtex(d)	2～2.8(1.8～2.5)	根据用户需要
强度,cN/tex(gf/d)	88.3(10)	
伸度,%	9	
杨氏模量,kg/mm²①	2250	
长度,mm	5～60	根据用户需要

① $1kg/mm^2=9.80665MPa$。

7.1.4. 维氯纶

维氯纶是由聚乙烯醇、聚氯乙烯均聚物和氯乙烯、聚乙烯醇接枝共聚物，经乳液纺丝而成，商品名称“柯特纶”（Cordelan），1967年由日本兴人公司（興人株式会社）投入工业化生产。

柯特纶具有以下特点：①自熄性极限氧指数33.5%，在180℃以上碳化而不熔融；②燃烧时生成的气体烟毒性低；③手感好，类似羊毛；④回潮率低，耐磨性好；⑤易染色，色泽鲜艳、牢固。其物理指标如表15所示。它已广泛应用在工业和民用方面，主要用做装饰布、窗帘、地毯、床单、被套等。

表 15　维氯纶纤维和氯纶、维纶性能的比较[32]

指标		氯纶		维氯纶纤维	维纶	
		普通	强力		普通	强力
强度，gf/d	干态	2.0～2.6	3.3～4.0	3.0～3.5	3.8～6.2	6.7～8.0
	湿态	2.0～2.6	3.3～4.0	2.0～2.4	3.2～5.0	5.0～6.4
结节强度，gf/d		1.8～2.5	2.0～2.5	1.5～2.0	2.5～4.0	4.7～5.1
延伸度，%	干态	70～90	15～23	20～30	15～16	13～16
	湿态	70～90	15～23	25～30	16～17	14～16
伸长3%的回弹率，%		75～85	80～85	90～95	75～85	78～82
弹性模量，kg/mm²①		200～300	400～600	600～700	300～850	900～1200
相对密度		1.39	1.39	1.32	1.26～1.30	1.26～1.30
吸湿量，%		0	0	3～4	4.5～5.0	4.5～5.0

① 1kg/mm²=9.80665MPa。

7.1.5.　离子交换纤维

维纶经改性可使之具有离子交换性能。这种纤维的耐热性与化学稳定性优于传统离子交换树脂。目前生产的维纶离子交换纤维分为阳离子、阴离子、两性离子以及电子交换纤维。广泛应用在稀土类金属的分离，氨基酸的分离，原子能发电冷却水处理，回收海水中的锂和铀等方面。

7.2.　发展趋势

7.2.1.　聚醋酸乙烯直接醇解纺丝

为了改进维纶生产工艺，缩短工艺过程，日本在70年代对聚醋酸乙烯直接醇解纺丝制纤维的工艺，进行了系统的研究，并已使纤维的强度从12.46cN/dtex提高到30.94cN/dtex。聚醋酸乙烯直接醇解纺丝工艺制造维纶，目前处于研究阶段，值得借鉴开发。

7.2.2.　高强高模湿法长丝

日本可乐丽公司于70年代研究高强高模湿法长丝FWB (filament wet boron) 获得成功，并投入工业化生产。该工艺的特点是把含有交联剂硼酸16%的聚乙烯醇溶液，在芒硝-碱性凝固浴中凝固成形，经中和、水洗、高倍延伸、高温热处理，即可不经缩醛化处理，而制得高强度高模量长丝。这种纤维的强度和初始模量均高于一般合成纤维。尤其是在高温下的强度和模量高，干、湿热尺寸稳定性好，可代替石棉做水泥制品的增强材料，还可以作轮胎帘子线、运输带、胶管等，用途广泛。

参考文献

[1] 桜田一郎編，“ポリビニルアルコール”，p. 113，高分子学会，東京，昭和31年。

[2] 桜田一郎，星野孝平等編，“合成繊維ハンドブック”，p，27，朝倉書店，東京，昭和34年。

[3] 友成九十九，“別冊化学工業・vol. 1. No. 2・高分子化学工業2”，p. 29，株式会社化学工業社，東京，昭和32年。

[4] 同 [2]，p. 28.

[5] 桜田一郎，祖父江寛，久志宗成編集，“合成繊維”，p. 203，朝倉書店，東京，昭和39年。

[6] 篠原勝彦著，“繊維の知識”，新訂版，p. 210，株式会社洋品界，東京，昭和54年。

[7] 董纪震、吴宏仁、陈雪英等编，《合成纤维生产工艺学》，下册，252页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[8] 同 [6]，p. 208.

[9] 汪维良、叶永茂，维纶通讯，3 (1)，3 (1983)。

[10] 汪维良、叶永茂，维纶通讯，3 (1)，4 (1983)。

[11] 水怡人、赵丕煜、刘玉武等编，《聚乙烯醇纤维手册》，268页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[12] 同 [11]，267页。

[13] 刘颖隆、林立能等编，《中国维纶工业》，3页，科学技术文献出版社重庆分社，重庆，1989年。

[14] 同 [11]，129页。

[15] 同 [11]，250页。

[16] 汪维良、蒋辉、谈福华、罗力生等编，《维尼纶生产基本知识》，39页，轻工业出版社，北京，1975年。

[17] 同 [16]，45页。

[18] 北京维尼纶厂编，《维尼纶生产手册》，139页，北京维尼纶厂，北京，1972年。

[19] 同 [18]，140页。

[20] 同 [16]，62页。

[21] 同 [13]，18页。

[22] 同 [11]，222页。

[23] GBT14462—93.

[24] FZT53001－93.
[25] 李青山、李济根编，黑龙江纺织·纤维鉴别专刊，(52)，22（黑龙江省纺织科技情报中心站，齐齐哈尔）(1986)。
[26] 同 [13]，231页。
[27] 王本瑞，维纶通讯，9 (4)，12 (1989)。
[28] 同 [27]，9 (4)，13 (1989)。
[29] 苑之光，维纶通讯，7 (1)，119 (1987)。
[30] 同 [29]，7 (1)，120 (1987)。
[31] 陈玉添、陈正伦，维纶通讯，7 (4)，6 (1987)。
[32] 同 [7]，261页。

基本参考文献

1. 桜田一郎，相父江寛，久志宗成編集，“合成繊維”，朝倉書店，東京，昭和39年.
2. 桜田一郎，星野孝平等編，“合成繊維ハンドブック”，朝倉書店，東京，昭和34年.
3. 董纪震、吴宏仁、陈雪英等编，《合成纤维生产工艺学》，纺织工业出版社，北京，1981年。
4. 水佑人、赵丕煜、刘玉武等编，《聚乙烯醇纤维手册》，纺织工业出版社，北京，1981年。
5. 刘颖隆、林立能等编，《中国维纶工业》，科学技术文献出版社重庆分社，重庆，1989年。
6. 可乐丽公司编，吉林化学纤维研究所译，《可乐丽公司技术资料》，1978年。

juzhi　1. baohe juzhi

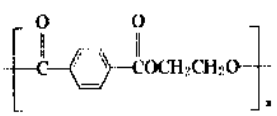
聚酯　1. 饱和聚酯　Polyesters　1. Saturated

何嘉松　中国科学院化学研究所

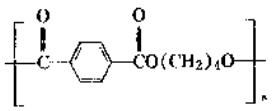
1.　性能 …… 562
1.1.　物理性能 …… 562
1.2.　结晶与形态 …… 562
1.3.　热性能 …… 562
1.4.　耐化学性 …… 563
1.5.　电学性能 …… 563
1.6.　力学性能 …… 563
1.7.　其它性能 …… 563
2.　合成 …… 564
2.1.　PET …… 564
2.1.1.　原料 …… 564
2.1.2.　缩聚反应 …… 565
2.1.3.　催化剂 …… 565
2.2.　PBT …… 565
2.3.　PCT 及其它改性的共聚酯 …… 565
2.4.　产品规格 …… 565
3.　加工 …… 566
3.1.　纺丝 …… 566
3.2.　挤塑 …… 566
3.3.　挤塑单丝 …… 567
3.4.　拉膜 …… 567
3.5.　吹塑 …… 567
3.6.　注塑 …… 567
3.6.1.　PBT …… 568
3.6.2.　PET …… 568
3.6.3.　PCT …… 568
3.6.4.　PCTA 共聚酯 …… 568
3.6.5.　PETG 共聚酯 …… 568
3.7.　回收 …… 568
4.　经济概况 …… 569
5.　毒理与安全 …… 569
6.　应用 …… 569
6.1.　PET 标准级 …… 569
6.2.　PET 工程级 …… 570
6.3.　PBT …… 570
6.4.　PCT …… 570
参考文献 …… 570

聚酯是由二元或多元醇和二元或多元酸缩聚而成的高分子化合物的总称。按用途可分为聚酯树脂、聚酯纤维、聚酯橡胶等。按所用酸的不同，又可分为饱和聚酯和不饱和聚酯。饱和聚酯系由饱和二元酸和二元醇经缩聚反应制得，是在大分子主链上含有许多酯键的一大类聚合物。脂肪族的聚酯由于熔点很低，多用作表面处理剂或大分子增塑剂。主链含有苯环的聚酯，熔点显著增高，而具有优异的力学、热学和电学性能。聚芳酯更具有很优异的耐高温特性。饱和聚酯通常指的是聚对苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET），聚对苯二甲酸丁二酯（polybutylene terephthalate，PBT），聚对苯二甲酸环已二亚甲酯（polycyclohexylenedimethylene terephthalate，PCT），聚萘二甲酸乙二酯（polyethylene naphthalate，PEN）。它们的分子式如下：

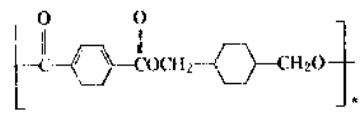
聚对苯二甲酸乙二酯



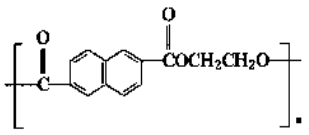
聚对苯二甲酸丁二酯



聚对苯二甲酸环已二亚甲酯



聚萘二甲酸乙二酯



这些聚合物有较高的熔点，优良的力学性能、耐热性、耐溶剂性、电气特性和尺寸稳定性，在众多领域得到广泛应用[1,2]。

在饱和聚酯中，PET是最早商品化的。1949年开始工业化生产，1953年它的纺织纤维面世，并主要用于生产合成纤维。此后不久，又以薄膜形式出现于市场。1966年出现注塑成型的PET。PET作为合成纤维（涤纶）在1960年至1966年的年平均增长率为31%，1975年占合成纤维总产量的46%而居首位。PET具有很好的透明性和防渗透性，经吹塑成型技术制成饮料瓶而得到极为广泛的应用。PBT最初于1970年商品化。它有很好的注模流动性和高结晶速率，可以在100℃以下的模具中注塑成型。在70年代，PBT以年平均25～30%的速度增长，1979年总消耗量达到42kt。

近年来，当其它主要聚合物品种正步履维坚地渡过经济衰退时，PET却在顺利地发展。性能经过提高的新等级PET料，以低成本取代价格较贵的老品种，因而，分析家们预测从1992年开始的3年中PET会有大的发展，最终在北美市场增加500kt[3]。而由于加工技术的发展，预计到1995年PEN将达到商品化的产量，以制造PET性能无法满足要求的饮料包装[2]。

1. 性 能

1.1. 物理性能

充分结晶的纯PET的熔点高达280℃。通常的PET制品因在主链中含有杂质、不能充分结晶，熔点在255～265℃。PET中主要的杂质是由聚合反应产生的副产物二甘醇（diethylene glycol，DEG）。它对PET聚合物熔点的影响如下式：

$$T_m = 271 - 5.5 \times (\text{DEG 重量百分数})$$

二甘醇影响产物的结晶度，致使薄膜和纤维的强度降低。PBT的熔点在222～232℃，随试样制备与退火程度而异。PCT的熔点在290℃。

无定形、无取向的PET的相对密度为1.33，而高度结晶的取向PET纤维的相对密度为1.39。无定形PBT的相对密度为1.26，充分结晶的为1.33。

1.2. 结晶与形态

PET在其玻璃化温度以上、熔点以下的温度范围内可以结晶。X射线衍射测定，PET晶体具有三斜晶系的晶胞结构[4]。PET的熔融热为166J/g（39.7cal/g）[5]。PET在不含成核剂和增塑剂时，结晶很慢。在温度、应力、溶剂、催化剂和添加剂的诱导下发生结晶。在力学取向作用下，结晶度与强度随之增大，故在双轴取向薄膜、取向纤维和软饮料瓶上得到应用。溶剂诱导结晶影响着PET纤维的纺织和染色性能，薄膜的透明性。

PBT在低应力作用下会经历独特的、可逆的晶型变化，这与丁二烯链的构型从松弛的旁-顺-旁式变为伸展的全反式有关。这两种结晶形态都是三斜晶系[6]。取向的PBT单丝具有异常高的回弹性和韧性。PBT的熔融热是140J/g（33cal/g）[5]。虽然，PBT与PET熔体在任何比例下均相容，但它们在冷却时分别形成不同的晶相。PBT的结晶速率很高，特别适用于挤塑和注塑成型，加工周期短，出模后尺寸稳定性高。也正由于速率异常高，只能部分地测定其结晶动力学。

1.3. 热 性 能

饱和聚酯的玻璃化温度（T_g）依赖于聚合物的纯度、结晶度和测试方法。PET的T_g通常在67～140℃范围内，PBT的T_g通常在30～50℃。由于PBT结晶速率太高，完全非晶的PBT的T_g只能用外推来估计，大约为15℃。

PET、PBT、PCT和PEN都是半晶性聚合物，因此它们的长期使用温度上限不是由其非晶树脂的T_g来决定。在1.8MPa载荷下的热畸变温度，PBT是54℃，而增强级PBT的是210℃，连续使用温度指数可达140℃。在同样大的载荷下，PET增强级的热畸变温度是224℃，而PCT增强级的高达260℃，连续使用温度指数可高达150℃。

PBT的熔点是225℃，PET的是250℃，而PCT的则高达290℃。在低剪切应力下（小于0.1MPa），PET熔体为牛顿流体。在280℃时熔体粘度与数均分子量的关系为[7]：

$$\eta_{熔体} = 1.77 \times 10^{-10} \overline{M}_n^{3.5}$$

在大于0.1MPa的剪切速率下，PET熔体有剪切变稀行为，在280℃的熔体粘度与剪切速率$\dot{\gamma}$（s^{-1}）有关：

$$\eta_{熔体} = 7.0 \times 10^{-5} \overline{M}_n^{2.47} \cdot \dot{\gamma}^{-0.28}$$

熔体流动活化能为55.6kJ/mol（13.3kcal/mol）。而PBT的情况与此相似，在小于0.1MPa的剪切速率下，在250℃时[8]：

$$\eta_{熔体} = 1.85 \times 10^{-16} \overline{M}_n^{4.8}$$

在高剪切速率下：

$$\eta_{熔体} = 3.25 \times 10^{-6} \overline{M}_n^{2.75} \cdot \dot{\gamma}^{-0.44}$$

熔体流动活化能为41.8kJ/mol（10kcal/mol）。

从熔体冷却出现结晶的结晶温度与结晶速率直接关

表1　结晶性聚酯的性能

性　能	测定条件	单位	ASTM试验方法	玻璃纤维含量，%（重量）					
				PBT[11]		PET			
				0	30	0[9]	15[12]	30[12]	45[13]
物理性能									
相对密度			D792	1.31	1.52	1.37	1.46	1.59	1.70
吸水率	23℃,24h		D570	0.30①	0.24①	0.08	0.08	0.08	0.1
电学性能									
介电常数	10^6Hz		D150	3.3②	3.8②	3.4	3.6	3.7	3.90
损耗因子	10^6Hz		D150	0.002②	0.002②	0.02	0.023	0.022	0.016
体积电阻率		Ω·cm	D257	4×10^{15}	2.5×10^{16}	3.5×10^{16}	6×10^{16}	3×10^{15}	10^{15}
介电强度	短时法,3.2mm	kV/mm	D149	17	23	23.6③	38④	38④	25
耐弧性	白金电极	s	D495	190	150		105	105	125
热性能									
线膨胀系数		10^{-5}·℃$^{-1}$	D696	9.4	2.0	7.2	3.5	2.5	2.5
热变形温度	1.86MPa	℃	D648	154	220	85	220	235	230
	0.46MPa					115			250
力学性能									
拉伸强度		MPa	D638	55.0	137	53	119	142	157～172
断裂伸长率		%	D638	300	4	300	3.3	3.8	5～6
弯曲强度		MPa	D790	85	196	114	172	205	196～245
弯曲模量		MPa	D790	2450	8820	2830	6174	8918	11270～12250
表面硬度	洛氏		D785	R118	R121	M106	M80～85	M85～90	R119
冲击强度	Izod,23℃	J/m	D256						
	无缺口						637	637	
	有缺口			49	78	43	57	74	74～98
加工特性									
成型收缩率		%		1.7～2.3	0.2～0.8	2.0	0.4～1.3	0.3～1.2	0.2～1.0

① 沸水中2h。
② 50Hz。
③ 1.6mm厚。
④ 1mm厚。

系到树脂的加工条件，决定着注塑模具温度和注塑周期。PBT典型的模具温度在65～95℃；经过改进结晶性能、用玻璃纤维增强的PET，像PBT一样有足够高的结晶速率，可以用注塑成型技术加工，其模具温度应在90～120℃。对于PCT，模具温度要在93～135℃。

1.4.　耐化学性

饱和聚酯都具有优异的耐化学性。PET与PBT能耐许多化学试剂，它们只被强碱、浓硫酸、浓硝酸所降解。氯代烃能溶胀它们。能溶解PET与PBT的单一溶剂很少，仅有三氟乙酸和六氟异丙醇。混合溶剂多用于对PET与PBT溶液粘度测定。即使在高温下，PET、PBT和PCT仍能耐许多化学试剂，发动机流体等。

1.5.　电学性能

饱和聚酯具有优异的介电性能，而PET的电学性能尤其突出，而作为绝缘材料使用。未经增强的纯PET的体积电阻率为$3.5\times10^{16}\Omega\cdot$cm，1.6mm厚时的短时介电强度为23.6kV/mm，在10^6Hz时的介电常数为3.4，损耗因子仅为0.02[9]。

1.6.　力学性能

半结晶性的聚酯有较高的力学性能，在添加各种助剂后其力学性能进一步提高。聚酯树脂常用玻璃纤维增强，弯曲模量能提高二至六倍，热畸变温度也有显著提高。

它们的表面具有光泽、硬度大、摩擦系数小而耐磨。聚酯的吸水性低、尺寸稳定性高，韧性大。但是聚酯是对缺口敏感的材料，缺口冲击强度低，而无缺口的冲击韧性高。

1.7. 其它性能

PET 的 Mark-Houwink 关系为[10]：

$$[\eta] = 3.72\times10^{-4}\overline{M}_n^{0.73}$$

式中 $[\eta]$ 为特性粘数，dl/g；$\overline{M}_n$ 为数均分子量，在 25℃ 的苯酚-四氯乙烷（重量比 60：40）混合溶剂中。PBT 在同一混合溶剂中 30℃ 的关系为[8]：

$$[\eta] = 1.17\times10^{-4}\overline{M}_n^{0.87}$$

两个聚合物的分子量分布都近于理想，即 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2$，$\overline{M}_z/\overline{M}_w=1.5$。商品用 PET 的特性粘数多在 0.45 到 0.9dl/g 之间，对应于 $\overline{M}_n$ 在 15000～45000 之间，低的适于拉膜与纺丝，高的适于吹塑瓶子与注塑制件。商品 PBT 的特性粘数在 0.80～1.2dl/g，对应于 $\overline{M}_n$ 在 25000～40000。

饱和聚酯纯树脂以及它们的一些纤维增强品种的物理性能、热性能、力学性能和加工特性列于表 1 中。表中的 PCTA 是经酸改性的 PCT 的共聚酯，主要用于挤塑薄膜、膜片作包装用，具有优异的透明性、低温韧性、高撕裂强度和耐化学性。经无机填料填充的 PCTA 具有高的热性能，可制烤箱微波炉用炊具。PETG 是用乙醇改性的 PET 的共聚酯，具有高刚度、高硬度、高韧性及高透明性，适用于注塑与吹塑成型，挤塑型材、管材、膜材和片材。

2. 合 成

饱和聚酯可以通过下述反应制备[14]。

(1) 二元酸与二元醇在酸催化下的缩聚反应：

$$n\mathrm{HOROH}+n\mathrm{HOOCR'COOH} \rightleftharpoons \mathrm{H}\text{-}(\mathrm{OROCOR'CO})_n\text{-}\mathrm{OH}+(2n-1)\mathrm{H_2O}$$

(2) 酯交换反应：

① 醇解

$$n\mathrm{HOROH}+n\mathrm{R''OOCR'COOR''} \rightleftharpoons \mathrm{H}\text{-}(\mathrm{OROOCR'CO})_n\text{-}\mathrm{OR''}+(2n-1)\mathrm{R''OH}$$

② 酸解

$$n\mathrm{HOOCRCOOH}+n\mathrm{R'COOR''OOCR'} \rightleftharpoons \mathrm{R'C}\text{-}(\mathrm{OR''OOCRC})_n\text{-}\mathrm{OH}+(2n-1)\mathrm{R'COOH}$$

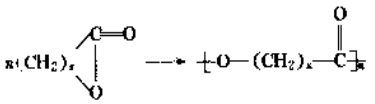
(3) 羟基酸的自身缩合反应：

$$n\mathrm{HORCOOH} \rightleftharpoons \mathrm{H}\text{-}(\mathrm{OR}\text{-}\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}})_n\text{-}\mathrm{OH}+(n-1)\mathrm{H_2O}$$

(4) 羧酸酰氯与醇的反应：

$$n\mathrm{ClCORCOCl}+n\mathrm{HOR'OH} \longrightarrow \mathrm{+COR—COOR'O}\text{+}_n+n\mathrm{HCl}$$

(5) 内酯的聚合反应：



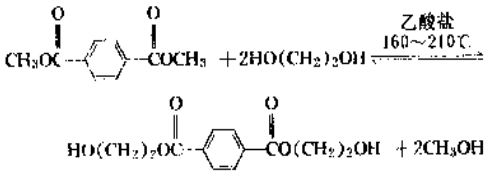
制备聚酯用的酸有芳香族二元酸，及其衍生物酰氯、酸酐、酯等，与二元醇或多元醇。

2.1. PET

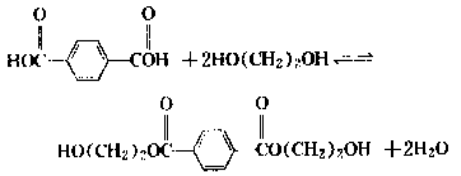
2.1.1. 原 料

合成 PET 的原料为对苯二甲酸（TPA）和对苯二甲酸二甲酯（DMT），由它们制取 PET 树脂单体：对苯二甲酸双-β-羟乙酯（BHET）。工业上生产 PET 树脂单体的方法有 3 种：酯交换法、直接酯化法和环氧乙烷法[14]。

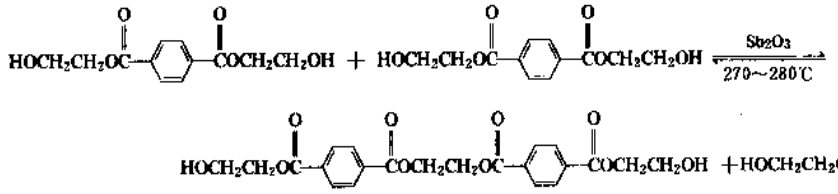
2.1.1.1. 酯交换法 将对苯二甲酸二甲酯（DMT）与乙二醇，通过酯交换得到树脂单体 BHET。通常采用的原料配比为 DMT：乙二醇：催化剂约为 1：(2.1～2.5)：(1～5)×10⁻⁴，反应温度约 160～210℃，常用的催化剂为 $Zn(OAc)_2$、$Mn(OAc)_2$、$Co(OAc)_2$、$Ge(OAc)_2$ 等，在反应过程中蒸出大量的甲醇[15]。



2.1.1.2. 直接酯化法 用对苯二甲酸与乙二醇直接酯化，制备 BHET。可采用催化剂（铵盐、叔胺，Zn、Mn、Co、Ni、Ge 等的乙酸盐），也有不采用催化剂而在加压下进行酯化反应的。



2.1.1.3. 环氧乙烷法 采用对苯二甲酸直接与环氧乙烷反应制备 BHET，环氧乙烷活性较大，反应速度较快。这是放热的加成反应，需控制好反应温度在 90～130℃之间。催化剂为伯、仲、叔胺和季铵盐，*N*-杂环化合物及硫化物。



(1)

2.1.2. 缩聚反应

由 BHET 制备 PET 的缩聚反应是两分子 BHET 之间的酯交换反应，在生成一个新的酯键的同时，脱去一分子的乙二醇。使用 0.02～0.04%摩尔的催化剂（如 Sb_2O_3）及 0.02～0.04%稳定剂（如亚磷酸三苯酯），温度 270～280℃，压力在 1mmHg 以下，见反应式 (1)[15]。

缩聚反应是平衡可逆反应，只有在反应过程中不断将低分子的产物乙二醇（EG）除去，才能使反应继续进行，得到大分子量的 PET。为此，需在高真空中进行，压力 0.5～0.1mmHg。采用加入对苯二甲酸与 BHET 同时缩聚的方法，可以加快缩聚反应速度，提高产物分子量。

生成 PET 树脂的方法有间歇式的釜法（立式釜或卧式釜）、连续缩聚、薄层缩聚和固相缩聚。

2.1.3. 催化剂

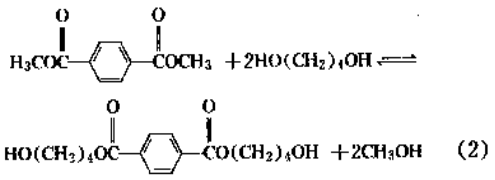
合成 PET 所用催化剂的作用不仅在于催化生成主反应，还在于能催化热降解和醚键生成等副反应，进而影响 PET 性能，影响 PET 的羧基含量、二甘醇含量和熔点。在 PET 合成中一般采用金属催化剂，作用机理在于与反应物中羰基氧原子配位，从而使反应不断进行。金属催化剂如 Zn，Mn，Co，Ge，Sb 的乙酸盐。

2.2. PBT

将对苯二甲酸二甲酯（DMT）与 1,4-丁二醇（BG）进行酯交换反应，再在高温、高真空下进行后缩聚，得到所需高分子量的 PBT 的酯交换-缩聚法。及从对苯二甲酸（TPA）出发，与丁二醇直接酯化再进行缩聚的直接酯化-缩聚法。第一步的酯交换或酯化反应，是由 DMT 或 TPA 在催化剂存在下，与 1.1～2.2 倍摩尔的 BG 在常压 150～230℃下反应 0.5～2h，随着甲醇或水的蒸出，得到对苯二甲酸双羟丁酯及其低聚物。第二步的缩聚反应，是在催化剂存在下，在压力 0.05～10mmHg，温度 230～260℃进行 2～4h，蒸出过量的 BG 及副产物四氢呋喃（THF），得到高分子量的 PBT，见反应式 (2) ～ (4)[16]。

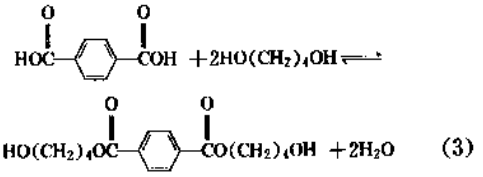
第一步

DMT 酯交换法：



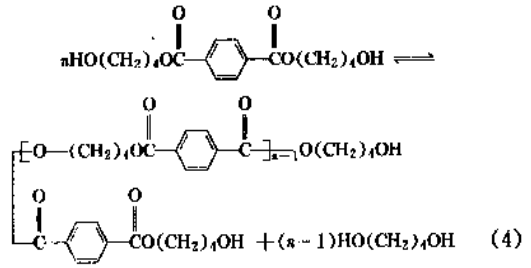
(2)

TPA 直接酯化法：



(3)

第二步



(4)

PBT 的合成与 PET 的合成相似，其合成技术是在 PET 合成技术的基础上发展起来的，所以在其开发初期，多沿用 PET 树脂合成中所用的催化剂，即用 Zn、Mn、Co、Pb、Ca 和碱金属等的化合物作为酯交换反应催化剂，Sb、Ti、As、Sn 等化合物作为缩聚反应催化剂。而 PBT 树脂缩聚温度比合成 PET 的低，在较低温度下活性高的催化剂更为有效。合成 PBT 的 DMT 酯交换法所用催化剂多是钛酸酯类化合物，如钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯以及钛酸四辛酯等。新型高效催化剂有抗水性好的有机钛和有机锡化合物的复合催化剂[16]。

2.3. PCT 及其它改性的共聚酯

PCT 是对苯二甲酸二甲酯（DMT）与 1,4-环己烷二甲醇的缩聚物。PCTA 是 1,4-环己烷二甲醇与对苯二甲酸（TPA）及部分替代 TPA 的另一个酸的共缩聚产物，是酸改性的共聚酯。PCTG 是乙二醇改性的 PCT 的共聚酯。PETG 是由 1,4-环己烷二甲醇（CHDM）和对苯二甲酸（TPA）与乙二醇（EG）的共缩聚产物，属乙二醇改性的 PET 的共聚酯。

2.4. 产品规格

PET 树脂分为标准级与工程级两类。

标准级中有用于拉伸吹塑成型用的，又分为无色的、绿色的、琥珀色的。无色的树脂又按特性粘数分几档，结晶速率较慢的适用于较宽的加工条件，可以生产高质量

的饮料瓶。

工程级的主要用于注塑成型。由于改善了PET的结晶性能，可使它适于在不同的注塑条件下制成不同用途的制件，在力学性能、耐热性能、加工性能上可供选择。工程级PET一般分为增强级与阻燃级两大类。增强级有玻璃纤维增强的，纤维重量百分数为15、30、45、55；有35～45%玻璃纤维加云母增强的；有40%长玻璃纤维增强的；有含30%碳纤维用于电磁干扰屏蔽的。阻燃级的均为UL94 V-O级的[17]。

PBT树脂分为未填充的，30%玻璃纤维增强的，40%长玻璃纤维增强的，25%、35%玻璃毡填充的，40～45%玻璃纤维加矿物填料增强的，35%玻璃纤维加云母增强的，30%碳纤维增强并用于电磁干扰屏蔽的。也有阻燃级的[17]。

PCT有30%玻璃纤维增强的，35～40%玻璃纤维加云母增强的。PCTA有未填充的。PETG有未填充的，10～30%玻璃纤维增强的[17]。

3. 加 工

饱和聚酯树脂有很多种应用形式，主要有纤维、单丝、拉伸带、薄膜、挤塑型材（包括管材、片材）、吹塑瓶和注塑制件等。针对不同形式的用途和对各种物理、力学、电学性能的不同要求，采用不同的成型方法，对聚酯树脂的分子量（即特性粘数）范围有不同的要求。

3.1. 纺 丝

用PET树脂纺制纤维，即涤纶，是PET的重要应用形式之一。涤纶（另见聚酯纤维）于1953年问世后，其发展速度在合成纤维中占首位。70年代起涤纶产量逐年增长，到1975年后产量已超过聚酰胺纤维。PET分子结构具有的高度对称性及对亚苯基键的刚性，使得涤纶具有很好的物理性能、力学性能、耐化学腐蚀性、抗霉菌性和防微生物侵蚀等很好的衣着用性能。但PET的结构特征也给涤纶带来一些缺点，如疏水性、难染性、易起球、易产生静电、易燃等。为了克服上述缺点，对涤纶进行了多种改性[18]。改性方法分为物理改性和化学改性两类。物理改性是在PET纺丝过程中进行的，化学改性主要在树脂合成过程中进行的或在纤维、织物的后整理中进行的。为了改进染色性，有用在PET分子中引入第三单体形成嵌段共聚酯，有用PBT与PET共混；有用适当的双官能团化合物共聚，有在熔融纺丝前或纺丝中加入阴离子活性化合物，有对织物进行后整理使其具有酸性基团；有在PET链中引入碱性基团，或在纺丝中加入碱性化合物共混纺丝，或在织物后整理中用表面接枝引入碱性基团。为了改善涤纶的抗静电性，或加入炭黑或金属粉末，或加入抗静电剂，或用聚醚聚酯嵌段共聚物与PET共混纺丝，或在聚酯分子链中形成亲水侧链，或在DMT和EG的酯交换或缩聚过程中加入带支链的聚乙二醇，提高聚酯的吸湿性。也可对纤维或织物进行接枝，引入吸湿性基团，增加纤维的吸湿性，降低纤维的比电阻。为了改善防燃性，在PET树脂中采用共聚、共混纺丝和织物后整理方法，将含磷、溴、氮的有机化合物防燃改性剂与三氧化二锑、三氧化铝等无机化合物助阻燃剂引入。为了改善涤纶的吸湿性和保水性，有在PET树脂链中引入吸湿性基团，或制造微孔性聚酯。为了纺制高收缩性涤纶，将PET树脂在低温拉伸时使其结晶度小、取向度高，或引入第三组分，使PET结晶速率降低。

涤纶由熔融纺丝法生产。充分干燥的切片在氮气下熔融后过滤。纺丝温度280～300℃。熔体经过喷丝板挤出，在空气中骤冷、上油、卷绕或集束。传统纺丝速度约为1200～1500m/min，高速纺时可达4000m/min以上。由此得到预取向丝（POY丝）。用不同纺速得到的预取向丝都要再经不同程度的拉伸。短纤维的拉伸比需1∶3.0～1∶5.0，帘子线1∶5.0～1∶6.5，常速纺长丝1∶3.5～1∶4.5，高速纺长丝1∶1.4～1∶1.8。牵伸提高纤维的结晶度与取向度。拉伸在60～95℃进行，然后在150℃热定型，并用机械卷曲法使丝末产生卷曲[19]。

3.2. 挤 塑

挤塑成型是使用挤塑机将聚合物熔融、混炼、连续挤出、冷却，获得所需断面的连续制品。这种加工方法应用于聚酯树脂与其助剂的共混挤塑造粒，也用于制造各种形状的成型材料。用挤塑成型方法可制出颗粒、单丝、膜、片、板、棒、管及异型材等。它也往往作为树脂加工的第一步，即先从挤塑机模口挤出，再经牵伸、单双向拉伸、复合等后加工二次成型。对于不同的挤塑后加工方式，对树脂的特性粘数（亦即分子量）范围的要求是不同的。表2中列出了在纺低紧丝、帘子线等纤维和拉膜上对PET树脂特性粘数的要求。高粘度和高分子量的树脂可以使熔体在挤塑中不出现撕裂和破孔，以利进一步的单轴或双轴拉伸取向。管材、型材的挤塑，要求树脂分子量高，使制件在出模口后形状不再改变。线

表2 不同加工制品对聚酯特性粘数的要求[20]

制品		[η]，dl/g	
		PET	PBT
纤维	低紧丝	0.6～0.7	0.8～0.9
	帘子线	≥1.0	
薄膜		≥1.0	1.2～1.3
瓶	2L	0.72	
	≤1L	0.8～1.0	

型聚酯的熔体强度低，只能用降低加工温度及尽早托住挤出材来避免形变。可以通过添加助剂或颗粒料的固体聚合来提高线型聚酯的分子量，以适于挤塑加工。

3.3. 挤塑单丝

饱和聚酯的一大应用是挤塑单丝，用于纤维、毛刷棕丝和帘子线等。主要以PET为原料，用PBT及PET的共聚物也很成功，也有一定优势。由挤塑机给计量齿轮泵供料，计量泵保证恒定量的熔体挤出，通过狭窄的纺丝孔形成直径均一的纤维。单丝挤入冷水槽中骤冷，接着用两步拉伸使单丝取向。第一步在75℃热水中加热纤维，拉伸到拉伸比3∶1。第二步将丝通过160℃的烘箱，再牵伸一个拉伸比2∶1，接着在另一个160℃的烘箱中热定型，以提高单丝在高温下的尺寸稳定性。热定形使纤丝略有收缩，最终的拉伸比为5.5∶1[21]。用这样的方法拉制的PBT鬃丝胜过其它聚酯和尼龙鬃丝，用来做油漆刷的鬃丝时，能保持其湿态性能、回弹性和抗蠕变性。

3.4. 拉　膜

饱和聚酯，尤其是PET，有相当数量用于拉制薄膜，作为包装材料和录音、录像带的带基。聚酯薄膜可以制成单层膜，或与其它聚合物共挤塑制成多层复合膜。挤塑用狭缝模口或多层进料辊。为了得到透明的膜，对结晶速率快的PBT在挤塑后要骤冷，其厚度大多小于0.025mm。对于结晶速率慢的PET在空气或冷水中骤冷，或用冷辊骤冷，得到厚度约0.01～0.015mm的膜。非晶膜片在T_g以上发生结晶而会发雾而变得不透明。用高温结晶办法可制得结晶的膜。

PET薄膜的加工过程如下。以PET结晶粒料为原料。在挤塑未拉伸膜片前，PET粒料必须在高温干燥机中干燥。干燥后粒料的含湿量应小于0.005%，以使PET高温水解程度降到最低，保持应有的力学性能。挤塑厚片的挤塑机的螺杆长径比（L/D）应大于24∶1。可用三辊压延机制膜，也可将厚度均匀的熔体膜直接挤到冷鼓上制取厚膜。PET熔体强度低，膜口应尽量靠近冷鼓或压辊。物料的挤塑温度要尽可能低。以避免高温引起的降解，一般使用274℃。为了使厚膜平展，冷鼓的温度通常保持在60℃到76℃，这样厚片刚好不粘辊[22]。厚片再经加热，被单向拉伸或双向拉伸和热定型，得到单轴取向或双轴取向的薄膜。取向作用既提高了膜片的结晶度，也提高了膜片的拉伸强度、拉伸模量、耐热性，降低薄膜的透气性。热定型能提高薄膜在高温下的尺寸稳定性。

PET薄膜中除未取向膜有少数用途外，多数是单轴取向或双轴取向膜。单轴取向膜用于制带；双轴取向膜用于食品包装和电绝缘用。

3.5. 吹　塑

PET的重要用途之一是饮料瓶。吹塑PET瓶的成型加工技术主要有3种：挤塑吹塑、注塑吹塑和反复加热拉伸吹塑。相比之下，反复加热拉伸吹塑最适于吹塑线型瓶级PET，而得到广泛应用[23]。它可以产生双轴取向，使瓶子具有必须的强度。PET分子链的取向能提高瓶子透明与清亮的程度，提高冲击强度，增强阻隔气体和水蒸汽的能力，减小蠕变。

注塑PET瓶坯料的干燥程序与挤塑所要求的相似。PET粒料没有任何污染，这样制得的瓶坯有韧性、清彻，又符合美国食品与药物管理局的规定。在吹塑瓶子前，坯料被重新加热到玻璃化转变温度（T_g）以上一点，用高压气体吹入容器模具内。拉伸坯料壁使得到模子中的几何形状，瓶壁也受到双轴取向。PET分子链的高度取向排列和伸展提高了一系列性能[22]。

重新加热后再吹塑的是两步吹塑。另一种加工方式是在线吹塑，是将型坯从注塑模具中直接移入加热炉到吹塑机中吹制成瓶。

吹塑瓶子除对干燥条件和原料含湿量有严格要求外，还对熔体强度有要求，要求使用分子量高的线型聚酯或支化的PET。吹塑2L的瓶子要用特性粘数0.72dl/g的粒料，相对于24000的数均分子量。这要通过熔体缩聚达到0.66dl/g，再用固态缩聚达到最终要求的特性粘数。而1L及更小的瓶子，则要求特性粘数在0.8～1.0dl/g的PET料[23]。

对固体聚合物所能检测出来的密度增大来自取向，因此密度测量成为确定容器壁中取向程度的一种方法。取向过程使聚合物的拉伸屈服强度、冲击强度和抗蠕变性大为改善。PET取向容器由于抗蠕变性能得以改善，而成功地用于包装有压力的碳酸饮料。

PEN的应变诱导结晶速率高、T_g高，在拉伸注塑吹塑瓶子时每一加工周期仅为PET的2/3，约23s。加上PEN几乎能完全阻挡紫外光，特别适用于吹制装牛奶、药品、食用油的容器。PEN可以在98℃灌装，氧气透过率为0.093cm³/（瓶·日），仅为PET值的1/5，使它又适用于灌装啤酒、果汁、蕃茄制品等。优异的性能促进了PEN的原料生产，而生产能力的增大将会使PEN瓶的成本降低，开辟出更大的应用市场。而从性能价格比来看，PET/PEN共聚物可能比PEN更具吸引力[2]。

3.6. 注　塑

PBT有较好的注模流动性、较高的结晶速率，在注塑时模具温度低、注塑周期短，广泛用于注塑成多种用途的部件，如电器插接件、分电器等。与之相比，PET的结晶速率较低，要求较高的模具温度，以注塑加工难度较大，因此，可注塑成型的PET料对模具温度的要求成为

其技术更新换代的一个标志[13]。

3.6.1. PBT

聚酯在高温时会发生水解反应，因此PBT在加工前需干燥。干燥条件为121℃、2～4h。脱湿干燥机所输入空气的露点在－18℃。使PBT料含湿量低于0.05%。

加工温度在232～260℃，以使熔体粘度低能充满长而细的模腔。模具温度在65～93℃。对于无增强剂的PBT制件，为了使其充分结晶，需使用120℃的模具温度[24]。

PBT的电学性能好，且不受制件运行环境影响，耐温性好。在电器、电子设备上有广泛应用，制造接插件、线圈支架、灯座、熔断器座、发动机部件。重量轻、强度高等特性使PBT能代替金属，制作泵零件、齿轮、传送带接头、门窗小五金件等。

3.6.2. PET

工程级PET树脂与其它工程塑料一样，只要经过加工后能达到最大的结晶度，而分子量降低最小，就能获得最佳性能。它可以用所有标准的螺杆注塑成型机，用通用螺杆即可注塑成型。

要使PET注塑件有好的性能，必须满足两个条件，严格的干燥和合适的模温控制。和许多工程用热塑性树脂一样，工程级PET也是吸湿性的。为了避免树脂在熔体状态的水解，进入成型机器的树脂的含湿量要低于0.02%。为此，必须使用脱湿干燥式料斗。在干燥阶段，要控制的参数是空气流量、空气温度和空气的露点[25]。空气流量应保持在3.0～3.7 (m^3/h) / (kg/h树脂)在料斗入口处的空气温度应在121～135℃。对于密封包装的树脂原料，需干燥2～3h；对于敞开的湿树脂，需干燥4～6h。进入料斗的空气的露点应在－18℃或更低，以期得到最佳的性能。

在考虑工艺程序使工程级树脂不致发生水解和热降解的同时，还应保证在模腔里的树脂能达到最大程度的结晶。经成核改性的工程级PET树脂的模具表面温度应保持在88～121℃，最好在100～121℃。如果模具温度低于88℃，注塑制件最初的卷曲和收缩较小，但是制件的外观会较差，而制件被加热到88℃以上时其尺寸变化会较大。要使薄壁注塑件的表面光泽最好、结晶充分，最好选用较高的模具温度121℃。在使用未经结晶成核改性的工程级PET树脂时，应使用更高的模具温度，130℃，以期得到最佳性能的制件。

3.6.3. PCT

与所有其它聚酯树脂一样，要成功地加工PCT化合物、共聚酯和共混物，重要的在于严格的干燥。PCT应该在65～71℃、空气流量为3.7[(m^3/h) / (kg/h树脂)]的条件下干燥4～6h。空气露点在－29℃以下时干燥效果最佳。最好使用干燥剂型的脱湿干燥式料斗。熔体温度在296～310℃，模具温度在93～135℃，具体视配方而定。较低的模温（65～80℃）可缩短注塑周期，减少飞边。但在低模温注塑出的制件在高温下尺寸会改变。建议选用1～4s的注塑时间，注塑压力在5.5～11.0MPa[1]。

PCTG共聚酯与其熔体共混物在－29℃露点的空气中干燥能得到最佳效果。共聚酯一般在71～77℃干燥4h，熔体共混物一般在88～93℃干燥4～6h。它们的熔体温度一般在277～293℃，模具温度在27～38℃。注塑压力在5.5～11.0MPa，注塑时间1～4s[1]。

3.6.4. PCTA共聚酯

PCTA一般以非晶粒料形式供货，在注塑前需在77℃干燥4h。挤塑时的熔体温度约在277～288℃[22]。

3.6.5. PETG共聚酯

PETG应在49～71℃干燥4h，熔体温度在216～265℃。它在加工设备中高温下的停留时间应尽量短，以避免过多的降解。注塑加工的模具温度应在21～54℃[22]。

3.7. 回 收

聚酯树脂的回收有两方面的内容。一是注塑成型中形成的浇口与流道作为回头料的使用。它们可以粉碎后与新粒料混合后再用于注塑成型，加入量可达25%（重量）。二是废旧聚酯制件，如薄膜、瓶子、废丝的回收。可以将它们裂解成单体，经纯化后再聚合成树脂，也可用溶解的方法将树脂与助剂分离，分别回收使用。也有用废注塑件回收后用于纺丝。

PET容器是不难回收利用的，而且其回收在所有塑料回料量占主要部分。PET容器的回收率在1987年是18%，到1989年升到28%[22]。PET的回收量将以每年20%的比例增加，到1996年预计达到408kt[26]。

大量需要干净的薄片和粒料用于地毯丝、纤维填塞物和模塑制品、捆扎带、非食品用容器。近年来对使用回收的PET再制成软饮料和其它食品用的容器很感兴趣。PET是缩聚而得的聚合物，它可以解聚成单体。从纯的原材料反应成粒料，可用于制造这些容器。Fastman公司曾致力于一项几百万美元的研究项目，使醇解过程得以改善，最终设计与建设一个商用的醇解装置[22]。

PET容器也可以用其它方式废弃。可以将它们在专门的工厂里燃烧而转换成能量。PET不但能燃烧，而且燃烧后的产物只有水蒸气和二氧化碳。如果将PET埋在地里，与其它包装材料相比，PET占空间小，而且它的化学惰性使它不致于产生有害渗漏物。

4. 经济概况

未填充的PBT的生产厂有BASF；Dainippon；GE Plastics；Hoechst Celanese；Hüls America；Mobay；RTP；Texapol；Thermofil。玻璃纤维增强级与阻燃级PBT的厂商有Adell；Akzo；BASF；Ferro Corp.；Ferro Eng. Therm.；Hoechst Celanese；Hüls America；ICI Advanced Materials；Mobay；Polymer Resources；RTP；Texapol；Thermofil等。含玻璃毡的PBT的供货厂商有Azdel。用玻璃纤维与云母增强的PBT的供货厂有GE Plastics；Hoechst Celanese；ICI Advanced Materials；RTP；Texapol；Thermofil. 含碳纤维的电磁屏蔽级PBT的厂商有Akzo；ICI Advanced Materials；RTP[17]。

PCT玻璃纤维增强级，玻璃纤维与云母增强级的生产厂商是Eastman。未填充的PCTA的供货厂也是Eastman[17]。

未填充的PET的生产厂商有Du Pont；Eastman；Goodyear；M. A. Polymers；Schulman；Texapol；Wellman。玻璃纤维增强PET的厂商有Akzo；Allied Signal；Du Pont；EMS；Eastman；Ferro Eng. Therm.；Hoechst Celanese；M. A. Polymers；MRC；Mobay；Phillips；RTP；Schulman；Texapol；Thermofil；Wellman。玻璃纤维与云母增强的PET的供货厂商有Akzo；Allied Signal；Du Pont；Eastman；Hoechst Celanese；M. A. Polymers；MRC；Mobay；RTP；Thermofil. 含碳纤维是电磁干扰屏蔽用PET的生产厂商有Ferro Eng. Therm；RTP；Wilson-Fiberfil[17]。

未填充的PETG的供货厂商有Eastman，玻璃纤维增强PETG的也是Eastman[17]。

除了上述聚酯树脂及各种类型粒料的生产厂商外，在欧洲的生产厂还有Bayer，CIBA-GEIGY，Dynamit，Nobel，Montedison生产PBT；日本的Mitsubishi Rayon，Mitsui Petrochemicals，Teijin，Toray Industries等生产PBT。生产PET的还有Rohm & Haas，Montedison，3M等。

在1990年各种类型的PBT（主要是填充的和阻燃的）用于电子、电器工业的数量约1.8×10^4t，用在汽车上代替金属的PBT树脂约$(2.0\times2.3)\times10^4$t，用在机械工业上制造泵零件、齿轮、传送带搭扣等的约1.4×10^4t，用于毛刷等其它用途的数量约1.4×10^4t[24]。

通用的和增韧的工程级PET的价格在3.0～4.0美元/kg，阻燃级的在3.4～4.8美元/kg[25]。填充的PCT作一般用的为5.3美元/kg，阻燃级的7.0美元/kg，共聚酯和共混物的价格在2.4～4.4美元/kg[1]。

目前，PEN单体的价格在12.10美元/kg（美国依利诺州Decatur大量销售的离岸价）。Amoco预计将于1995年建成一个生产45000t萘二甲酸酯单体（2,6-萘二甲酸二甲酯）的装置，届时，它的价格可望降到6.60美元/kg。PEN的商品价格现在很难预计，但有可能降到PET价格的2～4倍[2]。生产厂家可能同时提供纯PET或PET/PEN共聚物、共混物，让客户选择以获得最佳的性能/价格比。

5. 毒理与安全

（1）PET　在1954年PET薄膜由美国食品与药物管理局（FDA）批准可用于接触食物。1958年被限制为食品外用物，只能以片状、薄膜或涂料形式使用。1973年增补规定，允许PET用作与食物接触的物品和容器[23]（FDA规定21CFR177.1630）。

已有的聚酯瓶瓶壁高温萃取试验数据表明它只含有可以忽略不计的、可溶于氯仿的可萃取物。萃取物主要是对苯二甲酸的单羟乙基和二羟乙基酯，及它们的二聚体与三聚体。FDA规定，在不高于121℃或50%（体积）乙醇时，食品包装应用物中的最大允许量为0.077mg/cm²。在0.38mm厚瓶壁的短时总萃取量为7.8×10^{-4}mg/cm²以下。检测出溶于氯仿的可萃取物的最大量为7.8×10^{-5}mg/cm²。在49℃用装水的瓶子进行的长期（90天）平衡萃取试验证实，总萃取量的极小量（<1ppm）来自PET饮料瓶[23]。

对以水的萃取物形式的PET低聚物和各种原材料进行了改变活性的评定。Ames试验用四种副伤寒乙杆菌和鼠伤寒杆菌菌种，在含有或不含哺乳类代谢活性酶的条件下进行。试验表明，对任一种被试化合物都没发现具有改变活性[23]。

（2）PBT　当厚度、时间和温度分别不超过0.25mm、24h和82℃时，PBT树脂可以用于与非乙醇类食物接触[23]。

PCTA共聚物制品在法律上允许用于与食品接触的场合（FDA规定21CFR177.1240）。也可以用于作肉类和禽类的包装材料[22]。

（3）PEN　在耐热性（热装温度）、阻隔紫外线和防氧气渗透上，PEN优于PET。PET若要用于矿泉水的容器，必须降低乙醛（AA）的释放量。在这项指标上，PET是1.61mg/L、24h，而PEN则只有0.29mg/L、24h，明显优于PET[2]。

6. 应　用

6.1. PET标准级

PET最主要的用途是制造装碳酸软饮料的容器。PET几乎占领了全部2L容器的市场，PET制1.5L、1L、0.5L和更小的瓶子也得到广泛应用。PET用于食品包装及酒类、化妆品、非碳酸饮料与工业产品包装的应用也在不断增长。这些食品有芥末、盐渍食品、花生酱、调味料、食用油与糖浆等。近来，琥珀色PET在药品、维生素和化妆品的包装上用量日渐增加。在其它类型的应

用上，PET被广泛用于挤塑包覆层和薄膜、薄片，如可用于微波炉中的纸容器的涂层[22]。双轴取向的PET薄膜用作X射线和其它照相底片，肉制品和奶酪的包装，磁带，电绝缘材料及印刷片材等。非晶未取向PET膜和片用于成型容器、托盘、外罩和喝水杯子等。

6.2. PET工程级

工程级PET最主要的应用市场是汽车、电子电器、家用电器和家具。汽车工业对工程级PET的需求在日渐增长。近年来，用于制造行李架、进气隔栅、雨刷电机座、风扇叶片架、传感器、灯座、继电器、开关与螺线管等。在电子电器工业上用于制造灯座、变压器线圈架、起动器、电子接插件等。在家用器具上用作炉子、手柄、微波炉变压器线圈架、框架、面板和底座等。在家具上可做支架底座、座位面板、椅子扶把和小脚轮。其它用途还有泵的底座、三维印刷电路板、办公自动化设备中的结构件及计算机外壳、结构件等。

6.3. PBT

PBT优异的电学性能、高流动性和耐温性(浸焊性)，使它在电器电子工业有广泛的应用，制作接插件、线圈架、灯座、接线板、熔丝座、电机部件、配电器及微电子元件。PBT的耐化学性、耐温性和力学性能，使它在汽车工业中用于制造发动机部件，如分电器帽、接插件和其它电气元件；车门车窗的铰键等部件、进气隔栅等。增韧改性的PBT共混物还大量用于制造保险杠。PBT可代替金属制造多种机械零件，如齿轮、泵件、传送带零件、门窗零件等。另外，在家用器具上的把手、座底、油刷等。

6.4. PCT

PCT以优异的耐热性，在电气电子工业和汽车工业上有多种用途。其共聚酯和熔体共混物在医药、生活用品、光学、娱乐车辆上有广泛应用。填充的PCT用作接插件、插座、集成电路座、开关、继电器另件、线圈架和通讯设备零件。电子设备的小型化趋势要求元件装配采用表面固定工艺，焊接方法为蒸气相和红外软熔。这些新工艺把注意力从传统的元件壳座材料转向耐高温的PCT。在汽车上制发电机附件和压力传感器。由于PCT具有透明性、韧性、耐化学性、耐γ辐射，它被用来制造医疗用的细菌过滤器、自密封除水器、空气调节器管路零件、医用套管和导尿系统。清彻、淡雅的颜色使PCT在家用器具上制作储液槽与冰箱门。它的透明性、韧性、耐化学性与价廉等，不但使它胜过其它一些聚合物，得到家用器具上的广泛应用，而且在光学方面也大有用处，制造护目镜、安全玻璃框架、面罩、太阳镜、牙镜等。PCT及其共聚物、共混物还耐紫外光、表面有光泽、具有可着色性，在割草机盖板和外罩、拖拉机机罩、隔栅和挡泥板上也得到应用。

参考文献

[1] Bounds, B. L., *Modern Plastics*, **68**(11), 44(1991).

[2] Myers, J., *Modern Plastics International*, **23**(12), 30(1993).

[3] Smith, Z., *Modern Plastics*, **69**(12), 86(1992).

[4] Bornschlegl, E, Bonart, R., *Coll. Polym. Sci.*, **258**, 319 (1980).

[5] Illes, K. H., *Coll. Polym. Sci.*, **258**, 117(1980).

[6] Hall, I. H., Pass, M. G., *Polymer*, **17**, 807(1976).

[7] Gregory, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1479(1972).

[8] Borman, W. F. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2119(1978).

[9] Caldwell, J. R., Jackson, W. J., Jr., Gray, T. F., Jr., "Thermoplastic Polyesters", in Bikales, N. M. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Supplement vol. I, pp. 444～467. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

[10] Hergenrother, W. L., Nelson, C. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2905(1974).

[11] 森啓，工業材料，**37**(6)，53(1988).

[12] 森川武，工業材料，**39**(3)，31(1991).

[13] 安田武夫，工業材料，**37**(11)，108(1989).

[14] 林尚安、陆耘、梁兆熙编著，《高分子化学》，296页，科学出版社，北京，1984年。

[15] 冯新德、张鸿志、林其棱编，《饱和聚酯与缩聚反应》，204页，科学出版社，北京，1986年。

[16] 何思谦、黄嘉，同[15]，245页。

[17] *Modern Plastics*, **68**(11), 402～404(1991).

[18] 林其棱，同[15]，109页。

[19] B. Von Falkai 著，张书绅、陈政、林其凌等译，《合成纤维》，339～341页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[20] Bonnebat, C. Roullet, G., de Vries, A. J., "37th ANTEC Prepr.", p. 273, 1979.

[21] Hollander, E. R., Jr., *Plast. Technol.*, **22**, 33(1976).

[22] Nitschke, C. C., *Modern Plastics*, **68**(11), 46(1991).

[23] "Kirk-Othmer," 3rd ed., vol. 18, pp. 549～574, 1982.

[24] Kriek, G. R., *Modern Plastics*, **68**(11), 42(1991).

[25] Rigby, P. J., *Modern Plastics*, **68**(11), 45(1991).

[26] *European Plastics News*, **20**(6), 12(1993).

juzhi　2. bubaohe juzhi

聚酯　2. 不饱和聚酯　Polyesters　2. Unsaturated

姚希曾　华东理工大学

1. **概述**…… 571
2. **物理性质**…… 572
3. **化学性质**…… 572
4. **制造方法**…… 573
4.1. 合成原理…… 573
4.2. 原料酸和醇对聚酯性能的影响…… 573
4.2.1. 二元酸…… 573
4.2.2. 多元醇…… 574
4.3. 聚酯化过程中顺式双键的异构化…… 574
4.4. 合成方法…… 575
4.4.1. 熔融缩聚法…… 575
4.4.2. 溶剂法…… 575
4.4.3. 环氧化合物法…… 575
4.5. 交联单体…… 576
5. **添加剂和辅助材料**…… 577
5.1. 阻聚剂…… 577
5.2. 引发剂…… 577
5.3. 促进剂…… 578
5.4. 填料…… 579
5.5. 触变剂…… 580
5.6. 颜料与染料…… 580
5.7. 光稳定剂…… 580
5.8. 阻燃剂…… 580
6. **不饱和聚酯的主要品种**…… 581
7. **产品技术要求和分析方法**…… 581
7.1. 产品技术要求…… 581
7.2. 分析方法…… 581
8. **毒性与安全**…… 582
9. **用途**…… 582
9.1. 未增强的不饱和聚酯树脂的应用…… 582
9.2. 玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）方面的应用…… 582
参考文献…… 583
基本参考文献…… 583

1. 概　述

不饱和聚酯是不饱和二元羧酸（或酸酐）或它们与饱和二元羧酸（或酸酐）组成的混酸与多元醇缩聚而成的，具有酯键和不饱和双键的线型高分子化合物。通常，聚酯化缩聚反应是在190～220℃进行，直至达到预期的酸值（或粘度）。在聚酯化缩聚反应结束后，趁热加入一定量的乙烯基单体，配成粘稠的液体，这样的聚合物溶液称之为不饱和聚酯树脂。

不饱和聚酯的发现可以追溯到1847年，瑞典化学家Berzelius用酒石酸和甘油反应生成聚酒石酸甘油酯，一种块状的树脂。此后1894年和1901年又出现了用甘油和顺丁烯二酸得到的顺丁烯二酸甘油酯和用甘油和苯二甲酸酐反应得到的聚苯二甲酸甘油酯。1913年，这种聚苯二甲酸甘油酸用植物油改性制成醇酸树脂，用作油漆基料，具有良好的耐久性并投入了工业生产。这样聚酯作为涂料应用持续了20多年。

现今所涉及的不饱和聚酯起源于1937年，Bradley、Kropa和Johnston等人[1~3]由顺丁烯二酸酐制得了一种可聚合的线型聚酯，这种聚酯在游离基引发剂作用下可转变成不溶、不熔的固体。之后不久，Ellis[4]发现不饱和聚酯和乙烯基单体（如苯乙烯）可以发生交联反应，其反应速度比没有交联单体时的反应速度要快30倍。这一重要发现导致不饱和聚酯树脂于1941年起获得大规模的应用。随后Muskat[5]又发现了用邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐一起和乙二醇反应，可以减少不饱和聚酯的结晶倾向，并增强和苯乙烯的相容性。

处于液体状态的不饱和聚酯树脂还可混入各种纤维状、颗粒状或粉状填料，然后借助游离基引发剂的作用而转变成热固性制品。不饱和聚酯树脂是三大类重要的

表 1 1983～1992 年美国不饱和聚酯树脂的产量和应用情况，kt

应 用	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
增强用										
模压、纤维缠绕、挤拉等制品	283	350	350	349	356	378	355	327	282	329
薄片、平板、波纹板等	60	80	80	81	86	82	75	76	75	82
表面涂层	6	7	7	7	8	9	9	9	8	7
出口	6	127	4	4	5	7	14	9	9	16
其它	95		117	120	141	147	148	136	117	108
合 计	450	564	558	561	596	623	601	557	491	542

热固性树脂之一。

表 1 列出美国 1983～1992 年不饱和聚酯树脂的产量和应用情况。

2. 物理性质

在室温下，不饱和聚酯是一种粘稠流体或固体，易燃，难溶于水、可溶于乙烯基单体和酯类、酮类等的有机溶剂中。它的分子量大多在 1000～3000 范围内，没有明显的熔点。

不饱和聚酯与乙烯基单体混溶而成不饱和聚酯树脂。不饱和聚酯树脂的相对密度在 1.10～1.20 左右，固化时体积收缩率较大，固化树脂的一些物理性质如下。

(1) 耐热性 不饱和聚酯树脂的耐热性不高，绝大多数树脂的热变形温度都在 50～60℃，一些耐热性好的树脂，其热变形温度可达 120℃。线热膨胀系数 α_1 在 130～150×10^{-6}/℃左右。

(2) 力学性能 不饱和聚酯树脂的力学性能比较好，它具有较高的拉伸、弯曲、压缩等强度，见表 2[6]。

(3) 耐化学腐蚀性能 不饱和聚酯树脂耐水、稀酸、稀碱的性能较好，耐有机溶剂的性能差，同时，树脂的耐化学腐蚀能力随其化学结构和几何形状的不同，可以有很大的差异。

表 2 通用刚性不饱和聚酯树脂力学性能

性 能	数 值
拉伸强度，MPa	42～71
拉伸弹性模量，MPa	2.1×10^3～4.5×10^3
伸长率，%	1.3
压缩强度，MPa	92～190
弯曲强度，MPa	60～120

表 3 通用刚性不饱和聚酯树脂介电性能

性 能	数 值
体积电阻，Ω·cm	10^{14}
击穿电压，kV/mm	15～20
介电常数 (60Hz)	3.0～4.4
功率因数 (60Hz)	0.003
耐电弧性，s	125

(4) 介电性能 不饱和聚酯树脂的介电性能良好，见表 3[6]。

3. 化学性质

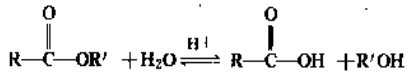
不饱和聚酯是多功能团的线型高分子化合物，在其骨架主链上具有聚酯链键和不饱和双键，而在大分子链二端各带有羧基和羟基。

主链上的双键可以和乙烯基单体发生共聚交链反应，从可溶、可熔状态转变成不溶、不熔状态。

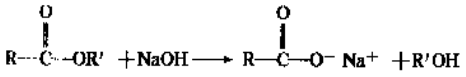
主链上的酯键可以发生水解反应，在酸或碱中，该反应可以加速。若与苯乙烯共聚交联后，可以大大地降低水解反应的发生或基本上不发生水解。

水解的化学反应描述如下：

酸解

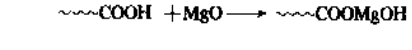


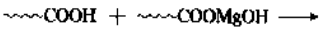
皂化

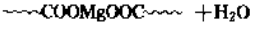


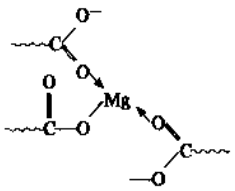
在酸性介质中，水解是可逆的，不完全的，水解产物不会离开反应区发生扩散，所以，聚酯能耐酸性介质的侵蚀；在碱性介质中，形成了共振稳定的羧酸根阴离子，水解成为不可逆的，所以，聚酯耐碱性较差。

聚酯链末端上的羧基可以和碱土金属氧化物或氢氧化物〔例如 MgO，CaO，$Ca(OH)_2$ 等〕反应，使不饱和聚酯分子链扩展，最终有可能形成络合物：

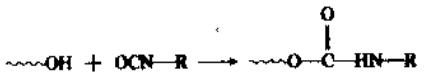








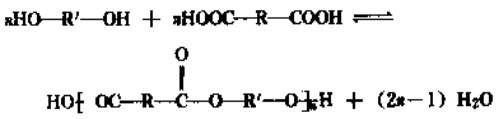
聚酯链末端上的羟基可以和诸如异氰酸酯反应生成氨基甲酸酯键：



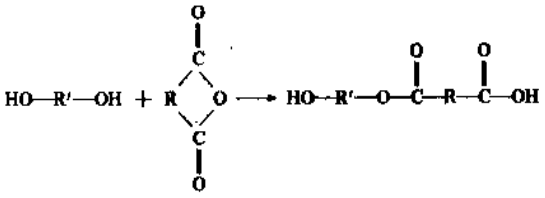
4. 制造方法

4.1. 合成原理

通常，不饱和聚酯是由饱和的及不饱和的二元羧酸或酸酐与多元醇经缩聚反应合成的，具有聚酯链键和不饱和双键的线型高分子化合物，它的合成过程完全遵循线型缩聚反应的历程。由二元酸与二元醇进行缩聚反应：



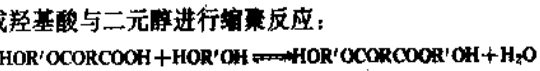
而用酸酐与二元醇进行缩聚反应的特点在于首先进行酸酐的开环加成反应，形成羟基酸：



羟基酸可进一步进行缩聚反应，例如羟基酸分子间进行缩聚：



或羟基酸与二元醇进行缩聚反应：



等等。

由羟基酸出发进行的聚酯化反应的历程完全与二元酸与二元醇的线型缩聚反应的历程相同。

4.2. 原料酸和醇对聚酯性能的影响

不饱和聚酯在交联固化前后的性质有广泛的多变性，这种多变性取决于所用二元酸的种类、数量及二元醇的类型。

4.2.1. 二元酸

在工业上，合成不饱和聚酯均采用不饱和二元酸和饱和二元酸的混合酸组分。

(1) 不饱和二元酸　生产中最常用的是顺丁烯二酸酐（简称顺酐）和反丁烯二酸（简称反酸）（另见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐）。虽然由反酸合成的不饱和聚酯有较快的固化速率，较高的固化程度，固化制品有较高的热变形温度、物理和力学性能以及耐化学药品性能。但普遍使用的还是顺酐，这是因为顺酐熔点低，反应时缩水量少（较反酸少一倍量的缩聚水），在温度高于180℃缩聚时，大部分顺式结构的双键会异构化成反式。可供选用的其它不饱和二元酸有衣康酸、柠康酸、中康酸等（另见二元羧酸）。

(2) 饱和二元酸　合成不饱和聚酯时，加入饱和二元酸共缩聚可以调节双键的密度，增加树脂的韧性和柔顺性，并可改善它在乙烯基单体中的相容性。

最常用的饱和二元酸是邻苯二甲酸酐（简称苯酐），此外也可用间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、癸二酸、四氢苯二甲酸酐、四氯苯二甲酸酐、四溴苯二甲酸酐、六氯内次甲基四氢苯二甲酸（HET酸）等（另见苯二甲酸及其它苯多羧酸；二元羧酸；己二酸）。

国内外生产不饱和聚酯多数采用价廉的邻苯二甲酸酐，其优点是赋予聚酯以韧性，减少聚酯的结晶倾向以及由于苯酐的芳环结构导致与苯乙烯有良好的混溶性。

间苯二甲酸用来代替苯酐可以制得较高分子量的聚酯，固化后的聚酯较邻苯二甲酸型有更好的力学性能，耐热性能、水解稳定性、耐化学药品性能也优良。

用其它的芳族二元酸可制得具有特殊性能的聚酯。用内次甲基四氢邻苯二甲酸酐可制得耐热聚酯。由四氢邻苯二甲酸酐可制得固化后表面发粘情况有所改善的聚酯，而由四氯苯二甲酸酐、四溴苯二甲酸酐和六氯内次甲基四氢苯二甲酸（HET酸）等可制得自熄性聚酯。其中六氯内次甲基四氢苯二甲酸聚酯还具有特殊的耐腐蚀性能[7]。

脂肪族二元酸，例如己二酸、癸二酸等，由于在聚酯的分子结构中导入较长的脂肪链，可用于制备柔性聚酯，但由此制得的聚酯有部分结晶，并使分子链中不饱和双键间的距离增大，导致固化树脂的强度有所降低。

(3) 不饱和酸与饱和酸的比例　不饱和聚酯树脂的力学性能与分子结构中双键的含量关系十分密切。Pakarer[8]等从顺酐/苯酐/丙二醇系的不饱和聚酯研究结果表明：当聚酯链中与每个双键相当的平均分子量 $\overline{M}_{c=c}$ 增大，即随着顺酐浓度的减少，拉伸强度、拉伸弹性模量、伸长率等均增大，而热变形温度、最高放热温度及吸水率则减小。但是在 $\overline{M}_{c-c}$ 等于300左右时，拉伸强度、弯曲强度及伸长率达到最大值，拉伸弹性模量、弯曲弹性模量则开始趋于定值，而热变形温度与吸水率的下降变得缓和。

在不饱和酸/饱和酸=1/1（摩尔）时为一个极限值，

在此比值以下，树脂固化后材料的变形为塑性变形，而在这一比值大于1时，则其变形为弹性极限范围的可逆变形。因此，通用不饱和聚酯树脂是顺酐与苯酐等摩尔投料的。对于合成特殊性能要求的聚酯，可以适当增加顺酐的投料量。

4.2.2. 多元醇

合成不饱和聚酯主要用二元醇，一元醇用作分子链长控制剂，多元醇得到的聚酯有支链结构，使聚酯分子量很快增大且难于控制，易发生过早凝胶。

最常用的二元醇是1,2-丙二醇（简称丙二醇），它具有不对称结构，可降低聚酯的结晶性，与苯乙烯有良好的相容性。即使和多亚甲基酸如己二酸、癸二酸缩聚，也能得到非结晶性聚酯。

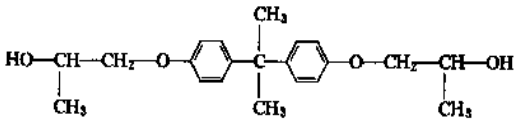
乙二醇是对称结构的二元醇，由于价廉，工业上也广泛使用。由乙二醇得到的聚酯有强烈的结晶倾向，与苯乙烯的相容性。为此要将聚酯的羟端基进行酰化或羧端基进行酯化，降低结晶倾向，增加与苯乙烯的相容性，并可改善固化物的耐水性及电性能。

若采用乙二醇与丙二醇的混合组分，则得到的聚酯与苯乙烯有良好的相容性与稳定性。

分子链中带醚键的一缩二乙二醇或一缩二丙二醇，可得到基本上无结晶的聚酯，并提高聚酯的柔性。但分子链中的醚键增加了对水的敏感性，降低固化树脂的耐水性和电性能。

2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）可提高聚酯的耐水性、耐碱性和水解稳定性。由于新戊二醇具有对称结构，容易产生结晶性，与苯乙烯相容性差，要和其它二元醇混用来加以改善。

二酚基丙烷二丙二醇醚



它是二酚基丙烷与环氧丙烷的加成物，由它得到的聚酯有优良的耐腐蚀性能，特别是具有优良的耐碱性。

在二元醇中加入少量的多元醇（如丙三醇、季戊四醇等），所得到的聚酯有支链结构，固化树脂的耐热性与刚性高。但多元醇和不饱和酸的反应过程不易控制，易发生过早凝胶（另见多元醇；二元醇）。

4.3. 聚酯化过程中顺式双键的异构化

在不饱和聚酯合成的聚酯化过程中，聚酯分子链上的顺式双键会向反式双键转化，反式双键与交联单体苯乙烯的共聚活性要比顺式双键大得多[9]，固化树脂的三向网络结构比通过顺式双键固化的要紧密得多。取决于二元醇的类型以及聚酯化温度，顺式双键向反式双键异构化的程度可以超过90%（摩尔），见表4[10]和表5[11]，含苯环的饱和酸比脂族二元酸有较大的促进异构化作用。

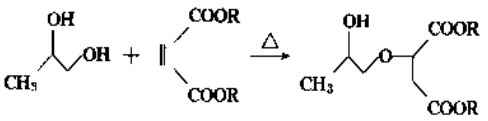
表4 在210℃聚酯化过程中顺式双键异构化程度

不饱和酸	饱和酸	二元醇	顺式双键异构化程度，%（摩尔）
顺丁烯二酸酐		乙二醇	73
顺丁烯二酸酐		70%(摩尔)乙二醇，30%(摩尔)丙二醇	87
反丁烯二酸		一缩二乙二醇	97
顺丁烯二酸酐		一缩二乙二醇	52
顺丁烯二酸酐		丙二醇	93
顺丁烯二酸酐		新戊二醇	68
顺丁烯二酸酐	30%(摩尔)间苯二甲酸	新戊二醇	85
顺丁烯二酸酐	50%(摩尔)邻苯二甲酸酐	一缩二乙二醇	89
顺丁烯二酸酐		2,2,4-三甲基戊二醇	92

表5 聚顺丁烯二酸丙二醇酯在聚酯化过程中顺式双键异构化和聚酯化温度的关系

聚酯化温度，℃	顺式双键异构化程度，%（摩尔）
105	约34
125	约56
140	约75
180	约96

尽管顺丁烯二酸酐在聚酯化过程中有高的异构化程度，由顺酐得到的聚酯和由反酸得到的聚酯之间差异较小，但基于顺丁烯二酸酐的聚酯比相当的基于反丁烯二酸的聚酯显示有高的支链和相对较低的不饱和度。这是由于二元醇容易和顺式双键按下述机理起加成反应，生成顺丁烯二酸衍生物[12]：



顺式双键异构化的程度对不饱和聚酯树脂的固化性能有很大影响。随顺式双键向反式双键转化程度提高，树脂的固化时间与凝胶化时间缩短，放热温度升高，见图1[13]。

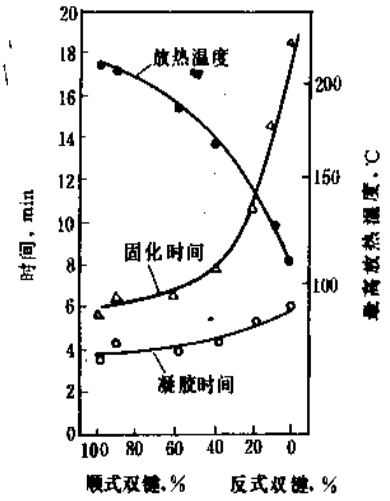


图1　不同含量反式双键与顺式双键的不饱和聚酯树脂的固化性能

4.4.　合成方法

4.4.1.　熔融缩聚法

以二元醇和二元酸直接熔融缩聚，除加入原料外不需加入其它组分。利用醇、水沸程差，结合惰性气体的通量，使反应生成的水通过分馏柱分离出来。此法设备比较简单（图2），生产周期也较短。反应终点由测定聚酯的酸值或粘度控制。反应起始阶段，酸值下降很快，而粘度增加很慢；在反应后阶段，酸值下降很慢，而粘度增加较快，当酸值或粘度到达预定的数值时，即为反应终点。

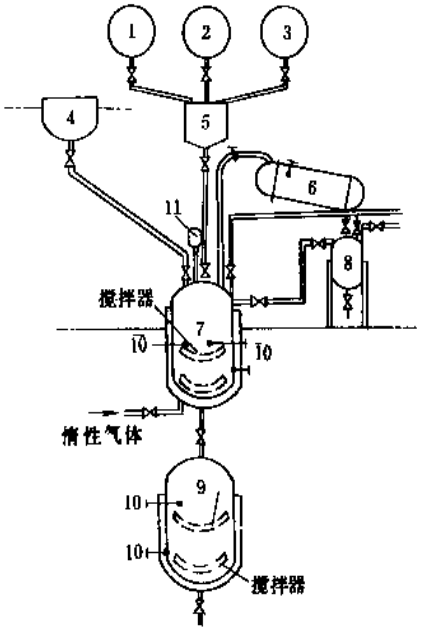


图2　不饱和聚酯树脂生产流程简图

1—丙二醇；2—乙二醇；3—苯乙烯；4—预熔化器；5—称量桶；6—冷凝器；7—反应釜；8—接受器；9—稀释釜；10—热测量器；11—连接压力表或真空计

酸值或粘度合格后降低料温，加入计量的石蜡（防止树脂固化后表面发粘）与氢醌（增加树脂的贮存稳定性），再搅拌一定时间，待进一步稀释。

在稀释釜内预先投入计量的交联单体（如苯乙烯）、阻聚剂和光稳定剂，搅拌均匀。然后将反应釜中的不饱和聚酯慢慢放入稀释釜，控制流速使混合温度不超过90℃。稀释完毕，冷至室温，过滤，包装。

生产过程中原料酸和醇在反应初期一次投料进行缩聚的，工业上称之为“一步法”树脂。若原料酸和醇分两批投入，称为“二步法”树脂，其首先把二元醇与苯酐投入反应釜反应至酸值为90～100mg KOH/g，再投入顺酐反应至终点。在其它条件相同的情况下，两种方法生产的树脂性能有差异，二步法树脂的某些物理性能高于一步法。

在熔融缩聚过程中，还可采用减压或加压的方法。在缩聚反应开始后，当缩水量达⅔～¾时，即可抽真空减压，通常在一刻钟内，逐渐把反应釜内的真空度提高到－0.082～－0.09MPa，反应至酸值达到要求时为止。由于缩聚反应也是体积由大变小的过程，利用系统压力的增大，可以加速反应向生成物方向进行来缩短反应周期，达到提高生产率的目的。

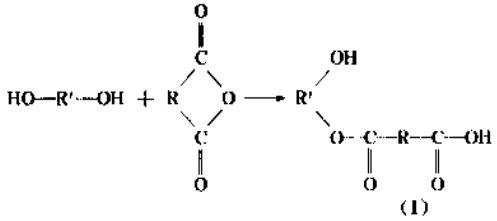
4.4.2.　溶剂法

是在缩聚过程中加入溶剂如甲苯或二甲苯，利用甲苯与水的共沸点较水的沸点低的特点，将反应生成的水迅速带出，促进缩聚反应的进行。其优点是反应比较平稳、易于掌握、产品颜色比较好，但需要有一套回流分水装置，回收甲苯可重复使用。

4.4.3.　环氧化合物法[14～21]

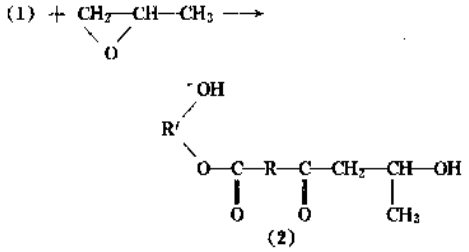
该方法是利用一元环氧化合物，例如环氧乙烷、环氧丙烷代替二元醇合成不饱和聚酯。在环氧乙烷、环氧丙烷和顺丁烯二酸酐及饱和酸酐的混合物反应时，采用二元醇、二元酸或水作为反应起始剂。用二元醇作为反应起始剂，聚酯化反应机理如下。

（1）首先，二元醇（如乙二醇）与酸酐发生开环反应，生成单酯（1）：



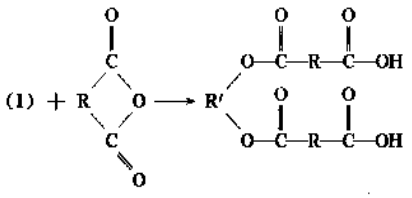
(1)

(2) 一元环氧化合物（如环氧丙烷）与 (1) 的羧基开环酯化，生成化合物 (2)：

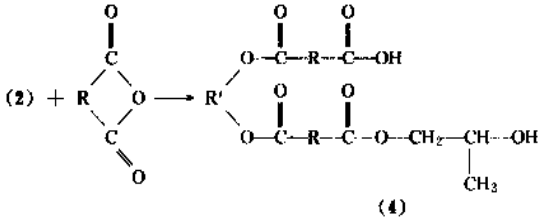


(2)

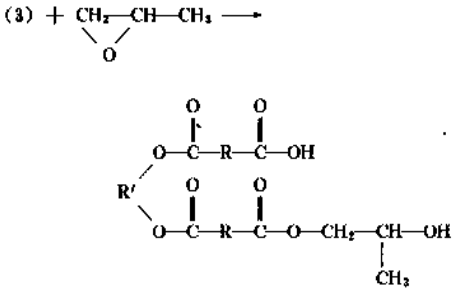
(3) 生成的产物 (1) 和 (2) 继续和酸酐反应，所得到的产物与环氧丙烷继续反应：

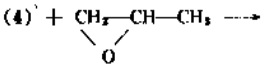


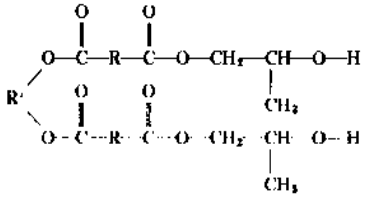
(3)



(4)







反应一直进行到环氧丙烷与酸酐全部消耗完为止。

在有二元醇、二元酸或水作为起始剂的情况下，环氧丙烷与顺酐、苯酐的反应属于开环反应。该反应可以在无催化剂的情况下进行。某些酸、碱或盐可用作催化剂来加快反应速度。

催化剂依据其作用不同可分为两大类：①仅催化环氧丙烷与酸酐的聚酯化反应，例如氯化锂。使用这类催化剂，可以用等摩尔的环氧丙烷与酸酐进行反应，并且聚酯的分子量可以由所用起始剂的量加以控制。②第二类催化剂不仅催化聚酯化反应，还催化环氧丙烷之间的聚醚化反应，例如氯化锌。使用这类催化剂，要使聚酯的酸值降低到适当程度，必须使用大量过量的环氧丙烷，并且最终的聚酯产物中含有聚醚（聚环氧丙烷）的链段，可赋于制品较大的柔韧性。

4.5. 交联单体

不饱和聚酯树脂是由不饱和聚酯与交联单体两部分组成的溶液，因此交联单体的种类及其用量对固化树脂的性能有较大影响。常用的交联单体有如下。①苯乙烯：苯乙烯价格便宜且与不饱和聚酯相容性良好，固化时与聚酯分子链中的不饱和双键能很好共聚，固化树脂的物理性能较好，是最常用的单体。②乙烯基甲苯：工业上常用的乙烯基甲苯是间位与对位的混合物，乙烯基甲苯比苯乙烯有较短的固化时间与较高的固化放热峰温度。乙烯基甲苯用作交联单体的主要优点是吸水性较苯乙烯固化的树脂低，电性能尤其是耐电弧性有所改善，固化树脂的体积收缩率比苯乙烯固化的树脂要低。③二乙烯基苯：二乙烯基苯非常活泼，它与聚酯组成的溶液在室温时易于聚合，常与等量的苯乙烯并用，可得到相对稳定的不饱和聚酯溶液，然而它比单独用苯乙烯时的活性要大得多。④甲基丙烯酸甲酯：甲基丙烯酸甲酯本身与不饱和聚酯分子链中的不饱和双键的共聚倾向较小，所以常和苯乙烯并用。甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯并用作为交联单体可以改进固化聚酯的耐气候性。甲基丙烯酸甲酯的其它优点是树脂粘度较小，有利于提高对玻璃纤维的浸润速率，它的折射率较低，因此使固化树脂与玻璃纤维有相近的折射率。但它的价格较贵，沸点较低，易于挥发，与苯乙烯并用后使固化树脂的体积收缩率大于单独用苯乙烯固化的树脂。⑤邻苯二甲酸二烯丙酯：邻苯二甲酸二烯丙酯的反应活性比乙烯基类单体及丙烯酸类单体要低，即使有引发剂存在，也不能使不饱和聚酯树脂室温固化。同时它的挥发性及固化时的放热峰温度

都较低，广泛用于制备聚酯预浸料、聚酯模压料（片状模压料及料团状模压料）等。⑥三聚氰酸三丙烯酯：三聚氰酸三丙烯酯作交联单体可以改进聚酯的热稳定性，得到的固化树脂具有高的热变形温度。

5. 添加剂和辅助材料

5.1. 阻聚剂

通常在不饱和聚酯树脂中使用的阻聚剂有两种：一类是各种取代的酚的衍生物，例如氢醌（对苯二酚）、苯醌、对叔丁基邻苯二酚等；另一类是有机碱的盐[22,23]，例如三甲基苄基氯化铵或溴化铵，三乙基苄基氯化铵或溴化铵等。

一个理想的阻聚剂应能满足下述条件：①与不饱和聚酯树脂混溶性好；②高温或常温下能有效地阻止聚合反应的发生，使不饱和聚酯树脂有较长的贮存期；③低毒或无毒性；④不会使固化后的树脂着色。一般能满足①、②者均可考虑采用，要同时满足上述条件是较困难的。

如果将几种阻聚剂搭配使用，则阻聚效果会更佳。例如，在产生不饱和聚酯树脂时可同时加入对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚。其中，对苯二酚阻聚活性最强，它在不饱和聚酯与苯乙烯相混溶时，可耐130℃左右的高温，约在1min内不引起共聚作用。对叔丁基邻苯二酚虽在受热时会分解，失去阻聚效能，但它在低温下的阻聚效果较对苯二酚高许多倍，可以有效地阻止树脂凝胶。

5.2. 引发剂[24,25]

应用于不饱和聚酯树脂的引发剂通常都是有机过氧化物，按化学结构可分为五类，见表6。

表6　常用有机过氧化物的分类

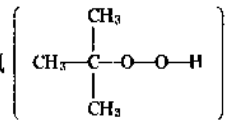
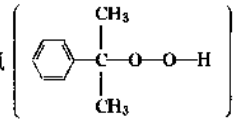
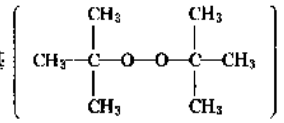
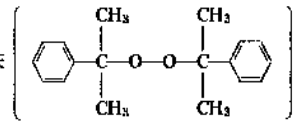
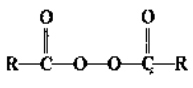
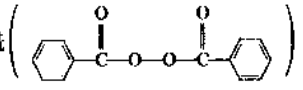
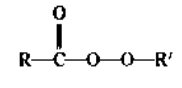
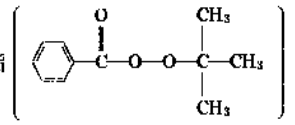
种　类	结构通式	代表性化合物
1. 烷基过氧化氢	R—O—O—H	叔丁基过氧化氢  异丙苯过氧化氢 
2. 过氧化二烷基	R—O—O—R	过氧化二叔丁基  过氧化二异丙苯 
3. 过氧化二酰基		过氧化二苯甲酰 
4. 过酸酯		过苯甲酸叔丁酯 
5. 酮过氧化物，是由酮类氧化后生成的一种氧化衍生物混合体		过氧化甲乙酮 过氧化环己酮

表 7 常用有机过氧化物的特性

名称	物态	有效成分 %	临界温度 ℃	半衰期 温度,℃	半衰期 时间, h	活化能 kJ/mol	活性氧 %
叔丁基过氧化氢	液	72	110	130	520		12.7
				145	120		
				160	29		
				172	10		
异丙苯过氧化氢	液	74	100	115	470		7.7
				130	113	125.6	
				145	29		
				160	9		
过氧化二叔丁基	液	98～99	100	100	218		10.8
				115	34	146.9	
				130	6.4		
过氧化二异丙苯	固	90～95	120	115	12		5.5
				130	1.8	169.9	
				145	0.3		
过氧化二苯甲酰	固	96～98	70	70	13.0		6.4
	糊	50		85	2.1	125.6	3.3
		(邻苯二甲酸二丁酯)		100	0.4		
过氧化二月桂酰	固	98	60～70	60	13		3.9
				70	3.4	128.5	
				85	0.5		
过苯甲酸叔丁酯	液	98	90	100	18		8.1
				115	3.1	145.2	
				130	0.55		
过氧化环己酮(混合物)	固	95	88	85	20		12.0
	糊	50		100	3.8		7.0
		(邻苯二甲酸二丁酯)		115	1.0		
过氧化甲乙酮(混合物)	液	60	80	85	81	119.3	11.0
		(邻苯二甲酸二甲酯)		100	16		
		50		115	3.6		9.0
		(邻苯二甲酸二甲酯)					

各种有机过氧化物的特性是用活性氧含量、临界温度、半衰期等来表征的。

(1) 活性氧含量 又称有效氧含量。对于纯粹的过氧化物,活性氧含量是代表有机过氧化物纯度的指标。实际上由于纯粹有机过氧化物贮存的不安定性,通常与惰性稀释剂如邻苯二甲酸二丁酯、亚磷酸三苯酯或固体粉状惰性填料,如轻质碳酸钙、白云石粉等作为分散剂来降低有效氧的含量,以利于贮存。

(2) 临界温度 指过氧化物受热分解形成自由基时所需的最低温度。临界温度以下,过氧化物形成自由基的速度很慢,观察不到它有引发活性,而达到临界温度时,过氧化物才具有引发活性,能使不饱和聚酯树脂以可观测到的速度进行交联反应。

(3) 半衰期 指在给定的温度下,有机过氧化物分解一半所需要的时间,常用来评价过氧化物的活性大小。

不饱和聚酯树脂常用的一些有机过氧化物的特性见表7。

5.3. 促进剂[25]

能作为不饱和聚酯树脂引发剂的过氧化物,其临界温度都在60℃以上,对于固化温度要求在室温时,这些过氧化物就不能满足此要求。必须设法使过氧化物的临界温度降低。能促使有机过氧化物在室温下就能分解而产生游离基的物质称为有机过氧化物促进剂。

(1) 促进剂的分类 促进剂按其效果可分成3类:①只对过氧化物有效的;②只对氢过氧化物有效的;③对过氧化物和氢过氧化物两者都有效的。

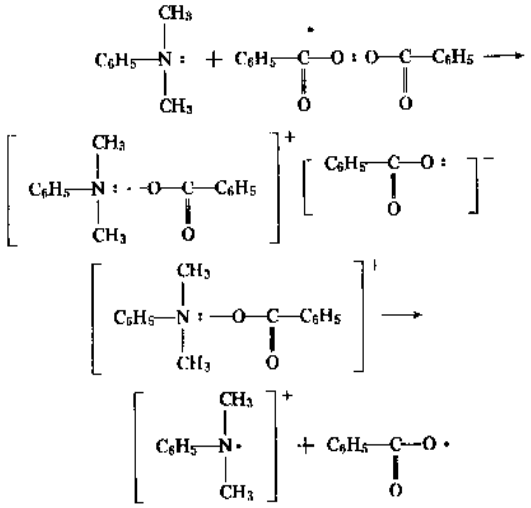
对过氧化物有效的促进剂主要是叔胺——苯胺衍生物,如*N*,*N*-二甲基苯胺、*N*,*N*-二乙基苯胺和*N*,*N*-二甲基对甲苯胺等。

对氢过氧化物有效的促进剂大都是具有变价的金属皂，如环烷酸或辛酸钴、钒、锰等。

对过氧化物和氢过氧化物两者都有效的促进剂有十二烷基硫醇等，但由于硫醇类促进的固化树脂体系的适用期相当短，目前还没有被应用于实际。

(2) 促进剂的促进历程

① 叔胺-有机过氧化物体系　叔胺对过氧化物的促进历程如下：



根据上述历程，过氧化物可以在室温的条件下就分解产生具有引发活性的游离基。

② 变价金属皂-氢过氧化物体系　这类引发体系称为“氧化-还原”引发体系，因为它们主要用来室温固化不饱和聚酯树脂，所以又称为“油溶性氧化-还原”体系。

变价金属皂的促进作用，是由于发生氧化-还原作用，而促使氢过氧化物在室温的条件下就分解产生具有引发活性的游离基：

$$ROOH+Co^{2+}\longrightarrow Co^{3+}+RO\cdot+OH^-$$

$$ROOH+Co^{3+}\longrightarrow Co^{2+}+ROO\cdot+H^+$$

由于低价和高价阳离子都能够产生出游离基，所以，少量的金属离子就可以使大量的氢过氧化物分解成游离基。

但是，过氧键（—O—O—）处发生电子转移，改变了金属离子的价数，只生成一个游离基。在这类氧化-还原引发体系中，一个电子由一个分子或一个离子转移到另一个离子或分子上去，因而生成游离基。若有两个电子发生转移，则常形成离子，不能生成游离基。有机过氧化物视反应条件不同可以是氧化剂（受电子体），也可以是还原剂（给电子体）。

$$M^{n+}\text{（还原剂）}+ROOH\longrightarrow M^{(n+1)+}+RO\cdot+OH^-$$

$$M^{n+}\text{（还原剂）}+ROOH\longrightarrow M^{(n+2)+}+RO^-+OH^-$$

$$M^{n+}\text{（氧化剂）}+ROOH\longrightarrow M^{(n-1)+}+ROO\cdot+H^+$$

$$M^{n+}\text{（氧化剂）}+ROOH\longrightarrow M^{(n-2)+}+ROO^++H^+$$

5.4. 填　料[26]

使用填料的目的主要是：

(1) 抑制固化反应热。添加传热性较好的填料可有利于反应热的散逸，能有效地降低树脂固化时的放热峰温度。

(2) 改进树脂固化产物的某些性能。如添加金属粉（如铝粉），或石墨、氧化铁粉等可以提高传热性和导电性。二硫化钼、石墨或二氧化钛可以提高耐磨性。石英粉、云母粉、水合氧化铝等可以提高电绝缘性。辉绿岩粉、石墨粉等可以提高耐化学腐蚀性等。

(3) 赋予树脂以触变性、自熄性等。

(4) 降低成本。因为填料比起不饱和聚酯树脂来说价格是便宜的，使用填料可以相应地减少树脂的用量，降低成本。

填料主要是无机物，也可以是金属或非金属等。一般选择填料应以中性或微碱性为宜，并且对聚酯树脂或固化剂和促进剂不起反应或反应极微。

聚酯树脂常用的几种填料及使用效果见表8、表9。

表8　几种填料的主要性能

类　别	名　称		相对密度	细度，目	吸树脂量，%
硅酸盐类	瓷　土		1.5～2.9	100～325	14～40
	高岭土(粘土)		2.58	325	10
	滑石粉		2.4～2.9	200～325	30
	空心玻璃球		0.3	75μm	3～5
碳酸盐类	轻钙		2.71	325	55～58
	重钙	一飞	2.7～2.9	200	12
		二飞	2.7～2.9	325	4～12
		三飞	2.7～2.9	325	4～16
		四飞	2.7～2.9	400	5～17
硫酸盐类	硫酸钡		4.4	120	18
氧化物类	氧化铝		2.5～2.9	100～325	40
	氢氧化铝		2.42	100～325	6～55
	三氧化二锑		5.45～5.9	325	

表9　填料的不同使用效果

使用效果	填　料　名　称
导热、导电性	金属粉、石墨、炭黑
电绝缘性	云母粉、石英粉、水合氧化铝
耐磨性	二硫化钼、石墨、二氧化钛
耐腐蚀性	玻璃粉、辉绿岩粉、石墨粉、硫酸钡
阻燃性	三氧化二锑、氢氧化铝、氢氧化镁

填料的添加量一般应考虑下述几个因素：

① 保证填料的每个颗粒都能被树脂浸润；

② 聚酯树脂在添加填料后仍有适宜的粘度，便于操

作；

③ 保证固化制品能符合各种性能要求。

5.5. 触变剂

触变剂是指具有触变性的一类物质。当聚酯树脂中加入触变剂后就具有触变性，使其在倾斜面、垂直面上使用时，可以防止流胶。

常用而有效的触变剂有气相二氧化硅、氢化蓖麻油、粉状聚氯乙烯等。一般用量为1～3%。

5.6. 颜料与染料

为了制造彩色制品，须在聚酯树脂中加入一定量的颜料或染料。常用的是颜料，有时也可以用染料。由于它们的用量很少，通常不会明显地影响固化树脂的性能。然而，对树脂固化反应却常常会有阻聚作用。有些颜料或染料还会降低树脂的老化性能。选用的颜料或染料应满足下列要求：①着色效果好、遮盖力强；②在树脂中分散性好，分散后不发生分离、凝聚、沉淀等现象；③对引发剂、促进剂稳定，不影响树脂的固化；④对固化树脂的性能没有不良影响；⑤色泽鲜艳悦目，耐候性、耐热性好。

常用的颜料、染料及其性能列于表10[27]。

表10 聚酯常用的颜料及其性能

颜料的色别	耐光性	耐热性	遮盖力	对树脂固化有无影响
白色				
钛白(氧化钛)	优	良	良	微
锌白(氧化锌)	优	良	良	有阻聚作用
黑色				
灯烟黑	良	良	良	有阻聚作用
炭黑	良	良	良	有阻聚作用
铁黑(Fe_3O_4)	良	良	劣	微
黄色				
镉黄	良	良	优	有阻聚作用
铬黄	劣	良	良	微
赭黄	良	良	良	微
红色				
镉红	良	良	劣	有阻聚作用
立索尔红	劣	劣	良	阻聚作用较小
正红	劣	劣	良	有阻聚作用
氧化铁红	良	良	良	微
甲苯胺红	劣	劣	优	有阻聚作用
橙色				
镉	良	良	劣	有阻聚作用
铬	劣	良	良	微
钼	劣	良	良	微
绿色				
铬绿	劣	良	良	微
酞菁绿	良	良	良	有阻聚作用
蓝色				
酞菁蓝	良	良	良	有阻聚作用
钴蓝	良	良	良	微
铁蓝	优	良	良	有阻聚作用
群青蓝	优	良	劣	微

5.7. 光稳定剂

聚酯树脂制品在室外长期暴置在日光下，容易造成光老化，致使制品发生变色、龟裂、脆化、力学性能下降、电气性能变坏。在聚酯树脂中加入0.25～1.0%的光稳定剂，就可以克服上述的弊病。

适用于聚酯树脂的光稳定剂要求有良好的热稳定性和光稳定性，几乎不吸收可见光，毒性小，不会使制品着色。用于聚酯树脂的紫外光吸收剂有二苯甲酮类；水杨酸酯类；苯并三唑类等（另见光稳定剂）。

5.8. 阻燃剂[28,29]

不饱和聚酯树脂阻燃化方法一般有两种：一是使用含卤素的阻燃原料；二是加入添加型阻燃剂。

目前广泛使用的添加型阻燃剂见表11。

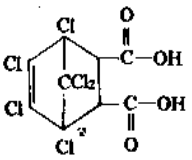
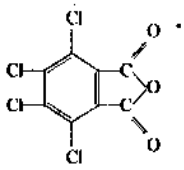
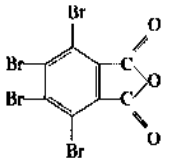
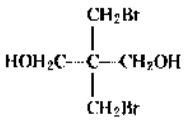
表11 常用不饱和聚酯树脂添加型阻燃剂

类别	阻燃剂名称
无机化合物	氢氧化铝(水合氧化铝)
	氢氧化镁
	多磷酸铵
	硼酸锌
	三氧化二锑
有机化合物	氯化石蜡(加入Sb_2O_3)
	磷酸三乙酯
	三(β-氯乙基)磷酸酯
	亚磷酸三苯酯
	三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯
	三(2,3-二溴丙基)磷酸酯

一般来说，添加型阻燃剂对不饱和聚酯树脂固化后的力学性能、耐腐蚀性能有较大影响，而且容易迁移和渗出。为了解决这个缺点和不足，可采用含卤素的阻燃原料，使之参加反应，从而制成反应型阻燃不饱和聚酯树脂。表12是常用的不饱和聚酯反应型阻燃剂。

在添加型无机阻燃剂中，近年来氢氧化铝作为无毒、价廉的阻燃添加剂，已获得了实际的应用。有关阻燃剂及其性能参见阻燃剂。

表 12　常用不饱和聚酯反应型阻燃剂

化合物名称	结　构　式	分子量	卤素，%	熔点，℃
氯茵酸		388.9	54.7	208～210
四氯邻苯二甲酸酐		285.9	49.6	254～255
四溴邻苯二甲酸酐		463.7	68.8	276～280
2，2'-二(溴甲基)-1.3丙二醇		262	约61	80～100

6.　不饱和聚酯的主要品种

不饱和聚酯树脂的品种甚多，从产品性能来分，主要有以下几个类型。

(1) 通用型　通用型树脂是一种刚性树脂，大多用于手糊玻璃纤维增强塑料（又称玻璃钢，下同）和其它成型玻璃钢制品。

(2) 柔韧型　这一类树脂固化后较通用型树脂具有较好的坚韧性。韧性树脂可以单独使用，也可以掺入到刚性树脂中一起使用，提高抗冲强度。

(3) 弹性型　弹性树脂具有较高的弯曲强度和较低的弯曲模量，比通用型树脂更坚韧。

(4) 光稳定型和耐气候型　这类树脂使用新戊二醇及甲基丙烯酸酯类交联单体，并添加紫外光吸收剂，提高了树脂的耐候性和改善了光稳定性。

(5) 透明聚酯　这类树脂不仅透明性好，无色或水白色，而且聚酯浇铸体的折射率与玻璃纤维的折射率一致。

(6) 耐热型　耐热型树脂的热变形温度一般大于110℃，在较高的温度时仍能保持原来的强度。

(7) 高强型　这类树脂具有高的强度和坚韧性。

(8) 耐化学药品型　这类树脂具有优良的耐酸、碱、盐和有机介质的浸蚀性能。

(9) 阻燃型　一般阻燃树脂是在合成树脂时，使用一种能阻燃的成分。亦有在通用型树脂中加入无机或有机阻燃剂制得。

(10) 空气干燥型　在合成这类聚酯的原料中使用环戊二烯或烯丙基醚化合物。这树脂在与空气接触后，表面不会发粘，硬化良好，与通用型树脂一样，可以在低温或室温条件下固化而没有特殊的要求。

(11) 低收缩、低放热型　这是一类铸塑用树脂，具有下述几个特性：①固化过程中的收缩性低；②放热峰值低；③不会龟裂和产生细微的裂纹；④透明性好和颜色浅。

(12) 低苯乙烯排出量树脂　这类树脂在应用加工过程中，向操作环境挥发散失的苯乙烯量较低。

(13) 胶衣树脂　用于复合材料中的胶衣层，以提高制品的外观（美观）、质量和使用寿命。按照使用要求，胶衣树脂主要分为以下几类：①通用型胶衣：耐沸水、耐摩擦、耐肥皂或清洁剂的腐蚀，具有良好的表面光泽，主要用于人造浴缸、卫生洁具、人造大理石及其它一般用途的制品；②耐化学腐蚀胶衣：用于耐腐蚀制品的表面；③光稳定型胶衣：具有优良的耐气候性；④食品容器用的胶衣。

(14) SMC 或 BMC 专用聚酯　这类树脂具有以下的特性：①低粘度；②增稠快；③活性高，能快速固化；④在加入引发剂、增稠剂后的几个月存放期内性能稳定，且在高温时能快速固化。

(15) 其它　除上述品种外，还有近年来的新品种，如注射、RTM、挤拉等成型工艺专用树脂。

7.　产品技术要求和分析方法

7.1.　产品技术要求

对于以苯乙烯为主要交联单体的供低压成型玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）用的液体不饱和聚酯树脂的技术要求按 GB 8237《玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）用液体不饱和聚酯树脂》执行。其它不饱和聚酯树脂参照 GB 8237。

7.2.　分析方法

(1) 外观　把树脂样品倒入容积为100ml的标准比色管内，使树脂液面高度为100mm，用肉眼检查有无杂物、液体分层等异状。

(2) 酸值　按 GB 2895“不饱和聚酯树脂酸值的测定”进行。

(3) 粘度　按 GB 7193.1“不饱和聚酯树脂粘度测定方法”进行。

(4) 25℃凝胶时间　按 GB 7193.6“不饱和聚酯树脂25℃凝胶时间测定方法”进行。

(5) 80℃凝胶时间　按 GB 7193.4“不饱和聚酯树

脂80℃下反应活性测定方法”的5.2条进行。

(6) 固体含量 按GB 7193.3“不饱和聚酯树脂固体含量测定方法”进行。

8. 毒性与安全

不饱和聚酯最常用的交联单体是苯乙烯，而苯乙烯是有毒的。在树脂的应用加工过程中，苯乙烯随着树脂的固化放热向操作环境中不断挥发散失，污染操作环境，直接危害操作人员的身体健康。对此，许多国家对操作环境中苯乙烯蒸气浓度有着严格的规定，并在努力开发“低苯乙烯排出量树脂”[30,31]。有关苯乙烯及其性能参见苯乙烯及其衍生物。

9. 用 途

不饱和聚酯树脂早期主要用作涂料，1941年开始用于浇铸，1942年以后出现了玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂（玻璃钢）。目前，80%以上的不饱和聚酯树脂用来制造玻璃纤维增强塑料，其它应用所占比重虽不大，但应用面很广。

9.1. 未增强的不饱和聚酯树脂的应用

(1) 表面涂层 聚酯树脂已广泛用来涂装家具（聚酯家具、宝丽板等）、钢琴、缝纫机台板等。涂膜具有耐候性、耐水性、耐油性、耐酸性、硬度高、光泽好、不易粘污等优点。

(2) 浇铸（铸塑料） 这方面最重要的用途为制造聚酯钮扣，目前已经全面取代传统的有机玻璃钮扣，国内用于制造钮扣的聚酯树脂已达树脂年产量的10%左右。还用来制造人造玛瑙、人造大理石，用作盥洗室洁具、建筑物的装饰品。用于电子元件与电器部件的包容，动物、地质和生物标本的保藏等。

(3) 腻子 聚酯腻子有较高的粘结力，耐腐蚀、耐老化，具有触变性和气干性，国外已经完全替代传统的修补材料用于汽车修补，中国正在逐步推广应用。随着我国汽车工业的发展，汽车腻子的用量将是十分可观的。

(4) 聚酯混凝土 用聚酯树脂作为胶结材料，再添加各种骨料和粉料，可制得一种新型的高强度、多功能聚酯混凝土。它具有高强度，抗渗性及抗冲击性好，耐磨及耐腐蚀等优点，国内外已广泛用作耐腐蚀地坪。

(5) 无溶剂清漆 聚酯树脂可作为一种无溶剂清漆用于各种电器零件的浸渍。

9.2. 玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）方面的应用

不饱和聚酯树脂在玻璃钢方面的应用与成型加工方法有关。成型加工方法主要有：手糊法（包括喷射成型法）；纤维缠绕法；挤拉法；连续层压法；SMC/BMC等。

表13列出1982～1991年美国聚酯玻璃钢的产量和用途。

(1) 手糊法（包括喷射成型法） 用来制造船艇，船用设备及部件，汽车外壳及部件，贮罐、贮槽及管道，建筑材料，需要高强度的大型部件，办公家具，体育用品等。

(2) 纤维缠绕法 用来制造具有高度纤维定向和玻璃纤维含量高的特高强度的圆筒型制品，像化学和燃料贮蓄槽、贮蓄桶和管道，大型火力发电厂用的烟道，压力容器，火箭发动机箱等。

(3) 挤拉法 用来制造各种轻质、高强度、耐腐蚀的玻璃钢型材。国外已经广泛取代铝合金型材应用于耐腐蚀（如格栅、栏杆等），建筑（如建筑板材、房顶支撑梁、窗框和门框等），汽车（如保险杠系统、卡车尾部档板和其它汽车部件等，其它还有高效风能系统，食品冷冻、冷藏箱门框，工具把手等。国外油田已经用玻璃钢抽油杆取代一直沿用的钢制抽油杆采油，大大提高原油的日产量。中国油田也开始积极推广这项新工艺。

表13 1982～1991年美国聚酯玻璃钢的产量和用途

用途	年产量，kt									
	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
航空、宇航	9	10	12	13	15	15	15	16	15	16
家用电器	32	34	39	39	40	41	42	42	42	38
建筑材料	120	180	190	181	184	178	188	193	171	153
消费品	45	52	59	60	59	59	62	63	58	55
耐腐蚀制品	110	130	145	145	146	148	154	159	153	149
电气部件	53	23	28	22	24	25	24	24	24	23
船艇	112	125	140	145	147	159	170	160	136	100
运输车辆	64	80	92	100	91	89	92	100	98	84
其它	30	33	23	24	23	23	23	24	22	21
合计	575	667	728	729	729	737	770	781	722	639

(4) 连续层压法　用来制造上釉薄片，建筑用波纹板和平板，电气绝缘材料等。

(5) SMC/BMC　SMC主要用来制造汽车壳体和零部件，小船，浴缸，窗框等。由SMC制得的玻璃钢制品表面可达到A级表面精度、高强度、耐高温性。BMC在我国已成为各类更新换代低压电器产品的材料。

参考文献

[1] Bradley, T. F., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 440(1937).

[2] Bradley, T. F., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 579(1937).

[3] Bradley, T. F., Kropa, E. L. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1270(1937).

[4] US 2195362(1940), Ellis, E..

[5] US 2423042(1947), Muskat, I. E..

[6] 上海化工学院玻璃钢教研室编著，《合成树脂》，1～2页，中国建筑工业出版社，北京，1979年。

[7] 皮尔·施伟法，热固性树脂，7(3)，23(1992)。

[8] Parker, E. E., Moffett, F. W., *Ind. Eng. Chem.*, **46**(8), 1615(1954).

[9] Mayo, F. R., Lewis, F. M., Walling, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1529(1948).

[10] Curtice, L. G. et al., *I & EC. Prod. Res. Dev.*, **3**, 218 (1964).

[11] Vanso-Szmercsanyi, I. et al., *J. Applied Polymer Science*, **10**, 513～522(1948).

[12] Parker, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, **58**(4), 53(1966).

[13] 滝山栄一郎，"ポリエステル樹脂"，p. 59，日刊工業新聞社，1970.

[14] Waddill, H. G., Milligam, J. G., Peppel, W. J., *I&EC. Prod. Res. Dev.*, **3**(1), 5(1964).

[15] US 2822350(1958), Hayes, R. A. (Goodyear Tire & Rubber Co.).

[16] GB 945853(1964), (Chemische Werke Huels A-G).

[17] GB 1000534(1965), (Chemische Werke Huels A-G).

[18] DD 1900181 (1969), Schimpfle, H. U., Gesierich, A., Weller, M., Bischof, C. (Deutsche Akademie der Wissenschaften Zu Berlin).

[19] DD 1900182 (1970), Schimpfle, H. U. (VEB. Chemishe Werke Buna).

[20] US 3374208 (1968), Sciner, J. A., Parker, E. E. (PPG Industries, Inc.).

[21] JP 8287421 (1982), Kokai Tokkyo Koho (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.).

[22] US 2846411(1958), Meyer, E. W., Klein, J. S(the Glidden Company).

[23] Lord, E. W. et al., *I&EC. Prod. Res. Dev.*, **10**, 391(1971).

[24] Magell, O. L., Kolczynski, J. R., *ind. Eng. Chem.*, **58**(3), 25 (1966).

[25] 姚希曾，玻璃钢，(4)，24(1979)。

[26] H. S. 卡茨、J. V. 米路西凯著，李佐邦等译，《塑料用填料及增强剂手册》，6～260页，化学工业出版社，北京，1985年。

[27] 北京251厂、北京玻璃钢研究所编著，《玻璃钢工艺和性能》，42页，中国建筑工业出版社，北京，1973年。

[28] 蔡永源，热固性树脂，2(3)，33(1987)。

[29] Maurice Willian Ranney, "Flame Retardant Polymers", pp. 149～168, Noyes Data Co., US, 1970.

[30] Kicko-Walczak, E., Penczek, P., *Kunststoffe*, **74**(8), 464 (1984).

[31] 柏孝达，热固性树脂，6(1)，12(1991)。

基本参考文献

1. Bjorksten, I., Harker, B, et al., "Polyester and Their Application", Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.
2. Brian Parkyn, Clifton, B. V., "Polyesters·vol. 2·Unsaturated polyesters and Polyester Plasticizers", pp. 3～89, London Iliffe Books Ltd., 1967.
3. Mark, H. F. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 11, pp. 129～167, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
4. 滝山栄一郎，"ポリエステル樹脂"，日刊工業新聞社，1970.
5. 上海化工学院玻璃钢教研室编著，《合成树脂》，中国建筑工业出版社，北京，1970年。

juzhi xianwei

聚酯纤维　Polyester Fibers

郁铭芳　上海市合成纤维研究所

1. **概述**…… 585
2. **结构与性能**…… 586
2.1. 分子结构…… 586
2.2. 物理性能…… 586
2.3. 化学性质…… 586
2.4. 染色性能…… 587
3. **合成方法**…… 588
3.1. 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的合成 …… 588
3.1.1. 原料来源…… 588
3.1.2. 酯化与酯交换…… 589
3.1.3. 缩聚…… 589
3.2. PET 纤维的制造…… 589
3.2.1. 纺丝…… 590
3.2.2. 拉伸与定型…… 591
3.2.3. 高速纺丝与纺丝拉伸…… 591
3.2.4. 假捻变形和空气变形…… 592
4. **改性聚酯纤维**…… 593
4.1. 异形纤维…… 593
4.2. 着色纤维…… 593
4.3. 细旦纤维…… 593
4.4. 复合纤维…… 593
4.5. 抗起球纤维…… 593
4.6. 高收缩纤维…… 594
4.7. 阳离子染料可染纤维…… 594
5. **聚对苯二甲酸丁二酯纤维**…… 594
6. **芳香族聚酯纤维**…… 595
7. **应用**…… 596
参考文献…… 596

1. 概　述

聚酯纤维是至少含有85%以酯键$\left(\begin{array}{c}O\\ \|\\ -C-O-\end{array}\right)$连接起来的高聚物，经纺丝而成的合成纤维。

1928～1932年，美国的W. H. Carothers开始研究从聚酯和聚酰胺制造合成纤维。他以脂肪族二元酸和二元醇为原料，制得可纺丝的高聚物，如聚癸二酸乙二酯等，但由于熔点太低（75℃），在纺织上没有实用价值。到本世纪40年代初，英国的J. R. Whinfield和J. T. Dickson以对苯二甲酸和乙二醇为原料，制得了在纺织上有实用价值的聚酯纤维，并命名为Terylene(特丽纶)。美国杜邦公司获得了在美国生产的专利权，并于1953年建成工厂，投入生产，商品名为Dacron（达克纶）。英国ICI公司取得了世界其余地区的生产专利权，并也在50年代初投入工业化生产，商品名仍采用Terylene[1,2]。这是目前世界上工业化生产聚酯纤维中最主要的品种。中国商品名为涤纶。

几乎与Whinfield和Dickson同时，德国的P. Schlack以对苯二甲酸和丁二醇为原料制得了适用于纺织加工的聚酯纤维。美国Fiber Industries公司投入小批量生产，商品名为Fortrel Ⅱ。Eastman Chemical Products公司曾以对苯二甲酸和1,4-环已烷二甲酯为原料制成纤维，投入小批量生产，商品名为Kodel[1]。

经过长时期的研究，具有高强度、高模量的高性能全芳香族聚酯纤维在20世纪80年代终于试制成功，并投入少量生产。

在聚酰胺、聚丙烯腈和聚酯三大合成纤维中，聚酯纤维实现工业化生产最晚，但其发展速度最快。聚酯纤维的世界总产量在1960年和1972年先后超过了聚丙烯腈纤维和聚酰胺纤维的世界总产量，成为合成纤维的第一大品种[3]。1990年聚酯纤维的世界总产量已达到8620kt，占世界化学纤维总产量的48.6%[4]。预计聚酯纤维仍将以较高的速度增长。

中国于1958年开始研究聚酯纤维。70年代以来，随着石油化学工业的发展，聚酯纤维的产量迅速增长。中

国在江苏省仪征建成的仪征化学纤维联合工业公司聚酯年总生产能力达520kt，是目前世界上规模最大的聚酯纤维生产工厂。1990年中国聚酯纤维总产量为1042kt，占全国化纤总产量的63.2%。

世界和中国聚酯纤维产量增长情况见表1。

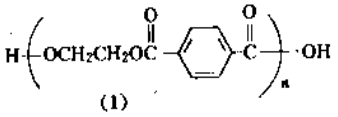
表1 世界和中国聚酯纤维的产量[4~8]

年份	世界		中国	
	产量 kt	占化纤总产量的比例，%	产量 kt	占化纤总产量的比例，%
1970	1650	20.3	1.3	0.13
1975	3370	32.7	17.5	11.3
1980	5120	37.3	118.0	26.2
1985	6510	42.4	516.0	54.4
1990	8620	48.6	1042	63.2

2. 结构与性能

2.1. 分子结构

聚酯纤维的主要品种是聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate，PET)纤维，其分子结构式见(1)。



(1)

一般纺织用聚对苯二甲酸乙二酯纤维的数均分子量($\bar{M}_n$)约为15000~20000。分子量较低的纤维具有较好的抗起球起毛性能，而分子量较高的则可用于制造产业用的高强力纤维。

纤维的结晶度和取向度对纤维的性能有很大的影响。经纺丝和拉伸后的纤维，由晶区和非晶区（无定形区）所组成。用X射线衍射法研究聚对苯二甲酸乙二酯纤维的结晶，其晶胞属三斜晶系，分子链接近于以平面结构、相互平行排列。当熔体骤冷时，形成非晶聚合物，是无色透明的固体，密度为1.335g/cm³。分子链段在高于玻璃化温度（晶态为81℃，非晶态为67℃）时开始运动，在100℃时开始结晶，最大结晶速率温度为170~190℃，熔融时结晶消失。结晶的聚对苯二甲酸乙二酯是乳白色固体，晶体密度为1.455g/cm³[9,10]。结晶度一般可用密度法测定：

$$x=\frac{d_c}{d}\frac{(d-d_a)}{(d_c-d_a)}$$

式中 x——试样结晶度；

d——试样密度，g/cm³；

d_c——完全结晶的晶体密度（1.455g/cm³）；

d_a——完全非晶的密度（1.355g/cm³）。

纤维拉伸时，分子受外力的作用，沿纤维轴取向排列。取向度主要随拉伸倍数的增加而增大，拉伸温度和拉伸速度对其也有一定影响。取向度可用X射线衍射法、双折射法和声速法测定。X射线法测定的是晶区的取向度，双折射法和声速法测定的是晶区和非晶区总的取向度。聚对苯二甲酸乙二酯全拉伸丝的典型双折射率Δ_n约为0.14~0.16，未经拉伸的初生丝（undrawn yarn，UDY）的Δ_n约为0.005~0.015，高速纺得到的预取向丝（partially oriented yarn，POY）的Δ_n约为0.030~0.060[11]。

2.2. 物理性能

聚对苯二甲酸乙二酯纤维的软化温度为230~240℃[12]，熨烫温度以不超过135℃为宜[13]。纯聚对苯二甲酸乙二酯的熔点为267℃[14]，但和其中二甘醇(dierhylene glycol，DEG)的含量有关，每1%的二甘醇含量熔点降低约4℃。聚对苯二甲酸乙二醇纤维的热稳定性很好，在150℃的干热空气中放置1星期，断裂强度仅下降15~30%，放置6星期后下降约50%，远比聚酰胺和聚丙烯腈纤维为好[15]。但聚对苯二甲酸乙二酯在湿热空气中的热稳定性较差，因为在100℃以上温度时，水蒸气对其有水解作用。

聚对苯二甲酸乙二酯纤维的断裂强度、断裂伸长和模量见表2。

表2 聚对苯二甲酸乙二酯纤维的断裂强度、断裂伸长和模量

指标	长丝		短纤维	
	普通型	高强型	普通型	高强型
断裂强度，cN/dtex (10^5N·m/kg)	3.5~4.9	>5.3	3.0~4.4	>5.3
干湿强度比，%	100	100	100	100
断裂伸长，%	20~35	7.5~30	30~50	20~35
模量，cN/dtex	66~106	66~106	22~49	22~49

聚对苯二甲酸乙二酯纤维具有良好的耐日光性和耐气候性，可以在-40℃下使用，在日光下曝晒1000h仍保持原强度的60~70%，和棉纤维相似。它具有优良的耐皱性和尺寸稳定性，不霉不蛀；耐磨性也较好，但稍逊于聚酰胺纤维。聚对苯二甲酸乙二酯的介电常数为2.8~4.3，电阻率为$10^{15}\Omega\cdot$cm[16]，可以作为非导电体在电气工业中应用。

2.3. 化学性质

聚对苯二甲酸乙二酯的化学性质比较稳定，苯环和

次乙基都不活泼，但酯键能和酸、碱发生水解作用。

一般冷水和热水对聚对苯二甲酸乙二酯纤维不起作用，但在100℃沸水中长时期处理也能引起大分子降解而使强度下降，处理5h，纤维强度下降约4%；处理80h，下降15～20%。高温蒸汽的作用更为显著，在170℃的蒸汽中处理20min后，强度下降4～18%[17]。聚对苯二甲酸乙二酯纤维的耐弱酸、弱碱性较好，在室温下有一定的耐强酸性，但耐强碱性较差。具体数据见表3、表4[18]。

聚对苯二甲酸乙二酯纤维耐氧化剂和还原剂（包括亚氯酸钠、过氧化氢、重铬酸钾和亚硫酸氢钠等）的性能均很好。

聚对苯二甲酸乙二酯纤维不溶于甲醇、乙醇、三氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳等有机溶剂，但溶解于沸腾的苯甲醇、硝基苯、二甲基甲酰胺、邻氯苯酚、甲酚和1∶1（摩尔）的苯酚-四氯乙烷溶液中。

表3　PET纤维的耐酸性能（处理72h后）

名　称	温度，℃	酸浓度，%	强度损失，%
硫　酸	40	10	0
	40	50	5
	40	70	28
	70	10	0
	70	40	10
	70	60	50
	90	10	2
	90	30	10
	90	40	40
硝　酸	40	10	2
	40	30	12
	40	50	50
	70	10	8
	70	20	30
	70	30	60
	95	10	40
	95	15	60
盐　酸	40	5	0
	40	35	4
	70	5	2
	70	20	20
	70	35	54
	95	5	20
	95	10	40
	95	25	72
磷　酸	40	10	0.5
	40	80	4.0
	95	10	1.0
	95	50	5.0
	95	80	10.0
甲　酸	95	98	0
乙　酸	95	98	5
草　酸	80	饱和溶液	15
柠檬酸	95	25	0

表4　PET纤维的耐碱性能

名　称	温　度，℃	碱浓度，%	处理时间，h	强度损失，%
氢氧化钠	40	5	1.5	2
	40	5	25.0	20
	40	5	40.0	40
	70	5	1.5	7
	70	5	25.0	50
	95	5	1.5	20
	95	5	6.25	65
碳酸钠	110	10	72	0
	95～100	10	72	16
氨　水	50	6.3	24	3
	40	10	60	15
	40	25	20	35
	20	50	24	6

2.4.　染色性能

聚对苯二甲酸乙二酯由于缺少活性基团和亲水基团，其染色性能较差，常用分散性染料在高温高压下染色。分散性染料主要是疏水性很强的偶氮和蒽醌染料，在水中的溶解度很小，但能以极细的粉末在分散剂的作用下均匀分散在染浴中。由于染料和纤维的亲和力大于染料和水的亲和力，染料就向纤维内部扩散，达到染色的目的。染料的扩散速度很慢，需采用提高温度或加入载体的方法来提高扩散速度。载体大多是芳香族有机物，有不同程度的毒性，染色质量也较差，现已很少使用。目前工业生产中大多采用热熔法（连续生产）和高温高压法（间歇生产）进行染色[19]。

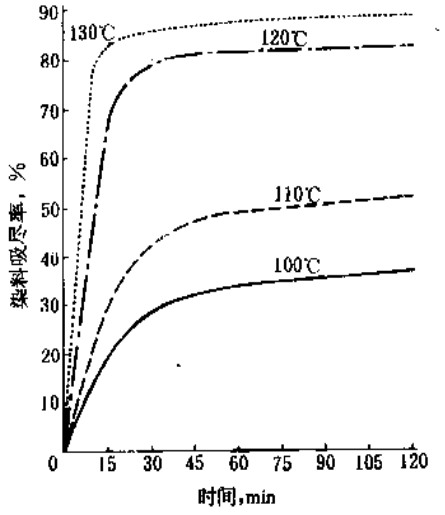


图1　聚酯纤维染料吸尽率和温度、时间的关系

染料：Palanil Navy Blue RE

染色速率和染色的温度、时间以及纤维热定型条件等有关。染料吸尽率和温度及时间的关系如图1所示，染料上染率和纤维热定型温度的关系如图2所示。

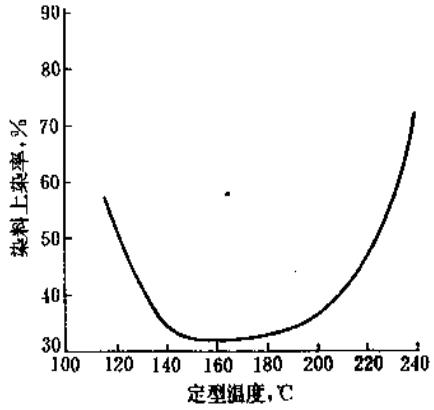


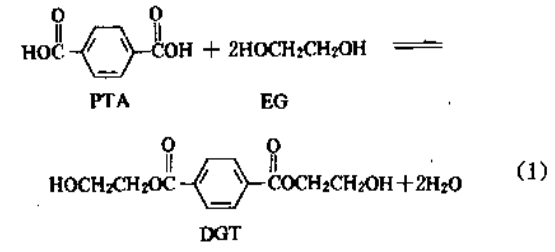
图2 聚酯纤维上染率和定型温度的关系
2%（重量）分散大红B于100℃染色90min

3. 合成方法

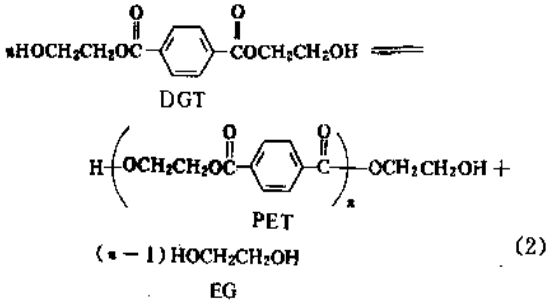
聚酯纤维的合成过程包括缩聚和纺丝两大部分。

3.1. 聚对苯二甲酸乙二酯（PET）的合成

合成PET的工艺路线有两条：一条以纯对苯二甲酸（pure terephthalic acid，PTA）和乙二醇（ethylene glycol，EG）进行酯化反应生成对苯二甲酸乙二酯（diglycol terephthalate，DGT；亦可称bishydroxyethyl terephthalate，BHET），再经缩聚而成PET。其反应方程式见式（1）、式（2）。

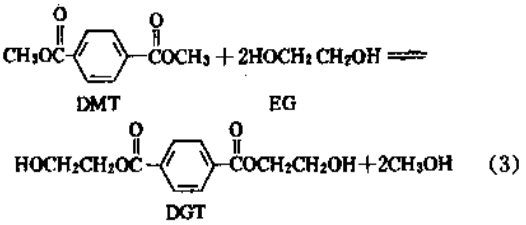


(1)



(2)

另一条工艺路线以对苯二甲酸二甲酯（dimethyl terephthalate，DMT）和EG进行酯交换反应生成DGT，见式（3）。



(3)

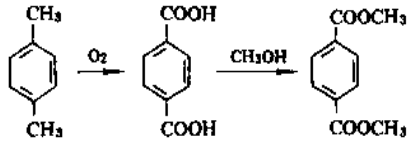
再经缩聚而成PET。

在早期工业化生产中，由于对苯二甲酸精制困难，都是先制成DMT，经提纯后用作原料，因此早期PET生产均采用DMT路线。1965年美国Amoco公司发现了对苯二甲酸的精制方法，此后大量采用PTA作为制造PET的原料[20]。由于PTA路线生产成本较低，不副产甲醇，可省去回收甲醇的工序，节约投资，减少污染，有利于安全生产；酯化时可不用催化剂，制成的PET热稳定性较好，因此PTA路线发展迅速。80年代中，世界各地新建的聚酯纤维工厂大多采用PTA路线。

缩聚方法早期以间歇缩聚法为主。间歇法设备结构比较简单，交换品种比较容易，适宜于多品种小批量生产。60年代中期，随着工业自动化控制技术的进步和大型高温高真空度连续缩聚反应釜的设计和制造成功，连续缩聚法逐步用于工业化生产。连续法生产产品质量均匀，自动化程度高，原料和能源单耗低，还可采用熔体直接纺丝技术，可省去切粒、干燥、切片熔融等生产过程，适合大型工业化生产。目前一条连续法生产线的生产能力最高已达60kt/a以上。

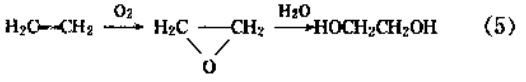
3.1.1. 原料来源

PTA和DMT虽然也可从炼焦副产品邻二甲苯或甲苯制得，但目前都以石油化工产品对二甲苯为原料制取，见式（4）。



(4)

EG可由乙烯制得，见式（5）。



(5)

PTA、DMT和EG的主要性质见表5[21]。

表5 PTA、DMT和EG的主要性质[21]

项　目	PTA	DMT	EG
外观	白色粉末	无色透明、无悬浮物熔体	无色透明液体
密度,g/cm³	1.510	1.07(150℃) 1.06(160℃) 1.05(170℃)	1.1134(20℃)
熔点,℃	>384	141	−13
升华点,℃	402		
沸点,℃		288	197.7

3.1.2. 酯化与酯交换

由于PTA不溶于EG，因此PTA和EG的酯化反应在固、液两相间进行。为提高酯化反应的速度和改善反应均匀性，需提高反应温度。但在高温下，EG容易发生副反应生成DEG，因此应选择适当粒度的PTA，既能使PTA和EG反应均匀，又能保证物料有一定的流动性。也可以借助降低EG对PTA的摩尔比，即降低EG的用量来控制DEG的生成。

PTA和EG连续酯化的主要工艺参数为：EG对PTA配料时的摩尔比为1.1～1.8，反应温度为250～290℃，压力为常压～0.3MPa，反应时间为1～4h。

DMT和EG的酯交换反应需用催化剂，常用的为锰、钴、镁、锌、钙的二价盐，用量一般在0.5%（对DMT重量）左右。先将催化剂溶解在EG中，再加入酯交换反应釜，酯交换反应的工艺参数为：EG对DMT的摩尔比为1.8～2.5，反应温度为200℃左右，压力为常压，时间为3～6h。

酯交换反应温度在DMT熔点以上，反应时DMT和EG均为液相，可以相互混和。反应温度较PTA和EG酯化反应低，所以生成的DEG也较少。反应产生的副产品甲醇经蒸馏排出，可回收后再用。酯交换率须达到99%以上，否则会影响缩聚产品的分子量。

酯化或酯交换后的中间产品大部分为DGT，也含有少量的二聚体、三聚体、四聚体等低聚物，总称为齐聚体（oligomer）。

连续酯化和酯交换反应可以在1或2只反应釜内连续进行。间歇法则在1只反应釜内完成。

3.1.3. 缩　聚

酯化或酯交换反应后的齐聚体经缩聚反应制得PET，成为纺丝用的原料。

民用纺织纤维用PET，其特性粘数（intrinsic viscosity，IV）为0.6～0.7，相当于聚合度为100左右，分子量在20000左右。纺制产业用高强度纤维PET，其特性粘数为0.8～1.0，相当于聚合度为150～200，分子量为30000～40000。

制造特性粘数较低（0.7以下）的PET，都采用熔体缩聚。缩聚过程主要决定于以下几个因素：

（1）齐聚体酯化度越高，越有利于缩聚反应的进行。

（2）缩聚温度越高，缩聚速度越快。但温度高于290℃时PET分解加速，因此温度也不能过高。

（3）缩聚反应是一个可逆反应，反应过程中产生的副产品EG和水必须迅速排出才能得到聚合度高的聚合体。

（4）真空度越高，聚合度也越高。

（5）缩聚釜搅拌器的结构和速度也是重要的因素，特别是在缩聚后期熔体粘度已很高时，应使高粘度的熔体表面不断更新，使在真空状态下更有效地排出EG。

（6）催化剂对缩聚速度有重大的影响，常用的催化剂为三氧化二锑和醋酸锑。

（7）反应时间愈长，聚合度愈高。但时间过长也会产生热降解，使PET的端羧基增加，热稳定性降低。

此外，为生产消光纤维，需在缩聚前加入消光剂，常用二氧化钛为消光剂。为改善热稳定性，可加入亚磷酸、磷酸三甲酯或磷酸三苯酯等作为热稳定剂。

间歇法缩聚在一只反应釜内完成；连续法缩聚一般分预缩聚和后缩聚两个阶段，在2～3只反应釜内连续完成。

连续缩聚法的主要工艺参数见表6。

表6 连续缩聚法的主要工艺参数

参数名称	预缩聚	后缩聚
温度,℃	270～280	280～285
真空度,Pa	1500～3000	100～200
时间,h	1～2	2～4
后缩聚搅拌速度,r/min		5～10

连续缩聚后的PET熔体可直接进行纺丝，也可经冷水冷却、铸带、切粒以得到PET切片，再用于纺丝。

制造特性粘数高的PET，可适当延长后缩聚时间和强化后缩聚的工艺，也可采用固相缩聚法，即将低粘度的PET切片，在真空或惰性气体（通常是氮气）中，在200℃以上的温度下进一步进行缩聚反应，可以制得特性粘数达1.0左右的PET切片。

连续缩聚工艺的流程示于图3。

3.2. PET纤维的制造

PET纤维的纺丝采用熔体纺丝法，即将PET在高于熔点的熔融状态下进行纺丝。熔体纺丝有两种工艺路线：一种为直接纺丝，即直接将缩聚后的聚合物熔体输送到

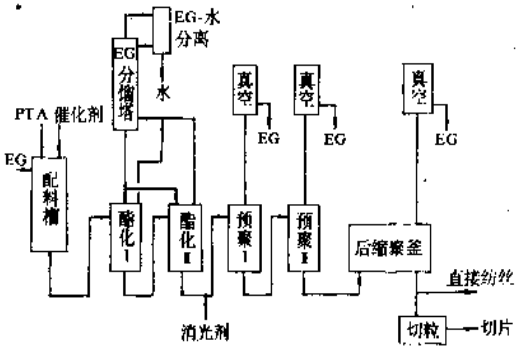


图3 PTA-EG连续缩聚工艺流程示意图

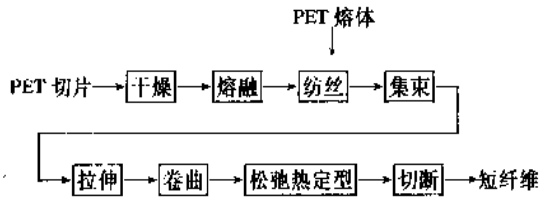


图4 生产聚酯短纤维的工艺流程

纺丝机上进行纺丝；另一种为切片纺丝，是将缩聚后的聚合物熔体经冷却、铸带、切粒制成切片，然后经干燥、螺杆挤压、加温重新熔融成熔体再进行纺丝。

PET纤维的生产，早期一般采用切片纺丝。60年代后期，PET连续缩聚的推广应用为直接纺丝创造了条件。由于直接纺丝工艺流程短，能耗低，投资少，生产成本低，因此得到较快的发展。目前生产规模大、品种变化少、连续缩聚生产稳定的工厂，大都采用直接纺丝工艺。而切片纺丝变换品种方便，适宜于多品种的生产工厂。

聚对苯二甲酸乙二酯纤维工业生产发展过程中，初期短纤维的发展很快。60年代后期，由于假捻变形丝(draw texture yarn，DTY)、空气变形丝（ATY）等新产品的开发扩大了用途，高速纺丝、纺拉联合等新技术不断创新，长丝生产加快了速度，目前长丝和短纤维的产量日趋接近。1990年世界聚酯长丝产量已达3911kt[4]，占聚酯纤维总产量的45.4%。

生产聚酯短纤维的工艺流程见图4。生产高强度短纤维时，须经二次拉伸，再增加一道紧张热定型工序。生产聚酯长丝的工艺流程见图5。

3.2.1. 纺 丝

长丝和短纤维虽然品种不同，但纺丝的过程基本相似。

切片在纺丝前必须进行干燥。干燥的目的主要是去除水分。未经干燥的切片含水率在0.4%左右，直接进行熔融时会发生严重的水解作用，使分子量显著下降而影响纤维的质量。其次是提高切片的结晶度，避免在进入螺杆挤出机时切片粘连环结而不能顺利进料。纺短纤维的经干燥的切片含水率要求低于70ppm，纺长丝用的切片含水率应为30～50ppm，纺高粘度产业用丝的切片含水率应低于30ppm。干燥后的切片加入到螺杆挤出机中被加热熔融而成纺丝熔体。直接纺丝可以省去上述工序，连续缩聚后的熔体可直接进行纺丝。

纺丝熔体通过齿轮计量泵计量，在290℃左右的温度和10MPa左右的压力下进入纺丝组件，经组件中的石英砂层和不锈钢丝网过滤后，从喷丝板的细孔中挤出。挤出的熔体细流在受到空气冷却而凝固的同时，在重力和外力的作用下被拉伸，经上油后，卷绕在筒管上（长丝）或落入条桶中（短纤维）。长丝切片纺丝如图6所示。

在纺丝过程中，PET熔体变成连续细丝，通过熔体细流和冷却空气间的热交换从液相转变为固相，但没有发生质的传递和化学变化。

PET纺丝的喷丝板，其孔径一般为0.2～0.4mm，纺制纂丝时孔径可高达2mm。纺制短纤维时喷丝板的孔数为250～4000孔，现正在研究孔数更多的喷丝板。数十根丝束被集合在一起，经喂入辊以600～1500m/min的速度落入条桶中，随后再进行后处理。纺长丝的喷丝板一般为15～70孔，常规纺丝的速度为1000～1500m/min。常规纺丝的卷绕丝（UOY）不发生结晶，仅有很低的取向度，称为未拉伸丝。未拉伸丝的分子结构很不稳定，随着存放时间的延长，加工性能变差。因此需要在一定的存放时间内进行拉伸等后加工。

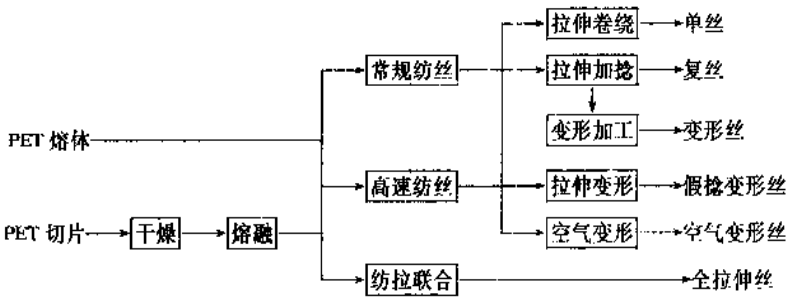


图5 生产聚酯长丝的工艺流程

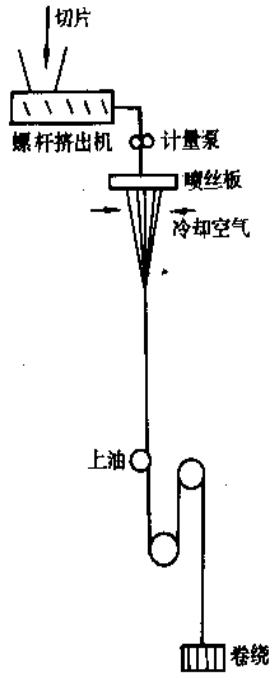


图6　PET切片纺丝（长丝）示意图

3.2.2.　拉伸与定型

PET常规纺丝的卷绕丝强度低、伸长大，必须经过拉伸等后加工工序，才能符合纺织使用的要求。

拉伸应在纤维的玻璃化温度以上的温度下进行，使分子链节容易运动，以有利于大分子沿纤维轴向排列，提高纤维的取向度和结晶度。取向度和结晶度的变化同拉伸温度、拉伸倍数和拉伸速率有密切关系。经过拉伸，纤维的断裂强度显著提高，伸长明显降低。

纤维经拉伸后，由于存在内应力，在日后会发生收缩，尺寸稳定性差，因此纤维需进行定型。一般在高于拉伸温度的条件下进行热定型处理，使内应力松弛，提高尺寸稳定性。

在短纤维的生产中，先将若干只条桶的丝束集合成一条有100万～300万根纤维的大丝束，然后在两组不同速度的拉伸辊之间进行拉伸。拉伸倍数可取3～4.5倍，拉伸温度一般在70～90℃，拉伸速度为100～300m/min。为了改善纤维的纺织后加工性能和手感，丝束需经上油和卷曲工序，然后在120～140℃的温度下进行松弛热定型，并切成需要的长度，即可打包入库。生产高强度短纤维时，需在第一次拉伸后，在140～150℃下进行第二次拉伸，再在160～180℃下进行紧张热定型，然后进行上油、卷曲、切断等工序。

长丝的拉伸一般采用双区热拉伸工艺。卷绕丝从筒管上引出后，依次经过喂入辊、第一拉伸盘、非接触的缝式加热器或接触式的热板加热器和第二拉伸盘而卷绕在筒管上。第一拉伸盘的温度约为80℃左右，加热器的温度控制在120～200℃，拉伸速度一般为800～1200m/min。第一次拉伸发生在喂入辊和第一拉伸盘之间，拉伸倍数仅为1.005左右，实际上只起稳定张力作用。第二次拉伸发生在第一拉伸盘和第二拉伸盘之间，拉伸倍数根据对长丝质量的要求而定，拉伸倍数越高，纤维的断裂强度越高，伸长率越低。拉伸倍数一般在3.5～4.5，高强度长丝拉伸倍数在5以上。在热拉伸的同时也起到一定的定型作用。

在拉伸卷绕机（draw winder）上进行拉伸，卷绕后的长丝是没有捻度的。在拉伸加捻机上进行拉伸的长丝有少量的捻度，一般在10～20捻/m。

3.2.3.　高速纺丝与纺丝拉伸

高速纺丝是70年代开发的熔体纺丝新技术。由于它具有缩短工序、提高质量、提高劳动生产率和降低成本等优点，发展非常迅速。高速纺丝主要应用于长丝生产。

目前聚酯高速纺丝的速度一般在3000～3800m/min。随着纺丝卷绕速度的提高，丝条在成丝过程中的喷头拉伸倍数相应增加，固化前熔体细流的速度梯度增加，丝条所受的应力增加，使高分子产生取向作用，因此卷绕丝的取向度增大。高速纺丝的卷绕丝称为预取向丝（POY）。

预取向丝的物理力学性能与未拉伸丝不同，表现在断裂强度提高到1.8cN/dtex（1.8×10^5N·m/kg）左右，伸长降低到130%左右，剩余拉伸倍数降低到2以下，染色均匀性得到改善。

当纺丝速度提高到4000m/min以上时，卷绕丝的结晶度也开始明显增加[22]。

由于预取向丝的分子结构比较稳定，可以贮存较长时间，一般可保存3～6个月，后加工性能不变，便于长途运输。

有关高速纺丝的理论、工艺和设备以及6000m/min以上的超高速纺制全取向丝（fully oriented yarn，FOY）的技术，尚在进一步研究开发中[23]。

纺丝拉伸联合工艺是将纺丝冷却成形后得到的丝条立即通过数对速度不同的拉伸辊进行拉伸和热定型，然后再卷绕在筒管上成为全拉伸丝（fully draw yarn，FDY）。早期主要应用于产业用丝的生产，纺丝速度约500m/min，拉伸定型后的卷绕速度约2500～2800m/min。近年来开始采用高速纺丝拉伸工艺应用于民用聚酯纤维的生产，纺丝速度约2000～3000m/min，拉伸后的卷绕速度为4500～5000m/min。

3.2.4. 假捻变形和空气变形

聚酯纤维色泽光亮、手感光滑，长丝更为明显，影响其使用。为了改善这些缺陷，采取变形加工的方法，打乱原来纤维间平行排列的状态，使纤维具有二度或三度空间的卷曲、环扣和缠绕，并用适当的方法（如热处理等）加以固定。变形加工后的长丝和短纤维纱分别称为变形丝或变形纱，俗称为弹力丝和膨体纱的即属于此类。变形丝具有高蓬松性和伸缩性及良好的保暖性，手感丰满松软，提高了它的使用性。

变形加工的方法很多，主要有假捻法、空气变形法、填塞箱法等。

3.2.4.1. 假捻变形 聚酯长丝的变形加工，以假捻变形法为主。假捻的原理是若将丝的两端固定，中间握住并使之旋转，则上下两部分产生不同捻向的捻度；如丝在旋转的同时以一定的速度运行，则丝在通过握住点前为加捻，在握住点后为退捻，最后卷绕所得的是无捻丝，因此称为假捻。

假捻变形有3种工艺路线。

(1) 常规变形法 是以拉伸丝为原丝进行假捻变形的，拉伸和变形是在两台不同的设备上分别完成的。

(2) 外拉伸变形法 一般以预取向丝为原丝，也可用未拉伸丝为原丝，拉伸和变形在同一台设备上的两个不同区内连续完成。

(3) 内拉伸变形法 一般也以预取向丝为原丝，拉伸和变形在同一台设备上的同一个区内同时完成。

后两种工艺路线制得的变形丝称为拉伸变形丝(draw textured yarn，DTY)。

在上述3种工艺路线中，以内拉伸变形法为主。3种变形法如图7所示。

假捻机构主要有摩擦式、转子式、皮圈式等，目前生产中应用最多的为摩擦式。

摩擦式假捻机构是有1～11个直径为40～50mm、厚为4～10mm的圆盘，组装在1～3根轴上。圆盘由橡胶、聚氨酯、陶瓷、氧化铝或喷涂高硬度金属材料制成。变形加工时，丝束和圆盘的边缘接触，借助丝束和圆盘高速旋转时产生的摩擦力产生假捻。

第一加热器是接触式热板加热器，起固定纤维假捻变形所产生的卷曲的作用。第二加热器为缝式非接触加热器，起假捻变形后的再定型作用，提高尺寸稳定性。单用第一加热器生产的变形丝具有较高的伸缩性，俗称高弹丝。同时使用第一、第二加热器生产的变形丝伸缩性较低，俗称低弹丝。

假捻变形丝的性能和POY原丝的性能、假捻机构的形式、假捻温度、假捻数、假捻张力等参数有关。一般加热器温度为190～220℃。假捻数和长丝的纤度有关，纤度越小，假捻数越大。内拉伸变形假捻数可用以下经验式估算[24]：

$$T=\frac{38000}{\sqrt{0.9D}}a$$

式中 a——系数，数值为0.85～1.0；

D——原丝经补充拉伸后的纤度，dtex (10^{-7}kg/m)。

加捻张力一般在0.07～0.18cN/dtex (1cN/dtex=10^5N·m/kg)；解捻张力较高，一般为加捻张力的2～3倍。

3.2.4.2. 空气变形 空气变形也称喷气变形，是当一根或多根复丝通过一个喷嘴时，受到压缩空气喷射

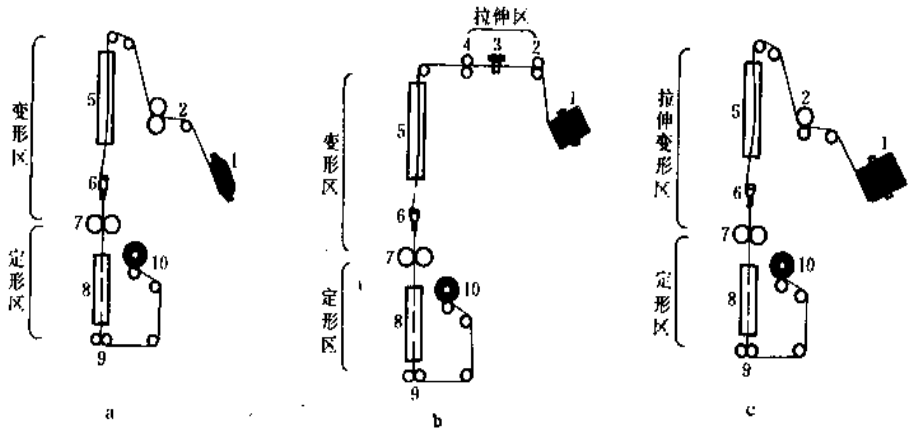


图7 各种假捻变形法示意图

a. 常规变形法；b. 外拉伸变形法；c. 内拉伸变形法

1—原丝；2—喂入辊；3—热辊；4—拉伸辊；5—第一加热器；6—假捻转子；7—中间辊；8—第二加热器；9—输出辊；10—变形卷装丝

气流的影响，使单根纤维分散开来，并形成大小不同且不规则的螺旋、丝圈、环扣、缠结等结构，使长丝具有类似短纤维的蓬松性。

空气变形技术问世已20多年，由于需消耗大量压缩空气，成本较高。近年来经不断改进喷嘴设计，降低空气耗量和开发新产品，已有一定的发展，但仍不及假捻变形普遍。空气变形可采用拉伸丝或POY为原丝，其工艺流程见图8。

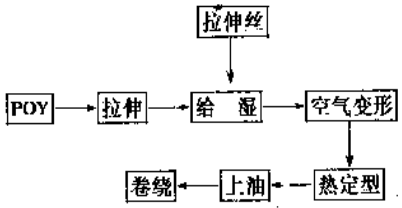


图8　空气变形法工艺流程

给湿的作用是补充纤维在变形时被空气吹去的水分，可强化变形效果。压缩空气压力一般取0.6～1.0MPa，压力的大小主要取决于喷嘴的结构和加工产品的要求。在空气变形时，应有一定的超喂率，一般为20～200%。在卷绕时应尽量降低卷绕张力。根据后加工的要求，可以经过热定型以提高尺寸稳定性，但蓬松性降低；也可不经过热定型。

空气变形丝种类繁多，可用多种不同品种、不同性能、不同色泽的丝条同时喂入，如为改善聚酯变形丝手感较硬的缺点，可混用一部分聚酰胺长丝或纤维素纤维长丝。也可以不同速度喂入原丝，其中一组为芯丝，喂率较低；另一组以高喂率喂入，在芯丝的外围形成丝圈，两组丝交络在一起，几种纤维的性能互相取长补短，获得较理想的产品。

4.　改性聚酯纤维

虽然聚酯纤维具有许多优良性能，但也存在一些缺点，如吸湿率低、染色性差、容易积聚静电、容易沾污、容易起毛起球等。采用物理或化学方法可以改善聚酯纤维的某些性能，使之更接近甚至超过天然纤维。这一类聚酯纤维也称为特色聚酯纤维或差别化聚酯纤维。改性聚酯纤维主要有以下几种。

4.1.　异形纤维

常规聚酯纤维的截面是圆形的。异形聚酯纤维（profiled fiber）是用异形喷丝板纺制的非圆形截面的聚酯纤维，主要有三角形、三叶形、多叶形、扁平形、中空形、多孔形等。三角形、三叶形、多叶形截面有改善纤维光泽的作用，扁平形截面能改善起毛起球现象，中空形、多孔形截面可提高保暖性和弹性。

4.2.　着色纤维

在聚酯纤维生产过程中，加入染料、颜料、荧光剂或色母粒等色料制得的有色纤维称为着色聚酯纤维。着色纤维可以解决聚酯纤维不易染色的缺点，而且色泽牢度好，可减少染色三废污染。

4.3.　细旦纤维

单根纤维纤度在1.1dtex（1dtex=10^{-7}kg/m）以下的聚酯长丝和短纤维称为细旦聚酯纤维（microfiber）[25]。在纺丝时采用减少计量泵供量、细孔喷丝板和减少纺程张力等方法可制得细旦纤维。采用特殊的复合纺丝方法可制得0.1dtex以下的超细聚酯纤维（见4.4.复合纤维）。细旦纤维能改善织物手感，主要用于生产仿真丝织物、人造麂皮和高密织物等。

4.4.　复合纤维

在纤维截面上存在两种或两种以上不相混合的聚合物，这种纤维称为复合纤维（bicomponent fiber，composite fiber，conjugated fiber）。

聚酯和其它聚合物或两种不同性能的聚酯分别经螺杆熔融、计量和特殊的喷丝板组件，从同一喷丝孔中喷出，经冷却成形后，即得复合聚酯纤维。

复合纤维主要有5种截面形状，见图9。

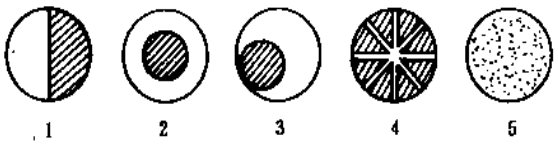


图9　复合纤维截面

1. 并列型；2. 皮芯型；3. 偏心皮芯型；4. 剥离型；5. 海岛型

以聚酯为芯、聚酰胺为皮层纺制的皮芯型复合纤维，可以改善聚酯纤维不易染色的缺点，并可提高其耐磨性。

以聚对苯二甲酸乙二酯和聚苯二甲酸丁二酯纺制的并列型或偏心皮芯型复合纤维，在热处理时，因两种组分产生不同的收缩率而形成螺旋状的耐久性卷曲。

以聚酯为“岛”、以聚苯乙烯为“海”纺制成海岛型复合纤维，然后用三氯乙烯将“海”溶解，可得到0.1dtex以下的超细聚酯纤维[26]。

4.5.　抗起球纤维

聚酯纤维制成的织物，在使用时，易因纤维间相互摩擦、缠结、聚集而起球。为改善这一缺点，一般可采用分子量较低的共聚切片，制得强度较低的聚酯纤维，即

抗起球纤维(anti-pilling fiber)。抗起球纤维可使织物表面松散出来的纤维在摩擦时易于断裂或起球后容易脱落。

4.6. 高收缩纤维

沸水收缩率高于15%的纤维一般称为高收缩纤维。

采用低温、低倍率拉伸和低温干燥工艺，可制得沸水收缩率为15～25%的高收缩聚酯纤维。

用对苯二甲酸、间苯二甲酸和乙二醇共聚制得切片，经纺丝所得的改性聚酯纤维，其沸水收缩率可高达50%。

高收缩聚酯纤维可用于制造人造皮革、人造毛皮以及泡泡纱、凹凸提花织物等。

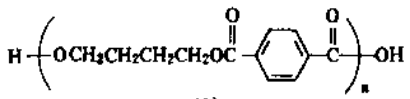
4.7. 阳离子染料可染纤维

聚酯纤维一般只能用分散性染料在高温高压下染色，色泽也不够鲜艳。在对苯二甲酸和乙二醇缩聚时，加入适量的染色改性剂（常用的为对苯二甲酸二甲酯磺酸盐或间苯二甲酸二甲酯磺酸盐）进行共聚，该切片经纺丝后可制得阳离子染料可染聚酯纤维（cationic dyeable polyester fiber)[27]。

阳离子染料可染聚酯纤维既可用分散性染料染色，也能用阳离子染料在高温高压或高温常压下染色，而且色泽鲜艳，有良好的染色牢度和较高的吸湿率，但耐碱性较常规聚酯纤维略差。

5. 聚对苯二甲酸丁二酯纤维

以对苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸和丁二醇（1,4-butanediol，BO）缩聚得聚对苯二甲酸丁二酯，经熔融纺丝而成聚对苯二甲酸丁二酯纤维（polybutylene terephthalate fiber，PBT纤维）。其分子结构式见（2）。



(2)

如前所述，聚对苯二甲酸丁二酯纤维和聚对苯二甲酸乙二酯纤维几乎同时研制成功，在经济对比上，无法与后者在纺织品市场上竞争，但在工程塑料领域里却取得了较大的发展，主要用于电气工业、设备制造业和汽车工业。近年来由于石油化工技术的进步，丁二醇的价格有所降低，聚对苯二甲酸丁二酯纤维的生产成本相应下降，因此在纺织品市场也出现了可喜的发展前景。

聚对苯二甲酸丁二酯纤维和聚对苯二甲酸乙二酯纤维的性能基本相似，但由于亚丁基分子链比亚乙基更易于活动，因此分子结构较为疏松。表现在染色性能上，聚对苯二甲酸丁二酯纤维可用分散性染料常压沸染，不需载体。聚对苯二甲酸丁二酯与其它成纤聚合物的性能比较见表7。

表7 PBT和其它成纤聚合物性能比较[28]

项　目	聚酰胺6	聚酰胺66	聚丙烯	PET	PBT
相对密度	1.14	1.14	0.90	1.38	1.32
熔点,℃	215	265	166	258	224
改性能力	++	++	+	+++	+++
抗氧性	+	+	+	+++	+++
耐光性	−	−	+	+++	+++
结晶性	+	++	++	+	+++
形状的热稳定性	++	+	+	++	++
湿态形状稳定性	+	+	+++	+++	+++
吸湿性	+++	+++	−	+	+
可染性	+++	+++	−	+	++
耐磨性	+++	+++	+++	++	++
纤维膨松性	++	++	+	+	+++
纤维手感	++	++	−	++	+++
纤维回弹性	+++	+++	++	−	+++
抗静电性能	−	−	+	+	+

注：−——差/弱；+——中等；++——良/强；
+++——优/极强。

聚对苯二甲酸丁二酯的缩聚纺丝工艺和设备基本上与聚对苯二甲酸乙二酯相似，但具体的工艺条件和纤维性能稍有不同。其缩聚温度约比聚对苯二甲酸乙二酯低40℃，一般为245～250℃。在缩聚过程中，由于部分丁二醇发生环化而生成副反应产物四氢呋喃。

在纺制POY和DTY时，二者工艺条件和性能的比较见表8。

表8 PBT和PET纺制POY和DTY时的比较[28]

项　目	PBT	PET
加工POY时		
纺丝速度,m/min	3600	3600
纤度,dtex(10^{-7}kg/m)	211	256
断裂强度,cN/dtex(10^5N·m/kg)	2.47	2.47
断裂伸长,%	80～90	115～125
沸水收缩率,%	3～4	50～60
加工DTY时		
拉伸倍数	1.26	1.53
断裂强度,cN/dtex(10^5N·m/kg)	3.09	3.53
断裂伸长,%	24～32	24～32
卷曲度,%	50～60	15～25
卷曲稳定性,%	≥90	≥60

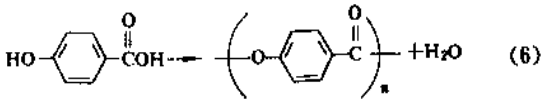
聚对苯二甲酸丁二酯纤维的相对密度为1.32，玻璃化温度为22℃，卷绕丝即具有一定的结晶度，在张力和松弛条件下，具有有可逆变换的两种结晶异构体。

纤维的手感、弹性、卷曲类似羊毛，在70年代中开始应用于地毯生产，也是做运动服、滑雪服、针织品的优良纤维原料。目前正在研究聚对苯二甲酸丁二酯和其它成纤聚合物如聚对苯二甲酸乙二酯等的共混、共聚纺丝，以降低生产成本。

6. 芳香族聚酯纤维

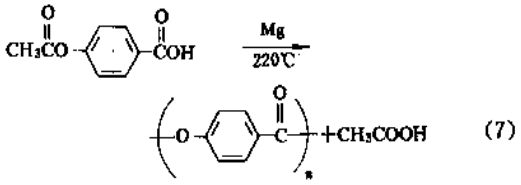
芳香族聚酯纤维(aromatic polyester fiber)是以芳香族单体为原料，经酯化或酯交换、缩聚和纺丝而生成的聚酯纤维，其主链由烷基芳烃或全芳香链段和酯键组成。

E. Fischer在1910年以对羟基苯甲酸为原料合成了芳香族聚酯，见式(6)[29]。



(6)

但只能得到4个单元组成的低聚体。经过不断努力，50年代采用对乙酰氧基苯甲酸催化熔体缩聚的方法合成了高分子量的芳香族聚酯，见式(7)[29]。



(7)

在70年代又取得了较大的突破。其一是发现共聚体比均聚体具有较低的熔点，如以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸二苯酯和对苯二酚共聚制得的聚酯[30]。其二是发现了具有液晶性能的芳香族聚酯，如对羟基苯甲酸和聚对苯二甲酸乙二酯的共聚体。此后，芳香族聚酯纤维的研究得到了迅速的发展。大部分新合成的芳香族聚酯均为共聚体，熔点在400℃以下，具有各向异性的液晶性能，并可用熔法纺丝[29]。80年代中期，芳香族聚酯及纤维开始有工业化生产。

芳香族聚酯可由熔体缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和悬浮缩聚等方法生产。其中以熔体缩聚最为有利，具有成本较低、反应速度较快等优点。缩聚过程和常规聚酯基本相似。反应温度150～300℃，反应时间2～4h，可用醋酸亚锡、三氧化锑、二氧化钛、路易斯酸(如BF_3)和卤化氢(如HCl)等化合物为催化剂，反应后期也需抽真空以提高分子量，可获得分子量达20000～25000的成纤聚合物[31]。

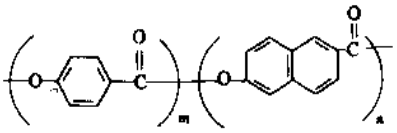
芳香族聚酯的纺丝也和常规熔体纺丝相似。聚合物首先可用溶剂(乙醇、丙酮或水)清洗，然后采用和常规熔体纺丝同样的步骤进行纺丝。纺丝速度在45～900m/min之间[32]。液晶聚酯的熔点一般在275～375℃，裂解温度在350～450℃[33]。纺丝温度可选在这两个温度之间。芳香族聚酯也可采用湿法溶液纺丝，特别是熔点高和熔体粘度高的聚合物。

纺丝所得的初生丝须经热处理，一般在170～320℃下处理4～30h。

芳香族聚酯纤维单根丝纤度一般为3.3～6.6dtex(1dtex=10^{-7}kg/m)，其物理力学性能随聚合物的组成、分子量、纺丝和热处理条件不同而变化，初生丝的强度和模量可分别达到10.9cN/dtex(1cN/dtex=10^5N·m/kg)、573.7cN/dtex，而热处理后纤维的强度和模量可达到30.9cN/dtex、693.7cN/dtex。断裂伸长在0.5～5.0%。

目前芳香族聚酯纤维已有工业化生产。主要有以下几种。

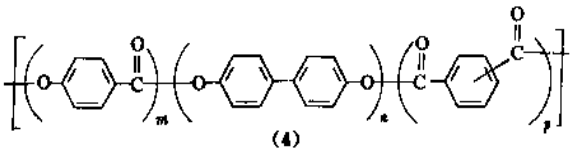
(1) Vectran　由日本可乐丽公司引进美国Celanese公司技术生产。其化学组成见(3)。



(3)

Vectran由对乙酰氧基苯甲酸和2-乙酰氧基-6-萘甲酸缩聚而成[34]。密度1.436g/cm³，熔点约350℃，纤维断裂强度17.7～20.3cN/dtex，模量467.8～494.2cN/dtex。

(2) Ekonol　由日本Sumitomo公司引进美国Carborundum公司技术生产。其化学组成见(4)。



(4)

Ekonol可由对羟基苯甲酸、4,4′-二乙酰氧基联苯和对苯二甲酸或间苯二甲酸缩聚而成[35]。密度1.40g/cm³，熔点330℃，纤维热处理温度300℃，纤维断裂强度24.3～27.2cN/dtex，模量970.9cN/dtex，断裂伸长2.4～2.9%。

芳香族聚酯纤维是一种高强度、高模量、耐高温的高性能纤维，在工业和军事上很有发展前途，可用于制造高强度绳缆、复合材料、防护服装、特种非织造布等。

7. 应 用

由于聚酯纤维具有许多优良的性能，因此在服装业、室内装饰用和产业用等各个领域都有广泛的用途。

普通型短纤维可以和棉混纺，一般使用纤度为1.7～3.3dtex(1dtex=10^{-7}kg/m)、切断长度为38～76mm的短纤维，以占50%、65%或80%的比例和棉混纺。主要用于织造平布、卡其布、华达呢。也可采用纤度为3.3～6.6dtex、切断长度为76～102mm的短纤维，以30～65%的比例和羊毛混纺，主要用于外衣织物。采用100%的聚酯短纤维的仿毛型织物亦有生产。聚酯短纤维也可与其它天然纤维如麻、绢丝等混纺。此外也可作为充填纤维用于睡袋、踏花被、枕芯等；作为非织造布的原料，经加工后用于絮片、服装衬里和垫料等；7～18dtex的粗聚酯短纤维也可用于制造地毯。

普通型长丝一般在33～275dtex间，每根单丝纤度为1.1～5.5dtex，主要用于制造纺丝型织物和装饰用织物。聚酯变形丝以假捻变形低弹丝为主，主要用于制造运动衫、游泳衣、茄克衫和裤子等外衣类织物。

高强聚酯长丝和短纤维主要用于产业用途，如轮胎帘子布、输送带、消防水龙带、安全带、篷帆、遮盖布、缝纫线、滤布、电绝缘材料等。断裂强度大于6cN/dtex(1cN/dtex=10^5N·m/kg)、纤度为1.25dtex的短纤维可用于制造缝纫线。轮胎帘子线用的长丝，断裂强度应为7cN/dtex以上，纤度为930～1870dtex。

参考文献

[1] Ludewig, H., "Polyester Fibers Chemistry and Technology", 1st ed., pp. 3～7, Wiley-Interscience, London, 1971.

[2] Moncrieff, R. W., "Man-made Fibers", 5th ed., p. 400, Heywood Books, London, 1970.

[3] 贝聿泷，《聚酯纤维手册》，171页，纺织工业出版，北京，1981年。

[4] *Fiber Organon (formly Textile Organon)*, 62, (6)(1991).

[5] *Textile Organon*, 47(6), 65, 69(1976).

[6] 同[5], 52(6), 80, 83(1981).

[7] *Fiber Organon*, 61(6), (1990).

[8] 诸祥坤，合成纤维，19(5), 5(1990)。

[9] 董纪震等编，《合成纤维生产工艺学》，中册，50～53页，纺织工业出版社，北京，1981年。

[10] 同[1], pp. 16～21.

[11] 王显楼等编，《高速纺丝拉伸变形工艺和设备》，214页，纺织工业出版社，北京，1987年。

[12] 同[9]，148页。

[13] 同[2], p. 409.

[14] 同[9]，50页。

[15] 同[1], p. 374.

[16] 赵华山等编，《高分子物理学》，388页，纺织工业出版社，北京，1982年。

[17] 同[1], p. 381.

[18] 同[1], pp. 382～390.

[19] 同[2], pp. 412～418.

[20] 同[3]，4页。

[21] 同[3]，357～369页。

[22] 同[11]，209页。

[23] 同[9]，115页。

[24] 同[9]，130页。

[25] Roberts, J. D., *International Fiber Journal*, 7(2), 18～20 (1992).

[26] Baker, W. R., *International Fiber Journal*, 7(2), 7～19(1992).

[27] 同[9]，153页。

[28] L. Riehl 著，任考宽译，合成纤维，19(6)，62～66(1990)。

[29] Yang H. H., "Aromatic High-Strength Fibers", 1st ed., pp. 352～353, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[30] US 3637595 (1972), Cottis, S. G. et al. (Carborundum Co.).

[31] 同[29], p. 499.

[32] US 3991013(1976), Kleinschuster, J. J. et al. (Du Pont).

[33] 同[29], p. 527.

[34] US 4161470(1979), Calundann, G. W. (Celanese Corp.).

[35] US 4503005(1985), Ueno, K. et al. (Sumitomo Co.).

juece jishu
决策技术 Decision-Making Techniques

成思危　化学工业部

1. **导论**…… 597
1.1. 经验决策与科学决策…… 597
1.2. 决策的各种类型…… 598
1.3. 决策的基本程序…… 598
1.4. 常用的决策技术…… 598
2. **确定型决策技术**…… 599
2.1. 概述…… 599
2.2. 线性规划…… 599
2.3. 整数规划…… 600
2.4. 目标规划…… 601
3. **随机型决策技术**…… 602
3.1. 概述…… 602
3.2. 决策树法…… 602
3.3. 完全信息的最高价值…… 603
3.4. 多级决策…… 604
3.5. 逐次决策…… 604
4. **不确定型决策技术**…… 605
4.1. 概述…… 605
4.2. 乐观准则…… 605
4.3. 悲观准则…… 606
4.4. 最小最大遗憾准则…… 606
4.5. 机会均等准则…… 606
4.6. 折衷准则…… 606
5. **其它决策技术**…… 607
5.1. 相当价值法…… 607
5.2. 动态规划…… 607
5.3. 层次分析法…… 608
参考文献…… 609
基本参考文献…… 609

1. 导 论

1.1. 经验决策与科学决策

简单地说，决策就是作决定。它包括从为达到同一目标而在现实条件下可以采取的各种行动方案中选定最适宜方案的全过程。

古往今来，人们一直不断地在进行各种各样的决策。所不同的是以往人们主要是依靠定性的方法，即依靠直觉、判断及经验来进行决策。而在现代化社会中，这种经验决策的方法已日益不能适应决策者的要求，故必须引入定量的方法，即将目标、客观条件及各种关系用数学式来表达，再用数学方法求解。在现代化社会的决策过程中要采用这种所谓科学决策方法的原因在于：

(1) 有些问题相当复杂，不借助于定量的方法很难找出满意的解决办法；

(2) 有些问题相当重要（例如涉及巨额的投资或有深远的影响等），决策者希望在采取行动之前要慎重分析；

(3) 新问题层出不穷，决策者没有过去的经验可以借鉴；

(4) 有些问题经常重复出现，决策者希望建立一些例行性的解决办法来处理，以便节省时间和精力；

(5) 有些问题要求迅速作出决定，否则时机一纵即逝，故决策者希望借助数学方法及电子计算机来及时作出决策。

科学决策与经验决策这两种方法并不相互排斥，而是相辅相成的。科学决策方法虽然可以列举出各种行动方案并定量地评价其优劣，但由于客观世界中各种因素之间的关系错综复杂而又瞬息万变，故在选定最适宜的行动方案时还必须依靠决策者的阅历、知识、智慧及胆略。从这种意义上说，真正“科学”的决策方法应当是定性与定量相结合的方法。

1.2. 决策的各种类型

根据各种不同的分类标准，可将决策分为各种不同的类型。

(1) 按照决策目标的性质，可分为战术性决策（解决局部的、具体的问题）及战略性决策（解决全局的、综合的问题）；

(2) 按照决策目标的数量，可分为单目标决策及多目标决策；

(3) 按照决策对象的特点，可分为常规决策（处理常见的、多次重复发生的问题）及非常规决策（处理不常见的、偶然发生的问题）；

(4) 按照决策环境的特点，可分为确定型决策（客观条件确定）、随机型决策（客观条件不确定，但可估计出各种形势出现的概率）及不确定型决策（客观条件不确定，也无从估计各种形势出现的概率）；

(5) 按照决策者的要求，可分为最优决策及满意决策（达到满意即可，不一定要最优）。

一般说来，对于战术性的、单目标的、常规的、确定型的决策，比较容易采用定量的方法来作出最优决策。而对于战略性的、多目标的、非常规的、随机型或不确定型的决策，则通常只能采用定性与定量相结合的方法作出满意决策，而且决策者还要承担因客观条件不确定而带来的决策风险。

1.3. 决策的基本程序

尽管各个具体决策的程序会因决策者、决策对象及决策环境而异，但下述的基本程序在大多数情况下是应当遵循的。

(1) 明确问题 所谓问题是“实际现象”与“应有现象”之间的差异，亦即系统的现有状态和期望状态之间的差异。这种差异主要是由于客观条件（包括外部条件及内部条件）的变化而引起的。决策必须针对问题，因此首先就要将所需解决的问题弄明确，这一方面要确定决策对象（系统的时间及空间范围），评价其现状并分析影响其发展变化的各种因素，另一方面则要确定系统的期望状态，并尽可能用各种指标将它具体表达出来。

(2) 确定目标 目标是指在一定条件下及一定时期内所希望达到的结果。目标应当尽量具体及明确。对于多目标决策，还应确定各目标之间的相对重要性，并用优先顺序、相对重要程度或权重等方式加以表达。

(3) 建立价值体系 所谓价值体系是由各种价值指标（如学术价值、技术价值、经济价值、社会价值等指标）及其相互关系（如轻重、缓急、先后、主次等关系）所组成的体系。它是用来评价及选择各种行动方案的基本依据。

(4) 弄清约束条件 任何一项行动方案都会受到各种客观条件的限制，这种限制条件就称为约束条件。其中既有内部的（如资金、设备、人力等），又有外部的（如国家政策法令、原材料供应、产品销路等），必须一一将它们弄清楚。

(5) 拟定各种行动方案 根据目标、价值体系及约束条件，就可以拟定各种可行的行动方案。为了避免遗漏，可以先根据目标提出各种行动方案，再用价值体系及约束条件来逐一衡量其可行性，删去那些不可行的方案。

(6) 评价各种行动方案 这时通常采用的方法是建立数学模型（即将目标、价值体系、约束条件及各种关系都用数学式来表达），再用数学方法求解，即求出其预期的结果，以便进行选择。由于这时所得结果的精确性主要取决于所建立的数学模型在多大程度上反映着实际的情况，故在建立数学模型时应认真收集及分析各种数据。在无法建立定量的数学模型的情况下，也可以建立半定量模型或定性模型（概念模型），并用模拟、推理等方法来求出其预期结果。

(7) 选定最适宜的行动方案 这时决策者不但要根据评价的结果，还要运用其本身的经验和智慧，来作出最终的判断，选出决策者认为是最适宜的行动方案。对于某些重大决策，还应尽可能通过小规模试验后再作出最终抉择。

1.4. 常用的决策技术

尽管在上述7个决策步骤中每一步都存在着技术方法问题，但通常所说的决策技术却主要指对各种行动方案进行建立模型、求解并对其解进行评价的技术。

近数十年来，决策技术发展迅速，现仅将一些常用的决策技术列举如下：

(1) 数学规划：包括线性规划、非线性规划、整数规划、目标规划、动态规划等；

(2) 统计分析：包括统计推断、决策树、贝叶斯分析等；

(3) 模拟技术；

(4) 技术经济分析；

(5) 网络计划技术：包括计划评审技术（PERT）、关键路线法（CPM）、图解评审技术（GERT）、前导图解法（PDM）、决策关键路线法（DCPM）等；

(6) 库存理论；

(7) 对策论；

(8) 排队论；

(9) 层次分析法；

(10) 模糊决策技术。

在化工企业中应用决策技术的主要领域为：

(1) 总体布局：例如生产厂及产品仓库的地点选择、运输方式及运输路线的选择等；

(2) 业务规划：例如将资金、人力等资源在企业内部进行最优分配等；

(3) 生产计划：例如如何选择产品品种并确定各种产品的生产量以使利润最大等；

(4) 库存管理：例如如何最优地确定定货的批次、时间及每批定货的数量等；

(5) 投资分析：例如应如何在许多投资项目中进行选择以做到收益大而风险小等；

(6) 新产品开发：例如是引进还是自行研制、如何确定投产规模等。

由于篇幅所限，在本条目中只能扼要介绍一些主要的决策技术，读者可参阅文末的参考文献。

2. 确定型决策技术

2.1. 概　述

确定型决策是在客观条件完全确定的情况下的决策。由于客观条件完全确定，故每一个行动方案都会导致一定的预期结果。虽然在实际生活中，客观条件完全不变的情况是极少的，但通常只要决策者在决策时认为在决策实施过程中客观条件可大体上保持稳定，因而有相当大的把握能预测每一行动方案所产生的结果时，就可以采用确定型决策技术来进行决策。当然，如果在决策实施过程中发现客观条件有相当大的变化时，就需要重新进行决策。

确定型决策技术比较成熟，应用范围很广，例如工程项目的可行性研究、工程项目进度管理、资源分配、库存管理、设备管理、生产计划安排等等。常用的方法有线性规划、非线性规划、整数规划、目标规划、技术经济分析（参见技术经济评价）、网络计划技术、库存管理技术等等。

2.2. 线性规划

线性规划 (linear programming)[1~3]是解决确定型决策问题时最常用的方法，此法的实质是将目标及约束条件均用决策变量的线性方程式来表示，然后求出其最优解。现以一例说明如下。

[例 1] 某化学公司由某种矿石中生产 3 种产品，此公司开采着两个矿山，矿山 I 有两种采矿方法，矿山 II 有 3 种采矿方法，采出的矿石可加工成 3 种不同的产品，有关数据如表 1 所示。

在矿山 I 及矿山 II 每天能使用的工时总数分别为 13000 及 15000 人·h。工人可以在矿山 I 及矿山 II 之间相互转移，但每个人·h 的转移费用为 2 元，且在所转移的工时中有 10%会浪费掉。

此公司将其最终产品分别在 5 个市场上出售，其售价因市场而异，且在每个市场中能售出的数量是有限的。

表 1　各种采矿方法的有关数据

矿山	采矿方法	采矿及加工费用 元/t 矿石	人力消耗 人·h/t 矿石	矿石生产能力 t/d	最终产品产率 %		
					A	B	C
I	1	250	30	300	20	25	40
	2	320	42	280	25	35	30
II	3	260	43	400	10	45	40
	4	210	35	250	12	22	58
	5	350	40	500	30	35	20

注：产率的总和不是 100%，因为矿石中有杂质存在。

其数据如表 2 所示。

表 2　产品的售价和最大销售量

市场	产品	售价，元/t	最大可能销售量，t/d
1	A	1550	150
2	A	1600	100
3	B	1400	200
4	C	1000	50
5	C	850	350

公司管理部门希望能计划生产以使利润达到最大。他们希望知道应当有多少工时分配给每一矿山、每一矿山应当采出多少矿石，以及在每一市场上应当销售多少产品。

[解] 在用线性规划法解决确定型决策问题时通常遵循以下步骤：

(1) 确定决策变量　所谓决策变量就是决策者在所要解决的问题中需要确定其最优值的变量。在本例中可将各决策变量定义如下：

X_1、X_2、X_3、X_4、X_5 分别为用方法 1、2、3、4、5 所采出的矿石量 (t/d)；

X_6、X_7、X_8、X_9、X_{10}分别为在市场 1、2、3、4、5 上所销售的产品量 (t/d)；

X_{11}为由矿山 I 转移至矿山 II 的劳动力数量（人·h/d)；

X_{12}为由矿山 II 转移至矿山 I 的劳动力数量（人·h/d)。

(2) 建立目标函数　这就是说要将决策目标表达成决策变量的线性函数。本例的目标是使利润最大，而利润则等于销售收入减去采矿及加工费用，并扣除劳动力转移的费用。故可将目标函数写成：

$$\text{MAX}\quad 1550X_6+1600X_7+1400X_8+1000X_9+850X_{10}-250X_1-320X_2-260X_3-210X_4-$$

$$350X_5-2X_{11}-2X_{12}$$

此处 MAX 表示要求目标值最大，若要求目标值最小，则应以 MIN 表示。

(3) 列出约束条件　这就是说要将各个约束条件都用决策变量的线性方程式来表示。在本例中可以列出以下5类约束条件（约束条件可简写为 S. T.）：

① 产销平衡约束

对产品 A：

$$0.20X_1+0.25X_2+0.10X_3+0.12X_4+0.30X_5=X_6+X_7$$

对产品 B：

$$0.25X_1+0.35X_2+0.45X_3+0.22X_4+0.35X_5=X_8$$

对产品 C：

$$0.40X_1+0.30X_2+0.40X_3+0.58X_4+0.20X_5=X_9+X_{10}$$

② 生产能力约束

对矿山 I：$X_1\leqslant 300$

$X_2\leqslant 280$

对矿山 II：$X_3\leqslant 400$

$X_4\leqslant 250$

$X_5\leqslant 500$

③ 销售量约束

对市场 1：$X_6\leqslant 150$

对市场 2：$X_7\leqslant 100$

对市场 3：$X_8\leqslant 200$

对市场 4：$X_9\leqslant 50$

对市场 5：$X_{10}\leqslant 350$

④ 劳动力约束

对矿山 I：

$$30X_1+42X_2\leqslant 13000+0.9X_{12}-X_{11}$$

对矿山 II：

$$43X_3+35X_4+40X_5\leqslant 15000+0.9X_{11}-X_{12}$$

此两式的含义为每个矿山生产所需的劳动力应等于或小于其原有的劳动力加上由另一矿山转移来的劳动力（因在转移过程中要损失 10%，故要乘以 0.9），再减去由此矿山转移到另一矿山的劳动力。由于在转移劳动力时需要费用，并有损失，故在最优解中劳动力的转移必然是单向的，即 X_{11} 与 X_{12} 中至少有一个等于零。

⑤ 非负性约束

即决策变量不能为负值，故

以产量：$X_1\geqslant 0$，$X_2\geqslant 0$，$X_3\geqslant 0$，$X_4\geqslant 0$，$X_5\geqslant 0$

对销售量：$X_6\geqslant 0$，$X_7\geqslant 0$，$X_8\geqslant 0$，$X_9\geqslant 0$，$X_{10}\geqslant 0$

由于已有生产能力及销售量约束，故上述非负约束条件已肯定能满足。

对劳动力转移量：$X_{11}\geqslant 0$，$X_{12}\geqslant 0$

(4) 求最优解　单纯形法是线性规划问题的普遍解法（只含两个决策变量的线性规划问题也可用图解法求解）。其基本原理是引入若干个“松弛变量”，使各约束条件都变为等式，然后用叠代的方法求取一系列逐步改进的解，直至找出最优解为止。此法的计算过程相当繁复，对含有 2～5 个决策变量的问题，可以采用手算法，这时采用矩阵代数辅助计算较为简便。目前通常都用计算机辅助求解，在美国比较常用的一种软件是 LINDO。用此软件解上例后所得的结果如下：

$X_1=300$，$X_2=95.24$，$X_3=0$，$X_4=250$，$X_5=104.76$，$X_6=45.24$，$X_7=100$，$X_8=200$，$X_9=50$，$X_{10}=264.52$，$X_{11}=0$，$X_{12}=0$。

故矿山 I 每天应安排的劳动力为 $300\times 30+95.24\times 42=13000$ 人·h，而矿山 II 每天应安排的劳动力为 $250\times 35+104.76\times 40=12940$ 人·h。

2.3. 整数规划

整数规划 (integer programming)[4,5]是线性规划的一种特殊情况，其决策变量中有一部分或全部必须取整数值。

[例 2] 有一家油墨厂用同一条生产线生产 A、B 两种产品，此生产线包括一台混合机和一台包装机，有关的数据如下：

项　目	需用机时，h/桶		售价 元/桶	可变成本 元/桶	毛利 元/桶
	混合机	包装机			
产品 A	2	3	3500	2900	600
产品 B	4	2	4500	4000	500

混合机每周最多能运转 80h，包装机每周最多能运转 55h，而根据市场预测，每周最多能销售 16 桶产品 A、18 桶产品 B。问应当每周生产多少桶产品 A 及产品 B，以使毛利达到最大？

[解] 设产品 A 及产品 B 的产量分别为 X、Y（桶/周），Z 为毛利（元/周）。

目标函数为　MAX $Z=60X+500Y$

约束条件为　S. T.　$2X+4Y\leqslant 80$

$3X+2Y\leqslant 55$

$X\leqslant 16$

$Y\leqslant 18$

X、Y 均须为整数

整数规划问题通常可采用“分支定界法”求解。此法的实质是先将整数约束条件变为非负性约束条件（称为“松弛”），再将松弛后所成的线性规划问题求解，再将第一个有非整数解的决策变量的约束条件改为小于或等于最接近它的下限整数值或大于或等于最接近它的上限整数值，形成两个线性规划问题（称为“分离”），再分别求解。如此不断分离直至得到整数解或不可行解时

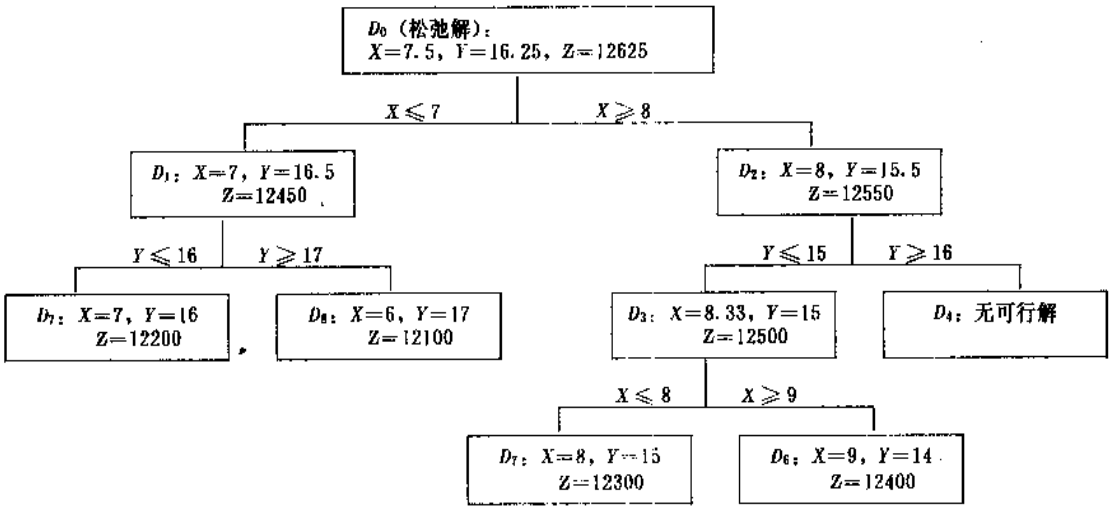


图 1　分支定界法示例

才停止分离。当线性规划的目标函数值劣于已有整数解的目标函数值时，即可由整数解中选出最优解。用分支定界法求解本例的过程见图 1：

这一解题过程实际上是解了 9 个线性规划问题，其中 D_6 为最优解，这时 $X=9$，$Y=14$，$Z=12400$。

当决策变量的取值仅限于 0 或 1 时（称为逻辑变量或 0/1 变量），就称为 0/1 规划，它是整数规划的一种特殊情况，应用较广。

[例 3] 有 5 个投资备选项目，各个项目的净现值、投资额及需用人员数如下：

项目	净现值 万元	投资额 万元	需用人员数
1	4	10	10
2	18	50	30
3	10	40	20
4	23	60	30
5	16	50	15

现共有资金 100 万元，人员 40 人，问应当投资哪几个项目以使净现值达到最大？

[解] 设决策变量 Y_i 表示投资或不投资于第 i 个项目（$i=1\sim5$）

当 $Y_i=1$ 时，表示投资于第 i 个项目；

$Y_i=0$ 时，表示不投资于第 i 个项目。

这时可列出 0/1 规划的表达式如下：

$$\text{MAX}\quad 4Y_1+18Y_2+10Y_3+23Y_4+16Y_5$$

$$\text{S. T.}\quad 10Y_1+50Y_2+40Y_3+60Y_4+50Y_5\leqslant 100$$

$$10Y_1+30Y_2+20Y_3+30Y_4+15Y_5\leqslant 40$$

用 LINDO 解此题后可得：

$Y_1=1$，$Y_2=0$，$Y_3=0$，$Y_4=1$，$Y_5=0$，即应投资于项目 1 及项目 4，此时的净现值为 27 万元。

根据决策者的要求，可以在 0/1 规划中引入各种逻辑约束条件。例如在本例中：

(1) 若在项目 1 和项目 2 中至少要选择 1 个，则可引入约束条件 $Y_1+Y_2\geqslant 1$；

(2) 若在项目 1 和项目 2 中只能而且必须选择 1 个，则可引入约束条件 $Y_1+Y_2=1$；

(3) 若在项目 1 和项目 2 中最多只能选择 1 个，则可引入约束条件 $Y_1+Y_2\leqslant 1$；

(4) 若只有在选择项目 1 后才能选择项目 2，则可引入约束条件 $Y_1-Y_2\geqslant 0$；

(5) 若项目 1 和项目 2 必须同时选择或同时不选，则可引入约束条件 $Y_1-Y_2=0$。

2.4. 目标规划[6,7]

当用线性规划或整数规划来解决实际的确定型决策问题时，有两个主要的不足之处。一是较难处理多目标决策问题，二是由于其约束条件都是固定的，且各条件之间无轻重之分，即是通常所说的“硬约束”，难以向决策者提出灵活处理的方案。例如在例 3 中，如果允许再增加 5 名人员，则可以选择方案 2 及方案 5，使净现值由 27 万元提高至 34 万元。因此近 20 年前出现了一种多目标、软约束的数学规划方法——目标规划（goal programming）。

[例 4] 某化工厂利用一套装置用 A、B 两种原料轮换生产甲、乙两种精细化工产品，有关数据如下：

项　目	原料 A 单耗 t/t	原料 B 单耗 t/t	售价 元/t
产品甲	1.0	2.0	15000
产品乙	1.0	1.0	11000

原料 A、B 的购入价分别为 3000 元/t 及 2000 元/t，除原料费以外的其它费用（包括工资、折旧费、管理费

等）为每月30万元，原料A、B的库存量分别为60及90t。

如果只考虑利润最大这一目标，则可用线性规划确定下月甲、乙两种产品的产量。设甲、乙两种产品的产量分别为 X 及 Y，则可将目标表达为：

$$\text{MAX} \quad 15000X+11000Y-(3000+2\times2000)X-(3000+2000)Y-300000$$

经整理后可得：

$$\text{MAX} \quad 8000X+6000Y-300000$$

约束条件为：

$$\text{S. T.} \quad X+Y\leqslant60 \text{（原料A库存量约束）}$$

$$2X+Y\leqslant90 \text{（原料B库存量约束）}$$

求解后可得：

$X=30$t

$Y=30$t

利润为120000元

但实际上遇到的问题要比这复杂得多，例如若供销部门已与客户签定了下月必须供应40t产品乙的合同，而厂长希望既完成此订货合同，又仍然完成120000元的利润目标，并尽量充分利用库存的原料时，就需要利用目标规划来求解。

[解] 在用目标规划求解时，首先要引入正负偏差变量，将各个约束条件变成等式，成为表达各级目标的软约束；然后再确定各个约束条件的优先顺序，并在目标行中表达出来。在求解时先求出满足第一级目标的解，再求出在满足第一级目标的前提下又能满足第二级目标的解，依此类推。若某一级目标无法达到，则应算出偏差变量的数值。

对于上述问题，我们可列出以下3个优先级：

P_1——完成120000元的利润目标；

P_2——兑现40t产品乙的订货合同；

P_3——尽量充分利用库存的原料。

从而可建立目标规划模型如下：

$$\text{MIN} \quad Z=P_1(d_1^+ + d_1^-)+P_2(d_2^-)+P_3(d_3^+ + d_3^-)$$

$$\text{S. T.} \quad 8000X+6000Y-300000+d_1^- - d_1^+ = 120000$$

$$Y+d_2^- - d_2^+ = 40$$

$$X+Y+d_3^- - d_3^+ = 60$$

$$2X+Y+d_4^- - d_4^+ = 90$$

此处：

d_1^- 为利润指标未完成的负偏差变量，元；

d_1^+ 为利润指标超额完成的正偏差变量，元；

d_2^- 为产品乙产量不足40t的负偏差变量，t；

d_2^+ 为产品乙产量超过40t的正偏差变量，t；

d_3 为原料A库存不能满足需要的数量，t；

d_3^+ 为原料A库存满足需要后的剩余量，t；

d_4^- 为原料B库存不能满足需要的数量，t；

d_4^+ 为原料B库存满足需要后的剩余量，t。

求解后可得：

$X=22.5$

$Y=40$

$d_1^+ = d_1^- = 0$ 即利润目标刚好完成；

$d_2^+ = d_2^- = 0$ 即订货合同刚好完成；

$d_3^- = 0, d_3^+ = 2.5$，即原料A需补购2.5t；

$d_4^- = 5, d_4^+ = 0$，即原料B还剩余5t。

由此可见第一级及第二级目标均已达到，但第三级目标未能达到。

3. 随机型决策技术[8,9]

3.1. 概 述

随机型决策技术是指在客观条件不确定，但却可以估计出各种条件出现的概率的情况下进行决策的技术。在对各种行动方案进行比较时，由于每个行动方案在不同的客观条件下会导致不同的结果，难以用这些结果来直接进行比较，因此只能用各种行动方案的期望收益值作为比较的标准。

一个行动方案的期望收益值就是该方案在各种情况下的收益值与相应的情况出现的概率的乘积的总和，即

$$\text{EMV}=\sum_{i=1}^{n} P_i R_i$$

式中 EMV——期望收益值；

P_i——第 i 种情况出现的概率；

R_i——第 i 种情况下的收益值；

n——客观情况的种类数。

应当注意的是，这里所说的各种情况出现的概率并不是可以通过多次重复实验确定的客观概率，（例如通过多次掷硬币后可测得每一面出现的概率为50%），而是决策者根据其经验及知识对不能重复出现的事件会发生的可能性加以估计而得的主观概率。即使估计所依据的事实相同，所得出的主观概率也会因人而异。但是在缺乏资料而又不可能进行多次重复试验的情况下，这种主观概率对于决策还是较有效的。

在解决随机型决策问题时，最常用的方法是决策树法，这时还要注意到完全信息的最高价值。

3.2. 决策树法

决策树法的实质是将各种方案在各种情况下的收益值都用树形图表示出来，并标出各种方案的期望收益值，以便于决策者选择最优方案，它一般包括以下五个步骤：

（1）画一个小方块（称为决策点），再由此点引出数条直线（称为方案线），每条线代表一种行动方案，并在每条线上标明其所代表的方案的简要名称。

（2）在每条方案线的终端画一个小圆圈，在圈内注

明此行动方案的编号，此圆圈称为期望点。由每个期望点可引伸出数条直线，每条线代表一种客观条件（即将来可能出现的一种客观形势），这些线称为形势线。

(3) 在每条形势线上标明此形势的简要名称。并在括弧内标明这种形势出现的概率。再在每条形势线的终端处标明在此形势下应得到的收益值。

(4) 根据各形势线上的概率及其终端处的收益值，算出每个方案的期望收益值，并将此值标在其相应的期望点的下方。

(5) 根据决策目标在各方案中选定其期望收益值最优的方案，并将其期望收益值标记在决策点的下方。再在其它方案线上各画上两条短线，表明删去那些方案。

[例5] 某化工厂拟生产一种专用化学品，但该厂对这种专用化学品的销路没有把握，经调查认为销路好的可能性只有60%，若销路好则每月可赚3万元，销路差则每月要赔1万元。问是否应当生产这种新产品？

[解] 该厂面临的决策是从生产或不生产这两种行动方案中选择一种。生产这种新产品时的期望收益值为：

$$3\times0.6+(-1)\times(1-0.6)=1.4\text{ 万元}$$

此问题的决策树可见图2。

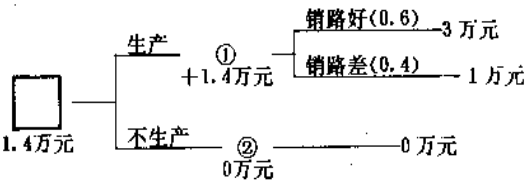


图2　例5决策树

故结论是应当生产这种新产品。

[例6] 某化工厂拟试制一种精细化工产品，估计成功的可能性为70%，而且试制成功后的赢利情况还要取决于这种产品的销路情况，若销路好则可赢利60万元，若销路中等则只能赢利30万元，若销路不好则要亏损10万元，估计销路好、中等及差的可能性分别为50%、30%及20%。若试制失败则要损失40万元。问是否应当试制这种新产品？

[解] 这是一个“多重形势”问题，即试制时有成功及失败两种可能性，而若试制成功时又有产品销路好、中差3种可能性。因此在解题时应当先算出试制成功时的期望收益值：

$$60\times0.5+30\times0.3+(-10)\times0.2=37\text{ 万元}$$

进而再算出采取试制这一行动方案时的期望收益值：

$$37\times0.7+(-40)\times0.3=13.9\text{ 万元}$$

此例的决策树可见图3。

故结论应当是试制这种新产品。

3.3. 完全信息的最高价值

在随机型决策问题中由于客观条件不确定，故决策时必然会有较大的风险，因此有些学者将这类问题称为风险型决策问题。如果决策者能通过采取某种措施而弄清将来肯定会发生哪一种形势（即获得了完全的信息），就可以确定采取在该形势下最优的行动方案，从而大大降低决策的风险。

但是，要获得完全的信息往往是要付出一定代价的。例如要肯定一种产品的销路如何就必须进行深入细致的市场调查。因此决策者首先面临的问题是是否值得付出这一代价去取得完全的信息。由于在获得完全信息之前，决策者并不知道哪种形势肯定会发生，故只能计算因获得完全信息而可能取得的预期收益值（EMVPI），它等于在每种形势肯定发生时所能取得的最优收益值与相应的形势发生的概率的乘积的总和，即：

$$\text{EMVPI}=\sum_{i=1}^{n}P_iR_{ui}$$

此处 R_{ui} 为在第 i 种形势肯定发生时所能取得的最优收益值。

因获得完全信息而可能取得的预期收益值（EMVPI）与无完全信息时的最优预期收益值（EMVO）之差就称为完全信息的最高价值（EVPI），也就是决策者愿意为获得完全信息而付出的最高代价。

$$\text{EVPI}=\text{EMVPI}-\text{EMVO}$$

[例7] 对于例5中关于是否应生产该种专用化学品的问题，如果某咨询公司愿意为该化工厂进行市场调查而对销路好坏作出肯定的判断，但要收取咨询费1000

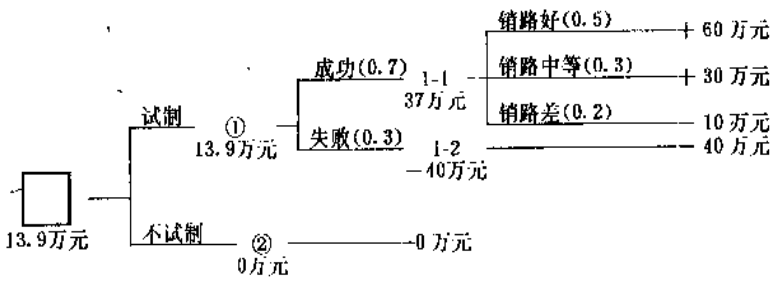


图3　例6决策树

元，问是否值得请该公司咨询？

[解] 当销路肯定好时当然应当生产该产品，这时的收益值为3万元，而当销路肯定不好时当然不应当生产该产品，这时的收益值为0万元。由此可得：

EMVPI=3×0.6+(0)×0.4=1.8万元

EVPI=1.8−1.4=0.4万元

由于EVPI>1000元（咨询费），故应当请该公司咨询。

[例8] 请算出例6中完全信息的最高价值。

[解] 在这类"多重形势"问题中需要多重的完全信息，即：既需要有关销路的完全信息，也需要有关试验成败的完全信息。

有关销路的完全信息的最高价值为：

60×0.5+30×0.3+0×0.2−37=2万元

有关试验成败的完全信息的最高价值为：

37×0.7+0×0.3−13.9=12万元

有关销路及试验成败二者的完全信息的最高价值为：

(60×0.5+30×0.3+0×0.2)×0.7+0×0.3
−13.9=13.4万元

3.4. 多级决策

所谓多级决策是指在决策过程中要进行两级或两级以上的决策，而前后各级间的决策是彼此相关的。这种多级决策问题通常也可用决策树法来求解。

[例9] 某科研单位准备参加一项新产品研制任务的投标。投标的准备费用为2万元，估计中标的可能性为40%。若中标后则有两条可供选择的研制方法，A法成功的可能性为70%，需研制费用30万元，B法成功的可能性为50%，需研制费用20万元。合同规定，对此项目实行经费包干制，由委托方（甲方）一次性拨给该科研单位（乙方）40万元，由乙方包干使用。若研制成功，则节余的费用全归乙方；若研制失败，则乙方要赔偿给甲方25万元。问该科研单位是否应当参加投标？中标后应采用哪种方法进行研制？

[解] 在解此问题时，首先要算出在各种可能情况下的预期结果：

若未中标，则要损失2万元投标准备费；

若中标后用A法研制成功，则收益为40−30−2=8万元；

若中标后用A法研制失败，则收益为40−30−2−25=−17万元；

若中标后用B法研制成功，则收益为40−20−2=18万元；

若中标后用B法研制失败，则收益为40−20−2−25=−7万元。

然后计算各种行动方案的期望收益值：

采用A法研制时的期望收益值为

8×0.7+(−17)×0.3=0.5万元

采用B法研制时的期望收益值为：

18×0.5+(−7)×0.5=5.5万元

因此若中标时应采用B法进行研制，这时的期望收益值为5.5万元。而参加投标时的期望收益值为5.5×0.4+(−2)×0.6=1万元。

由于此值大于不参加投标时的期望收益值(=0)，故应当参加投标。

此问题的决策树解可见图4。

3.5. 逐次决策

在进行一个较重大的决策时，决策者往往希望能掌握更多的信息，以便减少失误。但这时通常要注意两个问题。一是所得信息的可靠性，二是取得信息的代价。因此，决策者应当在考虑到信息的可靠性及代价的基础上，不断深入调查研究，步步为营，以求作出较满意的决策。这种做法就称为逐次决策或序贯决策。

[例10] 某厂生产一种花肥——"花宝"，数年来一直销路不错。近来该厂又研制成功一种性能相近而成本较低的新产品——"护花灵"。据了解另一厂家也正在研制"护花灵"。某厂现在面临的问题是是否应将"护花灵"投产。若投产后销路好，则可得收益50万元；若销

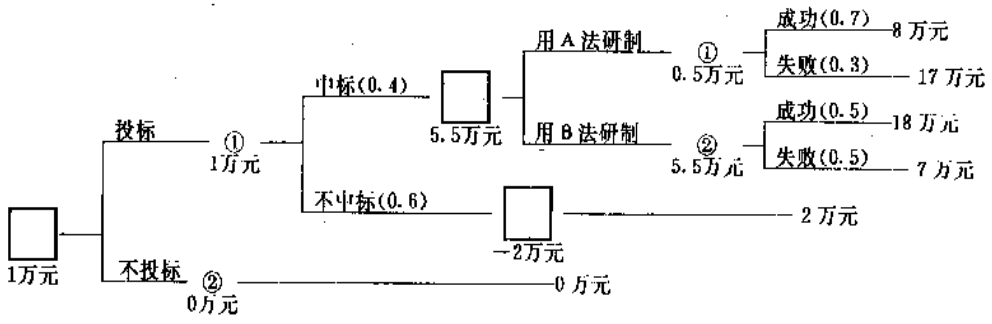


图4 例9决策树

路不好则要损失20万元。若不将“护花灵”投产，而将资金用于扩产“花宝”，以与别厂推出的“护花灵”竞争，则当“护花灵”的销路好时，某厂将损失10万元；而当“护花灵”销路不好时，某厂可收益60万元。预计“护花灵”销路好的概率为0.7，问应当如何决策？

［解］此问题可用一般随机型决策的方法求解，其决策树可见图5。

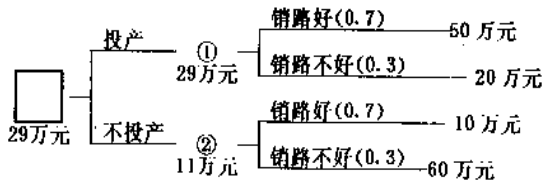


图5　例10决策树（之一）

故应当投产“护花灵”，这时的期望收益值为29万元。

但该厂厂长考虑到此决策关系重大，故想让供销科进行一次较深入的市场调查。但根据他的经验，供销科提出的市场调查报告的准确度只有80%左右。而进行这样一次市场调查需要花费1万元，故先要确定是否值得进行市场调查。

根据概率论中边际概率的原理，在调查后认为销路好的概率为：

$0.7\times0.8+0.3\times0.2=0.62$

在调查后认为销路不好的概率为：

$0.7\times0.2+0.3\times0.8=0.38$

再根据概率论中条件概率的原理，调查报告认为销路好而实际上销路确实好的概率为：

$0.7\times0.8/0.62=0.90$

调查报告认为销路好而实际上销路却不好的概率为：

$0.3\times0.2/0.62=0.10$

调查报告认为销路不好而实际上销路却好的概率为：

$0.7\times0.2/0.38=0.37$

调查报告认为销路不好而实际上销路确实不好的概率为：

$0.3\times0.8/0.38=0.63$

据此可画出决策树，见图6。

由此可见，当进行市场调查后并按照调查结果进行决策时，可将期望收益值提高40.4−29=11.4万元，而由于调查费用只需1万元，故值得进行此市场调查。

4. 不确定型决策技术

4.1. 概　述

不确定型决策是在客观条件不确定，也无法估计各种客观形势出现的概率的情况下的决策。这时决策者虽然知道某一行动方案在不同客观条件下的预期结果，但由于不知道各种客观条件出现的概率，故无法计算该行动方案的期望收益值，因而也就不能根据各个方案的期望收益值来择优选定某一行动方案。在这种情况下，决策者只好根据某种他认为比较合理的准则来选定行动方案。由于所根据的准则主要基于决策者对未来形势发展的主观估计，因此这种决策方法会带有相当大程度的主观性。即不同的决策者可能会因其经验、性格、胆略及价值观的不同而选择不同的准则，因而其所选取的行动方案也可能会不相同。

在解不确定型决策问题时首先要列出各个行动方案在各种客观形势下的预期结果，再选定决策的准则，然后即可根据所选定的准则来决定行动方案。通常可供选择的准则有5种，即乐观准则、悲观准则、最小最大遗憾准则、机会均等准则及折衷准则（又称为乐观系数准则）。

4.2. 乐观准则

由于决策者对客观形势的发展抱乐观态度，故在决策时就必然会从每个行动方案的预期结果中选取其最大值，然后再选定其最大值为最大的那个行动方案。因此这一准则又称为“最大-最大准则”，这时决策者的指导思

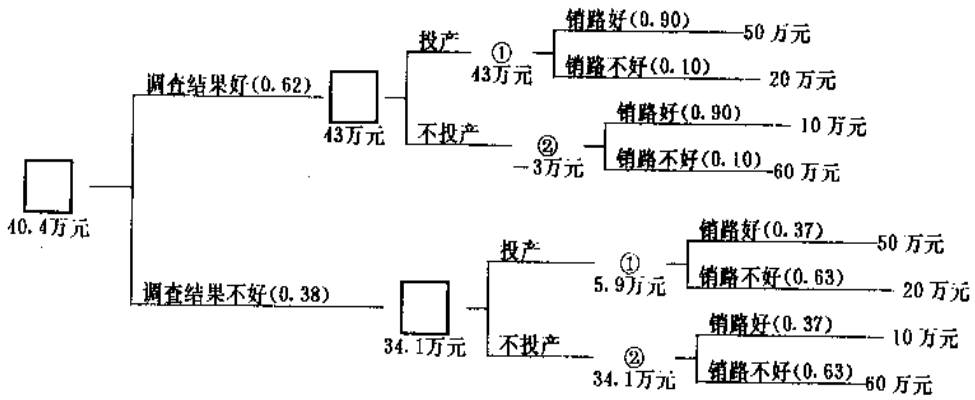


图6　例10决策树（之二）

想是“争取最好的可能”。

[例11] 某化工厂拟生产一种精细化工新产品，这时有3种行动方案可供选择：一是由厂内技术人员根据文献资料自己研制；二是向某化工研究院购买技术；三是与已在生产此产品的某厂联营。由于此产品投产后的经济效益主要取决于其销路，经调查分析后得出了各个行动方案在各种销路情况下的预期收益如下：

项 目	销路好	销路中等	销路差
自己研制	60万元	25万元	−30万元
购买技术	40万元	30万元	−5万元
与他厂联营	45万元	35万元	−10万元

问应当采取哪一行动方案？

[解] 当采用乐观准则时：

自己研制时的最大收益为60万元；

购买技术时的最大收益为40万元；

与他厂联营时的最大收益为45万元。

因此，根据乐观准则，应当选定自己研制的行动方案。

4.3. 悲观准则

由于决策者对客观形势的发展抱悲观态度，故在决策时就必然会从每个行动方案的预期结果中选取其最小值，然后再选定其最小值为最大的那个方案。因此这一准则又称为“最小-最大准则”。

这时决策者的指导思想是“作最坏的准备”。

在例11中：

自己研制时的最小收益为−30万元；

购买技术时的最小收益为−5万元；

与他厂联营时的最小收益为−10万元。

因此，根据悲观准则，应当选定购买技术的行动方案。实际上对于保守型的决策者来说，很可能会作出不生产这种产品的决定。

4.4. 最小最大遗憾准则

在某一客观形势下各方案中的最大预期结果与某个行动方案的预期结果之差，称为此行动方案在该客观形势下的遗憾值。例如在例11中，在销路好的情况下预期收益最大的是自己研制这一方案，而如果决策者作出了购买技术的决策，则当销路好时其遗憾值为60−40=20万元。类此，我们可以将各个行动方案在各种客观形势下的遗憾值算出并列表如下：

项 目	销路好	销路中等	销路差
自己研制	0	10	25
购买技术	20	5	0
与他厂联营	15	0	5

某个行动方案在各种客观形势下的遗憾值之中的最大者称为该行动方案的最大遗憾值。在根据最小最大遗憾准则进行决策时，应当先算出各个行动方案的最大遗憾值，然后选定最大遗憾值为最小的那个行动方案。

这时决策者的指导思想是“使因决策失误而造成的损失最小”。

在上述实例中：

自己研制时的最大遗憾值为25万元；

购买技术时的最大遗憾值为20万元；

与他厂联营时的最大遗憾值为15万元。

因此，根据最小最大遗憾准则，应当选定与他厂联营的行动方案。

4.5. 机会均等准则

由于决策者对各种客观形势出现的概率无从估计，又不愿对客观形势的发展作出乐观或悲观的估计，故可以假定各种客观形势出现的概率相同，据此算出各个行动方案的期望值，然后选定其期望值最优的那一行动方案，这就是按照机会均等准则来决策。

这时决策者的指导思想是“不偏不倚地对待各种客观形势”。

在例11中，由于有3种客观形势，根据机会均等准则，每种客观形势出现的概率可取为1/3。故自己研制时的期望收益值为：

$60\times1/3+25\times1/3-30\times1/3=18.3$ 万元

购买技术时的期望收益值为：

$40\times1/3+30\times1/3-5\times1/3=21.7$ 万元

与他厂联营时的期望收益值为：

$45\times1/3+35\times1/3-10\times1/3=23.3$ 万元

因此，根据机会均等准则，应当选定与他厂联营的行动方案。

4.6. 折衷准则

为了防止对客观形势的发展作出过于乐观或悲观的估计，决策者可在乐观及悲观的估计二者之间进行折衷。其法为主观选定一个乐观系数 α（其值在0与1之间），按下式算出每个行动方案的预期结果：

$$\text{预期结果}=\text{最大预期结果}\times\alpha+\text{最小预期结果}\times(1-\alpha)$$

然后选取预期结果最大的那个行动方案。这时所依据的准则就是折衷准则，又称为乐观系数准则。这时决策者的指导思想是“对客观形势的发展抱审慎的乐观态度”。

在例11中，若决策者取乐观系数 $\alpha=0.7$，则自己研制时的预期收益为：

$60\times0.7-30\times(1-0.7)=33$ 万元

购买技术时的预期收益为：

$40\times0.7-5\times(1-0.7)=26.5$ 万元

与他厂联营时的预期收益为：

$45\times0.7-10\times(1-0.7)=28.5$ 万元

因此，根据折衷准则，应当选定自己研制的行动方案。

5. 其它决策技术

5.1. 相当价值法

相当价值法是解多目标决策问题的一种方法，其基本原理是将各个目标都转化为相应的价值目标，然后作为单目标问题求解。

[例12] 某厂拟购买一台混合机，经调查，有3种型号均能满足生产能力的要求，其基本数据如下：

型号	售价，元	功率，kW	噪音
A	120000	80	大
B	140000	70	中
C	145000	75	小

问应当购买哪一种型号？

[解] 在解此问题时，应当先将功率及噪音的数据折合成金额（即相当价值），然后与售价合并在一起，使此问题成为单目标决策问题。

在计算功率的相当价值时，一般可按5年的运转时间考虑，即

相当价值＝功率(kW)×年运转时间(h)×5×电价[元/(kW·h)]

若此设备每天只开一班（即年运转时间为2500h），电价为0.2元/(kW·h)，则此3种型号的混合机的功率的相当价值为：

A型　$80\times2500\times5\times0.2=200000$ 元

B型　$70\times2500\times5\times0.2=175000$ 元

C型　$75\times2500\times5\times0.2=187500$ 元

在计算噪音的相当价值时因无定量的数据，故只能根据决策者的主观价值判断来确定，即取决于决策者愿意多花多少钱来购买噪音较小的设备。若决策者愿意多花1万元来使噪音由大变为中等，愿意多花5000元来使噪音由中等变为小，则此3种型号的噪音的相当价值为：

A型　0

B型　−10000元

C型　−15000元

由此可得出这3种型号的混合机的总费用为：

A型　$120000+200000+0=320000$ 元

B型　$140000+175000-10000=305000$ 元

C型　$145000+187500-15000=317500$ 元

由于B型的总费用最低，故应当选购B型混合机。

5.2. 动态规划[10,11]

在实际生活中，有时会遇到这样一种情况，即决策者所要处理的问题可以在时间上或空间上划分为若干个阶段，而每一阶段中都有几种可供选择的行动方案，且选定不同的行动方案的结果会给下一阶段的决策带来不同的影响。这时决策的目标是要在每个阶段内选取一个最合适的方案（并不一定是该阶段内的最优方案），使这些方案组合起来可得出整个问题的最优解。这类决策问题称为动态决策问题，可用动态规划的方法求解。

动态决策问题既有确定型的，又有随机型的。下面将用实例说明解确定型动态决策问题的方法。

[例13] 某厂生产一种化工产品，每批生产周期为5天，产量为10t。产品由商业部门每月按合同收购，收购价为每吨6000元。该厂计划科要安排1季度的生产计划，有关数据如下：

项目	产品成本，元/t	合同收购量，t
1月份	4500	40
2月份	5000	70
3月份	4800	50

每吨产品的贮存费用为每月300元。问应当如何排产而能在保证完成合同的前提下使一季度的利润达到最大？

[解] 每月的最大生产能力为：

$30/5\times10=60$t

由于每批产量为10t，而1月份最小应生产50t（若只生产40t则2月份的合同无法完成），故只有下列3种行动方案可供选择：

方案	1月份产量	2月份产量	3月份产量
1	50t	60t	50t
2	60t	50t	50t
3	60t	60t	40t

方案1的总利润为：

$50\times(6000-4500)+60\times(6000-5000)+50\times(6000-4800)-10\times300\times1=192000$ 元

方案2的总利润为：

$60\times(6000-4500)+50\times(6000-5000)+50\times(6000-4800)-20\times300\times1=194000$ 元

方案3的总利润为：

$60\times(6000-4500)+60\times(6000-5000)+40\times(6000-4800)-10\times30\times1-10\times30\times1=189000$ 元

由于方案2的总利润最高，故应选定方案2。

5.3. 层次分析法[12]

层次分析法是近十余年发展起来的一种将定性判断转化为定量分析的多目标决策技术。它包括以下4个步骤：

(1) 建立层次结构模型：对于一般的多目标决策，通常可分为总目标层、目标层及方案层3个层次。

(2) 构造判断矩阵：根据决策者对每一层次中各因素的相对重要性，再加以定量化，即可构成该层次的判断矩阵。其中的任一元素 B_{ij} 的值表次在层次 B 上第 i 个因素对第 j 个因素的相对重要性，用9级标度法来表示，即1—同样重要，3—较重要，5—明显重要，7—强烈重要，9—极端重要（2、4、6、8为介于两相邻标度间的中间值）。

(3) 层次单排序及其一致性检验：根据判断矩阵可解出其最大特征根 λ_{max} 及其对应的特征向量 $\vec{W}$，这时所用的计算方法有幂法、方根法及和积法3种，后二者均为近似的方法，但因和积法计算较方便，故较为常用。$\vec{W}$ 表示同一层次相应各因素对上一层次某因素的相对重要性的排序权值，这一过程称为层次单排序。这时若判断矩阵的阶数 $n\geqslant 3$ 时，还需用随机一致性比率 $CR=\frac{CI}{RI}$ 来作一致性检验。此处 $CI=(\lambda_{max}-n)/(n-1)$，RI可按 n 值查出：

$n=$	3	4	5	6	7	8	9
RI=	0.58	0.90	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45

当 $CR<0.10$ 时，可认为该判断矩阵有满意的一致性，否则需要调整判断矩阵的元素取值。

(4) 层次总排序：即计算同一层次所有因素对最高层次（总目标）的相对重要性的排序权值，据此即可选定权值最大的行动方案。

[例14] 某化工厂拟购买一台混合机，希望投资少，运转费用低，噪音小。该厂的某工程师到几个有这类设备的工厂参观以后，发现有3种类型的设备可供选择，但却没有取得任何定量的数据，只是凭现场询问及观察的印象，感到A型设备价格最低，但运转费用最高，噪音也最大；B型设备的价格比A型较高，但运转费用明显比A型低，噪音也较A型小；C型设备的价格比B型略高，运转费用介于A型及B型之间，但噪音比B型小。该工程师向厂长汇报后，厂长指出运转费用是首要的因素，其次是设备的价格，而噪音大小比设备价格更次要。问应当选购哪种类型的混合机？

[解] 此问题虽无定量数据，但可用层次分析法求解。其总目标为购买最合适的混合机，而具体目标为设备价格(C_1)低、运转费用(C_2)低、噪音(C_3)小，根据厂长的价值判断，可构筑目标层次的判断矩阵 D 如下：

D	C_1	C_2	C_3
C_1	1	1/3	3
C_2	3	1	5
C_3	1/3	1/5	1

在用和积法计算此判断矩阵的特征向量时，首先要将其按列规一化，即用每列元素的总和除该列的每一个元素，由此可得：

$$\begin{bmatrix}0.231 & 0.217 & 0.333\\ 0.692 & 0.652 & 0.556\\ 0.077 & 0.131 & 0.111\end{bmatrix}$$

然后将此矩阵每一行的元素相加，即可得到一个向量 [0.781　1.900　0.317]，再将其规一化，即得特征向量 $\vec{W}=[0.260\quad 0.634\quad 0.106]$。

为了求出此判断矩阵的最大特征根 λ_{max}，可将此矩阵与特征向量相乘，得到一个新的向量 DW：

$$DW=\begin{bmatrix}1 & 1/3 & 3\\ 3 & 1 & 5\\ 1/3 & 1/5 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0.260\\ 0.634\\ 0.106\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0.785\\ 1.941\\ 0.320\end{bmatrix}$$

再按下式算出 λ_{max}：

$$\lambda_{max}=\sum_{i=1}^{3}\frac{(DW)_i}{3W_i}=3.036$$

为了进行一致性检验，可先按下式算出CI的值：

$$CI=\frac{\lambda_{max}-3}{3-1}=0.018$$

根据 $n=3$，可查得 $RI=0.58$，故可得

$$CR=\frac{CI}{RI}=\frac{0.018}{0.58}=0.031$$

由于 $CR<0.1$，故可认为此层次单排序有满意的一致性。

然后即可根据某工程师的现场观察结果列出下一层次的3个判断矩阵，并进行相应的计算（计算过程同上，从略），设 P_1、P_2、P_3 分别代表选购A、B、C型混合机的方案：

C_1	P_1	P_2	P_3
P_1	1	3	4
P_2	1/3	1	2
P_3	1/4	1/2	1

$\vec{W}=[0.624\quad 0.239\quad 0.137]$
$\lambda_{max}=3.020$
$CR=0.017<0.1$

C_2	P_1	P_2	P_3
P_1	1	1/5	1/3
P_2	5	1	3
P_3	3	1/3	1

$\vec{W}=[0.106\quad 0.634\quad 0.260]$
$\lambda_{max}=3.036$
$CR=0.031<0.1$

C_3	P_1	P_2	P_3
P_1	1	1/3	1/5
P_2	3	1	1/3
P_3	5	3	1

$\vec{W}=[0.106 \quad 0.260 \quad 0.634]$

$\lambda_{max}=3.036$

$CR=0.031<0.1$

最后可得对总目标层次的排序如下：

	C_1 0.260	C_2 0.634	C_3 0.106	总排序
P_1	0.624	0.106	0.106	0.241
P_2	0.239	0.634	0.260	0.491
P_3	0.137	0.260	0.634	0.268

由于B型混合机的权重最大，故应当选购B型混合机。

若将此例与例12对照，可以看出二者的前提一致，所得的结论也是一致的。这也说明了用层次分析法处理多目标决策问题的有效性。

参考文献

[1] S. P. 勃雷达兰等著，霍立林等译，《应用数学规划》，机械工业出版社，北京，1983年。

[2] S. 加斯著，王建华等译，《线性规划方法与应用》，高等教育出版社，北京，1990年。

[3] Chvátal, V., "Linear Programming", W. H. Freeman and Co. New York, 1983.

[4] Taha, H. A., "Integer Programming", Academic Press, New York, 1975.

[5] 许国志，马仲蕃著，《整数规划初步》，辽宁教育出版社，沈阳，1985年。

[6] J. P. 伊格尼西奥著，胡运权译，《目标规划及其应用》，哈尔滨工业大学出版社，哈尔滨，1988年。

[7] 宣家骥，方爱群编著，《目标规划及其应用》，安徽教育出版社，合肥，1987年。

[8] Gaver, D. P., Thompson, G. L., "Programming and Probability Models in Operations Research", Brooks/Cole Pub. Co., Monterey, 1973.

[9] 陈珽编著，《决策分析》，科学出版社，北京，1987年。

[10] R. E. 拉森等著，陈伟基等译，《动态规划原理》，清华大学出版社，北京，1984年。

[11] 王日爽等编著，《应用动态规划》，国防工业出版社，北京，1987年。

[12] 赵焕臣等编著，《层次分析法 —— 一种简易的新决策方法》，科学出版社，北京，1986年。

基本参考文献

1. Buffa, E. S., Dyer, J. S., "Management Science/Operations Research", John Wiley & Sons, Inc., 1977.
2. Cohen, S. S., "Operational Research", Edward Arnold Ltd., London, 1985.
3. Wagner, H. M., "Principles of Operations Research", 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1975.
4. J. 伯特，L. T. 穆尔著，陈尚霖译，《管理决策模型》，商务印书馆，1992年。
5. 姜圣泌等编著，《决策学基础》，中国社会科学出版社，北京，1986年。
6. 成思危，化工进展，(4)，44(1985)；(5)，42(1985)；(6)，40(1985)。

junyong duqi

军用毒气　War Gases　见化学战剂。

junyong huaxuepin

军用化学品　Chemicals in War　见化学战剂。

kafei

咖　啡　Coffee

凌关庭　上海市食品工业研究所

1. **概述**…… 611
1.1. 主要品种…… 612
1.1.1. 小果咖啡…… 612
1.1.2. 中果咖啡…… 612
1.1.3. 大果咖啡…… 612
1.2. 主要成品种类…… 612
2. **经济概况**…… 612
3. **基本性质和生理作用**…… 613
3.1. 基本物理性质…… 613
3.2. 基本化学性质…… 613
3.3. 生理作用…… 614
4. **生咖啡豆的加工**…… 614
4.1. 加工方法…… 614
4.2. 质量标准…… 614
5. **焙炒磨粒咖啡**…… 615
5.1. 原料拼配…… 615
5.2. 焙炒…… 615
5.3. 淬冷和精选…… 616
5.4. 磨粒…… 616
5.5. 包装…… 616
6. **速溶咖啡**…… 616
6.1. 抽提…… 617
6.2. 喷雾干燥和附聚…… 618
6.3. 冷冻干燥…… 618
6.4. 捕香和增香…… 619
6.5. 脱咖啡因技术…… 619
6.5.1. 溶剂法…… 619
6.5.2. 超临界萃取法…… 619
6.6. 包装…… 619
6.7. 产品质量标准…… 619
7. **罐装液体咖啡**…… 620
8. **咖啡代用品**…… 620
参考文献…… 620

1. 概　述

咖啡是一种具有特殊风味和兴奋作用的饮料。在国际上，常将咖啡、茶叶和可可并列为世界三大嗜好饮料。咖啡豆中也含有一定量的蛋白质、脂肪等营养物质，但转入到饮料中的量极微。因此，严格地说，咖啡并没有什么营养价值，作饮料只是取它的特殊香味和由咖啡因导致的兴奋作用。

最早将咖啡食用的是古代的阿比西尼亚（现埃塞俄比亚）人。约在公元575年由阿拉伯人开始栽培。13世纪开始传入伊朗。14世纪开始作为伊斯兰教徒的代酒饮料。1554年传入土耳其。16世纪在埃及、叙利亚和土耳其等国已成为一种大众化的饮料。后逐步传入印度、西欧（16世纪）和南美（17世纪）等地。中国约在1900年左右先后在台湾、海南、云南和广西等地试种。世界上第一家咖啡生产厂于1725年建在西印度群岛的马提尼克岛上[1,2]。

咖啡在国际贸易额中占第二位，仅次于石油和天然气。1990年产量约6000kt，贸易额约130亿美元[3]。

按植物学分类，咖啡属茜草科（Rubiaceae）、咖啡属（Coffea），为常绿灌木或小乔木。咖啡浆果的结构见图1[4,5]。

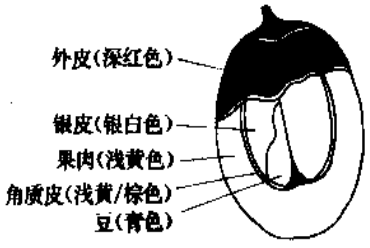


图1　咖啡浆果结构示意图

咖啡树的生长有其特定的要求。可栽培地域集中在纬度24°以内的热带地区，海拔高度200～1000m，生长适宜温度平均为21℃（13～27℃），年降雨量120～130cm。正由于受到这些生长条件的限制，故产地十分有限。

1.1. 主要品种

咖啡属共有4类59种[6]。具有重要经济价值的有3种。

1.1.1. 小果咖啡

小果咖啡（*Coffea arabica*）是产量最多的一种，约占世界总产量的69%。原产非洲埃塞俄比亚高原地区，现已成为世界上栽培最广的品种。中国云南保山地区所产的也是这一种。生长于气温15～25℃、海拔500～1000m的坡地上，不耐高温和病虫害。其生豆粒的相对大小约为3500粒/kg，单位面积产量约330kg/ha（33t/km²）。

小果咖啡有许多变种，不同地域的咖啡具有不同的风味。如小粒种中主要有牙买加的蓝山咖啡、哥伦比亚咖啡、巴西咖啡、哥斯达黎加咖啡、摩卡（mocha）咖啡、曼特宁咖啡等，其中蓝山咖啡因风味特别好而最为名贵[7]。

1.1.2. 中果咖啡

中果咖啡（*C. canephora*）作为经济作物，主要是它的变种“粗壮咖啡”（*C. robusta*），亦称“罗勃斯特咖啡”，约占世界咖啡总产量的30%。最早发现于刚果盆地。现种植的有乌干达、刚果、安哥拉、加纳、马达加斯加等非洲国家，在菲律宾、印度、印度尼西亚等国的产量亦日见增多。中国海南省种植的主要也是这一种。

粗壮咖啡的特点是可在低地平原（海拔200m以上）栽培，成熟期早，栽培较易，单产量高，对病虫害的抵抗力强，咖啡因含量比小果咖啡约高1倍，价格较低，多与小果咖啡拼配后使用。

粗壮加啡生豆粒的相对大小约为2650粒/kg，单位面积产量约810kg/ha（81t/km²）。

1.1.3. 大果咖啡

大果咖啡（*C. liberia*）原产于非洲西海岸的利比里亚一带。产品的香气差而苦味浓，仅占世界产量的1%左右。因产量少，几乎不进入国际商品市场，而以生产国自行消费为主。主要产于苏里南、利比里亚和危地马拉，中国海南省文昌县一带有少量种植。

这种大粒种生豆粒的相对大小约为1760粒/kg，单位面积产量约450kg/ha（45t/km²）。

1.2. 主要成品种类

生咖啡豆没有香味，焙炒后方能形成香味，以供食用。将生咖啡豆通过品种的拼配、焙炒、磨碎、包装而成的成品称“焙炒磨粒咖啡”（简称“磨粒咖啡”），加水煮抽提所得的汁液即为咖啡饮料。它是自古至今的主要咖啡产品，故亦常称作“常规咖啡”。

将焙炒、磨碎后的咖啡在一定条件下用水抽提出其中的水溶性物质，再经浓缩、干燥而成的产品称“速溶咖啡”。速溶咖啡用水冲调后即可食用。按所用干燥方法的不同，又分为喷雾干燥速溶咖啡和冷冻干燥速溶咖啡两种。前者由喷雾干燥、附聚、再干燥而成，一般不标明“冷冻干燥”的均由该法制成，成品呈不规则小型颗粒；后者是将咖啡抽提液经冷冻浓缩、冻结成薄片状后在高真空条件下升华干燥而成，成品呈不规则片状碎块，块的两面平滑。

咖啡冲饮时一般加入糖块和稀奶油以提高风味。将喷雾干燥后的咖啡粉与糖粉、粉末油脂按一定比例拌匀后可直接冲饮的产品有“三合一咖啡”、“二加一咖啡”、“即冲即饮咖啡”等商品。

将咖啡的热水抽提液加入甜味剂、乳制品和香料等调匀后装罐杀菌而成的商品，称“罐装液体咖啡”或“咖啡罐头”。

生咖啡豆在焙炒前后或咖啡抽提液用，二氯甲烷之类溶剂等方法将其中的咖啡因大部分除去后的制品，称“脱咖啡因咖啡”。

2. 经济概况

据美国农业部统计[3]，1989/1990咖啡生产年度（国际统一规定为当年10月至次年9月）生咖啡豆的世界总产量为9643.3万袋（国际统一规定每袋标准量为60kg），相当于5786kt。各主要生产国的生产情况见表1。历史上的最高纪录为1987/1988年度，共生产10316万袋。

据统计[7,8]，中国1989年咖啡实有种植面积150.7km²（22.6万亩）（未包括台湾省在内），其中广东4.7km²（0.7万亩），海南116.0km²（17.4万亩），云南30.0km²（4.5万亩）；收获面积27.3km²（4.1万亩），其中广东2.0km²（0.3万亩），海南18.6km²（2.8万亩），云南6.7km²（1.0万亩）。年总产量为1590t，其中广东148t，海南849t（比1988年增产32.24%），云南593t。

欧洲和美国的消费量约占世界总消费量的85%，基本上由国外进口。各主要消费国的情况见表2[9～11]。

中国1988年共进口咖啡和咖啡制品2849t，价值1755万美元；出口咖啡7631.95t，价值1699万美元，其中咖啡豆6213.94t，价值1331万美元[12]。

表1　世界生咖啡豆产量，万袋（60kg/袋）

产　地	1975/1976[4]		1985/1986[3]	1989/1990[3]
	产　量	出口量		
北美	1365.9	1017.7	1521.1	1866.3
哥斯达黎加	130.5	115.2	151.4	245.3
危地马拉	215	186	265	347.4
墨西哥	410	260	482.6	500
南美	3500	2441.7	4960.8	4447.7
巴西	2300	1500	3300	2600
哥伦比亚	870	730	1200	1330
非洲	1860.9	1727.8	2021.1	2008.5
埃塞俄比亚	210	137.5	283.3	300
科特迪瓦	508	502	442	473.4
亚太地区	622.2	341	1090.4	1320.8
印度尼西亚	270	170	580	690
印度	148	97	203.3	200
合计	7349	5528.2	9593.4	9643.3

表2　1988/1989咖啡生产年度各主要消费国的消费情况[9~11]

国　别	总消费量，kt	人均消费量，kg
美国	1122	4.5
联邦德国	543	8.9
法国	311	5.6
日本	306	2.8
意大利	258	4.5
西班牙	15	3.9
荷兰	14	9.6
英国	134	2.4
瑞士	115	13.4

在消费形式上，近年来磨粒咖啡与速溶咖啡约各占50%（以生豆计），其中磨粒咖啡以饮食业消费为主，而速溶咖啡则以家庭消费为主。由于速溶咖啡的香味终不及由磨粒咖啡现煮的，且可用不同国家生产的、不同焙炒程度的原料自由配合烧煮，因此家庭中磨粒咖啡的消费量呈上升趋势。而新兴的音乐茶座等娱乐场所以娱乐为主，品茗为辅，故集团饮食业中速溶咖啡的消费量却日趋增加。罐装咖啡则因其方便而越来越多地受到各方面的欢迎，销量逐年增加。

3.　基本性质和生理作用

3.1.　基本物理性质

鲜咖啡豆的含水量约50%，表观密度801kg/m³。生咖啡豆的含水量约为12%，表观密度640 kg/m³。焙炒后的含水量应低于3%，表观密度约320(288～384)kg/m³。深度焙炒后表观密度可降至240～288kg/m³。生豆经脱咖啡因后，其焙炒豆的表观密度约为352～416kg/m³。粉碎后的磨粒咖啡，其表观密度视其粉碎度而定，一般约为粉碎前的1.10～1.15倍（400～480kg/m³）。

3.2.　基本化学性质

（1）生咖啡豆的化学组成　生豆的组成因品种、栽培地域、海拔高度、土壤、管理等情况而各异，其中影响最大的是品种，见表3。

表3　各种生咖啡豆的基本成分，%

项　目	粗壮种（非洲）	小粒种（哥伦比亚）	小粒种（巴西）
水分	11.5	13.0	11.0
油脂	7.0	13.7	14.3
总氮量	2.5	2.1	2.2
灰分	3.8	3.4	4.1
咖啡因	2.06	1.10	1.01
绿原酸	4.7	4.1	4.1
葫芦巴碱	0.76	0.94	1.24
蛋白质	11.4	10.5	11.1
还原糖	0.40	0.17	0.27
蔗糖	4.2	7.2	7.1
总碳水化合物	35.0	34.1	32.0

（2）焙炒对咖啡主要成分的影响　生豆基本上没有滋味和香味，滋味和香味均是在焙炒中形成的。在焙炒过程中会发生许多综合的物理和化学变化，其中包括色泽变深、表观密度下降。化学成分中以蔗糖、蛋白质和绿原酸的变化最大。由于糖类的脱水和聚合等反应，形成了大量的水溶性和非水溶性高分子物质。焙炒后蛋白质含量急剧下降，其中大部分降解并化合成香气成分。生咖啡豆中精氨酸、半胱氨酸、赖氨酸、丝氨酸和脯氨酸含量大幅度下降，谷氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、丙氨酸和缬氨酸的含量有所提高。半胱氨酸可能是焙炒中各种含硫芳香物质的来源。

葫芦巴碱在焙炒中约有15～40%分解，它是某些杂环香气成分如吡啶的生成源。此外，焙炒咖啡中的香味物质，如吡嗪、噁唑和噻唑等，都与蛋白质的分解产物有关。

（3）焙炒咖啡的香气　焙炒咖啡中的香气成分极为复杂。早期在1928年用化学方法分析出26种，1957年在Lockhart的综述报告中列举了42种[13,14]。1960年，Rhoades[15]作了气相色谱和质谱分析。1963年，Merritt等[16]分析出了103种香气成分。之后，通过Stoll（1969）、Vitzthum（1975）[17]等的工作，已分析出近500种化合物。在这方面还有许多有价值的详细资料，见参考文献［15，18～22］。

香气中含量高、重要性大的有[23,24]：按香气含量计，乙醛19.9%、双乙酰7.5%，呋喃3.2%，异丁醛3.0%，

二甲硫醚 1.0%，正丁醛 0.7%，甲硫醇 0.1%，丙酮 18.7%，正戊醛 7.3%，2-甲基丁醛 6.8%，3-甲基丁醛 5.0%，甲基呋喃 4.7%，丙醛 4.5%，甲酸甲酯 4.0%，异戊二烯 3.0%，丁酮 2.3%，乙酸甲酯 1.7%，甲酸乙酯 0.3%，二硫化碳 0.2%。

刚焙炒磨碎后的咖啡，如暴露于空气中会很快失去新鲜香气的特征，经若干星期后就会出现明显的陈宿味，这不单是由于香气的自然散逸，还涉及香气化合物的聚合。

香气物质在生豆中约 10ppm，浸出液中约 8ppm，速溶咖啡中约有 2ppm[6]。

(4) 煮饮咖啡和冲饮速溶咖啡的化学组成 咖啡饮用的是它的水煮液或抽提制品，咖啡豆中的部分物质，尤其是蛋白质、油脂等无法转入饮料而残留于渣中。表 4 列出一杯咖啡饮料中的化学成分[25]，其中焙炒磨粒咖啡由 8g 煮成，喷雾干燥速溶咖啡由 2g 冲成。

表 4 一杯咖啡饮料中固形物的化学成分，g

成 分	焙炒磨粒咖啡	喷雾干燥速溶咖啡
咖啡因	0.085	0.066
绿原酸	0.190	0.176
还原糖	0.015	0.176
其它碳水化合物	0.205	0.9
肽类	0.062	0.248
钾	0.103	0.076
其它无机盐	0.140	0.093
不挥发酸	0.178	0.207
葫芦巴碱	0.053	0.035
挥发性物质	<0.0001	<0.0001
合计	1.03	1.78

表 4 中其它碳水化合物包括蔗糖、肌醇、葡萄糖、阿拉伯糖、山梨糖醇、甘露糖、甘露糖醇和果糖；肽类主要有谷氨酸、甘氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、酪氨酸、组氨酸、γ-氨基丁酸；其它无机盐包括钙、镁、铜、磷、铁和锰，在 Maier[26]的氧化物分析中另有更详细的定量报道；不挥发酸包括奎尼酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、磷酸、甲酸、乙醇酸、乳酸、草酸；挥发性物质有含硫化合物、醇类、醛类、吡嗪类、吡啶类、吡咯类等。

3.3. 生理作用

咖啡饮料的特点，一是具有特殊的香气和滋味（包括苦味、酸味和鲜爽感），二是含有强力兴奋作用的咖啡因。每杯咖啡（通常指 140ml，由 8g 磨粒咖啡煮成，或由 2g 速溶咖啡冲成）平均含咖啡因 150mg，但单纯由中粒种粗壮咖啡调成的可含咖啡因 250mg。

一天饮 2～3 杯咖啡，对某些人来说没有什么影响，但对另外一些人来说，可引起失眠、全身不适、腹痛、头眩等副作用。如一天超过 5～6 杯，可引起神经过敏和急燥易怒。经常饮用容易上瘾。

据报道[25]，咖啡饮料中含有一定量的诱变剂，其中包括具有致癌作用的甲基乙二醛。另含致癌物 3,4-苯并芘约 1.3～1.5μg/kg。

4. 生咖啡豆的加工

4.1. 加工方法

咖啡豆果实由原来的绿色经 6～8 个月后变软、红熟后即可采收。一般用手工采摘。收获期因产地而异，一般为 9 月至翌年 4 月，巴西为 7～11 月。

采得的果实，需将外皮、果肉、角质皮、银皮等除去，以取得其中的种子——咖啡豆。这一作业分为水洗式（湿法）和非水洗式（干法）两种。由干法生产的在国际市场上称“天然咖啡豆”，湿法生产的称“水洗豆”，后者的质量优于前者。

干法多见于巴西、埃塞俄比亚、印度尼西亚等小型农场和缺水的干旱国家，品种以中粒种为主。将成熟浆果铺于地上靠日光和风干燥，一般需 2～3 星期。现在不少地方已用热空气、简接蒸汽或其它机械方法干燥。干燥后入去壳机，将外皮等一次除去。这种方法较简单，也可获得优质的咖啡豆；缺点是杂质多，不利于随后的选剔、检豆。

湿法适用于大规模农场，多见于中南美洲各国的小粒种咖啡。采收后先用水清洗，经剥皮机（亦称除果肉机）除去大部分果皮和果肉，但仍有部分果肉附于角质皮上，为此移入发酵桶，加水进行自然发酵 12h 至数天，以使果肉腐烂。由于长时间的自然发酵不利于风味，故也有加水解酶制剂发酵的[27]。再水洗除去腐肉后，作日光或机械干燥，干燥后咖啡果的角质皮即开裂，再摩擦并扬簸以除去银皮而成生咖啡豆。

由湿法或干法所得的生豆通过一分级机，经震动、过筛，分成大、中、小 3 等。坏豆和杂质经人工分拣、机械分离和电子分类机或联合机分出。坏豆中包括落地果腐败形成的黑色豆、呈青黑色有霉味的发酵豆以及霉变豆、未成熟豆、碎豆和虫蛀豆等。

4.2. 质量标准

在商业上，常先根据生豆的外观和杂质情况进行评分定级，然后进一步根据色泽、焙炒性能和煮成的饮料风味作总的质量评分，并据此作为定价标准。初步的评分定级方法，是取试样 300g，按表 5 标准扣分，根据扣分多少分为 8 个等级。

表5　生咖啡豆的质量评分标准

缺陷	粒数	扣分数	缺陷	粒数	扣分数
黑色豆	1	1	蛀豆	1	5
附皮豆	1	1	石子、土块（大）	1	5
变质豆	2	1	石子、土块（中）	1	2
带壳豆	2	1	石子、土块（小）	1	1
贝壳豆	3	1	树枝、果茎（大）	1	5
未成熟豆	5	1	树枝、果茎（中）	1	2
碎粒豆	5	1	树枝、果茎（小）	1	1

5. 焙炒磨粒咖啡

焙炒磨粒咖啡的基本生产工序为：生咖啡豆——→预备处理——→拼配——→焙炒——→淬冷——→磨粒——→包装。

预备处理一般先用分级机作大小分级，以便精确控制焙炒时间。有条件的还应进行精选，以剔出变质豆和大的杂质。然后用风柜进行风选，以清除咖啡豆中的尘土、草茎、麻丝和种皮等夹杂物，并通过所附除石和除铁装置，以保护加工设备。这种风柜（亦称精选机）的处理能力一般约2000kg/h。也有的用水清洗。一般在预备处理中的损耗率在2.2%左右。

5.1. 原料拼配

不同地域和品种的咖啡，具有不同的风味。有人曾用气相色谱法分析过6种不同产地的咖啡，其图（谱）均有明显差异[13]。为发挥各自特长，在焙炒之前（或之后）按比例进行拼配，以制造出色香味均能达到预期要求、具有特殊风格的成品。哥伦比亚和水洗的中美洲豆基本特点是风味柔和，有葡萄酒一样的酸味，香气浓郁。巴西豆的特征是稠厚、酸度中等、香气浓郁。非洲粗壮种稠厚、微酸，香气平淡，但兴奋作用（称“烈度”）强。一般在拼配中，哥伦比亚豆和中美洲豆往往占有很高比例。

拼配可分为3种类型。第一种是由两种不同风味的咖啡豆进行组合，如哥伦比亚豆和摩卡豆；第二种是以一种一般的豆为主体，如巴西豆，配以由哥伦比亚豆、摩卡豆、爪哇粗壮种等3～4种组合豆进行强化；第三种是以某种优质的特色豆（如哥伦比亚豆）为基料，配以少量其它有特殊风格的咖啡豆（如蓝山豆）。

5.2. 焙　炒

焙炒是决定成品质量的关键之一，当豆内温度达到200℃时，开始产生香气和特殊风味，进而发生焦糖化、碳水化合物和蛋白质的裂解聚合。随着焙炒程度的加深，色泽加深，脆度提高（这有利于粉碎和水溶物的抽提）。在焙炒过程中，一般失重16%，失水10～12%，其它为咖啡油、挥发性酸、精油、二氧化碳等。

图2[13]（从上到下）分别是生豆，焙炒2、6、8、11、15min后挥发性成分的气相色谱图，可见其香气的逐步变化过程。

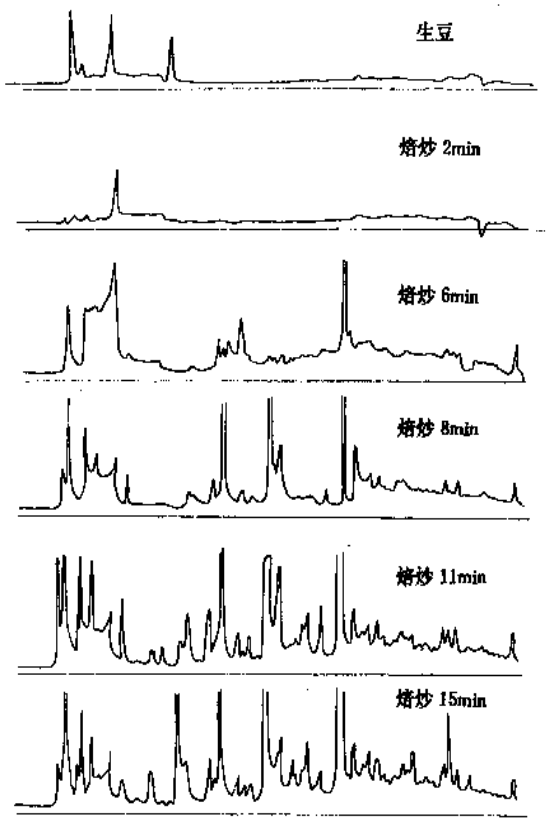


图2　咖啡豆在焙炒过程中挥发性香味物质的形成图

表6　咖啡焙炒工艺和设备的演变[4]

使用年份	1684～1914	1914～1935	1935～1942	1942以后	1964以后	1977以后[6]
焙炒机特点	直接火单滚筒	直接火双隔式滚筒	间接火双隔式滚筒	四段式气流焙炒	连续式焙炒	连续式焙炒
生产能力						
袋/(人·d)	120	384	768	1450	6000	
kg/(台·h)	225	720	720	1000	4500	
气流温度,℃	1090	1090	455	427	318	260
加热时间,min	30	18～20	15～18	10～15	10	5

Schultz[13]还引述了某些单体在焙炒过程中的消长曲线图，其中5-甲基呋喃、呋喃、乙酸和呋喃乙醇在达到商业焙炒度（318℃，9.5～10.5min）时正值含量高峰期，而吡啶、环戊酮、苯酚和吡嗪在达到商业焙炒度时正值含量高峰的起点。这可为制订合理的焙炒条件提供以统计分析为依据的客观评价标准，同时也说明焙炒终点的确定是很微妙和复杂的。

焙炒的工艺视所用设备而异，表6中介绍了各种焙炒机的大致情况及其演变过程。

实际的焙炒条件视豆的种类、大小和成品要求而定，通常分为4种，见表7。

表7 焙炒程度和特征

焙炒程度	特　征
轻炒	黄中略带褐色，香味良好，酸味强，豆温达200℃
中炒	深栗色，美国型，香味浓，豆温达205℃
重炒	棕黑色，一般西欧、日本、中国多用此标准，豆温210～215℃
深炒	深棕黑色，法国、意大利标准，苦味浓，用于冰淇淋咖啡、冰镇咖啡，适于蒸汽加压式煮咖啡，豆温可达230℃。如超过230℃，可致纤维和油脂分解

现代大型连续焙炒机是将热的燃烧气体送入旋转滚筒，是一种大容量回流热空气。咖啡均匀受热后分3阶段蒸发水分。在最后数分钟内，温度急剧提高，豆子膨胀并发出爆裂声，表示反应从吸热转为放热。大多数炒锅装有温控和自动灭火装置，豆温由光电反射装置根据所测得的豆的成色来推断。

在理论上，炒豆需热量约694kJ/kg，空气的回流比取决于其热效率。老式的炒锅无回流热空气，其热效率一般低于25%，所需热量约2775kJ/kg。热空气全部回流的炒锅，其热效率可达75%，所需热量约925kJ/kg。

5.3. 淬冷和精选

当豆温达到200～220℃高温时，咖啡豆细胞（大小约40μm）中的内压可达数千kPa，在这样的高温高压下，碳水化合物和含氮物质的反应均相当强烈，时间每延长1s都会发生很多变化，故一旦达到所需温度，就要使之淬冷，以避免不必要的聚合物形成。故间歇式焙炒后，每100kg豆约需喷水8.5kg；连续式焙炒则用强冷空气冷却，使豆温迅速降至40～50℃。

焙炒后豆的密度（29.6 kg/m³）约为生豆（59.3kg/m³）的一半，在第1次风选中无法除去的石子之类，可利用焙炒豆与石子等重物的密度差进行第2次重力除石（风选机、除石机、吸铁机等），以免损坏磨粒机。

5.4. 磨　粒

作为焙炒磨粒咖啡，一般通用3种标准，见表8。粉碎过细会造成滤渣困难和香味损失，故称“磨粒”。通常平均粒度为1mm，相对大小约1296粒/g，比表面积约48cm²/g。

表8 焙炒磨粒咖啡的粉碎标准

形态	10～14目	20～28目	通过28目，%		
	%	%	平均	不小于	不大于
大颗粒	33	55	12	9	15
细颗粒	7	73	20	16	24
细粉	0	70	30	25	40

咖啡磨一般有两种形式，一种是简易的盘式压磨机，一种是大规模生产用的滚筒式多级磨粒机。

5.5. 包　装

咖啡经焙炒磨碎后，极易因接触空气中的氧而损坏风味，包括油脂的酸败，如不密封，放置9天后即有明显变化。为能长时间保存其鲜爽风味，可采用普通密封包装、真空包装、气体置换包装、特殊阻氧薄膜包装及附加除氧剂包装等形式。其中使用最普通、保质期最长的是马口铁罐真空包装，罐内绝对压力在3.3kPa以下，可除去氧气95%以上，保质期可达3年以上。开封后，在避免高温高湿的情况下，宜在7～10天内用完，如加有聚乙烯压盖，则可延至1个月。

6. 速溶咖啡

速溶咖啡最早由Britain在1771年制出[28]。第一次世界大战期间是重要的军需品[29]，那时美国有30家工厂，生产能力达20t/d。瑞士雀巢公司在这期间共运入美国11.4kt[26]。但一直到第二次世界大战中后期，才开始有采用真空滚筒干燥的商品生产，产品中混有约50%的糊精。至50年代初，才有纯的喷雾干燥制品上市，1964年开始有冷冻干燥制品问世[30,31]。前者的风味不如后者，但价格约为后者的50%，故目前仍以前者的产量为多（约占70%）。

目前，咖啡豆中的40～50%用于制造速溶咖啡。

萃取之前生豆的净化、拼配、焙炒和磨粒，所用方法基本上与上述磨粒咖啡相同。只是拼配时极少用蓝山咖啡等名贵原料，而粗壮种原料的比例往往较高，大部分由巴西、中美洲、哥伦比亚和非洲豆按不同比例拼配而成。

用于制造速溶咖啡的生豆的焙炒程度也不尽相同，主要取决于所拼配生豆的品种和成分，以获得最佳风味。相对来说，同样组分的生豆，用于制造速溶咖啡的焙炒

程度比磨粒咖啡要深些，以便于抽提和增香，并使豆中油脂较多地挥发，而油脂是能阻碍抽提并影响喷雾干燥作业的。一般浅炒温度约205℃，深炒温度为227～240℃，在四床式旋转炒炉中，浅炒约15min，深炒约17min[32]。

磨粒程度一般比普通磨粒咖啡略粗，以降低抽提时流体通过时的阻力。其平均大小为1.5mm，相对大小384颗/g；比表面积约32cm²/g，为整粒豆的4倍[2]。

6.1. 抽　提

磨粒咖啡如用100℃水进行多级萃取，约可抽提出18～22%的水溶物。用加压的方法使其中的部分碳水化合物水解，则可获得60%以上的水溶性固形物[33]，但风味略差。因此，目前一般提取45%左右。有关这方面的典型工艺和物料衡算情况见图3[34]。图中所示为每1h投料量为含水量为10%的生豆3631kg，经净化、焙炒、淬冷、磨粒后得含水量为7%的焙炒磨粒加啡3176kg，取其中1044kg（相当于生豆1194kg）用于生产速溶咖啡，抽提率以45%计。这样最终可得含水量为2%的冷冻干燥咖啡187.5kg/h及含水量为3%的喷雾干燥咖啡240kg/h，即速溶咖啡的成品率为焙炒咖啡的41%，为生豆的35.8%。

咖啡用水抽提的方法有很多专利[29,35,36]，除一般方法，还有碱法[37]、酸法[24]、分离法[38]、临界法[39]等。一般均采用水的逆流多级连续抽提法，由7（5～10）只抽提柱（参漉柱）组成一组，见图4[2]。经过水质处理的水（应无铁、氯和有机杂质的软水），经预热后以700～1000kPa左右的压力逐步由1号柱流至6号柱，6号柱中有新装入的咖啡。各柱中咖啡可溶物的浓度由6号至1号柱逐步降低，当1号柱中的咖啡在进行了6次抽提后，残渣由下口排出。7号柱作为装新咖啡用的周转柱。6号柱出来的浓液经冷却器冷却至4～10℃后进入贮槽。当第二料抽提时，7、6、1号柱分别改为6、5、7号柱。如此循环进行。1～3号柱中的温度约为160～190℃，4～5号柱为100～140℃，6号柱为70～82℃。

物料在抽提柱中起以下作用：①鲜咖啡的湿润（在6号柱中）；②可溶性固形物的溶出（4～6号柱）；③部分不溶性固形物因高温水解而成为可溶物（1～3号柱）；④咖啡粒子构成的滤层起过滤作用，以阻止析出的油脂和蜡质[32]。

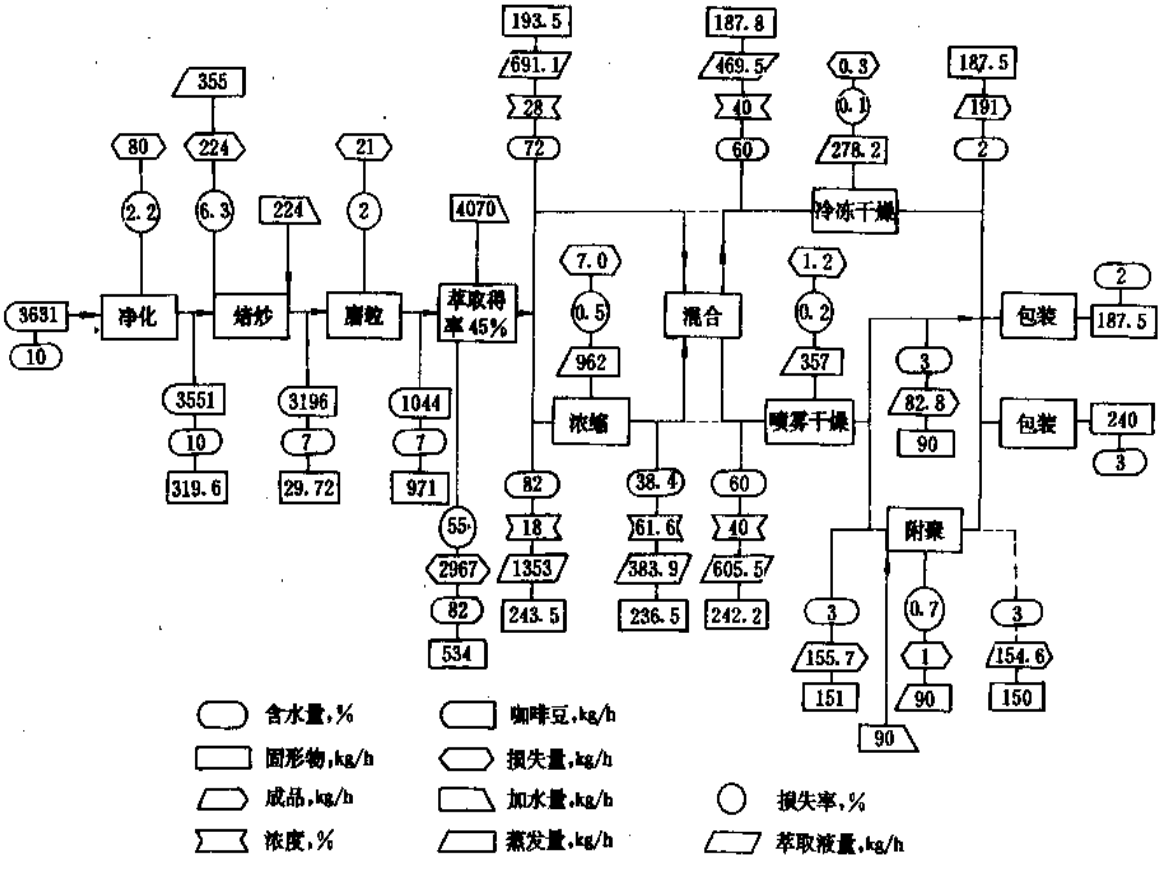


图3　典型速溶咖啡生产流程和物料衡算

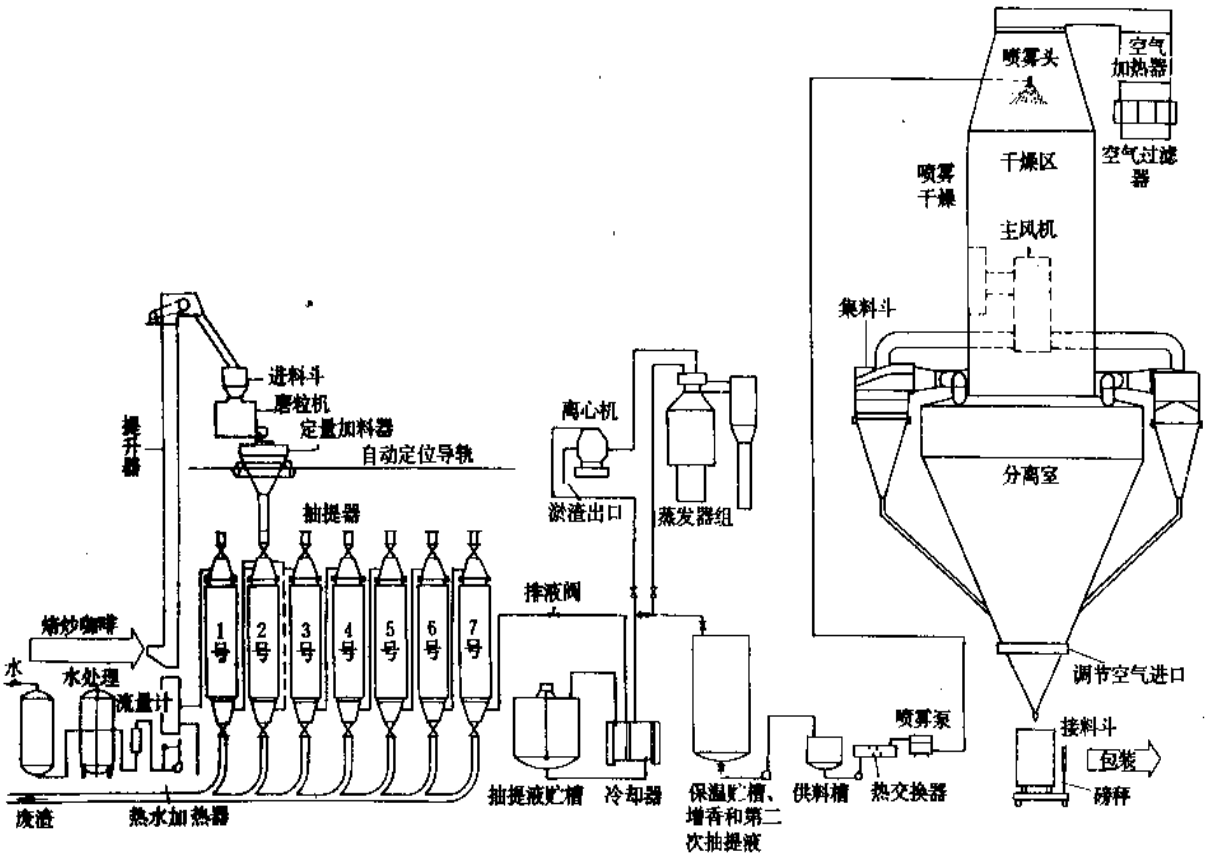


图4　典型喷雾干燥速溶咖啡生产设备示意图

抽提法由不锈钢制成，柱长1.8～6m，直径0.3～1.2m，长高比为7∶1～4∶1，耐压1～2MPa。

在这种装置中的抽提时间为30～60min，水与焙炒咖啡之比为(3.5～5)∶1，萃出液与焙炒咖啡的重量比为(1.2～1.8)∶1。可溶物得率为焙炒咖啡的24～48%。

决定抽提效果的因素主要有：抽提温度、物料细度、环流时间、水与咖啡的比例，以及生豆的品种、拼配比例和焙炒程度等。

另一种抽提方式是分两阶段进行。第一阶段是使适当温度的水流过新鲜的磨粒咖啡，提取得高质量的抽提液，浓度约28%。第二阶段再使高温水流过，获得质量较次的水解液，浓度为18%，该水解抽提液经膜式蒸发器浓缩至固形物含量60%以上。然后合并两阶段抽提液成40%的浓度以供干燥。在大型工厂中，有的将第一阶段的抽提液用冷冻浓缩法，使水呈冰晶形态后离心分离除去，然后合并第二阶段浓缩液后冷冻干燥。也有采用超滤和反渗透方法进行浓缩的。

6.2.　喷雾干燥和附聚

目前一般采用大容量的喷雾干燥塔，以提高成品的比容和流动性。常用参数：直径约6m，高30m，干燥热空气进口温度200～230℃，湿空气排出温度110～120℃，料液进口温度5℃，进口浓度40%，物料出口温度约32℃，生产能力为550kg/h，耗热量约11.7MJ/kg成品。为提高成品比容，可在料液送入压力喷嘴前溶入适量的二氧化碳。

为提高溶解速度，改进风味、外观和流动性，喷雾干燥后的粉料一般均经附聚成为大颗粒。目前各国普遍用的是快速转盘式附聚装置[37,40]，咖啡粉在转盘上增湿(转盘室内有水或蒸汽的喷雾装置)并相互碰撞而彼此附聚，附聚粒由离心力从转盘边缘甩出，落入一粗粉筛，粗粒经震动流化床干燥并冷却后再经筛分而成。这种装置可保证成品均一性好，具有美观的红褐色，粉质的循环量小，成品基本上感觉不出热处理的影响。

6.3.　冷冻干燥

咖啡抽提液在冷冻干燥之前需先进行冷冻浓缩，现一般采用的是美国Votator系统[32]。该系统中有一热交换刮削面，使物料中的水形成0.2mm左右的冰结晶，然后进入一连续式篮式离心机。这样一次过程就可使固形

物含量从25%提高到30%，如是三段式，则可从24%浓缩至38%。然后每kg料液充入115ml二氧化碳，使料液密度降至0.4～0.8g/ml，以1～1.5g/cm²的敷放量布置或铺层，采用－40～－51℃左右的温度使之冻结，再粉碎成2.0mm碎粒后在0.5～0.6Pa压力下真空干燥约6～10h而成。产品的表观密度约0.2～0.3g/ml[31]。

抽提液的冻结方法有许多种，目前用得较多的是"盐水钢带系统"[32]。料液连续铺敷于一宽1.22m、长32.5m、厚1mm的不锈钢带上，料厚9.5～16mm，钢带下面有盐水冷却系统，冻结温度－40℃，冻结过程约30min，生产能力为1362kg/h。冻结后经过一粗粉碎机，使冻料最长小于76mm。有的采用涂四氟乙烯橡胶带，在－43℃的气流冷却室中冻结。也有的盛于涂四氟乙烯的铝盘中，于－43℃气流冷却室中冻结。

6.4. 捕香和增香

自1957年以来，大部分速溶咖啡均采用增香的方法以缩小与常规咖啡在香气方面的差距。如有的按总重0.2%的比例将加工中捕集所得的香味物质和咖啡油重新加入成品中。捕集可在焙炒、粉碎、抽提、浓缩各阶段进行，但更多的是在抽提和浓缩时用捕香器凝集。也有的在抽提前用烘蒸捕集或用二氧化碳作超临界萃取。咖啡油用压榨法取得。

所捕得的香味物质和咖啡油一般在干燥前或干燥后加入，也有用甘油酯溶解并乳化后再加入。但如在干燥前加入，则宜采用较温和的喷雾干燥条件。

6.5. 脱咖啡因技术

咖啡因的生理反应（见3.3. 生理作用）使一部分人不能接受，但又希望能享受其浓郁的香气和可口的滋味。因此约从1900年开始出现脱咖啡因制品。现约占速溶咖啡量的16～18%[25]。

生豆、焙炒豆或抽提液均可进行脱咖啡因操作，但为保持咖啡香气，一般均对生豆作脱咖啡因处理。

脱咖啡因一般分溶剂法和超临界法两种。

6.5.1. 溶剂法

所用溶剂均应不影响香味和滋味，并应安全、经济、对咖啡因有选择性亲和力，还应容易脱除、回收。

过去曾用过苯、甲苯、氯仿、四氯化碳等，而安全无毒和亲和力强的有二氯甲烷、三氯乙烯等含氯低沸点溶剂，在商业上也采用乙酸乙酯、丙二醇、三甘油酯等，但目前主要是用三氯乙烯、二氯甲烷作为溶剂（FAO/WHO和美国FDA准用）。

为易于从咖啡豆中抽提出咖啡因，应先用水湿润至含水量18～55%，以使豆的细胞组织柔软、膨润，有利于咖啡因的扩散。

目前一般所用的方法为：将生咖啡豆用110℃蒸汽湿润30min，使豆中水分达16～18%，再加入65℃的水浸渍，使豆中水分达40～42%，然后用4倍生豆重量的二氯甲烷之类溶剂在65℃下抽提10h，加热除去溶剂约1.5h，即可得脱咖啡因率达97～99%的脱咖啡因豆[31,41]。

另有一种用水作为溶剂的脱咖啡因方法，是将生豆置于抽提柱组（共4只）中，用回收的水进行连续抽提。含有咖啡因的水抽提液离心分离后进入一液-液反萃柱，用二氯甲烷将咖啡因从水相中反萃出来。油相（富含咖啡因的二氯甲烷）与水分离后，将二氯甲烷蒸发掉而得粗咖啡因。水相则进入一分馏柱，蒸去残余的二氯甲烷后，与抽提柱中出来的脱咖啡因豆混和或喷淋，以除去豆柱表面残存的可溶物。经过分离筛的豆经干燥并冷却后即为脱咖啡因豆，水则回收作循环抽提用水。这种方法由于抽提用水循环使用，使水中除咖啡因以外的可溶物渐趋饱和，故在随后的抽提中仅对咖啡因有选择性的抽提作用，而不致造成其它可溶物的损失。此外，尚有蜡质抽出少，回收咖啡因的纯度高，有机溶剂不直接与咖啡豆接触，不需要用蒸汽来驱除咖啡豆中的残存溶剂等优点[31]。

6.5.2. 超临界萃取法

这一方法最早由德国不来梅的Cafe HAG公司于1978年投产，生产能力为20kt/a，后又逐步扩大[42]。

这种方法是将生咖啡豆（不适用于焙炒豆，以免香味物质同时被萃取掉）先增湿至含水量15～30%，放入一抽提器中，送入60～80℃、12～18MPa的二氧化碳，约可得含咖啡因1%（重量）的二氧化碳，然后经活性炭柱分出咖啡因，二氧化碳循环使用。抽提时提高生豆的含水量可增加咖啡因的溶解度（约为无水时的3倍）。经5～30h抽提后，可使原料中咖啡因的含量从1～3%降至0.1%以下。

6.6. 包　装

速溶咖啡中含有大量的高压水解物，吸湿性特别强，香味物质也比焙炒咖啡更易散逸。因此，成品必须在相对湿度低于50%、气温低于20℃的空调室中包装，以保证成品中的含水量务必低于5%（一般应低于3%）。为保证贮藏过程中质量稳定，作为家庭用的一般采用瓶装（少量用罐装），容量56～340g，瓶口用涂有密封胶的铝箔密封。也有的用真空或充入惰性气体的马口铁罐包装。对供应工业、饭店、饮食业、现调机等用的则往往采用塑料或防潮纸袋大包装。

6.7. 产品质量标准

典型喷雾干燥速溶咖啡的质量标准见表9[4,32]。

表 9 典型喷雾干燥速溶咖啡的质量标准[4,32]

项 目	指 标
碳水化合物,%	34～36
水分,%	<3
咖啡因,%	3～5
水溶液 pH 值	4.85～5.0
酸度，所耗 0.1mol/L NaOH 溶液的 ml 1.8g 的水溶液	5.5～6
表观密度，kg/m³	256～288
粒度,%	
40 目以上	1～10
40～80 目	60～89
80 目以下	10～30

7. 罐装液体咖啡

随着生活节奏的加快和方便等要求，罐装液体咖啡的发展速度很快。日本 1989 年的产量将近 2000kt，1990 年的销量约 1 亿箱（30 罐/箱）[43]。

罐装液体咖啡由咖啡豆、奶粉、炼乳、蔗糖、香料等制成。一般将焙炒咖啡用 90～95℃热水抽提，急速冷却后用碳酸钠中和，以防蛋白质凝固，再加入甜味剂、乳品、香料等调配混合，检查固形物浓度、pH 值和风味等指标，再作精细调整，经过滤、均质，在 95℃左右作初杀菌后装罐密封，再在 120℃杀菌 30min，冷却至 40℃，贮藏 1 星期后打检，合格后出厂。

8. 咖啡代用品

咖啡价格较高，且特殊情况下原料缺乏，导致代用咖啡的出现。由咖啡、菊苣、蒲公英根、大麦、黑麦、小麦、玉米或甜菜之类混合制成的代用咖啡，在中欧和南欧地区已有数十年的历史和较大的市场，尤其是代用速溶咖啡[34]。此外，菊苣的高提取率和所含有益健康的菊糖，也是促使代用咖啡发展的因素。各种代用品的成分见表 10[44,45]。

表 10 咖啡及代用品的成分,%（平均值）

项 目	焙炒咖啡	焙炒菊苣	焙炒蒲公英根
水分	2.2	5.5	6.9
总灰分	4.3	5.0	15.7
水溶性灰分	3.2	2.8	0.9
粗纤维	13.0	6.9	12.5
单宁	4.6		1.5
总氮	2.6	1.4	0.87
咖啡因	1.2	0	0
淀粉	2.3	2.1	
乙醚可萃物	13.5	2.1	1.3
干料常温可抽提量	23	70～78	50.5

各种代用咖啡原料的抽提均比纯咖啡容易，即使在 100℃下，大部分焙炒谷物的得率可达 40～50%，焙炒菊苣可高达 60～70%，故均可在常压下连续提取。焙炒菊苣中含有 70%以上的碳水化合物，其抽提物干燥制品的吸湿性和热塑性比咖啡更大，故其喷雾干燥较为困难。

由于各种代用品的性质不同，各种原料应分别进行焙炒。焙炒物料按一定比例混合后（或单独）在常压下以自动活塞式流动方式进行抽提，一般抽提液的浓度约为 18%，冷却后在一绝热贮槽中用碳酸钠中和至 pH 值 4.6～5.2，加入酶制剂（如 NOVO 的 Gamanase[27]），保持约 4h，使抽提液的粘度从 8×10^{-3}Pa·s 降至 2×10^{-3} Pa·s，然后用降膜式蒸发器浓缩至浓度为 45%，冷却后喷雾干燥至含水量 2～3%。如单纯干燥菊苣抽提液，则在热空气进口前应有去湿装置，以保证进入喷雾塔的是湿度较低并固定的热空气，并用较低的温度干燥。粉体冷却用的冷空气也需保持极低的相对湿度。它们的干燥条件见表 11。

表 11 咖啡及其代用品的喷雾干燥条件

项 目	菊苣	咖啡	菊苣和咖啡 (40：60) 混合料
进料液浓度,%	26	36～40	33～36
干粉水分,%	约 2	约 3	约 2.5
进风温度,℃	215	300	240
出风温度,℃	约 120	约 115	约 115
干粉产量，kg/h	约 305	约 1265	约 625
耗热量，MJ/kg 成品	31	11.7	15.9

成品的包装应在 20℃、相对湿度不超过 45%的恒温恒湿室内进行，一般用马口铁罐真空包装。

参考文献

[1] 小清水正，食品工業，6，76～80(1991).

[2] Douglas, M., Considine, P. E., "Foods and Food Production Encyclopedia", pp. 454～465(1982), Van Nostrand Reinhold Co., Inc..

[3] 山田早苗，食品工業，6F，46～51(1991).

[4] Sivetz, M. et al., "Coffee Technology", AVI. 1979.

[5] Wellman, F. L., "Coffee Botany, Cultivation, and Utilization", Leonard Hill Book's Limited, 1961.

[6] Foote, H., Sivetz, M., "Coffee Processing Technology", vol. 1, pp. 320～340, AVI Publishing Co., 1963.

[7] 中国农业年鉴编辑委员会，《中国农业年鉴(1990)》，农业出版社，北京，1990 年。

[8] 中华人民共和国农业部，《中国农业统计资料(1989)》，农业出版社，北京，1990 年。

[9] 岩瀬昌敏，食品工業，6 下，57～64(1991).

[10] 山崎三吾,食品工業,7上,63(1976).
[11] 福田兼治,食品工業,6下,65～75(1991).
[12] 中国食品工业年鉴编辑部,《中国食品工业年鉴(1989)》,中国食品出版社,北京,1990年。
[13] Schultz, H. W. et al. "The Chemistry and Physinology of Flavors",pp. 432～435,p. 636,1967.
[14] Lockhart, E. E., "Chemistry of coffee", Publication No. 25, p. 10, The Coffee Brewing Institute, Inc., New York, 1957.
[15] Rhoades, J. W., *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 136～141(1960).
[16] Merritt, C. et al., *J. Agric. Food. Chem.*, **11**, 152～155 (1963).
[17] Vitzthun, O. G., Werkoff, P., *J. Food Sci.*, **39**, 1210 (1974); *J. Agric. Food. Chem.*, **23**, 510(1975).
[18] Eichler, O., "Kaffee und Coffein", Spring-Verlag, Berlin, 1976.
[19] Tressl, R. et al., *Chem. Microbiol. Techno. Lebensm.*, **6**, 52 (1979).
[20] Tressl, R., Silwar, R., *J. Agric. Food. Chem.*, **29**, 1078 (1981).
[21] Dickes, G. J. et al., "Gas Chromatography in Food Analysis", p. 227, 1968.
[22] Goldblith, S. A. et al., "Freeze Drying and Advanced Food Technology", Academic Press, p. 151, 1975.
[23] McGraw Hill, "Encyclopedia of Food, Agriculture and Nutrition", 4th ed., 1977.
[24] Sivetz, M., "Coffee Processing Technology", vol. 2, p. 213, AVI Publishing Co., 1963.
[25] Macmahon, B. et al., "Coffee and Health. Banboury Report 17", p. 60, Cold Spring Harbor Laboratory, 1984.
[26] Maier, H. G., "Grundlagen und Fortschritte der Lebensmittel-Untersuchung und Lebensmittel-Technologie", Paul Parey Verlag, 1981.
[27] NOVO Nordisk, "Enzymes at Work", p. 35, NOVO Nordisk, Danmark, 1991.
[28] Pintauro, N. D., "Soluble Coffee Manufacturing Processes", Noyes Der, Corp., Park Ridge, New Jersey, 1969.
[29] Pintauro, N. D., "Coffee Solubilization. Commercial Processes and Techniques", Noyes Data Corp., 1975.
[30] Desrosier, N. W. (ed.), "Elements of Food Technology", AVI Publishing Co., pp. 601～625, 1977.
[31] 谷口良平, 日本食品工業学会誌, **36**(9), 778～784 (1989).
[32] Van Arsdel et al., "Food Dehydration", AVI Publishing Co., 1973.
[33] Kjaergaard, O., *Tea and Coffee Trade J.*, 18(1971).
[34] Stoltze, A., Masters, K., *Food Chem.*, **4**, 31～39(1979). [凌关庭译,食品工业科技,4,50～56(1980)。]
[35] US 3361572 (1968), Nutting, L., Chong, G. S. (Hills Bro. Coffee Inc.).
[36] Noyes, R., "Dehydration Processes for Convenience Foods", p. 280, APV, 1969.
[37] US 3164475(1965), Gianturco, M., Miller, J. (Coca-Cola Co.).
[38] US 3655399(1972), Pitchon, E., Earle, E. L. (General Food Corp.).
[39] US 3700463 (1972), Bolt, G. L., Strobel, R. G. K. (THe Procter and Gamble Co.).
[40] Sivetz, M., *Tea and Coffee Trade J.*, 24(1976).
[41] US 3700464(1972), Dated, J. M. et al..
[42] 長浜邦雄, ジャパンフードサイエンス, **9**, 26～31 (1988).
[43] 日本経済新聞, 10, 15(1990).
[44] Clifford, M. N., *Process Biochemistry*, **10**(2), 20(1972).
[45] Paeadson, D., "The Chemical Analysis of Foods", 7th ed., p. 272, 1976.

kafeiyin
咖啡因 Caffeine
见兴奋剂。

kajiemiao
卡介苗 Bacillus Calmette-Guerin (BCG)
见免疫药物。

kangtong
康铜 Constantan
见镍和镍合金。

kang'aiyao
抗癌药 Anticancer Drugs
见抗肿瘤药。

kangbingdu yaowu

抗病毒药物　Antiviral Agents

陈本川　湖北省医药工业研究所

1. **概述** …… 624
1.1. 病毒与病毒性疾病 …… 624
1.2. 病毒性疾病的药物治疗 …… 624
1.3. 抗病毒药物的发展概况 …… 624
2. **主要的抗病毒药** …… 626
2.1. 干扰素及其诱导剂 …… 626
2.1.1. 干扰素 …… 626
2.1.2. 干扰素诱导剂 …… 626
2.1.2.1. 聚肌胞 …… 626
2.1.2.2. 安普利更 …… 626
2.1.2.3. 溴匹立明 …… 628
2.1.2.4. 替洛隆 …… 628
2.2. 核苷类药物 …… 628
2.2.1. 已批准临床使用的药物 …… 628
2.2.1.1. 碘苷 …… 628
2.2.1.2. 曲氟尿苷 …… 629
2.2.1.3. 依度尿苷 …… 629
2.2.1.4. 依巴他滨 …… 630
2.2.1.5. 依培夫定 …… 630
2.2.1.6. 阿糖胞苷 …… 630
2.2.1.7. 安西他滨 …… 631
2.2.1.8. 阿糖腺苷 …… 631
2.2.1.9. 单磷酸阿糖腺苷 …… 632
2.2.1.10. 利巴韦林 …… 632
2.2.1.11. 齐多夫定 …… 633
2.2.1.12. 双脱氧肌苷 …… 634
2.2.1.13. 扎西他滨 …… 634
2.2.1.14. 布里夫定 …… 635
2.2.1.15. 索利夫定 …… 636
2.2.2. 临床研究中的药物 …… 636
2.2.2.1. 拉米夫定 …… 636
2.2.2.2. 斯塔夫定 …… 637
2.2.2.3. 氟碘阿糖胞苷 …… 637
2.2.2.4. 氟碘阿糖尿苷 …… 638
2.2.2.5. 氟甲基阿糖尿苷 …… 638
2.3. 开环核苷类药物 …… 639
2.3.1. 已批准使用的药物 …… 639
2.3.1.1. 阿昔洛韦 …… 639
2.3.1.2. 更昔洛韦 …… 640
2.3.1.3. 泛昔洛韦 …… 641
2.3.2. 临床研究中的药物 …… 641
2.3.2.1. 喷昔洛韦 …… 641
2.3.2.2. 地昔洛韦 …… 642
2.3.2.3. 缬昔洛韦 …… 642
2.3.2.4. 布昔洛韦 …… 642
2.4. 金刚烷胺类药物 …… 643
2.4.1. 已批准临床使用的药物 …… 643
2.4.1.1. 金刚烷胺 …… 643
2.4.1.2. 金刚乙胺 …… 643
2.4.1.3. 曲金刚胺 …… 644
2.4.2. 临床研究中的药物 …… 644
2.4.2.1. 索金刚胺 …… 644
2.5. 其它类别的抗病毒药物 …… 644
2.5.1. 已批准临床使用的药物 …… 645
2.5.1.1. 吗啉胍 …… 645
2.5.1.2. 酞丁安 …… 645
2.5.1.3. 美替沙腙 …… 645
2.5.1.4. 膦甲酸 …… 646
2.5.1.5. 阿比朵 …… 646
2.5.2. 临床研究中的药物 …… 647
2.5.2.1. 恩韦肟 …… 647
2.5.2.2. 二噁沙利 …… 647
2.5.2.3. 维拉替唑啉 …… 647
2.5.2.4. 阿立酮 …… 648
2.5.2.5. 奈维拉平 …… 648
3. **发展趋向** …… 649
参考文献 …… 650
基本参考文献 …… 654

1. 概 述

1.1. 病毒与病毒性疾病

病毒是一类极小的微生物，不具有细胞结构，只含有一种核酸，即脱氧核糖核酸（DNA）或核糖核酸（RNA）。其次，病毒没有核糖体（ribosomes）、线粒体（mitochondria）或其它细胞器（organelles），因此，不能在无生命的培养基中繁殖，必须依赖于宿主细胞的代谢系统复制自身的核酸，合成蛋白质并装配成完整的病毒颗粒。

病毒寄生于各种生物，包括脊椎动物、无脊椎动物、原虫、高等植物、藻类、真菌、细菌及支原体等。90%人类致病病毒是1945年以后才分离确证的。1971年成立的国际病毒分类学委员会（ICTV）根据病毒基因组所含的核酸将病毒分成DNA和RNA病毒两大类，并按照病毒的理化性质，如病毒体的形态、基因组的特征和复制方式再分为科（families）或组（groups）、属（genera）和种（species）。1984年ICTV公布的病毒分类中，55科病毒有18个科含人类致病病毒（见表1）。

病毒感染引起多种疾病，严重危害人类的健康和生命。据不完全统计[1]，约60%流行性传染病是由病毒感染引起的，其中发病率高、危害性大的疾病有病毒性肝炎、感冒、流感、麻疹、腮腺炎、脊髓灰质炎、狂犬病、流行性出血热、皮肤及粘膜单纯疱疹、疱疹性脑炎、眼角膜炎、带状疱疹、乙型脑炎、病毒性肺炎，以及80年代发现的死亡率极高的艾滋病等。

1.2. 病毒性疾病的药物治疗

从30年代起，随着抗生素和磺胺类药物的发现，直至80年代喹诺酮类抗菌药物的开发，已有数百种抗菌药物在临床上使用，绝大多数细菌感染的疾病均可以得到有效的控制（见合成抗菌药物）。而对病毒性疾病的治疗至今仍缺乏理想的药物，临床上用于治疗和预防病毒性疾病有如下几类药物：抑制病毒复制的抗病毒药物，增强机体免疫功能的免疫调节剂（见免疫药物），针对临床症状的治疗药物如镇痛、退热、消炎药物（见镇痛、退热、消炎剂），防止继发感染的抗感染药物，预防病毒感染的疫苗及阻断病毒传播的灭活剂（见消毒剂和防腐剂）等。

病毒只在其寄生的宿主细胞内繁殖，目前的抗病毒药物在某种意义上说只是病毒抑制剂（virostatic agents），尚不能直接杀灭病毒，破坏病毒体的传染性，否则也会损伤宿主细胞。其次，病毒侵入人体后，机体的免疫系统将对病毒感染产生免疫应答，若病毒复制的数量和引起组织损伤的程度超过阈值（threshold value），将发生疾病。抗病毒药物的作用在于抑制病毒的繁殖，使宿主的免疫系统抵御病毒侵袭，修复被破坏的组织，或者缓和病情使之不出现临床症状。迄今，还有一些病毒性疾病的病原体未能分离鉴定。建立病毒感染实验动物模型还存在许多困难，抗病毒药物尚不能用常规方法进行大量筛选。此外，病毒性疾病的临床症状往往是在病毒繁殖高峰期过后才出现的，而抗病毒药物则在早期治疗才能取得较好的效果。

某些病毒性疾病如天花、麻疹、脊髓灰质炎、狂犬病、风疹、乙型脑炎、黄热病、流感、乙型肝炎等可以用疫苗预防。推行全球防疫计划之后，天花已于1977年绝迹了，预计本世纪末可能消灭麻疹及脊髓灰质炎的传播。狂犬病及脊髓灰质炎目前只能靠疫苗预防，一旦错过防疫期，后果十分严重。此外，并非所有人类致病性病毒都可以制成疫苗，如鼻病毒有100多种亚型，研制疫苗受到限制。流感病毒的抗原型经常发生变异，很难研制出对多变的抗原有广谱作用的疫苗，只好采用含多种抗原的组合疫苗如1987～1988年美国流感疫苗的抗原成分为：A/Taiwan/1/86 (H_1N_1)、A/Leningrad/360/86 (H_3N_2)、B/Annarbor/1/86 (Connaught®) 的三价疫苗。世界卫生组织推荐的1993年流感疫苗抗原株含A/Beijing/32/92 (H_3N_2)、A/Singapore/6/86 (H_1N_1)、B/Panama/45/90[5,6]。

1.3. 抗病毒药物的发展概况

1950年Hamre等[7]首次报道用机遇筛选法寻找抗病毒药物，40多年来，经试验过的具有一定抗病毒活性的物质数以万计，但在临床上确证安全有效的药物为数极少。从1962年美国FDA批准第一个抗病毒药物“碘苷”用于治疗疱疹性眼角膜炎，截至1993年底，经世界各国批准使用的合成抗病毒药物共25个，其中有中国1980年研制的外用抗疱疹病毒剂酞丁安。在国外同期首次上市的新化学药物、抗感染药中，仅分别占1.19%及7.03%（见表2）。1986～1993年抗病毒新药上市的比例略有上升，平均每年至少上市一个新品种。预计1994～1995年可能有2～3个抗病毒新药投放市场。

1961～1993年国外上市及中国鉴定投产的抗病毒药物，按其治疗类别划分，三分之二是抗疱疹病毒剂。美国FDA批准使用的有13个品种：碘苷、金刚烷胺、阿糖胞苷、阿糖腺苷、曲氟尿苷、阿昔洛韦、利巴韦林、更昔洛韦、齐多夫定、膦甲酸钠、双脱氧肌苷、双脱氧胞苷、金刚乙胺。中国鉴定投产的有10个品种：盐酸吗啉胍、碘苷、阿糖胞苷、安西他滨、多刚烷胺、酞丁安、利巴韦林、阿昔洛韦、阿糖腺苷及其单磷酸酯。收载于1988～1992年各国药典及其补充版仅7个品种：碘苷（中、美、英、日）、金刚烷胺（中、美、英）、阿糖胞苷（中、美、英、法）、阿糖腺苷（美）、阿昔洛韦（美）、利巴韦林（美）、酞丁安（中）。

表1　人类致病病毒[2~4]

病　毒	特　征	人类病毒	人类病毒性疾病
痘病毒(poxviridae)	双股DNA,有囊膜	天花病毒、痘苗病毒、猴痘病毒、传染性软疣病毒	天花、牛痘、猴痘、传染性软疣
疱疹病毒(herpesviridae)	双股DNA,有囊膜	单疱病毒(HSV)、水痘-带状疱疹病毒(VZV)、巨细胞病毒(CMV)、E-B病毒(EBV)	唇疱疹、生殖器疱疹、粘膜-皮肤疱疹、疱疹性脑炎、角膜炎、水痘-带状疱疹、巨细胞包涵体病、传染性单核细胞增多症
腺病毒(adenoviridae)	双股DNA无囊膜	腺病毒	急性呼吸道疾病、咽炎、肺炎、胃肠炎、流行性角膜结膜炎、出血性膀胱炎、子宫颈炎、尿道炎
乳头泡病毒(papovaviridae)	双股DNA,无囊膜	乳头状瘤病毒	生殖器疣、寻常疣、扁平疣、足跖疣、掌疣
嗜肝DNA病毒(hepadnaviridae)	双股DNA,无囊膜	乙型肝炎病毒(HBV)	乙型肝炎
小DNA病毒(parvoviridae)	单股DNA,无囊膜	细小病毒	红斑性感染,在溶血性贫血病人中引起再生障碍危象
呼肠孤病毒(reoviridae)	双股RNA,无囊膜	呼肠孤病毒、轮状病毒	胃肠炎、腹泻、婴幼儿腹泻
披膜病毒(togaviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,正股染色体组	风疹病毒、黄热病毒、登革热病毒、乙型脑炎病毒、丙型肝炎病毒(HCV)	风疹、黄热病、登革热、丙型肝炎、流行性乙型脑炎
冠状病毒(coronaviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,正股染色体组	冠状病毒、肠道冠状病毒	上呼吸道感染、肠炎
副粘病毒(paramyxoviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,不分节	副流感病毒、麻疹病毒、呼吸道合胞病毒、腮腺炎病毒	麻疹、腮腺炎、细支气管炎、肺炎
弹状病毒(rhabdoviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,不分节	狂犬病毒、水泡性口炎病毒(VSV)	狂犬病、水泡性口炎
丝状病毒(filoviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,不分节	马尔堡(Marburg)病毒、埃波拉(Ebola)病毒	马尔堡出血热、埃波拉出血热
正粘病毒(orthomyxoviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,分节	甲型流感病毒、乙型流感病毒、丙型流感病毒	甲型流感、乙型流感、丙型流感
布尼亚病毒(bunyaviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,分节	汉坦病毒、立夫特裂谷热病毒、白蛉热病毒、克里米亚-刚果出血热病毒、加利福尼亚脑炎病毒	肾综合征出血热、裂谷热、白蛉热、克里米亚-刚果出血热、加利福尼亚脑炎
砂粒病毒(arenaviridae)	单股RNA,有囊膜,无DNA步骤,负股染色体组,分节	Lassa病毒、Junin病毒、Machupo病毒、淋巴细胞脉络丛脑膜炎病毒	拉沙热、阿根廷出血热、玻利维亚出血热、淋巴细胞脉络丛脑膜炎
反录病毒(retroviridae)	单股RNA,有囊膜,复制过程有DNA步骤	人免疫缺陷病毒(HIV)	艾滋病
小RNA病毒(picornaviridae)	单股RNA,无囊膜	脊髓灰质炎病毒、甲型肝炎病毒(HAV)、柯萨奇病毒、ECHO病毒、肠道病毒68~72型、鼻病毒	脊髓灰质炎、甲型肝炎、心肌炎、无菌性脑膜炎、急性出血性结膜角膜炎、上呼吸道感染
嵌环病毒(caliciviridae)	单股RNA,无囊膜	诺沃克(Norwalk)病毒、戊型肝炎病毒(HEV)	胃肠炎、戊型肝炎
卫星病毒(未分类)(satelliviridae)	单股RNA,有囊膜缺陷性病毒,复制过程依赖于HBV	丁型肝炎病毒(HDV)	丁型肝炎

表 2 1961～1993 年国内外上市新药统计[8～10]

年份 / 品种	1961～1980	1981～1985	1986～1990	1991～1993	累计
各类新药	1498	233	239	125	2095
抗感染药	233	41	42	29	345
抗病毒药	14	1	6	4	25
美国 FDA 批准的抗病毒药	5	1	3	4	13
中国鉴定投产的抗病毒药	7	1	2	0	10

干扰素是在病毒或某种诱生剂的激活下由细胞产生的一种小分子含糖蛋白质，具有广谱抗病毒、抗肿瘤及免疫调节剂的活性。1985～1993 年国外上市 16 种血源或基因工程干扰素，其中 5 个品种已在某些国家批准用于治疗病毒性乙型肝炎和丙型肝炎，另有 6 个产品批准用于治疗带状疱疹、生殖器疱疹、眼角膜炎、生殖器疣等病毒性疾病。中国 1985 年开始研制的人白细胞干扰素已投入临床使用，试用于治疗乙型肝炎、病毒性阴道炎等有一定疗效，采用重组基因技术研制的 α-2a 干扰素，于 1992 年鉴定投产，已有批量产品投入临床使用。

此外，人工合成的聚核苷酸和小分子化合物也可在体内诱生干扰素，中国研制的干扰素诱生剂聚肌胞 (Poly I C) 已于 1981 年鉴定投产，并在临床上用于多种病毒性疾病的治疗，此产品其它国家尚未批准使用。

2. 主要的抗病毒药

2.1. 干扰素及其诱导剂

2.1.1. 干 扰 素

1957 年 Isaacs 和 Lindenmann[11]报告了病毒感染细胞能产生一种蛋白质，有保护未感染细胞不受同一病毒或其它病毒感染的作用。这种蛋白质就是干扰素 (interferon，INF)（见干扰素）。

干扰素有很强的种属特异性，人干扰素必需由人的细胞产生，有 α、β、γ 三种型别，并有若干亚型。来自血源的干扰素制剂有三种：人白细胞干扰素，用仙台病毒或新城疫病毒诱生白细胞获得，含 99%α 型、1%β 型；人成纤维细胞干扰素，由双股 RNA (Poly I-C)、环己亚胺或放线菌素 D 诱导成纤维细胞产生，含 99.9%β 型；人淋巴母细胞干扰素，由 β 淋巴细胞 Namalwa 细胞系经仙台病毒或新城疫病毒诱导获得，含 80%α 型，20%β 型。基因工程干扰素是用 DNA 重组技术将人干扰素的结构基因植入大肠杆菌，在细菌或噬菌体启动子的控制下产生单一型别，不含糖分子的干扰素。

干扰素几乎能抑制所有病毒的增殖，其作用点在于抑制信息核糖核酸 (mRNA) 的转录和病毒蛋白质的合成，并能促进巨噬细胞的吞噬作用和活化自然杀伤细胞。临床上常用的剂型有：滴鼻剂——预防流感，气雾剂——治疗上呼吸道病毒感染，滴眼剂——治疗病毒性角膜炎，软膏剂——治疗带状疱疹、生殖器疱疹，注射剂——治疗带状疱疹、乙型肝炎、丙型肝炎以及与艾滋病 (AIDS) 相关综合症 (ARC) 有关的卡波氏肉瘤 (KS) 等。1985～1993 年国外上市的干扰素品种及其在治疗病毒性疾病的应用列于表 3。

干扰素注射用药有发热、头痛、恶心、呕吐等副作用，停药后消失。干扰素与多种抗病毒药有协同作用，临床上联合用药可提高疗效，降低毒副反应。

2.1.2. 干扰素诱导剂

能促使细胞产生干扰素的诱导剂种类繁多。除病毒外，霉菌、细菌、衣原体、立克次体、原虫和微生物的产物如卡那霉素、脂多糖、葡萄球菌肠毒素 A 以及细胞有丝分裂原如刀豆素 A、植物血凝素等均可在体内外使细胞诱生干扰素。此外，人工合成的诱导剂如阴离子多聚物、聚核苷酸和小分子物质也能使机体自身产生大量内源性干扰素，临床试用于治疗多种病毒性疾病。

2.1.2.1. 聚肌胞 本品于 1967 年由 Field 等首先报道[12]，是一种人工合成的双链 RNA 聚合物，即聚肌苷酸和聚胞苷酸的共聚物 (polyinosinic acid-polycytidylic acid complexes, poly I:C) [24939-03-5]，$(C_{10}H_{13}N_4O_8P)_x \cdot (C_9H_{14}N_3O_8P)_x$，能在细胞及动物体内诱生干扰素。1969 年中国科学院微生物研究所研制，1981 年鉴定投产，有滴眼剂及注射剂两种制剂。小鼠一次皮下注射 5mg/kg，2h 后血清干扰素达到峰值，为 640u/ml，6h 后下降至 320u/ml，至 48h 已测不出干扰素。健康受试者鼻内给药预防鼻病毒或流感病毒感染仅有微弱效果。用于治疗疱疹病毒感染有一定疗效：0.1%滴眼剂与 0.1%碘苷滴眼剂双盲对照试验治疗单疱角膜炎，两者均有治疗作用，无显著性差异[13]。双盲试验治疗带状疱疹，用药组 128 例，每周 2 次，肌注本品 4mg，对照组 121 例注射等量的基质，比较新疹停止发生时间，痊愈时间及全病程，治疗组明显优于对照组[14]。试用于治疗早期流行性出血热，肌注 4mg/d，连续 3 天，患者能安全越过低血压休克期及少尿期，比较退热时间及尿蛋白消失时间，用药组均优于对照组[15]。用于治疗乙型病毒性肝炎，临床试验累计超过 1000 例，对其疗效评价不一，在为数不多的双盲对照试验中，采用隔日肌注 4mg，2 个月为一疗程，与对照组比较无明显差异。本品毒副作用较小，少数病例有一过性发热[16]。聚肌胞与聚 L-赖氨酸和羧甲基纤维素结合可形成稳定型的复合物，诱生干扰素的能力更强，但 I 期临床观察到少数病例有休克，肾功能衰竭等毒副作用，已停止试验研究[17]。

2.1.2.2. 安普利更 安普利更 (ampligen) 系人工

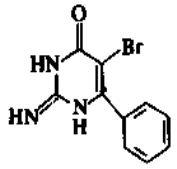
表3　1985～1993年上市的干扰素品种及其在治疗病毒性疾病的应用[9,10]

商品名称	上市时间	开发公司	已批准的适应症	临床试验中的适应症
Berofer 重组基因 α-2C干扰素	1985	Boerhriger-Ignelheim (联邦德国)	滴眼剂：单疱角膜炎	乙型肝炎
Intron A 重组基因 α-2β干扰素	1985	Schering-Plough (美国)	ARC卡氏肉瘤，性病湿疣，咽喉乳头状瘤，乙型肝炎，丙型肝炎，预防感冒	疱疹病毒感染、甲型肝炎、丁型肝炎，与AZT合用治疗AIDS、ARC等
Feron β-干扰素	1985	Toray (日本)	乙型肝炎、丙型肝炎	
Wellferon A/Sumiferon A α-2a干扰素	1986	Wellcome (英国)	乙型肝炎、丙型肝炎	性病湿疣，与AZT合用治疗ARC卡氏肉瘤
Roferon A/Canferon A 重组基因 α-2a干扰素	1986	Roche (瑞士)	ARC卡氏肉瘤、乙型肝炎、丙型肝炎	带状疱疹、病毒性脑炎、预防感冒，与AZT合用治疗AIDS前期症状等症状等
Alfaferone α-干扰素	1987	Ismunit (意大利)	滴眼剂：单疱角膜炎 凝胶剂：生殖器疱疹 注射剂：全身带状疱疹	
CIF α-干扰素	1988	Otsuka/Machida (日本)	抗肿瘤	
α-干扰素	1988	Egis (法国)	眼膏：单疱角膜炎 软膏：单疱，生殖器疱疹 注射剂：性病湿疣	乙型肝炎
重组基因 α-2干扰素	1988	莫斯科遗传与生物选育研究所（原苏联）	病毒性肝炎	
Naferon β-干扰素	1988	Scalve (意大利)	抗病毒	
β-干扰素	1988	Mochida (日本)	抗肿瘤	乙型肝炎
Polyferon γ-干扰素	1989	Biogen (美国)	类风湿关节炎	
Alferon N α N干扰素	1990	Purdue Frederick (美国)	生殖器疣	丙型肝炎、无症状HIV感染
Actimmune γ-1b干扰素	1991	Genentech (瑞士罗氏公司控股)	慢性肉芽肿	
Biogamma γ-1a干扰素	1992	Suntory (日本)	抗肿瘤	
Betaseron 重组基因 β-1b干扰素	1993	Sehering A G (德国)	多发性硬化症	

合成的错配双链RNA（mismatched double-stranded RNA）[Poly I·poly (C_{12}·U)][38640-92-5]，1976年由Ts'o等首先报道，在组织培养中抑制HIV的作用比α、β和γ-IFN强，与齐多夫定（AZT）有协同作用；对AZT产生耐药性的HIV病毒株也有抑制作用。本品是通过与2′，5′-寡核苷酸合成酶结合而抑制HIV的复制，并有诱生干扰素，增强天然杀伤（NK）细胞和单核细胞的活性，以及促进β淋巴细胞成熟等作用[18,19]。Ⅰ期临床治疗10例早期ARC患者，每周2次，静脉注射200～250mg，18周后患者的CD_4细胞计数稳定，HIV的P_{24}抗原滴度下降，延缓机遇性感染发生，未见明显毒副反应[20]。本品由美国HEM制药公司开发，作为抗HIV治疗剂正在以

色列等待注册。此外，还试用于治疗肌痛性脑脊髓炎（Ⅰ/Ⅱ期临床）及肾细胞癌（Ⅰ期临床）[21]。

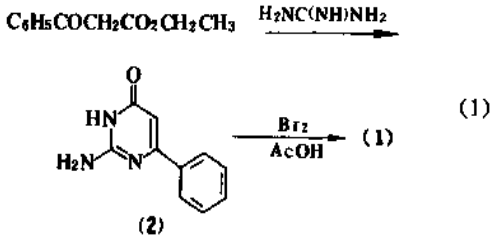
2.1.2.3. 溴匹立明 溴匹立明 (bropirime)，5-溴-2，3-二氢-2-亚氨基-苯基-4（1*H*）-嘧啶酮 [56741-95-8]（1），$C_{10}H_8BrN_3O$。



(1)

1980年由 Wierenga 等合成[22]，体内外试验有很强诱生干扰素作用，动物实验有广谱抗病毒、抗肿瘤及调节免疫功能的活性。小鼠腹腔注射 1mg/kg，6h 后血清干扰素达到峰值（>5000u/ml）。小鼠感染 HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ、CMV、假狂犬病毒、脑心肌炎病毒、西门利克森林病毒，口服或腹腔注射均有保护作用。孕鼠口服 100～400mg/kg 有致畸作用。治疗 20 例伴有卡氏肉瘤的 AIDS 患者，每周口服 8g，治疗 8 周，患者耐受性良好，但临床疗效也不明显，患者的 CD_4 细胞计数及 CD_4/CD_8 比值无明显变化[23]。

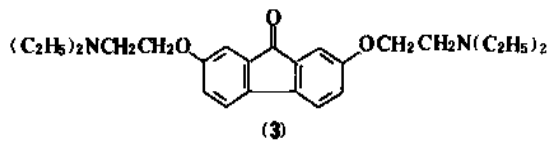
美国 Upjohn 公司开发，用于治疗生殖器疱疹及膀胱癌已进入Ⅲ期临床试验。其制备方法系将苯甲酰基乙酸乙酯在乙醇介质中与胍缩合，得到 6-苯基嘧啶酮（2），再经溴化而制得，总收率在 50%以上[22]。如式（1）所示。



(1)

(2)

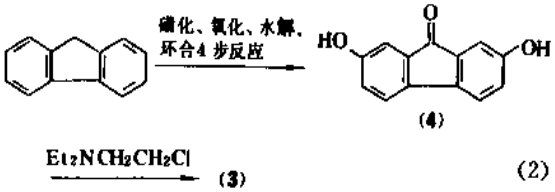
2.1.2.4. 替洛隆 替洛隆（乙氨芴酮，tilorone），2，7，-双-[2-（二乙氨基）-乙氧基]-9（9*H*）-芴酮 [27591-97-5]（3），$C_{25}H_{34}N_2O_3$；盐酸盐 [27591-69-1]，$C_{25}H_{34}N_2O_3 \cdot 2HCl$。



(3)

1970年由 Fleming 等合成，系第一个被证实口服能诱生干扰素的小分子化合物[24]。动物试验有广谱抗病毒、抗肿瘤作用。小鼠口服 250mg/kg，6h 后可测出干扰素，12h 达到峰值，但在人体试验未能测出干扰素。本品能提高机体的体液免疫功能，明显增加 IgM、IgG、IgE 的生成，增强网状内皮细胞的吞噬功能。试用于治疗带状疱疹病毒感染、黑色素瘤等，疗效不明显。局部用药治疗眼疱疹性角膜炎，毒性较大，美国 Marion Merrell Dow 公司已停止开发。

制备方法系以芴为起始原料，经磺化、氧化、水解及环合等 4 步反应得到 2，7-二羟基-9（9*H*）-芴酮（4），再与 2-二乙氨基氯乙烷盐酸盐在碱性条件下反应，可得（3），收率为 72%[25]，如式（2）所示。



(4)

$Et_2NCH_2CH_2Cl$ → (3) (2)

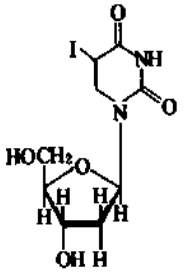
此外，还有不少小分子化合物在体内外试验有诱生干扰素的作用，动物试验也有抑制某些病毒复制的活性，但干扰素诱导剂初次给药可诱生干扰素，再次给药后，机体进入低反应期，可持续 5～7 天，在此阶段重复给药不能有效地诱生干扰素，其次，诱导剂在体内诱生干扰素的水平往往低于注射外源性干扰素制剂；机体受病毒感染时，诱生干扰素能力也相应削弱，诱导剂本身也有一定的毒副反应，故除中国的聚肌胞外，国际上尚未批准干扰素诱导剂在临床上使用。

2.2. 核苷类药物

核苷类药物在抗病毒药中占有相当重要的地位，至今已合成数以千计的新化合物，截至 1993 年底有 15 个产品批准临床使用，正进行Ⅰ～Ⅲ临床试验的近 20 个药物。

2.2.1. 已批准临床使用的药物

2.2.1.1. 碘苷 碘苷（疱疹净，idoxuridine，IDU），2′-脱氧-5-碘代尿嘧啶核苷 [54-42-2]（5），$C_9H_{11}IN_2O_5$。

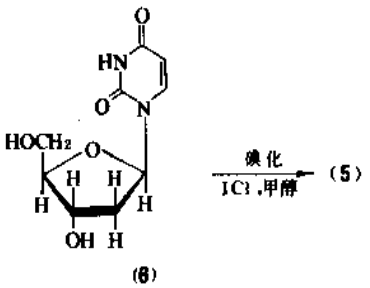


(5)

本品1959年由Prusoff合成[26]，为DNA合成抑制剂，有抗肿瘤活性。1961年在细胞培养内发现对疱疹病毒、痘病毒有较强的抑制作用。1962年报道外用滴眼剂治疗单疱病毒角膜炎有较好的疗效[27]；并获得美国FDA批准，是第一个在临床使用的抗病毒药物，已收载于中、美、英、日等多国药典。

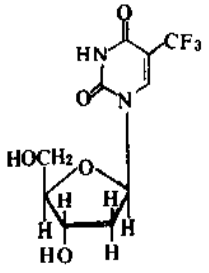
碘苷在受病毒感染的细胞中，被细胞胸苷激酶磷酸化，转化为三磷酸碘苷，作为胸苷的替代物结合进病毒的DNA，使之失去感染力，并使病毒基因无法转录mRNA，从而抑制了病毒的复制。本品对骨髓和胃肠道有较大的毒性，全身用药引起白细胞及血小板减少，口腔炎、脱发等副反应，并有致畸、致变、抑制免疫功能等作用。临床应用仅限于局部用药，0.1%滴眼剂治疗单疱角膜炎，总有效率约71%，对照组为24%。停药后复发率高，易产生耐药性，局部刺激性也较大[28]。其它眼用制剂有0.5%眼膏及与1%氯霉素或0.5%硫酸新霉素组成的复方眼膏。治疗皮肤单疱病毒及带状疱疹病毒感染用5%、10%、20%及40%碘苷的二甲亚砜搽剂。

碘苷有多种制备方法，较简便的工艺是将2′-脱氧尿嘧啶核苷（6）直接碘化，可在氯仿介质中与碘和硝酸一起回流。或在醋酸溶液中与碘和碘酸反应，收率仅30～34%，改用氯化碘作碘化剂，收率可达43.5%。如式（3）所示。（6）可从天然脱氧核糖核酸水解分离获得；若用丙炔醇为起始原料全合成，需经7步反应，总收率仅1.8%[26,29]。



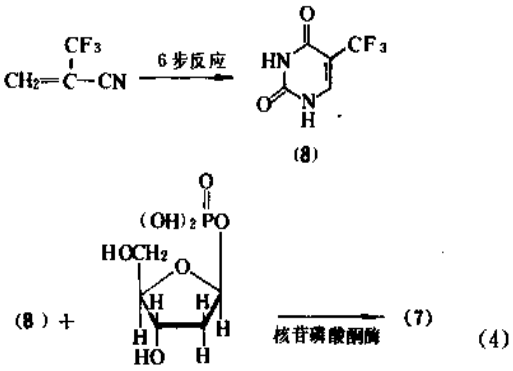
(6)

2.2.1.2.　曲氟尿苷　曲氟尿苷（三氟胸苷，trifluridine，TFT），α，α，α-三氟胸腺嘧啶核苷［70-00-8］（7），$C_{10}H_{11}F_3N_2O_5$。


(7)

1962年由Heidelberger合成[30]，英国Wellcome公司开发，1977年美国FDA批准用于治疗原发性及复发性单疱角膜炎。其抗病毒作用机理类似于碘苷，水溶性较好，可配成1%滴眼剂。双盲对照试验治疗单疱病毒角膜溃疡，疗效明显高于碘苷，对阿糖胞苷和碘苷治疗无效或不能耐受的病例有较好疗效，但不能抑制潜伏感染和复发。眼局部用药有刺痛、灼烧感以及眼睑浮肿，一般可耐受[31]。全身用药有致畸和免疫抑制作用。眼用制剂有1%滴眼剂、1%眼膏。本品至今未在英国批准使用，中国也未试制。

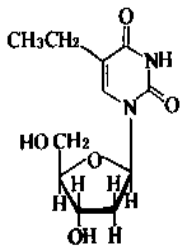
制备方法系将5-三氟甲基尿嘧啶（8），在核苷磷酸酯酶催化下，与1-α-磷酰基-2-D-脱氧核糖（9），反应而制得，收率仅8.2%。如式（4）所示。（8）由三氟甲基丙烯腈经氢溴酸加成，与尿素反应，再水解、环合、溴化、脱溴化氢等6步反应合成，总收率8%[30,32]。



(8)

(9)

2.2.1.3.　依度尿苷　依度尿苷（乙基尿苷，edoxudine，EDU），2′-脱氧-5-乙基尿嘧啶核苷，［15176-29-1］（10），$C_{11}H_{16}N_2O_5$。

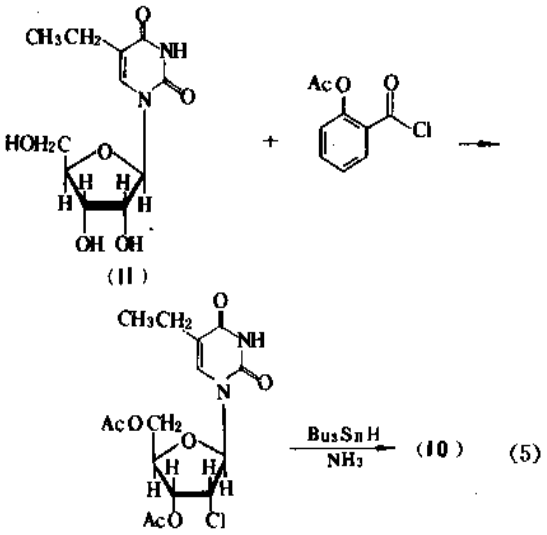

(10)

1967年由Gauri合成[33]，在细胞培养内有抑制疱疹病毒、痘病毒感染的活性，对兔眼浅层单疱角膜炎、基质层角膜溃疡有治疗作用，并能降低小鼠疱疹性脑炎的死亡率。其作用机制与碘苷相似。临床对照试验，0.15%滴眼剂治疗单疱角膜炎，疗效不如碘苷及曲氟尿苷，但无致畸及免疫抑制作用[34]。双盲对照试验，3%软膏治疗复发性生殖器疱疹，每天涂抹6次，治疗5天。用药组

比对照组明显缩短病损的排毒和疼痛时间[35]。

联邦德国 Rebugen 公司开发，1975 年在加拿大、联邦德国、瑞士上市，仅 0.15%滴眼剂一种制剂。

早期报道的制备方法系将 5-乙基尿嘧啶硅醚化或制成汞盐，再与 1-氯-3,5-双（对氯苯甲酰基）-2-D-脱氧核糖缩合，脱保护基制得，收率低，而且必须分离异构体[36]。1990 年原匈牙利 Eva 等报道将 5-乙基-尿嘧啶核苷（11）与乙酰氧基苯甲酰氯反应获得 5-乙基-3′,5′-双-*O*-乙酰基-2′-氯-2′-D-脱氧尿嘧啶核苷（12），再用三丁基锡脱氯，去保护基可得（10），三步反应总收率约 80%[37]。如式（5）所示。

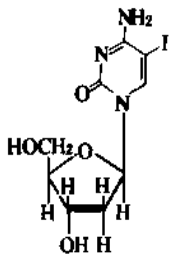


（11）

（12）

（5）

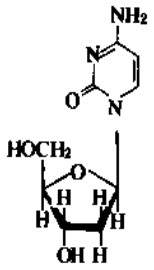
2.2.1.4. 依巴他滨 依巴他滨（碘胞苷，ibacitabine，IDC），2′-脱氧-5-碘代胞嘧啶核苷 [611-53-0]（13），$C_9H_{12}IN_3O_4$。



（13）

1961 年由 Chang 等[39]合成，在细胞培养中能抑制 HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ、VZV、CMV 和假狂犬病毒的复制，治疗兔眼基质性单疱角膜炎有较好的疗效，毒性比碘苷小，动物试验有致畸作用[39]。其作用机制与碘苷相似，经磷酸化后的单磷酸碘胞苷受脱氨酶的作用，转化为相应的单磷酸碘苷，静脉给药脱氨率高达 85～95%[40]。

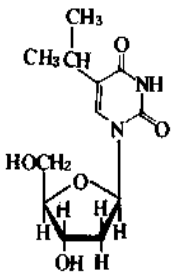
法国 Chauvin-Blache 公司开发，1972 年在法国、日本、瑞士上市，有 1%软膏和 3%眼膏两种制剂。由胞嘧啶核苷（14）在冰醋酸介质中与碘和碘酸反应制得（13），收率为 62%[38]。如式（6）所示。



（14）

（6）

2.2.1.5. 依培夫定 依培夫定（epervudine，i-EPU），5-（1-甲基-2-乙基）-2′-脱氧尿苷 [60136-25-6]（15），$C_{12}H_{18}N_5O_4$。



（15）

本品 1975 年由 Otvos 等合成[41]，在细胞培养内对 HSV-Ⅰ及 HSV-Ⅱ有抑制作用，其活性及作用机制与碘苷、依度尿苷相似。39 例复发性生殖器疱疹及带状疱疹患者用 0.8%软膏，一天 3 次，治疗 7 天，能减轻炎症、搔痒及剧烈疼痛等症状，并使小疱干涸结痂。

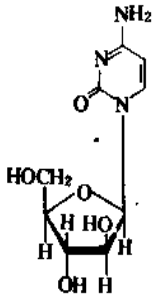
匈牙利 Biogal 公司开发，1987 年在匈牙利上市，正在加拿大等待注册，制剂为 0.8%软膏。作为治疗痤疮有效成分的化妆品正在开发[42,43]。

制备方法类似于依度尿苷，由 5-异丙基尿嘧啶硅醚化，与 1-氯-3，5-双（对甲苯甲酰基）-2-脱氧核糖缩合，经柱层析分离异构体，脱保护基获得[44]。

2.2.1.6. 阿糖胞苷 阿糖胞苷（cytarabine，Ara-C），4-氨基-1-β-D-呋喃阿拉伯糖基-2(1*H*)-嘧啶酮 [147-94-4]（16），$C_9H_{13}N_3O_5$；盐酸盐 [69-74-9] $C_9H_{13}N_3O_5 \cdot HCl$。

1959 年由 Walwick 等合成[45]，在细胞培养内对多种 DNA 病毒如疱疹病毒、痘病毒、乳头状瘤病毒及少数 RNA 病毒如小鼠白血病-肉瘤病毒、水泡性口炎病毒均有很强的抑制作用，但选择性较差，对细胞也有较大的毒性，最小抑制浓度（MIC）<0.07μg/ml，在体内易受

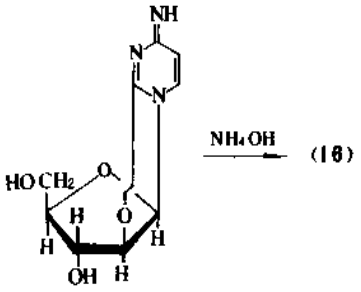
脱氨酶的影响而失活。临床试验用0.1%滴眼剂治疗眼带状疱疹和单疱病毒角膜炎有较好疗效，但常伴有疼痛、虹膜炎及表皮下层出现浊斑等毒副作用，停药后可恢复[46]。全身用药毒性较大，仅限于治疗严重的疱疹病毒感染如疱疹性脑炎，器官移植者继发CMV感染[47a]。



(16)

Upjohn公司开发，治疗病毒性疾病有两种外用制剂：0.1%滴眼剂和1%软膏。注射剂主要用于治疗各种类型白血病（见抗肿瘤药）。

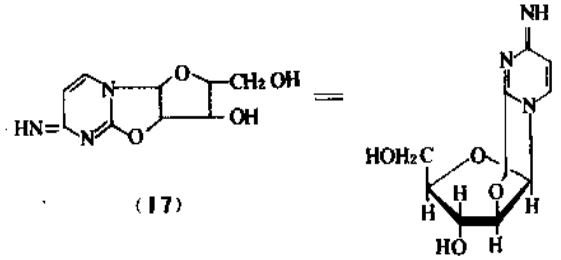
有多种制备方法，可由D-阿拉伯糖经三步反应制成1-氯-2，3，5-三-*O*-苄基-D-阿拉伯呋喃糖，再与2，4-二甲氧基嘧啶缩合，氨解、氢化脱苄基获得，此法步骤多，需分离异构体，收率较低[47b]。较简便的方法是由安西他滨（17）在弱碱性条件下水解制得，收率65～70%[47c]。如式（7）所示。



(16)　(7)

(17)

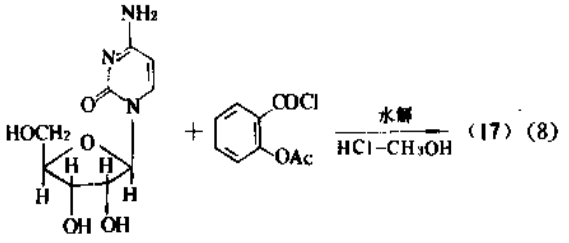
2.2.1.7.　安西他滨　安西他滨（环胞苷，ancitabine、cyclocytidine，CC）；(2*R*、3*R*、3a*S*、9a*R*)-2、3、3a、9a-四氢-3-羟基-6-亚胺基-6*H*-呋喃-[2′,3′：4,5]-噁唑[3,2-*a*]-嘧啶-2-甲醇[31698-14-3](17)，$C_9H_{11}N_3O_4$；盐酸盐 [10212-25-6]。



(17)

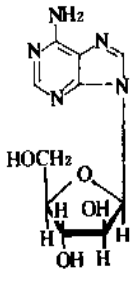
本品是合成阿糖胞苷的中间体[47b]，进入体内逐渐转化为Ara-C，受脱氨酶的影响甚小，静脉注射后其Ara-C的半衰期为6～8h[48]。抗病毒谱与Ara-C相似，细胞毒性比Ara-C小50倍，抑制疱疹病毒的活性也比Ara-C小10倍，因而治疗指数略高于Ara-C。1975年中国河南眼科研究所首先试用于治疗单疱病毒角膜炎，对浅层感染有一定治效，若配合其它药物使用可取得较好疗效，如0.05%环胞苷和0.1%阿昔洛韦滴眼液合用治疗单疱病毒角膜炎，有效率达98.8%，明显优于各药单用的疗效[49]。

日本山之内公司开发，1975年在日本上市。片剂及注射剂主要作为抗肿瘤药物使用（见抗肿瘤药）。中国还生产两种外用制剂：0.05%滴眼剂和0.05%眼膏。本品可由D-阿拉伯糖与氨基腈反应，获得2-氨基-D-阿拉伯呋喃糖-[2.3-*d*]噁唑啉，再与丙炔腈缩合，可得68%收率[50]，或将胞嘧啶核苷（14）与2-乙酰氧基苯甲酰氯在乙腈介质中反应，不分离中间体，直接用氯化氢甲醇溶液水解，可得65%收率（17）[51]。如式（8）所示。



(14)　(17)　(8)

2.2.1.8.　阿糖腺苷　阿糖腺苷(vidarabin，ara-A)，9-*β*-D-呋喃阿拉伯糖基-6-氨基-9*H*-嘌呤 [5536-17-4]（18），$C_{10}H_{13}N_5O_4$；[24356-66-9] $C_{10}H_{13}N_5O_4 \cdot H_2O$。



(18)

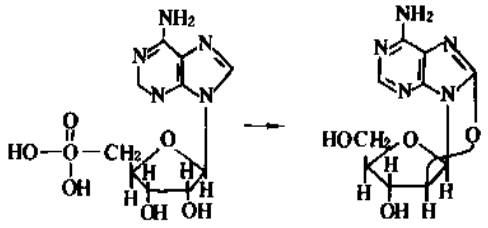
Bergmann和Feeney于1950年首次从海绵（cryptotechya crypta）获得[52]。1960年Lee等进行合成[53]。1969年Parke-Davis公司从放线菌（*Streptomyces antibioticus*）的发酵液也分离到ara-A[54]。

在细胞培养内，ara-A有广谱抗病毒作用，对DNA病毒如疱疹病毒、痘病毒有明显抑制作用。局部或全身用

药对人和实验动物的疱疹病毒感染有显著的治疗作用，与其它抗病毒药物无交叉耐药性，眼用制剂对碘苷产生耐药性的单疱病毒角膜炎仍有治疗作用。疱疹性脑炎，静脉滴注 ara-A 15mg/（kg·d），共10天，死亡率从70%下降至28%[55]。毒副作用主要是胃肠道反应和骨髓抑制，如厌食、恶心、呕吐、血小板和白细胞减少。孕鼠单剂注射 5mg/kg 或用 10%眼膏局部用药能产生畸胎[56]。

本品由美国 Parke-Davis 公司开发，1977年经 FDA 批准用于治疗致死性疱疹病毒脑炎和免疫缺损病人继发带状疱疹感染，1980年收载于美国药典。1978年试用于治疗2例乙型病毒性肝炎取得一定疗效，此后在4种动物（黑猩猩、土拨鼠、地松鼠和北京鸭）肝炎模型试验中均证明有抗肝炎病毒作用，并进行广泛的临床研究；用10～15mg/kg 剂量加葡萄糖液滴注，每周5次，2～3周一个疗程，可抑制乙肝病毒的复制，部分病例 e 抗原（HBeAg）消失，但不能使表面抗原（HBsAg）完全消除。若与干扰素联合应用，或先短期应用激素，停药后用 ara-A 治疗可提高疗效。由于本品水溶性小，使用十分不便，而且进入体内易受腺苷脱氨酶作用而失活，各国对其治疗乙型肝炎的评价一直持审慎态度，尚未获准列为主要适应症[57]。有两种制剂：3%眼膏及静脉滴注用的粉针剂。

有多种制备方法，可由木糖腺苷经缩酮反应保护3′，5′位羟基，再经甲磺酰化，去缩酮、水解等反应制得，总收率约16%，此法原料来源较困难[58]。masakatsu 等报道从5′-单磷酸腺苷（19）经磺酰化，水解脱磷酸、溴化、酰化、环合得到8，2′-环化腺苷（20），再用饱和的硫化氢甲醇溶液开环，脱硫制得本品，7步反应总收率30%[59]。如式（9）所示。

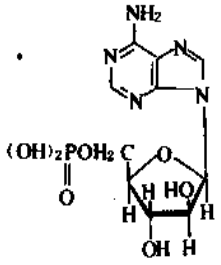


（19） （20）

（18） （9）

2.2.1.9. 单磷酸阿糖腺苷 单磷酸阿糖腺苷（vidarabine phosphate，Ara-AMP）9-（5′-*O*-亚磷羧基-β-D-呋喃阿拉伯糖基）-6-氨基-9*H*-嘌呤［29984-33-6］（21）$C_{10}H_{14}N_5O_7P$；钠盐［71002-10-3］$C_{10}H_{12}N_5Na_2O_7P$。

1966年由 Cohen 等合成[60]，是 ara-A 的可溶性衍生物，在水中溶解度比 ara-A 大400倍，可供静脉或肌肉



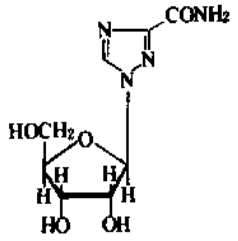
（21）

注射，其抗病毒活性和毒副作用均与 ara-A 相似，进入体内仍受脱氨酶的作用而失活。试用于治疗乙型肝炎，肌注 10mg/（kg·d），连续5天，剂量减半后再治疗23天，对乙肝病毒有抑制作用，但停药后回升，副作用除胃肠道反应外，还出现神经性疼痛综合征[61]。

美国 Parke-Davis 公司开发，1979年在联邦德国、英国上市。其制备方法系将 ara-A 与三氯氧磷和磷酸三乙酯反应，然后水解、纯化，可得76.2%收率[62]。

1986年 Fiume 等[63]合成了 ara-AMP 与乳糖胺血清蛋白的结合物（L-SA-ara-AMP），此结合物不受脱氨酶的影响，并能特异性穿入肝细膜，使 ara-AMP 在肝脏浓集，其药物浓度比其它器官高5～10倍。Ⅰ期临床对5例慢性乙型肝炎进行耐受性试验，每日静注 35mg/kg（相当于 ara-AMP 常用剂量的1/3～1/6），一周连续给药3天，5周一个疗程，有抑制乙肝病毒复制的作用，毒副反应明显下降[64]。L-SA-ara-AMP 作为治疗乙型肝炎的靶向药物已进入Ⅱ期临床试验。

2.2.1.10. 利巴韦林 利巴韦林（三氮唑核苷，病毒唑，ribavirin，RBV），1-β-D-呋喃核糖基-1，3，4-三氮唑-3-羧酰胺［36791-04-5］（22），$C_8H_{12}N_4O_5$。

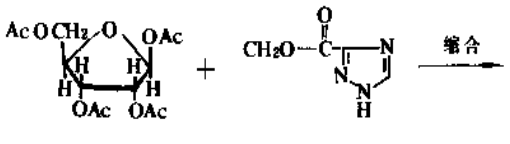


（22）

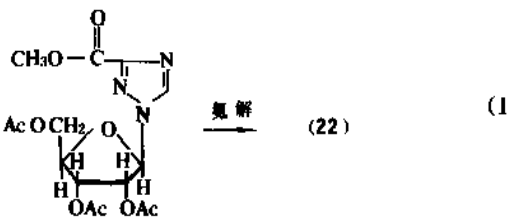
1972年由 Witkowski 等[65]合成，有广谱抗病毒作用。在细胞培养内抗 RNA 病毒作用较强，甲型、乙型流感病毒最敏感，MIC 为0.05～2.5μg/kg；对呼吸道合胞病毒、副流感病毒、麻疹病毒、汉坦病毒、拉萨热病毒、甲肝病毒和艾滋病病毒等均有抑制作用。对 DNA 病毒敏感性较差，抑制疱疹病毒、腺病毒的 MIC 为100～1000μg/kg。动物试验对小鼠流感病毒肺炎、家兔疱疹及痘病毒角膜炎，猴感染拉萨热病毒均有治疗作用。RBV 难于越过血脑屏障，对小鼠乙型脑炎病毒感染无效[66]。

美国ICN公司开发；1974年在墨西哥、巴西及十多个非洲、拉丁美洲国家试用于治疗麻疹、水痘、腮腺炎、流感、病毒性肝炎等疾病，均报道有效，但未经双盲对照试验证实[67]。中国湖北省医药工业研究所于1973年研制，试用喷雾及滴鼻剂局部给药治疗流感病毒感染；静脉注射治疗小儿腺病毒肺炎均取得很好的疗效，于1980年鉴定投产[68]。美国FDA于1986年批准气雾剂治疗婴幼儿上呼吸道合胞病毒感染，至1993年底有24个国家批准此适应症。已收载于美国药典XXII补充版。1988年曾先后在加拿大、美国等7个国家对1233例HIV阳性患者进行多中心双盲对照临床试验，口服200mg，1天4次，疗程6个月，可延缓出现AIDS的临床症状，1990～1991年爱尔兰及匈牙利已批准此适应症[69]。在西非赛拉利昂试用大剂量静脉滴注治疗处于昏迷、高热的拉萨热患者，可显著降低死亡率[70]。中国用于早期治疗流行性出血热，静脉滴注500mg，1天2次，治疗3天，与对照组比较能明显缩短退热时间，使尿蛋白阴转，血小板恢复正常，已通过临床鉴定[71]；1992年原南斯拉夫批准用于治疗此适应症[72]。治疗急性甲型肝炎，口服400mg/d，连续10天，能改善临床症状，降低血清胆红素和转氨酶。对乙型肝炎的疗效有争议，多数双盲对照试验均无明显作用[67]。试用于治疗丙型肝炎，口服1.0～1.2g/d，治疗12周，能改善临床症状，降低丙氨酸转氨酶，但不能改变HCV RNA滴度；与α或β干扰素合用可提高疗效，停药后转氨酶仍有回升，Ⅱ期临床正在美国进行[73,74]。

本品口服吸收良好，60～90min后达到血浓峰值，半衰期24h，生物利用度38～50%。婴幼儿通过气雾给药，6.6mg/(kg·d)，连续3天，稳态血药浓度为0.2μg/ml，半衰期9.4h。口服及静脉注射的毒副反应为贫血、转氨酶升高，停药后可恢复，哺乳动物细胞试验有致变作用，孕鼠口服16mg/kg有致畸作用[67]。常用的制剂有胶囊(200mg)、片剂(200mg)、糖浆剂(50mg/kg)、气雾剂(6g/瓶)；中国使用的制剂有口含片(2mg)、0.1%滴眼剂、0.5%滴鼻剂、静脉注射剂、口服液等。



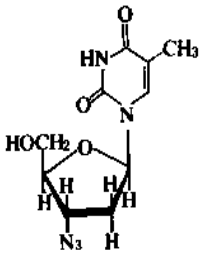
(23)　　(24)



(25)　　(22)　　(10)

有多种制备方法。用1，2，3，5-*O*-四乙酰-β-D-呋喃核糖(23)和1,2,4-三氮唑-3-羧酸甲酯(24)在双(对硝基苯)磷酸酯的催化下熔融缩合，然后用氨-甲醇溶液氨解制得，如式(10)所示。此路线收率高，副反应少，适宜于大量生产[75]。

2.2.1.11.　齐多夫定　齐多夫定(叠氮胸苷，zidovudine，AZT)，3′-叠氮基-3′-脱氧胸腺嘧啶核苷[30516-87-1](26)，$C_{10}H_{13}N_5O_4$。



(26)

1964年由Horwitz等合成[76]，在MT_4细胞培养内，对HIV病毒病变的半数抑制浓度IC_{50}为0.0016μg/ml，对未感染细胞的半数中毒浓度为0.95μg/ml，治疗指数583。AZT在受病毒感染的细胞内被细胞胸苷激酶磷酸化为三磷酸叠氮脱氧胸苷(AZT-TP)，能选择性抑制HIV的逆转录酶。AZT3′位无羟基，能阻断病毒DNA 5′-3′磷酸二酯键的结合，使DNA链停止延伸[77,78]。

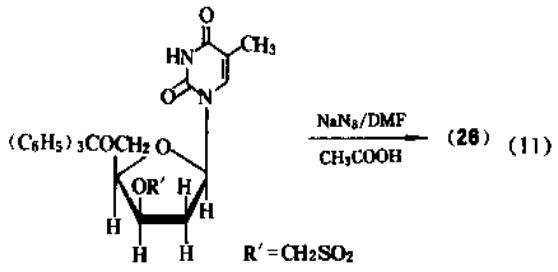
AZT口服给药，肠道吸收良好，生物利用度为52～75%，每4h口服5mg/kg，平均稳态血浓峰值为1.9μg/ml，静脉滴注2.5mg/kg，4h一次，平均稳态血浓峰值1.1μg/ml。脑脊髓液的药物浓度约为血浓的50～60%。口服或静脉滴注的血浆半衰期为1h，主要代谢物为5′葡萄糖醛酸甙，占总剂量的50～80%，经肾脏排泄。AZT Ames试验为阴性，孕兔及大鼠试验无致畸作用[77]。

美国Burroughs Wellcome公司开发，双盲对照试验治疗282例AIDS及ARC患者，平均服药4个月，两组死亡率有显著性差异，扩大临床治疗4810例有早期卡氏肺囊虫(PCP)感染的AIDS患者，也有较好疗效。美国FDA于1987年批准用于治疗CD_4细胞计数低于200/mm³的成人晚期ARC和AIDS患者。至1993年底有50多个国家相继批准使用。主要毒副作用是骨髓抑制、贫血、嗜中性白细胞减少，约1/5患者需经输血才能维持治疗。对CD_4细胞计数低于500/mm³无症状或轻微免疫指标异常的HIV抗体阳性患者用AZT早期治疗，口服500mg/d，可延缓出现AIDS临床症状，经3200例临床试验表明，毒副反应发生率仅为AIDS患者的1/10，FDA 1989年已批准此适应症，并允许12岁以下儿童使用AZT治

疗。HIV阳性孕妇于妊娠期间接受AZT治疗可保护婴儿免受HIV感染[76]。AIDS患者连续服用AZT6个月以上易产生抗药性，需改用或交替使用其它抗HIV药物如DDI、DDC等才能取得较好的疗效[80]。AZT与多种抗病毒药物如α-干扰素、阿昔洛韦等合用有协同作用，但与利巴韦林合用有拮抗作用，治疗期间服用解热镇痛药物如扑热息痛、阿斯匹林、萘普生等将增加中性粒细胞减少的发生率[77]。

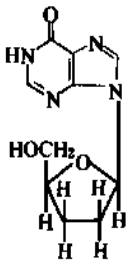
AZT的制剂有胶囊（100mg、200mg）、静脉注射剂（20mg/ml×10ml）、糖浆剂（10mg/ml×240ml）。本品已在中国申请药品行政保护。

制备方法可从2′-脱氧木糖胸苷经烷基化，磺酰化反应获得1-（2′-脱氧-3′-*O*-甲磺酰基-5′-*O*-三苯甲基-β-D-呋喃木糖）-胸嘧啶（26a），再于DMF介质中与叠氮化钠反应，低温水解去三苯甲基而制得，总收率约50%[78,81]，如式（11）所示。1988年Chu等报道从D-甘露糖醇经9步反应合成，总收率约11%[82]。



（26a）

2.2.1.12. 双脱氧肌苷 双脱氧肌苷（didanosine, dideoxyinosine, DDI），2′, 3′-双脱氧肌苷［69655-05-6］（27），$C_{10}H_{12}N_4O_3$。

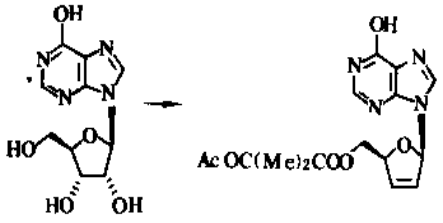


（27）

本品是双脱氧腺苷（dideoxyadenosine, DDA）［4097-22-7］的代谢物，可通过酶法从DDA制备，亦可化学合成[83]。在MT-4淋巴细胞培养内，抑制HIV的IC_{50}为2.5μg/ml，治疗指数大于50，低于AZT，但在动物试验，对HIV有明显的抑制作用，毒性较低，无骨髓抑制作用。在乙肝病毒转染的肝癌细胞培养内，对HBV DNA及鸭乙肝病毒DNA均有抑制作用[84]。DDI进入细胞内，受细胞胸苷激酶磷酸化转化为单磷酸双脱氧肌苷（DDI-MP），经腺苷琥珀酸合成酶重新氨化，再转化为三磷酸双脱氧腺苷（DDA-TP），DDA-TP是一种选择性较强的逆转录酶抑制剂和病毒DNA链延伸终止剂。DDI口服生物利用度35%，可通过血脑屏障，脑脊液内的药浓为血浓的19%[85]。

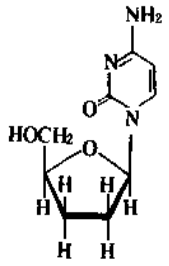
Ⅰ期临床治疗26例AIDS及晚期ARC患者，分8个剂量组，由0.2mg/kg，1天2次，到3.2mg/kg，1天3次，先静脉给药14天，然后以1倍剂量口服4周以上，平均治疗6个月，在4种高剂量组观察到CD_4细胞计数增加，CD_4/CD_8比值增大，血清HIV P_{24}抗原下降80%。少数病例有末稍神经病变及出现胰腺炎症状。Ⅱ期临床对2600例患者进行为期1年的治疗，其中1500例与AZT进行双盲对照试验，DDI治疗组700例，每天口服12.5mg/kg，毒副反应较小，仅2人死亡，与AZT无交叉耐药性。1991年10月美国、加拿大批准DDI作为二线治疗药物，用于不能耐受AZT或经AZT治疗无效的AIDS患者[86]。无症状HIV感染者，每天口服DDI 7～10mg/kg，18个月后存活率为84%，CD_4计数持续增加，约1.5%病例发生胰腺炎，儿童AIDS患者服用DDI能明显改善病情。服用DDI必须密切监视胰腺功能，若淀粉酶及三磷酸甘油酯含量上升，应及时停药。其它副作用有失眠、头痛、焦虑等。美国批准的制剂有25mg、50mg、100mg、150mg 4种片剂及100mg、167mg、250mg和300mg 4种可配成溶液的含缓冲剂的口服粉剂。

有多种制备方法，1992年Serafinowski等报道的新合成方法是用肌苷（28）作起始原料，经与2-乙酰氧基-2-甲基丙酰溴反应，不分离异构体，直接水解、酰化、脱溴化物获得5′-*O*-（2-乙酰氧基-2-甲基丙酰基）-2′,3′-去氧-2′,3′-双脱氧肌苷（29），再用氨-甲醇溶液水解，钯炭氢化制得[87]，如式（12）所示。



2.2.1.13. 扎西他滨 扎西他滨（双脱氧胞苷zalcitabine, DDC），2′,3′-双脱氧胞苷［7481-89-2］（30），$C_9H_{13}N_3O_3$。

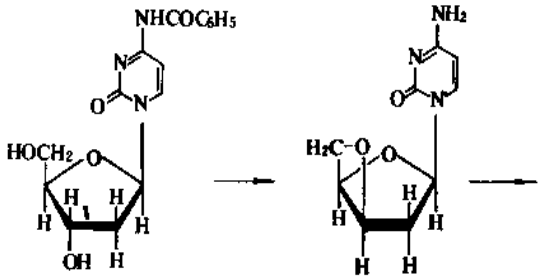
1967年由Horwitz等合成[88]，是选择性较强的HIV逆转录酶抑制剂，在MT-4细胞培养内，抑制HIV的IC_{50}为0.06μmol/L，治疗指数616。DDC的口服生物利用度



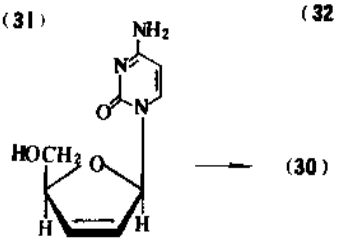
(30)

70～80%，半衰期约72min，脑脊液药浓约为血浓的9～37%。61例AIDS和晚期ARC患者，分4个剂量组：每4小时口服0.06、0.03、0.01及0.005mg/kg DDC，疗程3～6个月，两个高剂量组所有的患者血清HIV P_{24}抗原有明显下降，但都发生末稍神经病变，如脚趾疼痛等副反应。0.01mg/kg剂量组HIV P_{24}抗原有明显下降，0.005mg/kg剂量组作用不明显，这两组发生末稍神经病变的症状轻微，停药后缓解。Ⅰ期临床改用低剂量DDC与AZT交替使用，即每4小时口服200mg AZT或0.03mg/kg DDC，隔1个月交换用药，治疗12个月，患者耐受性良好，血清CD_4计数上升，HIV P_{24}抗原下降[89,90]。

Roche公司开发，于1992年在奥地利、美国、加拿大、瑞士批准与AZT合用，治疗CD_4<200/mm³晚期AIDS患者，以及对AZT不能耐受或治疗无效的病例，推荐剂量为口服DDC 0.75mg，加200mg AZT，1天3次。经扩大临床试验，比较DDC和AZT的疗效，美国FDA于1993年底批准DDC可单独用于治疗对AZT不能耐受或经AZT治疗无效的AIDS患者。制剂有0.75mg及0.375mg两种片剂[91,92]。



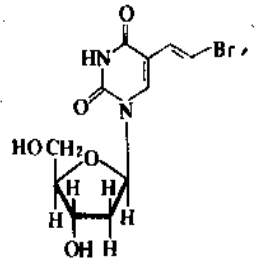
(31)　　(32)



(33)　　(30)　　(13)

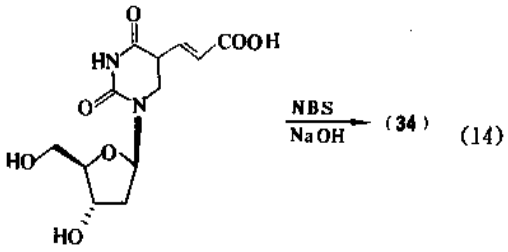
制备方法系将2′-脱氧胞苷与苯甲酸酐反应，得到N^4-苯甲酰基-2′-脱氧胞苷(31)；经甲磺酰化、环合反应，生成3′,5′-环氧-2′-脱氧胞苷(32)；再与异丁醇钾反应，获得2′,3′-去氢-2′,3′-双脱氧胞苷(33)；经钯炭催化氢化制得，如式(13)所示，5步反应总收率13%[88,93]。

2.2.1.14.　布里夫定　布里夫定(溴夫定brivudine，BVDU)，(*E*)-5-(2-溴乙烯基)-2′-脱氧尿嘧啶核苷[69304-47-8](34)，$C_{11}H_{13}BrN_2O_5$。



(34)

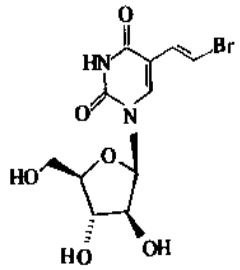
1979年由Jones等合成[94]，是选择性很强的抗疱疹毒剂，在细胞培养内BVDU对HSV-Ⅰ、VZV有很强的抑制作用，治疗指数在10000以上，但对HSV-Ⅱ活性较低，IC_{50}为0.6～2.0μg/ml，治疗指数比抑制HSV-Ⅰ小100倍。对CMV，E-B病毒、痘病毒也有抑制作用，但选择性较差，其抗病毒作用机制类似于碘苷[95]。临床试验，0.1%滴眼液对HSV-Ⅰ引起的各种角膜病变均有很高的疗效。免疫功能受损患者继发严重HSV-Ⅰ或VZV感染，每天口服7.5～15mg/kg，给药5天，能迅速控制病情，未见明显毒副作用。本品对细胞染色体有致变作用，口服生物利用度很低，进入体内易受水解酶破坏，代谢为无活性的溴乙烯尿嘧啶，对人体的肝脏有一定毒性，使BVDU的临床应用受到一定的限制[96,97]。本品由原民主德国柏林化学公司开发，1988年批准用于治疗癌症患者及免疫功能受损患者继发HSV-Ⅰ或VZV感染，推荐剂量125mg，1天4次，连服5天。制剂只有125mg片剂，1992年获得中国卫生部药品进口许可证。此产品美国Searle公司也在开发，1993年底已进入Ⅲ期临床[97]。



(35)　　(34)　　(14)

制备方法可由2,4-二-*O*-三甲基硅醚-5-乙基嘧啶与1-氯-3,5-双-*O*-(4-氯苯甲酰基)-2-D-脱氧核糖反应,分离出β异构体,再用*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)溴化,脱溴化氢、水解去保护基4步反应制得,总收率14.5%[98,99]。较简便的制备方法系将碘苷在醋酸钯催化下,与丙烯酸甲酯缩合、水解,获得5-羧乙烯基-2′-脱氧尿苷(35),经NBS溴化,脱羧制得如式(14)所示,总收率30.9%[100]。

2.2.1.15. 索利夫定 索利夫定(溴乙烯阿糖尿苷,sorivudine,BVAU),(*E*)-5-(2-溴乙烯)-1-β-D-呋喃阿拉伯糖尿嘧啶[77181-69-2](36),$C_{11}H_{13}BrN_2O_6$。

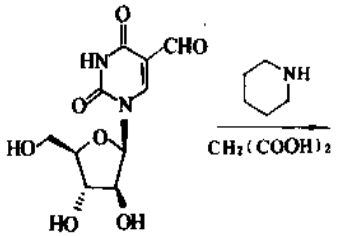


(36)

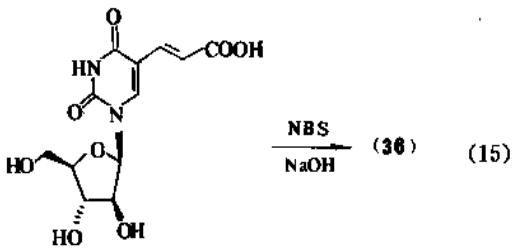
1980年由Sakata等合成[101],在细胞培养内对HSV-Ⅰ的MIC为0.01~0.1μg/ml,治疗指数1000~3000,EB病毒为1500,对HSV-Ⅱ没有活性。在Vero及HEL细胞培养内比较10种抗病毒药物对4株VZV的抑制作用,BVAU活性最强。动物试验,兔眼感染HSV-Ⅰ,0.1%滴眼剂能抑制角膜溃疡扩展。非洲绿猴气管内感染狼猴VZV,每天2次,口服0.1mg/kg,连续10天,能有效地抑制水疱状皮疹的扩展及病毒血症的出现。本品口服吸收良好,生物利用度为63%,在体内不受酶分解而失活,血浆半衰期约4h,80%以上药物与蛋白质结合[102]。Ⅱ期临床治疗唇疱疹及带状疱疹有较好疗效。55例免疫功能低下的白血病患者,随机分组,每天分别口服BVAU30mg及150mg,高、低剂量的显效率为56%及15%,仅少数病例发生轻微副反应,停药后消失[103]。

日本Shoji Karsha和Yamasa Shoyu公司联合开发,于1993年9月在日本批准上市,制剂为50mg片剂,用于治疗免疫功能受损患者继发VZV感染,推荐剂量50mg,1天3次,连服7天。其禁忌症为不得与抗癌药如5-氟尿嘧啶(5-FU)合并用药。截至1993年底已发现21例曾接受5-FU治疗的患者,服本品后出现严重毒副反应,白细胞急剧下降,其中14人死亡,现已停止销售[104]。

制备方法可由5-氯甲基阿糖尿苷在丁基锂的催化下与甲醛缩合得到5-乙烯基阿糖尿苷,再用NBS溴化制得,总收率23.6%[105];或由5-甲酰基阿糖尿苷(37)与丙二酸缩合,再溴化、脱羧获得,如式(15)所示,总收率26.6%[106]。



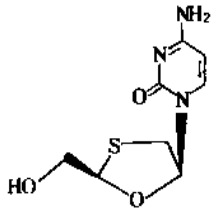
(37)



(38)

2.2.2. 临床研究中的药物

2.2.2.1. 拉米夫定 拉米夫定(lamivudine,3Tc),4-氨基-1-(2′-*S*,5′-*R*)-(2-羟甲基-1,3-氧硫杂环戊-5-烷基)-2(1*H*)-嘧啶酮[134680-32-3](39),$C_8H_{11}N_3O_3S$;消旋体(BCH-189)[131086-21-0](40)。

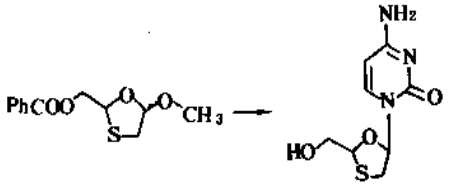


(39)

1989年由加拿大IAF生化国际公司研制,Glaxo公司取得开发许可权。3Tc有2对光学异构体,β-L(-)构型活性最强,在PBM细胞系抑制HIV-1的IC_{50}为0.0018μmol/L,其活性与AZT相当,而与其它光学异构体及消旋体的活性差别不明显。但对未感染病毒的PBM、CEM及Vero细胞毒性很小,100μmol/L仍未出现细胞毒性,比BCH-189低36倍,比另一种光学异构体β-D-(+)及AZT约低100倍。Ⅰ/Ⅱ期临床170例HIV抗体阳性及AIDS、ARC患者分7个剂量组口服3Tc 0.5~20mg/kg,观察疗效及毒副反应与剂量的关系;每天口服0.5mg/kg及1.0mg/kg,为期16个月,患者耐受性良好,HIV P24抗原滴度明显下降,CD_4细胞计数上升幅度不大,对AZT、DDC产生耐药性的AIDS患者仍有疗效。血中半衰期2.5h,平均口服生物利用度80%[107]。加拿大已批准CD_4计数低于300/mm³,对现有的抗HIV药物不能

耐受或治疗无效的 HIV 感染者可用本品治疗，口服 150mg 或 300mg，1 天 2 次[108]。3Tc 在细胞培养内及动物试验对乙肝病毒也有很强抑制作用。34 例慢性乙型肝炎患者每天口服 20mg/kg，为期一个月，74%患者 HBV DNA 下降至 0.005μg/ml 以下，未出现明显毒副反应[109]。

制备方法可用苯酰氧基乙醛为起始原料，与巯基乙醛缩二乙醇缩合、酰化，获得带保护基的 1，3-氧硫杂环戊烷的衍生物 (40)，再与硅醚化的胞嘧啶缩合、脱保护基，4 步反应总收率 42.1%得到消旋体 BCH-189(41)，用手征性色谱柱或酶法拆分可得光学异构体 3Tc[110]，如式 (16) 所示。也可用右旋硫代乙酸或天然碳水化合物如 L-葡萄糖或甘露糖合成有光活性带保护基的 1，3-氧硫杂环戊烷，直接合成 (39)[107,111]。

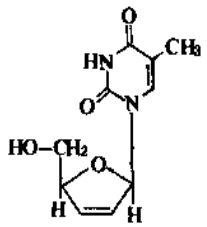


(40)　(41)

(16)

→ (39)

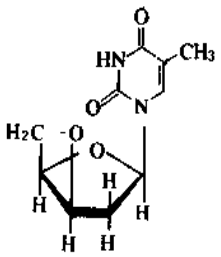
2.2.2.2.　斯塔夫定　斯塔夫定 (stavudine，D_4T)，2′，3′-去氢-3′-脱氧胸苷 [3056-17-5] (42)，$C_{10}H_{12}N_2O_4$，



(42)

1964 年由 Horwitz 合成[112]，在 MT-4 细胞培养内，抑制 HIV 的 IC_{50}为 0.01μmol/L，治疗指数 120，略低于 AZT。I 期临床对 36 例 AIDS、ARC 患者进行剂量递增试验，分 4 个剂量组，每天分别口服 2、4、8、12mg/kg，至少 4 周，其最大耐受剂量为 2mg/kg，血浓半衰期 1.2h，口服生物利用度约 80%。多数患者 CD_4 细胞计数上升，临床症状改善；P_{24}抗原滴度下降持续 6 个月。约 55%患者出现与剂量有关的末梢神经病变，11%有肝毒性；14%出现贫血，输血后仍可继续治疗[113]。

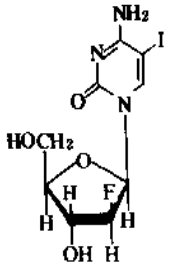
BMS 公司开发，已向美国 FDA 提出新药申请，用于治疗对 AZT 无效或不能耐受的成年 HIV 感染者或 3 个月至 12 岁儿童已有症状的 HIV 感染者。截至 1993 年底用本品治疗的 HIV 患者已超过 1.4 万人[114]。其制备方法由胸嘧啶核苷经甲磺酰化、环合反应，获得 3′，5′-环氧胸苷 (43)，再与异丁醇钾反应制得，如式 (17) 所示。总收率为 34.2%[115]。



(43)

→ (42)　(17)

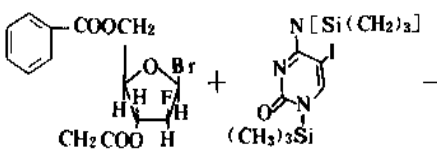
2.2.2.3.　氟碘阿糖胞苷　氟碘阿糖胞苷 (fiacitabine，FIAC)，4-氨基-1-(2′-脱氧-2′-氟代-β-D-阿拉伯糖)-5-碘代-2 (1*H*)-嘧啶酮 [69123-90-6] (44) $C_9H_{11}FIN_3O_4$；盐酸盐 [69124-05-6] $C_9H_{11}FIN_3O_4 \cdot HCl$。



(44)

1979 年由 Watanabe 等合成[116]。是选择性很强的广谱抗疱疹病毒剂。在细胞培养内，对五种疱疹病毒有很强的抑制作用，停药后 58d 仍有效。动物试验，能保护小鼠致死性 HSV-Ⅰ感染。豚鼠感染 HSV-Ⅱ后 24h，腹腔注射 100mg/kg，连续 2 天，可抑制生殖器溃疡的扩展。土拨鼠肝炎病毒动物模型试验，腹腔注射 20mg/kg，治疗 7 天可抑制血清土拨鼠肝炎病毒 DNA 聚合酶和病毒 DNA，但毒性反应较大[117,118]。临床试验，治疗免疫功能低下患者继发局部或弥散性 VZV 感染，静脉注射 ≥120mg/ ($m^2 \cdot d$)，连续 7 天，有明显治疗作用，疗效优于 ara-A 对照组。

Oclasson 公司开发，1989 年经美国 FDA 批准试用于治疗 AIDS 患者继发 CMV 视网膜炎、间质性肺炎和胃肠炎等。已有 100 多例患者接受治疗，静脉注射 30mg/m^2，一天 2 次，连续 5 天，有明显治疗作用，但其胃肠道毒副反应较大，对肝脏也有一定毒性，患者的耐受性较差[119]。

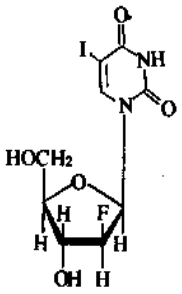


(44a)　(44b)

→ (44)　(18)

制备方法系将1-溴代-2-脱氧-2-氟代-3-*O*-乙酰基-5-*O*-苯甲酰基-D-呋喃阿拉伯糖(44a)与硅醚化的5-碘代胞嘧啶(44b)反应，脱保护基制得[118,120]，如式(18)所示。

2.2.2.4. 氟碘阿糖尿苷 氟碘阿糖尿苷(fialuridine，FIAU)，1-(2′-脱氧-2′-氟代-β-D-呋喃阿拉伯糖)-5-碘代-2,4(1*H*,3*H*)嘧啶二酮[69123-98-4](45)，$C_9H_{10}FIN_2O_5$。

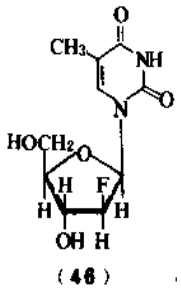


(45)

1979年由Watanabe等合成[116]，是FIAC的代谢物；FIAC在体内受脱氨酶的作用，迅速转化为FIAU。免疫功能低下的癌症患者继发VZV感染，静脉注射50～100mg/m² FIAC，10min后血中的FIAU占45～86%，尿中FIAU与FIAC的含量均为11～13%[120]。FIAU也是选择性很强的抗疱疹病毒剂，在细胞培养内，对五种疱疹病毒的抑制作用与FIAC有同等的活性，在乙肝病毒转染的肝癌细胞培养内对HBV DNA及土拨鼠肝炎病毒动物模型实验均有明显的抑制作用。Lilly公司从Oclassen制药公司取得开发本品的许可权，1992年经美国FDA批准，试用于治疗乙型肝炎。Ⅰ期临床试验，24例慢性乙型肝炎患者分4个组，每天分别口服0.05、0.10、0.25和0.50mg/kg，为期4周，治疗结束，患者血清HBV DNA平均下降72～93%，有2例HBeAg阴转，未出现明显毒副反应。另一组试验，每天口服1mg/kg，用药14天，7名患者中有3人HBV DNA阴转，但已出现贫血，血小板减少及肝功能异常等不良反应，剂量提高至每天1.7mg/kg，由于胃肠道毒副反应，患者不能耐受[121]。Ⅱ期扩大临床试验，用药时间延长至24周，高剂量组有迟发性毒性反应，15例经FIAU治疗的患者有7人因肝衰竭做肝脏移植手术，其中5人死亡，临床试验已停止[122]。

制备方法由2,4-二-*O*-三甲基硅醚-5-碘代嘧啶与(44a)缩合，脱保护基制得，总收率43%[116,123]。

2.2.2.5. 氟甲基阿糖尿苷 氟甲基阿糖尿苷(FMAU)，1-(2′-脱氧-2′-氟代-β-D-呋喃阿拉伯糖)-5-甲基——2,4(1*H*,3*H*)嘧啶二酮[69256-17-3](46)，$C_{10}H_{13}FN_2O_5$。



(46)

表4 双脱氧核苷在MT-4细胞系抑制HIV活性[126]

药物名称	CAS登录号	分子式	ED_{50} μmol/L	CD_{50} μmol/L	病毒指数 CD_{50}/ED_{50}	临床研究阶段
齐多夫定(zidovudine，AZT)	[30516-87-1]	$C_{10}H_{13}N_5O_4$	0.006	3.5	583	已上市
叠氮尿苷(zidouridine，CS-87)	[84472-85-5]	$C_9H_{11}N_5O_4$	0.36	244	677	Ⅰ期临床
2′,3′双脱氧肌苷(didanosine，DDI)	[69655-05-6]	$C_{10}H_{12}N_4O_3$	10	>500	>50	批准使用
2′,3′双脱氧胞苷(zalcitabine，DDC)	[7481-89-2]	$C_9H_{13}N_3O_3$	0.06	37	616	批准使用
2′,3′双脱氧腺苷(DDA)	[4097-22-7]	$C_{10}H_{13}N_5O_2$	6.4	890	139	Ⅰ期临床
2′,3′双脱氧胸苷(DDT)	[3416-05-5]	$C_{10}H_{14}N_2O_2$	6.0	>625	>104	Ⅰ期临床
2′,3′双脱氧鸟苷(DDG)	[85326-06-3]	$C_{10}H_{13}N_5O_3$	7.6	486	64	临床前
2′,3′去氢双脱氧胸苷(stavudine，D_4T)	[3056-17-5]	$C_{10}H_{12}N_2O_4$	0.01	1.2	120	申请新药注册
2′,3′去氢双脱氧胞苷(D_4C)	[7481-88-1]	$C_9H_{11}N_3O_3$	0.13	7.9	61	临床前
3′-氟-2′,3′-双脱氧胸苷(alovudine)	[25526-93-6]	$C_{10}H_{13}FN_2O_4$	0.001	0.197	197	Ⅰ/Ⅱ期临床
3′-氟-2′,3′-双脱氧胸苷(FddU)	[41107-56-6]	$C_9H_{11}FN_2O_4$	0.36	244	400	临床前
3′-氟-2′,3′-双脱氧胞苷(FddC)	[51246-79-8]	$C_9H_{12}FN_3O_3$	16.0	26	1.6	Ⅰ期临床
3′-氟-2′,3′-双脱氧鸟苷(FddG)	[92562-88-4]	$C_{10}H_{12}FN_5O_3$	2.4	237	96	临床前
3′-氟-2′,3′-双脱氧核糖-2,6-二氨基嘌呤(FddDAPR)	[114753-53-6]	$C_{10}H_{13}FN_6O_2$	4.5	360	80	临床前

注：ED_{50} 抑制50%被HIV感染细胞病变的药量。

CD_{50} 使50%MT-4细胞病变的药量。

1979年由Watanabe等合成[116]。是FIAC的另一种代谢物，小鼠感染HSV-Ⅰ，腹腔注射FIAC，在尿中曾测到微量的FMAU，病毒DNA链中也发现含有FIAC、FIAU、FMAU的三磷酸衍生物[124]。在细胞培养内，FMAU的抗疱疹病毒活性低于FIAC。动物试验，FMAU对HSV-Ⅰ，HSV-Ⅱ有很强抑制作用；小鼠腹膜或脑内感染HSV-Ⅰ，FMAU的活性比FIAC强10～100倍，脑内感染HSV-Ⅱ，活性比FIAC强77.5倍。土拨鼠肝炎病毒动物模型试验，腹腔注射0.2mg/kg，给药5天，能持久地抑制血清病毒DNA聚合酶和肝炎病毒DNA，而FIAC需20mg/kg的剂量才能达到同样的疗效[118]。FMAU在人体内可维持较高的血药浓度，口服半衰期为208min，静脉注射为115min。Ⅰ期临床，治疗17例晚期癌症患者继发疱疹病毒感染，分7个剂量组，每天静脉注射2～128mg/m²，连续5天，32mg/m²剂量组有轻微中枢神经系统功能失调，64mg/m²以上剂量组有严重的毒性反应，剂量低于32mg/m²，无毒副作用，对疱疹病毒感染有治疗作用[125]。本品由Oclassen公司开发，Ⅱ期临床。

制备方法由2,4-二-O-三甲基硅醚-5-甲基嘧啶与(44a)缩合，脱保护基制得，总收率约43%[116,123]。

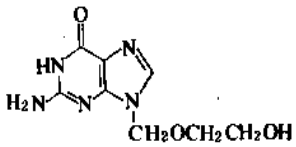
此外，尚有一些3′-氟代脱氧核苷，与2′，3′-双脱氧核苷结构相似，分子中缺乏3′-羟基，能选择性抑制HIV逆转录酶，终止病毒DNA链的延伸，在细胞培养内有较强的抑制HIV复制的活性，已进行Ⅰ～Ⅱ期临床或临床前试验研究（见表4）[126]。

2.3. 开环核苷类药物

开环核苷(acyclonucleosides)是一类新型结构的非糖甙核苷类似物。1971年Schaeffer等[127]在研究核苷类药物作用机制的过程中，发现核苷糖环部分的2′和3′位羟基作为药物作用靶酶-腺苷脱氨酶（adenosine deaminase）的底物并非必需的结构，进而合成了一系列开环核苷衍生物，从中开发了对疱疹病毒有高度选择性的新药——阿昔洛韦。此后，对各类开环核苷类药物的研究引起广泛注意，至1993年底，已累计合成一千多个新化合物，经体内外试验，发现数十个开环核苷类似物有很强的抗病毒活性，已有3个产品批准使用，另有近10个药物进行Ⅰ～Ⅲ期临床评价。

2.3.1. 已批准使用的药物

2.3.1.1. 阿昔洛韦　阿昔洛韦（无环鸟苷，aciclovir，ACV）2-氨基-1,9-二氢-9-[(2-羟乙氧)甲基]6(6*H*)嘌呤酮[59277-89-3]（47），$C_8H_{11}N_5O_3$。


(47)

1974年由Schaeffer等合成[128]，在细胞培养内，对HSI-Ⅰ、HSV-Ⅱ、VZV和E-B病毒有很强的抑制作用，对CMV感染的敏感性较低。动物试验，对角膜、皮肤、生殖器及中枢神经系统单疱病毒感染，无论以任何途径给药，均有抗病毒活性，病毒感染后立即用药，效果显著；感染后24h内局部或全身用药能防止病毒潜伏感染，对神经节潜伏感染无清除作用[129]。3%ACV眼膏，1天5次，能治愈兔眼HSV浅层角膜溃疡，疗效优于3%ara-A眼膏。豚鼠背侧感染HSV-Ⅰ后2天，分别用赋形剂及含1%、3%和5%ACV的聚乙二醇霜剂局部给药，病损的治愈率与药物浓度密切相关。雌小鼠阴道内感染HSV-Ⅱ，对比结果管饲400mg/(kg·d)，连续4天，可降低死亡率，与对照组比较有显著性差异。小鼠脑内接种HSV-Ⅰ或HSV-Ⅱ，管饲400mg/kg，1天2次，或于感染后24h内腹膜注射40mg/kg均可降低死亡率，延长存活时间。鸭肝炎病毒模型试验，管饲或腹腔注射ACV，有抑制鸭肝炎病毒DNA聚合酶的活性[130]。

ACV抑制HSV的作用机理与碘苷相似，在病毒感染的细胞内，受病毒胸苷激酶磷酸化，转化为三磷酸阿昔洛韦（ACV-TP），抑制了HSV DNA聚合酶，中止病毒DNA链的延伸，对缺乏胸苷激酶的HSV突变株，ACV无抑制作用。E-B病毒胸苷激酶含量很低，使ACV磷酸化的数量有限，但已达到抑E-B病毒的有效浓度。CMV病毒无胸苷激酶，ACV抑制CMV的活性不如某些核苷类抗病毒化合物[131]。

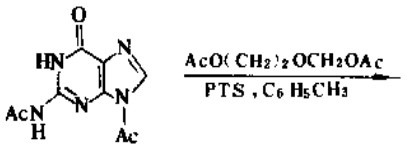
ACV在动物及人体内的吸收有较大的种属及个体差异。小鼠1次口服20～50mg/kg，约吸收50%，大鼠吸收很少，猴几乎难以吸收，人体胃肠道吸收不完全，生物利用度约15～30%，口服后2h达到血浓峰值。皮肤及粘膜用药吸收有限。3%眼膏每5小时涂1次，4～6次后房水可测到平均药浓1.7μg/ml，健康受试者每8小时静脉注射2.5、5.0、10.0及15.0mg/kg，稳态血浓峰值分别为6.9、9.7、20.0及20.6μg/ml。口服或静脉注射，ACV可分布至全身所有的组织，肾脏浓度最高，为同期血浓的10倍，脑脊液、唾液、泪液和阴道分泌物的药浓分别为血浓的50%、13%、18%和17%，已达到抑制HSV的药物浓度。ACV主要通过肾小球滤过及肾小管分泌而消除，血浆蛋白结合率约9～23%。孕鼠注射100mg/kg，每天3次，有致畸作用，临床用药剂量无致突变、致癌作用[131,132]。

Burroughs-Wellcome公司开发，1981年在英国首次批准使用，至1993年底已在60多个国家销售。有6种制剂：3%眼膏、5%霜剂、胶囊(200mg/粒)、片剂(200mg、400mg、800mg)、口服混悬液(200mg/5ml)及静脉注射液。1988～1993年均为世界销售额最大的20种药物之

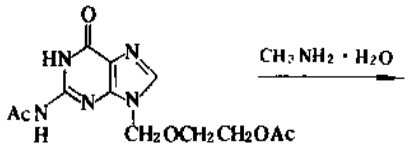
一。1991年收载于美国药典 XXII 第2补充版。中国湖北省医药工业研究所于1979年研制，1983年投产，有3种外用制剂；其中0.1%滴眼剂是首次批准临床使用的新制剂，治疗浅层疱疹角膜炎有较好的疗效。3%霜剂改用二甲亚砜作基质，增加透皮吸收，疗效优于国外的聚乙二醇基质的5%霜剂。片剂及静脉注射剂也于1990年投产。

ACV作为抗疱疹化疗剂的首选药物已广泛用于治疗疱疹性角膜炎，皮肤及粘膜疱疹感染，生殖器疱疹、带状疱疹和疱疹性脑炎。1982年试用于治疗病毒性乙型肝炎，对血清病毒学指标有一定抑制作用；与α-干扰素合用，协同作用显著，有治疗价值。中国采用低剂量和长疗程的给药方案，可使HBeAg和DNA聚合酶的阴转率达27%和44%；与干扰素合用，疗效可提高至60%和65%，优于国外同期报道的结果[133]。试用于治疗HSV-Ⅱ感染引起的不孕症取得很好的疗效[134]。ACV毒性小，外用或口服无明显不良反应，静脉给药偶见恶心、呕吐等胃肠道反应，停药后恢复，肾功能异常者慎用。

ACV有多种制备方法，适用于工业化生产的工艺是由 N^2，9-二乙酰鸟嘌呤（48），与2-氧杂-1，4-丁二醇二乙酸酯缩合得（49），氨解获得，如式（19）所示，总收率为66%[135]。



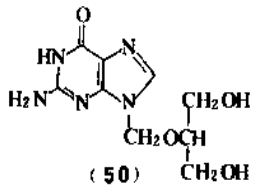
（48）



（47） （19）

（49）

2.3.1.2. 更昔洛韦 更昔洛韦（丙氧鸟苷，ganciclovir，GCV），2-氨基-1，9-[2-羟基-1-（羟甲基）乙氧甲基]-6（6*H*）-嘌呤酮[82410-32-0]（50），$C_9H_{13}N_5O_4$。



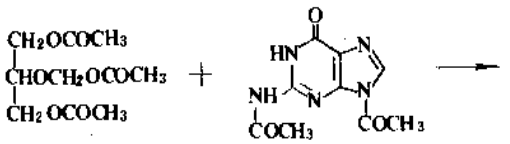
（50）

加拿大Ogilvie和美国Verhenden等合成[136,137]，在细胞培养内，对5种疱疹病毒均有很强的抑制作用，对ACV产生耐药性的病毒株仍有抑制作用。动物试验，0.06%滴眼剂及1%眼膏对兔眼单疱角膜炎有明显的治疗作用。小鼠脑内接种HSV-Ⅰ诱发的急性脑炎及阴道HSV-Ⅱ感染，口服治疗其相对效力是ACV的5～60倍，对CMV感染的抑制作用是现有的抗病毒药物中活性最强者之一。鸭乙型肝炎病毒（DHBV）动物模型试验，腹腔给药，能使鸭血清及肝脏的DHBV DNA明显下降[138]。GCV抑制HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ和VZV的作用机制类似于ACV，但对病毒胸苷激酶的亲和力比ACV高，磷酸化速度更快。而抑制CMV的作用机制可能是通过细胞脱氧鸟苷激酶磷酸化转化为三磷酸更昔洛韦(GCV-TP)，竞争性抑制CMV DNA聚合酶，终止DNA链延长[139]。

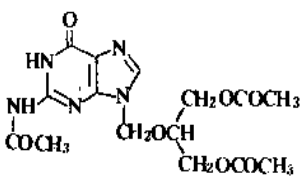
临床试验，治疗2000多例免疫缺损病人，如AIDS及器官移植者继发CMV感染，总有效率达70%，由CMV感染引起的视网膜炎、结肠炎和间质性肺炎有较好疗效，但对人嗜中性细胞有较大毒性，动物试验有骨髓抑制作用，对狗的生殖腺也有一定毒性。

Syntex公司开发，1988年在英国批准用于治疗AIDS患者CMV感染引起的视网膜炎，至1993年底已有30多个国家批准此适应症，只有1种静脉注射剂（500mg/瓶），治疗CMV感染，每12h静脉滴注5mg/kg，历时1h，连用14～21d，维持治疗每天注射1次，直至病情缓解[139]。1992年美国FDA批准GCV增加适应症，用于免疫功能受损患者在器官移植手术后预防CMV感染[140]。口服片剂试用于预防CMV感染引起的视网膜炎、结肠炎和间质性肺炎已进入Ⅲ期临床，约850例患者接受治疗，3g/d，历时12个月，其毒副反应明显低于静脉注射[141]。试用于治疗乙型肝炎，静注10mg/(kg·d)，为期6个月，9例晚期乙型肝炎肝硬化患者有8人临床症状及生化指标改善，血清HBV DNA下降63～100%，1例HBeAg阴转[142]。

有多种制备方法，可用环氧氯丙烷为起始原料，经与苯甲醇反应，氯甲基化，获得2-氯甲氧基-1，3-苄氧基丙烷，再与 N^2，9-二乙酰鸟嘌呤（48）缩合，分离异构体，钯炭氢解、去保护基制得，总收率16.8%[136]。或用



（51） （48）

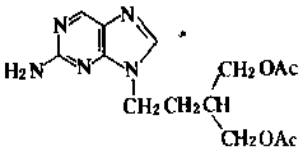


（52）

（50） （20）

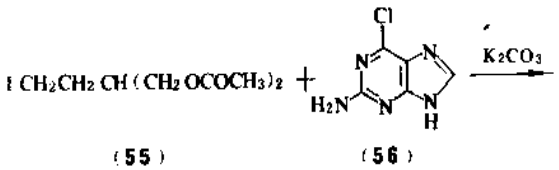
4-羟甲基-1，3-二氧杂环戊烷为起始原料，经酯解、分离异构体，得2-氧杂-3-乙酰氧基甲氧基-1，4-丁二醇二乙酸酯（51），再与（48）缩合得（52）、氨解制得本品，如式（20）所示，总收率11.2%[143]。

2.3.1.3. 泛昔洛韦　泛昔洛韦（famciclovir，FCV，BRL-42810），2-氨基-9[（4-乙酰氧基-3-乙酰氧甲基）丁基]-9*H*-嘌呤［104227-87-4］（53），$C_{14}H_{19}N_5O_4$。

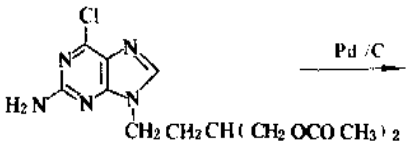


（53）

1985年由Harnden等合成[144]，系喷昔洛韦（penciclovir，PCV）（54）的前体药，进入体内经脱酯酶和黄嘌呤氧化酶的作用转化为PCV。大鼠口服FCV，其生物利用度是PCV的2.5倍；小鼠鼻腔内接种致死量HSV-Ⅰ，通过饮水给予FCV 0.2mg/ml，有80%小鼠存活，对照组全部死亡。豚鼠感染HSV-Ⅱ，口服FCV，其疗效与ACV相当。健康志愿受试者口服6.34mg/kg FCV（相当于PCV 5mg/kg），1h后，PCV血浓达到峰值，为4.5μg/ml，比口服同等剂量的PCV高10倍。544例带状疱疹患者分3个剂量组，分别口服FCV 250mg、500mg和750mg，1天3次与口服ACV 800mg，1天5次进行对照试验，考察病损治愈及剧烈疼痛缓解时间，4个给药组均无统计学差异，但三个FCV治疗组均比ACV治疗组缩短疱疹感染后神经节疼痛持续时间[145,146]。



（55）　（56）



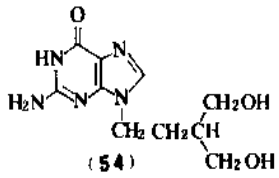
（57）

Smithkline Beecham公司开发，1993年12月首次在英国批准用于治疗带状疱疹感染；推荐剂量为口服250mg，1天3次，共7天。此适应症已同时在20多个国家申请，250mg片剂1994年元月已在英国销售。试用于治疗唇疱疹、原发及复发性生殖器疱疹正在Ⅲ期临床后期试验[147]。

有多种制备方法，较简便的方法是用2-（2-苄氧乙基）-1，3-丙二醇为起始原料，经酯化、脱苄基、碘化反应获得2-乙酰氧基-4-碘代丁醇乙酸酯（55），再与2-氨基-6-氯化嘌呤（56）缩合得（57）、钯炭脱氯制得，如式（21）所示，总收率43.4%[148,149]。

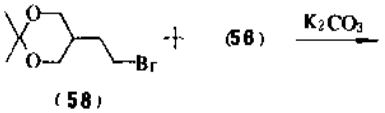
2.3.2. 临床研究中的药物

2.3.2.1. 喷昔洛韦　喷昔洛韦（penciclovir，PCV，BRL-39123），2-氨基-9-［（4-羟基-3-羟甲基）］基]-1，9-二氢-6（6*H*）-嘌呤酮［39809-25-1］（54），$C_{10}H_{15}N_5O_3$。

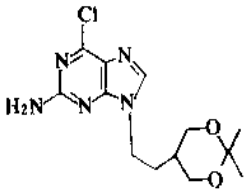


（54）

1972年由Pandit等合成，未测定理化常数及生物活性[150]。1985年Harnden等获得纯品[151]，在MRC-5细胞培养内，PCV抑制HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ的活性略低于ACV，对VZV的抑制作用比ACV强，对CMV不敏感。其作用机制与ACV相似，对TK缺陷型的HSV无抑制作用。在病毒感染的细胞内PCV转化为活性代谢物-三磷酸酯（PCV-TP）比ACV速度快，数量多，在细胞内滞留时间长，PCV-TP为10h，ACV-TP0.7h，可减少PCV给药次数。豚鼠脊部感染HSV Ⅰ或生殖器感染HSV-Ⅱ，分别用1%及2%软膏涂抹，均有明显的治疗作用，裸鼠感染HSV-Ⅰ，皮下注射50mg/kg，1天2次，连用5天，与ACV对照，均有显著疗效[152]。鸭乙型肝炎病毒模型实验，管饲PCV 100mg/kg，1天2次，连续3周，能明显降低DHBV DNA和DNA聚合酶[153]。PCV口服生物利用度低于20%，口服给药疗效不明显[103]。健康受试者分别静脉滴注10、15或20mg/kg，耐受性良好，血浓峰值分别为12.1、19.6及22.7μg/ml，半衰期2±0.5h，但10h后血中仍可测到PCV[154]。双盲随机对照试验，90例免疫功能正常的带状疱疹患者，分别用PCV和ACV静脉滴注5mg/kg，1天3次，共5天，安全性和疗效无统计学差异[152]。



（58）

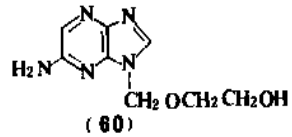


（59）

Smithkline Beecham 公司开发，Ⅱ期临床。

制备方法可由（57）经盐酸水解获得，或用1，1，2-乙烷三羧酸为起始原料，经还原、缩合、溴化反应获得5-（2-溴乙基）-2，2-二甲基-1，3-二氧杂环己烷（58），再与（58）缩合得（59）、水解制得，如式（22）所示，总收率16.4%[155]。

2.3.2.2. 地昔洛韦 地昔洛韦(desciclovir，DCV)，2-［（2-氨基-9*H*-嘌呤基）甲氧基］乙醇［84408-37-7］（60），$C_8H_{11}N_5O_2$。

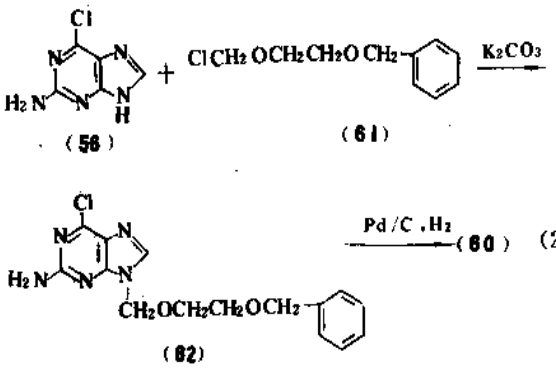


（60）

1984年由Krenitsky等合成[156]，系ACV的前体药，在细胞培养内无抗病毒活性，进入体内受黄嘌呤氧化酶的作用转化为ACV而产生活性。DCV在水中溶解度比ACV大18倍，口服吸收好，毒副作用小。健康志愿者口服DCV 50mg，血中ACV浓度相当于口服ACV400mg[157]。治疗20例急性带状疱疹感染，口服150mg，1天3次，即可达到静脉滴注5mg/kg或1天5次口服200mg ACV的疗效[158]。DCV与α-干扰素合用治18例HBeAg阳性慢性乙型肝炎，口服DCV 1g，1天2次，治疗8～16周，有7例HBeAg、HBV DNA转阴，2例HBeAg消失，所有病毒学标记物在治疗过程均受到抑制[159]。双盲随机对照试验，15例白血病患者伴随E-B病毒感染，口服DCV 250mg，1天3次，共14天，治疗组临床症状明显改善，E-B病毒滴度下降或转阴[160]。

Wellcome公司开发，Ⅱ期临床。

有多种制备方法，可将合成ACV的中间体（49）经部分水解、氯化、钯炭脱氯、氨解4步反应制得，总收率45%[161]。或直接用（56）与1-氯甲氧基-2-苯甲氧基乙烷（61）缩合得（62）、分离异构体、钯炭脱氯，同时去掉保护基，如式（23）所示，总收率27.3%[160,162]。

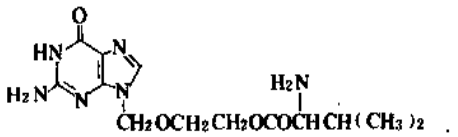


（56） （61）

（62）

（60） （23）

2.3.2.3. 缬昔洛韦 缬昔洛韦（valaciclovir，VCV），2-[(2-氨基-6-氧代-1,6-二氢-9(9*H*)-嘌呤)]甲氧基乙醇-L-缬氨酸酯［124832-26-4］（63），$C_{13}H_{20}N_6O_4$；盐酸盐［134308-13-7］$C_{13}H_{20}N_6O_4 \cdot HCl$。

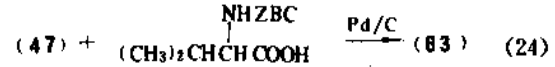


（63）

1987年由Krenitsky等合成[163]。系阿昔洛韦的L-缬氨酸酯，在水中溶解度比ACV大60倍，进入体内立即转化为活性物质ACV。在Vreo细胞培养内抑制HSV-Ⅰ的IC_{50}为0.84μmol/L，活性略低于ACV，对未感染的哺乳动物细胞的毒性与ACV无明显差别。大鼠口服本品，从尿中回收ACV达63%，比口服ACV高4.2倍。健康受试者口服VCV 250mg，1天4次，其血中ACV药浓峰值为3.1μg/mL，为口服ACV 800mg，1天5次的2倍；口服VCV2g，1天4次，血中ACV药浓峰值为8.5μg/mL，相当于每隔8h静脉注射ACV 5mg/kg的血浓峰值。随机双盲对照试验，1100例带状疱疹患者，分3组，分别口服ACV 800mg，1天5次，共7天，或口服VCV 1g，1天3次，连服7天或14天。用药组对发疹治愈时间及毒副反应无明显差别，服用VCV比ACV略有缩短疱疹后疼痛持续时间。1200例免疫缺损患者复发生殖器疱疹，口服ACV 800mg，1天5次或VCV 1g，1天3次，与安慰剂组比较能明显缩短病损治愈、缓解疼痛及排毒时间，两个用药组之间无统计学差异[164,165]。

Burroughs-Wellcome公司开发，已进入Ⅲ期临床后期试验。正在开发的制剂有片剂（250mg、100mg）、胶囊（250mg）、控释胶囊（500mg）、滴眼液（0.5%）、肌肉注射剂、静脉注射剂、栓剂和子宫栓剂等。

制备方法系采用肽键连结剂——*N*，*N*-环已基羰二亚胺（DCC）直接将带保护基的L-缬氨酸与ACV（47）缩合，脱去保护基，如式（24）所示，2步反应55.3%收率[163]。

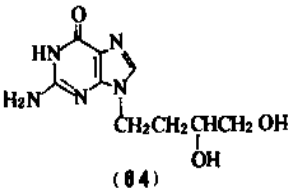


（47） （63） （24）

2.3.2.4. 布昔洛韦 布昔洛韦（buciclovir，（*R*）-DHBG），（*R*）-2-氨基-9-（3,4-二羟基丁基）-1,9-二氢-6（6*H*）-嘌呤酮［86304-28-1］（64），$C_9H_{13}N_5O_3$。

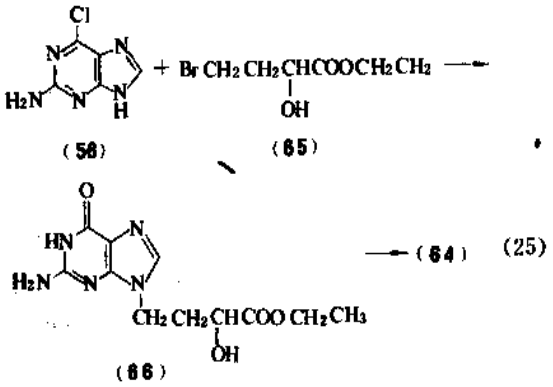
1982年由Nagberg等合成[166]，Astra公司开发，Ⅱ期临床。DHBG有一对光学异构体，在细胞培养内对HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ有抑制作用，（*R*）-DHBG的活性比（*S*）-DHBG强5倍，其作用机制类似于ACV，对胸苷激酶缺陷型（TK^-）的病毒变异株无活性。豚鼠皮肤感染HSV-Ⅰ及生殖器HSV-Ⅱ感染，外用（*R*）-DHBG 5%霜剂有治疗作用，

小鼠腹腔感染 HSV-Ⅱ，口服或腹腔注射 60mg/kg (*R*)-DHBG 对小鼠有保护作用，其疗效与 ACV 相当，(*S*)-DHBG 无治疗作用[167,169]。



(64)

制备方法由 4-溴代-2-羟基丁酸 (65) 与 (56) 缩合获得 (66)，再经水解、酯化、还原制得[166]。如式 (25) 所示。



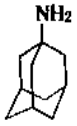
(56)　(65)　(66)　(64)　(25)

2.4. 金刚烷胺类药物

本类药物仅限于防治甲型流感，应用范围有限，治疗疱疹病毒感染无明显特点，已上市 3 个产品，正在临床评价的有 2～3 个品种。

2.4.1. 已批准临床使用的药物

2.4.1.1. 金刚烷胺　金刚烷胺(amantadine)，三环 [3.3.1.1^{3,7}] 癸烷-1-胺 [768-94-5] (67)，$C_{10}H_{17}N$；盐酸盐 [665-66-7] $C_{10}H_{17}N \cdot HCl$。

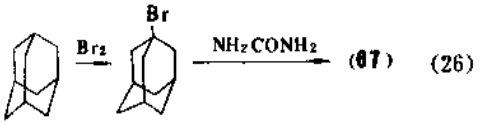


(67)

1959 年由 Stetter 等合成[169]。在细胞培养内对甲型流感病毒各种病毒株均有较强的抑制作用，抑制丙型流感病毒、副流感仙台病毒、风疹病毒和假狂犬病毒的有效浓度比甲型流感病毒高 50～100 倍，对乙型流感病毒不敏感[170]。小鼠感染甲型流感病毒，口服或腹腔注射，25～50mg/(kg·d)，连用 5 天，可降低肺炎发生率，存活率达 90%以上。其作用机制主要是干扰病毒穿入细胞后的脱壳过程和早期转录阶段[171]。健康志愿受试者，一次口服 200mg，3～4 小时血浓达到峰值，约 0.5μg/ml，半衰期 12～17h，95%经肾脏以原药从尿中排出。双盲对照试验，在暴发甲-Ⅱ型流感流行期预防性服药，100mg/d，连用 6 周，保护率为 66%。治疗甲型流感，在发病 24～48h 内服药，200mg/d，治疗 5～7 天，能改善临床症状。不良反应主要为中枢神经系统毒性，如焦虑、失眠、头昏等[172]。

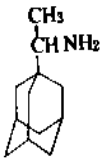
杜邦公司开发，1966 年美国 FDA 批准使用，已收载于中、美、英、法等多国药典。制剂有片剂 (100mg)、胶囊 (100mg)、糖浆剂 (0.5g/ml) 及复方片剂 (含氨基比林、扑尔敏等)。本品有增强多巴胺作用，亦用于治疗帕金森氏病 (见精神药物)。

制备方法可用金刚烷 (68) 作为起始原料，经溴化、胺化反应制得，如式 (26) 所示，总收率 72%[169,173]。



(68)　(69)　(67)　(26)

2.4.1.2. 金刚乙胺　金刚乙胺(rimantadine)，α-甲基-三环 [3.3.1.1^{3,7}] 癸烷-1-甲胺 [13392-28-4] (70)，$C_{12}H_{21}N$；盐酸盐 [1501-84-4] $C_{12}H_{21}N \cdot HCl$。



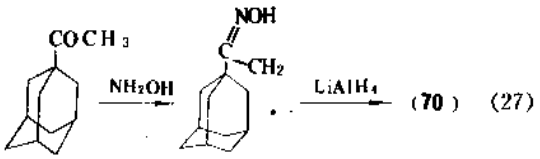
(70)

1964 年由 Prichard 等合成[174]，其抗病毒谱和作用机制类似于金刚烷胺，口服 200mg，血浓峰值约为金刚烷胺的一半 (0.3μg/ml)，半衰期是金刚烷胺的 2 倍 (28h)，从尿中排泄的代谢物主要是羟基化物，仅 1%是原药。健康志愿受试者于接种甲型流感病毒前 24h 口服 200mg，1 天 2 次，连用 11 天，可降低发病率及减轻流感样症状[175]。在甲型流感流行期，分别口服本品及金刚烷胺 100mg，1 天 2 次，共 6 周，两药均有 85～90%保护率，金刚烷胺组中枢神经系统不良反应发生率为 11%，服用本品不良反应率与安慰剂组无统计学差异[176]。临床对照试验，治疗 95 例甲型流感患者，分别口服本品 150mg、金刚烷胺 100mg、安慰剂，1 天 2 次，共 10 天，发烧持续时间分别为 19、23 及 45h，服药组临床症状有明显改善[177]。

Roche 公司开发，1987 年在法国上市，美国 FDA 1993 年批准用于预防和治疗甲型流感。推荐剂量：成人口服 100mg，1 天 2 次；10 岁以下的儿童，每天 5mg/kg，

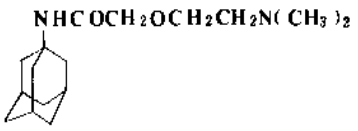
但不得超过150mg[178]。制剂有片剂（100mg）及糖浆剂（0.5g/100ml）。

有多种制备方法，可由1-乙酰基金刚烷（71）与羟胺反应获得（72），再用四氢锂铝还原制得，总收率约80%[174,179]。



(71) (72) (27)

2.4.1.3. 曲金刚胺 曲金刚胺（tromantadine），2-[2-（二甲氨基）乙氧基]-*N*-三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷基-1-乙酰胺[53783-83-8]（73），$C_{16}H_{28}N_2O_2$；盐酸盐[41544-24-5]$C_{16}H_{28}N_2O_2$；[63561-01-3]$C_{16}H_{28}N_2O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$。

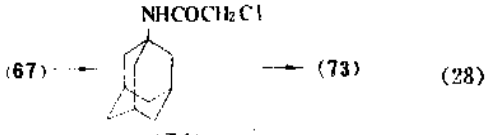


(73)

1971年由Scherm等合成[180]，对流感病毒、鼻病毒、痘病毒和疱疹病毒有抑制作用。在Vero和HEp-2细胞培养内，10～50μg能降低HSV-Ⅰ引起的细胞病变，100～500μg抑制病毒所致细胞病变及减少病毒复制，500～1000μg完全抑制病毒的复制，而2000μg对细胞形态有轻微改变。其作用机制是阻止HSV-Ⅰ与细胞的融合并干扰病毒复制后期蛋白的合成。口服给药，绝大多数以原药从尿中排泄，少量代谢物为金刚烷胺[181]。临床试验，用1%软膏治疗浅层角膜炎及皮肤单疱病毒感染能缓解症状；198例复发性口脸部疱疹病毒感染，用本品1%软膏与5% ACV霜剂进行随机双盲对照试验，治疗5天后，83%患者耐受性良好，临床症状有明显改善，2个治疗组无显著性差异，主要的不良反应为接触性过敏[182]。

Merz公司开发，1977年在联邦德国上市。制剂有1%软膏。

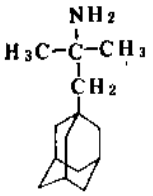
制备方法由金刚烷胺与氯乙酰氯反应获得（74），再与二甲氨基乙醇钠缩合制得，如式（28）所示，总收率76.5%[180,183]。



(74) (28)

2.4.2. 临床研究中的药物

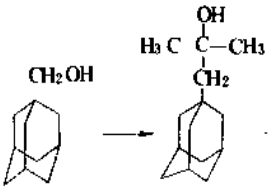
2.4.2.1. 索金刚胺 索金刚胺（somantadine），α,α-二甲基-三环[3.3.1.1^{3,7}]-癸烷-1-乙胺[79594-24-4]（75），$C_{14}H_{25}N$；盐酸盐[68693-30-1]$C_{14}H_{25}N \cdot HCl$。



(75)

1978年由Shetty[184]合成，Pennwalt公司开发，Ⅱ期临床。在细胞培养内对单疱病毒和麻疹病毒有抑制作用。小鼠感染HSV-Ⅰ，外用4.1%软膏对生殖器病损的发展有抑制作用。与金刚乙胺、金刚烷胺和三氮唑核苷比较有显著性差异。外用5%软膏并同时口服本品75mg/kg对小鼠HSV-Ⅱ感染有治疗作用[185]。临床试验用1%软膏治疗生殖器疱疹有一定的疗效。

制备方法由1-金刚烷基甲醇（76），经溴化后做成格氏试剂，再与丙酮加成，获得α,α-二甲基-1-金刚烷基乙醇（77），经与氯化钠加成、水解制得[184]，如式（29）所示。



(76) (77) (29)

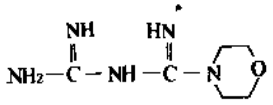
2.5. 其它类别的抗病毒药物

此类别有5个产品上市，正在Ⅰ～Ⅱ期临床评价的有30多个品种，其中约50%是抗艾滋病毒药物。而处于临床前药理研究阶段的新药中，60%以上是抗艾滋病毒剂，其中绝大多数可能因毒性较大或疗效达不到预期的结果而被淘汰。从60年代起，曾相继在体内外试验中筛选过20多个类别的杂环和黄酮类的化合物，企图从中寻找治疗呼吸道病毒感染的药物，但由于引起普通感冒的呼吸道病毒有6种近200个亚型，流感病毒虽然只有甲、乙、丙三型，但其病毒株不断在变异，截至1993年底，除三氮唑核苷外，仅原苏联批准阿比朵（arbidol）用于治疗甲型和乙型流感。90年代初发现一类新型的非核苷类的HIV逆转录酶抑制剂和蛋白合成酶抑制剂[186]。在体内外试验对HIV有很强的抑制作用，Ⅰ/Ⅱ期临床试验对AIDS及ARC患者有治疗作用，但单用此类药物超过1个月，立即产生抗药性，并已从细胞内分离出HIV耐药

株。此类药物与其它抗 HIV 药物如 AZT、DDI、DDC 等有协同作用，联合用药或交替用药仍有治疗作用，截至 1993 年已有 10 多个品种进入临床试验。

2.5.1.　已批准临床使用的药物

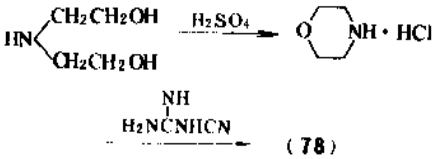
2.5.1.1.　吗啉胍　吗啉胍（病毒灵，moroxydine），*N*-（氨基亚氨甲基）-4-吗啉甲亚胺酰胺 [3731-59-7]（78），$C_6H_{13}N_5O$；盐酸盐 [3160-91-6] $C_6H_{13}N_5O \cdot HCl$。



（78）

1957 年由 Kabi 合成[187]。60 年代的研究报告认为本品具有广谱抗病毒作用，动物试验对甲型、乙型流感病毒、鼻病毒、呼吸道合胞病毒、麻疹病毒、疱疹病毒等有抑制作用，临床用于治疗感冒、流感、水痘、麻疹、腮腺炎、带状疱疹、结膜炎和角膜炎等病毒性疾病有一定疗效。1964 年在法国、联邦德国、日本批准使用。曾收载于 1971 年及 1976 年第八、第九版日本药典[188]。但其后的临床研究对疗效评价有较大争议，日本厚生省于 1972 年重新进行药效审查，分别于 1976 年 10 月及 1977 年 6 月公布审查结果[189]：认为口服吗啉胍制剂治疗病毒性感冒及眼科用药治疗病毒性角膜炎及结膜炎是无效的，应予以取缔，1981 年第 10 版日本药典已删去此产品，并撤出国际市场。中国从 1972 年试制，截至 1993 年底有 14 家药厂生产本产品，1988～1992 年年均产量约 530t，占同期中国抗病毒药物年均总产量的 95%以上。制剂有片剂、注射剂、滴眼剂及 11 种不同处方的复方制剂。1993 年香港医药市场仍有法国 Delagrange 和 Pascual 公司生产的片剂及与扑热息痛的复方制剂销售[190]。本品有一定的毒副反应，服用常规治疗剂量能严重干扰颜色视觉，应限制使用，逐步予以淘汰。

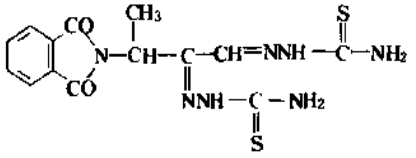
工业化生产的制备工艺是用二乙醇胺为起始原料，经脱水环合获得吗啉盐酸盐，再与双氰胺加成制得，如式（30）所示，总收率 55%[187,191]。



（78）　　(30)

2.5.1.2.　酞丁安　酞丁安（ftibamzone，phthiobuzone），3-邻苯二甲酰胺基-2-氧代丁醛-1，2-双缩氨基硫脲 [70386-40-2]（79），$C_{14}H_{15}N_7O_2S_2$。

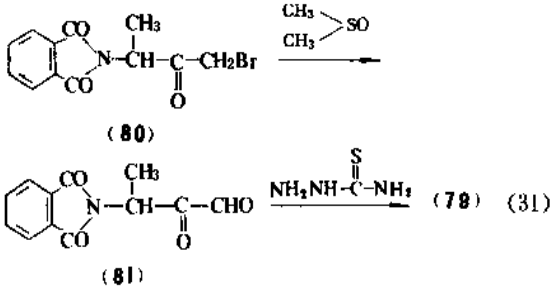
1963 年由赵知中等合成[192]，体外试验具有广谱抗



（79）

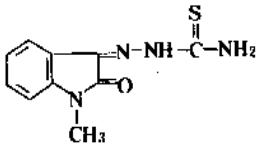
微生物活性，对沙眼衣原体、疱疹病毒、革兰氏阳性细菌有抑制作用。在 Vero 细胞培养内本品的二甲亚砜（DMSO）溶液 25μg/ml 对 HSV-Ⅰ，HSV-Ⅱ空斑单位形成抑制率分别为 73.4%和 76.7%，豚鼠皮肤感染 HSV-Ⅰ 24h 后，涂抹 0.75%酞丁安的 60%DMSO 溶液，1 天 3～4 次，连用 4～5d，能使疱疹皮损减轻，结痂愈合[193]。临床试验用 0.5%酞丁安-DMSO 溶液治疗 443 例复发性单疱及带状疱疹，每天 2～3 次，能减轻疼痛，使水疱消退，加速皮损愈合，总有效为 98.5%及 97.2%[194]。

中国医学科学院药物研究所创制，1981 年鉴定投产，收载于 1990 年版中国药典。其制备工艺是以丁酮为起始原料，经溴化、缩合，再溴化得到 3-邻苯二甲酰氨基-1-溴代丁酮（80），用二甲亚砜氧化，不分离中间体（81），直接与氨基硫脲缩合制得，如式（31）所示，总收率 18.8%[192]。



（80）　（81）　（78）　(31)

2.5.1.3.　美替沙腙　美替沙腙（甲吲噻腙，methisazone）2-（1*H*，2*H*-1-甲基-2-氧代-3*H*-吲哚-3-亚基）肼硫代羧酰胺，*N*-甲基靛红-3-缩氨基硫脲 [1910-68-5]（82），$C_{10}H_{10}N_4OS$。

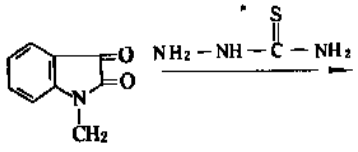


（82）

1960 年由 Bauer 等合成[195]，在细胞培养内和鸡胚试验对痘病毒有较强的抑制作用，对小鼠脑内感染天花病毒有显著的保护作用。本品主要用于预防天花，在潜伏期（12d）内用药，仍可减少发病率，对已有明显临床症状的病例无治疗作用。60 年代，印度、巴基斯坦和巴西

天花流行期间，用于预防接触天花患者的高危人群，保护率为47～83%。试用于治疗接种牛痘引起的并发症如牛痘湿疹和坏疽等有一定疗效[1,196]。

Wellcome公司开发，1964年在英国批准使用，收载于1973年版英国药典，1990年修订版已撤销此品种。随着疫苗的广泛应用，天花病毒已在全球绝迹，本品在临床上已无使用价值。其制备方法系将*N*-甲基靛红(83)与氨基硫脲反应制得[197]，如式(32)所示。

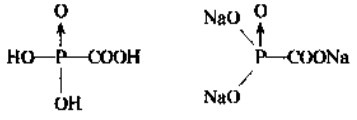


(83)

(32)

(82)

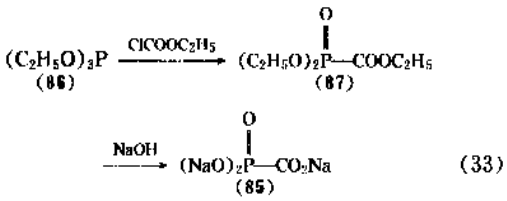
2.5.1.4. 膦甲酸 膦甲酸(foscarnet, PFA)，二羟基氧化膦羧酸[4428-95-9](84)，CH_3O_5P；钠盐[63585-09-1](85)，CNa_3O_5P。



(84) (85)

1924年由Nylen合成[198]，是一种焦磷酸类似物，具有广谱抗病毒作用。在组织培养内，PFA能竞争性抑制多种DNA病毒聚合酶；对人体五种疱疹病毒均有抑制作用，抗病毒指数约15～300。亦可抑制乙肝病毒、土拨鼠肝炎病毒的DNA聚合酶，对逆转录病毒如HIV、兔白血病病毒和某些RNA病毒如甲型、乙型流感病毒也有非竞争性的抑制作用。动物试验，局部用药对豚鼠、裸鼠皮肤感染，豚鼠、小鼠生殖器感染，有明显的治疗作用。滴眼液治疗家兔角膜炎、腹腔注射治疗小鼠疱疹病毒脑炎有疗效。在鸭乙型肝炎动物模型试验中，只有在较大的剂量，如1天2次腹腔注射250mg/kg，持续10天，能抑制鸭乙肝病毒急性感染，停药后反跳。小鼠静脉注射，血浓半衰期0.7h，约30%沉着于骨和软骨，猴静脉或皮下注射，血浓半衰期1.2h，代谢物以原药自尿中排泄。本品无致畸、致变作用，对免疫功能无抑制作用。其作用机制与核苷类抗病毒药物不同，不涉及病毒的胸苷激酶，主要是抑制病毒特异性的DNA聚合酶和逆转录酶，对IDU、ACV的耐药株也有抑制作用[199,200]。临床试验，外用1～3%乳剂早期治疗皮肤和生殖器疱疹有较好疗效，对ACV及ara-A产生耐药性的AIDS患者粘膜与皮肤疱疹、水痘带状疱疹病毒感染，经静脉注射本品40mg/kg，每8h1次，仍有较好的疗效[201]。采用大剂量(20mg/kg)静脉输注及小剂量(0.05～0.11mg/(kg·min)维持治疗，对AIDS患者继发CMV(巨细胞病毒)感染有治疗作用，并能使AIDS和ARC的临床症状改善，外周血淋巴细胞分离HIV阳性率明显下降。试用于治疗9例伴有丁型肝炎病毒感染的重症乙型肝炎肝昏迷患者，有7例存活，部分病例HBsAg阴转，其作用机理尚不清楚[199]。

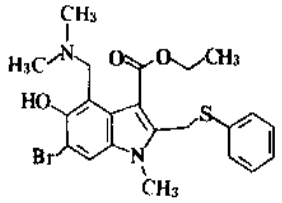
Astra公司开发，1989年瑞典、丹麦、挪威批准用于治疗器官移植及AIDS患者继发CMV感染引起的急性视网膜炎，截至1993年底已有20多个国家批准此适应症。推荐剂量：初始治疗24h连续静脉滴注或每隔8h间歇滴注60mg/kg，维持治疗每天1次，90～120mg/kg，滴注2h。制剂为等渗输液(24mg/ml×250ml)[190]。1992年12月Astra公司已向美国FDA申请增加适应症，作为二线治疗药物用于经ACV治疗无效的免疫缺损患者单疱病毒感染。有实用价值的制备方法是由三氯化磷与乙醇反应，获得亚磷酸三乙酯(86)，经与氯代甲酸乙酯缩合得(87)、水解制得，如式(33)所示，总收率53.8%[198,202]。



(86) (87) (85)

(33)

2.5.1.5. 阿比朵 阿比朵(arbidol)，6-溴代-4-(二甲胺甲基)-5-羟基-1-甲基-2-(苯硫甲基)-1*H*-吲哚-3-羧酸乙酯[131707-25-0](88)，$C_{22}H_{25}BrN_2O_3S$；盐酸盐[131707-23-8] $C_{22}H_{25}BrN_2O_3S \cdot HCl \cdot H_2O$。

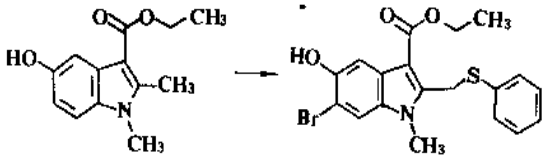


(88)

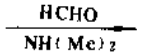
1990年Grinev等报道[203]，本品具有广谱抗病毒、抗菌活性。在细胞培养内能选择性抑制甲型和乙型流感病毒的复制；动物试验对大鼠流感病毒诱发的肺炎能使其死亡率下降60～70%。本品是通过特异性抑制流感病毒脂质囊膜与宿主细胞的隔合而阻断病毒复制，并能穿入细胞核直接抑制病毒DNA和RNA的合成。此外，尚具有免疫调节功能，在体内能诱导细胞及体液产生干扰素，毒性很小，无致畸、致变作用。临床试验，1983～1990年原苏联暴发急性呼吸道感染及流感流行期间，有9500人接受治疗。口服0.2g，1天4次，共4天，对甲型、乙型流感有很好的治疗作用，能防止流感后并发症的发生及降低患者原有慢性病恶化的发生率，与抗菌药物合用能迅速治愈甲、乙型流感和其它呼吸病毒感染诱发的肺炎并发症。对与流感患者接触的高危人群，口服0.2g，1

天1次，共5～10天或在流感和急性呼吸道病毒流行季节，间隔3～4天，口服0.1g，为期20天，有很好的预防作用。本品耐受性良好，服药后未出现明显毒副反应。

原苏联化学药物研究所研制，1993年上市[204]。其制备方法用1，2-二甲基-5-羟基吲哚-3-羧酸乙酯（89）为起始原料，经酰化、溴化、取代反应获得（90），再与甲醛、二甲胺进行Mannich反应制得[203]，如式（34）所示。



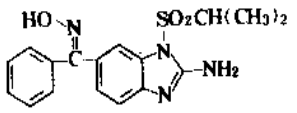
（89）　　（90）



（88）　　（34）

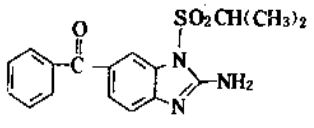
2.5.2.　临床研究中的药物

2.5.2.1.　恩韦肟　恩韦肟（enviroxime，LY-127122），(*E*)-6-［（羟亚胺）苯甲基］-1-［（1-甲基乙基）磺酰基］-1*H*-苯并咪唑-2-胺［72301-79-2］（91），$C_{17}H_{18}N_4O_3S$。



（91）

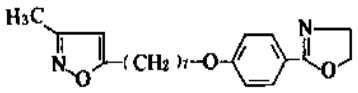
1980年由Wikel等合成[205]，Lilly公司开发，Ⅱ期临床。在细胞培养内对鼻病毒有很强的抑制作用；斑点抑制试验，15种鼻病毒亚型的IC_{50}为0.01～0.04μg/ml，而在24μg/ml才显示出细胞毒性。临床试验，健康志愿受试者在病毒感染前于鼻腔内喷药，每次284μg，共5天，可减轻临床症状，但对感染率及病毒排出量的测定与对照组比较无显著差异，口服25mg有呕吐、恶心等副反应。本品系反式异构体，顺式异构体的活性低6～10倍[47,206]。其制备方法由3，4-二氨基苯基苯甲酮与溴化氰环合、磺酰化获得2-氨基-1-［（1-甲基乙基）磺酰基］-6-苯并咪唑基苯甲酮（91a），再与羟氨反应，分步



（91a）　　（91）　　（35）

结晶分离异构体制得[205]，如式（35）所示。

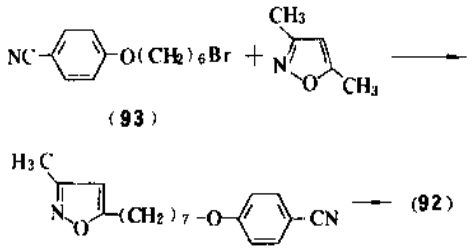
2.5.2.2.　二噁沙利　二噁沙利（disoxaril，Win 51711），5-｛7-［4-（4，5-二氢-2-噁唑基）苯氧基］庚烷基｝-3-甲基异噁唑［87495-31-6］（92），$C_{20}H_{25}N_3O_3$。



（92）

1984年由Diana等合成[207]，Sterling-Winthrop公司开发，Ⅱ期临床。在组织培养内，本品对小RNA病毒科的鼻病毒、肠道病毒和脊髓灰质病毒都有很强的抑制作用；在HeLa细胞系，抑制9种肠道病毒及33种鼻病毒的MIC分别为0.04～0.17μg/ml及0.004～6.2μg/ml，小鼠脑内感染Ⅰ型脊髓灰质病毒，管饲4mg/kg，1天2次，对小鼠有保护作用。通过电镜观察，证实本品可与病毒RNA囊膜蛋白结合，阻断病毒脱壳而抑制病毒复制。健康志愿受试者感染鼻病毒有预防和治疗作用，对肠道病毒感染引起的腹泻等症状也有明显的改善[208]。

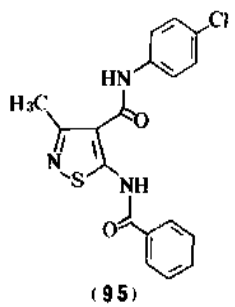
制备方法由3,5-二甲基异噁唑在丁基锂-己烷介质中与4-（6-溴己烷氧基）苯腈（93）缩合，获得4-｜7-（3-甲基-5-异噁唑）庚烷氧基］苯腈（94），经醇解、环合反应制得，如式（36）所示，总收率17.3%[207]。



（93）

（94）　　（92）　　（36）

2.5.2.3.　维拉替唑啉　维拉替唑啉（vratizolin，ITCL），5-苯甲酰胺-*N*-（4-氯苯基）-3-甲基-4-异噻唑羧酰胺［51287-57-1］（95），$C_{18}H_{14}ClN_3O_2S$。

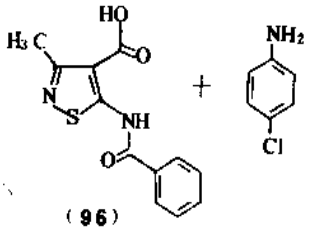


（95）

1969年由Machon等合成，波兰Polfa药厂开发，Ⅱ

期临床。在组织培养内，对 DNA 病毒如 HSV-Ⅰ、HSV-Ⅱ、VZV 等和 RNA 病毒如流感病毒、水泡性口炎病毒等均有抑制作用，在 CE 或 GMK 细胞系内抑制 HSV-Ⅰ及 HSV-Ⅱ的 IC_{90}及 IC_{99}为 0.9～9.3μg/ml，在此浓度下对细胞无毒性反应。临床试验对各种疱疹病毒感染如 HSV-Ⅰ引起的唇疱疹及免疫功能缺损患者继发的散播性带状疱疹均有治疗作用。并能降低生殖器疱疹的复发率。本品的耐受性良好，外用及口服未观察明显的不良反应[209]。

制备方法由 3-甲基-5-苯甲酰胺基-4-异噻唑羧酸（96）与氯甲酸乙酯反应，制成混合酸酐，再用 4-氯苯胺氨解制得[210]，如式（37）所示。

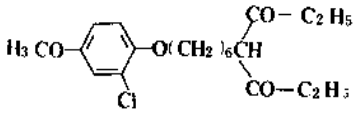


（96）



（95） (37)

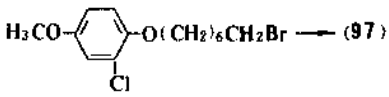
2.5.2.4. 阿立酮 阿立酮（arildone，Win 38020），4-［6-（2-氯-4-甲氧基）苯氧基］庚烷基-3，5-庚二酮［56219-57-9］（97），$C_{20}H_{29}ClO_4$。



（97）

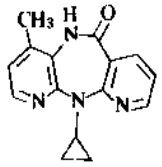
1977 年由 Diana 等合成[211]，Sterling-Winthrop 公司开发，Ⅲ期临床。在组织培养内，本品低于细胞毒性浓度对小 RNA 病毒科的脊髓灰质病毒和疱疹病毒如 HSV-1、HSV-Ⅱ、VZV 等有抑制作用。豚鼠皮肤感染 HSV-1 或 HSV-Ⅱ后 24h，用 8%软膏或 8%的含 90%二甲基亚砜溶液涂抹，1 天 5 次，能控制病损的发展，降低病毒滴度。临床试验，15 例免疫功能缺损患者皮肤单疱病毒感染分别外用 8%阿立酮软膏及 5% ACV 霜，1 天 6 次，用药 7 天，比较平均治愈时间及病毒排出时，本品疗效略低于 ACV，两药的耐受性良好，均无明显不良反应[212]。

制备方法由 2-氯-4-甲氧基苯酚与 1，6-二溴己烷反应，获得 1-溴代-6-［（2-氯-4-甲氧基）苯氧基］-己烷（98），经碘化钠处理后，与 3，5-庚二酮的锂化合物缩合制得，如式（38）所示，总收率 32%[211]。



（98） (38)

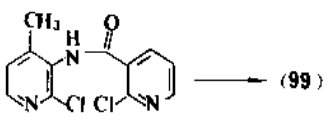
2.5.2.5. 奈维拉平 奈维拉平（nevirapine，BI-RG-587），11-环丙基-5*H*，11*H*-4-甲基-6*H*-二吡啶并［3，2-b；2′，3′-*e*］［1，4］二氮䓬-6-酮［129618-40-2］（99），$C_{15}H_{14}N_4O$。



（99）

1990 年由 Hargrave 等合成[213,214]，Boehringer-Ingelheim（BI）公司开发，Ⅱ期临床。BI-RG 587 是一种新型非核苷类的 HIV-1 逆转录酶（RT）强抑制剂。在 Hela 细胞培养内，对 HIV-1 的 IC_{50}为 0.015μmol/L，抗病毒指数超过 8000，与 AZT 有协同作用，对 HIV-Ⅱ及其它逆转录病毒无活性。猿猴单剂口服 20mg/kg，血浓超过抑制 HIV-1 半数有效浓度的 100 倍。Ⅰ/Ⅱ期临床试用于治疗 CD_4 细胞计数低于 400/mm^3 的 HIV 感染者，口服本品 200mg/d，前 4 周能使 P_{24}抗原滴度下降，但很快出现耐药性，从患者血浆分离的 HIV-1，对 BI-GR-587 敏感性下降 100 倍，但对 AZT 无交叉耐药性。17 例未用过抗 HIV 药物的 HIV 感染者，口服本品 200mg/d 及 AZT 600mg/d，为期 50 周，患者耐受性良好，免疫学及病毒学指标有明显的改善，但停药后 CD_4 细胞计数不能维持在原有的水平[215,216]。

制备方法由 3-氨基-2-氯代-4-甲基吡啶与 2-氯代烟酸酰氯缩合，获得 2-氯代-*N*-（2-氯-4-甲基-3-吡啶基）-3-吡啶羧酰胺（100），再与环丙胺反应，氢化钠环合制得[213]，如式（39）。



（100） (39)

正在临床研究的药物列于表 5。

表5　已进入临床研究阶段的其它抗病毒药物

药物名称	CAS登录号	分子式	适应症	开发公司	临床研究阶段	参考文献
882c,Zonavir	[84558-93-0]	$C_{12}H_{14}N_2O_6$	疱疹病毒	Wellcome	Ⅲ期	[217]
Hoe 602,Rociclovir	[108436-80-2]	$C_{15}H_{25}N_5O_3$	疱疹病毒	Hoecht	Ⅰ期	[218]
(S)-HPMPC,GS-504	[113852-37-2]	$C_8H_{14}N_3O_6P$	疱疹病毒	Bristol Myers	Ⅱ期	[219]
ICI-130685	[104443-76-7]	$C_{11}H_{17}N$	甲型流感	ICI	Ⅱ期	[220]
D 609	[83373-60-8]	$C_{11}H_{15}NaOS_2$	AIDS(蛋白酶抑制剂)	Merz	Ⅰ期	[221]
Ro 09-0410	[76554-66-0]	$C_{19}H_{20}O_5$	鼻病毒	Roche	Ⅰ/Ⅱ期	[222]
Lidakol	[661-19-8]	$C_{22}H_{46}O$	疱疹病毒	Lidak	Ⅱ期	[223]
Ly 217896,Amitivir	[111393-84-1]	$C_3H_2N_4S$	甲型、乙型流感	Lilly	Ⅰ/Ⅱ期	[224]
R 61837	[100241-46-1]	$C_{16}H_{20}N_4O$	鼻病毒	Janssen	Ⅰ/Ⅱ期	[225]
R 82913	[126347-69-1]	$C_{16}H_{20}ClN_3S$	AUDS(RT抑制剂)	Janssen	Ⅰ期	[226]
R 82150	[126320-77-2]	$C_{15}H_{21}N_3S$	AIDS(RT抑制剂)	Janssen	Ⅰ期	[227]
L 697661	[135525-78-9]	$C_{16}H_{15}Cl_2N_3O_2$	AIDS(RT抑制剂)	Merck	Ⅱ期	[228]
SC-48334	[72599-27-0]	$C_{16}H_{21}NO_4$	AIDS 葡糖甙酶抑制剂	Searle	Ⅰ/Ⅱ期	[229]
Avarol	[55303-98-5]	$C_{21}H_{30}O_2$	AIDS	Merz	Ⅰ期	[230]
T 肽	[106362-32-7]	$C_{35}H_{55}N_9O_{16}$	AIDS	Peninsulas	Ⅱ/Ⅲ期	[231]
R-77975,Pirodavir	[124436-59-5]	$C_{21}H_{27}N_3O_3$	鼻病毒	J & Johnson	Ⅰ/Ⅱ期	[232]
U 87201E	[136816-75-6]	$C_{21}H_{25}N_5O_2$	AIDS(RT抑制剂)	Upjohn	Ⅰ/Ⅱ期	[233]
348U87	[127142-14-7]	$C_{15}H_{15}ClIN_6S_2$	疱疹病毒	Wellcome	Ⅱ期	[234]
PEMA,GS-393	[106941-25-7]	$C_8H_{21}N_5O_4P$	HIV、CMV视网膜炎	Gilead	Ⅱ期	[235]
Saquinavir,Ro 31-8959	[127779-20-8]	$C_{38}H_{50}N_6O_5$	AIDS(蛋白酶抑制剂)	Roche	Ⅲ期	[236]
A-77003	[134878-17-4]	$C_{44}H_{58}N_8O_6$	AIDS(蛋白酶抑制剂)	Abbott	Ⅰ期	[237]

3. 发展趋向

抗病毒药物目前的现状是可供临床使用的品种不多，对某些在全世界广泛传播的严重病毒性疾病，如乙型肝炎、丙型肝炎、艾滋病等仍缺乏特效的治疗药物。随着病毒学及其相关学科的发展，还可能发现新的病毒和病毒性疾病，对抗病毒化疗药物的需求将更为迫切，必须加速研制更多高效低毒，选择性强的药物。今后抗病毒药物的发展趋向有如下几个特点。

(1) 筛选"先导"药物　病毒增殖过程大致可分为吸附、穿入、脱壳、早期蛋白质合成、病毒基因组核酸的复制、晚期蛋白质合成、核壳体装配、病毒体成熟、释放等9个步骤。从理论上说这些过程均可作为筛选抗病毒药物的靶点，其中病毒基因组核酸的复制是病毒增殖最关键的步骤，并且需要有某些特异性酶参与，如疱疹病毒的胸苷激酶、DNA聚合酶、人免疫缺陷病毒的逆转录酶等。通过改变底物的结构，选择性地抑制病毒特异性酶，或作为核酸聚合酶的底物掺入病毒复制的基因组，使病毒DNA或RNA链终止延伸，这是筛选抗病毒"先导"药物的重要手段，ACV和AZT的合成、并由此开发出一系列开环核苷和双脱氧核苷抗病毒药物就是例证[238]。

(2) 定向设计药物　采用电镜与微机联用新技术，观察药物与病毒颗粒接触的过程，然后进行药物结构修饰，找出最佳作用点，对AZT及三嗪沙利新衍生物的设计已进行了试探，并已初步取得成效[239]。

(3) 合成靶向药物　某些药物有较强的抗病毒活性，但全身用药毒性较大，通过研制新衍生物，使其在病毒聚集的区域析出有效成分，以减少对其它器官的伤害。如5'-单磷酸阿糖腺苷与乳糖胺血清蛋白的结合物(L-SA-Ara-Amp)(见2.2.1.9.)。

(4) 研制各种前体药物　某些抗病毒药物由于水溶性差、口服给药生物利用度低、易受体内各种酶的作用而失活或不能越过血脑屏障等原因而影响药物的疗效，

通过合成各种类型的前体药物可改变其理化、生化性能。如泛昔洛韦（见2.3.1.3.）、地昔洛韦（见2.3.2.2.）和缬昔洛韦（见2.3.2.3.）等。

(5) 制备导向制剂 通过脂质体包裹，将抗病毒药物输送到病毒繁殖集中的组织，可提高药物浓度，达到导向治疗。中国试用脂质体乳剂治疗乙型病毒性肝炎，初步临床对照试验能提高ACV抗乙肝病毒的疗效[240]。

(6) 研制"反义"药物 通过重组基因技术合成与病毒基因DNA或RNA序列互补的反义寡核苷酸，能特异性阻断病毒基因表达。日本Eisai和ISIS公司合作开发的ISIS 2105治疗乳头状瘤病毒感染引起的生殖器疣取得明显的疗效[241]，与HIV-Ⅰ、CMV和E-B病毒基因序列互补的反义寡核苷酸也已合成，即将进入临床试验[242]。

(7) 病毒基因药物 利用重组基因技术研制的生物制剂如干扰素、白介素-Ⅱ和疫苗等，已广泛用于临床治疗和预防各种病毒性疾病，Viagene公司报道直接分离病毒某一基因片段，经修饰后作为药物直接用于治疗病毒性疾病，如从HIV感染者分离出成纤维细胞，用基因技术使细胞表面表达HIV包膜抗原，再重新注入HIV患者体内，可增强HIV患者的免疫功能，延缓AIDS症状出现，此基因药物已开始Ⅰ期临床[243]。

(8) 联合用药的多元分析与设计 从体内外试验已观察到结构相似或作用机制不同的抗病毒药物，合并用药或交替用药，其抗病毒活性有协同作用（见2.2.1.11.、2.2.1.13.）；在临床应用中可增强疗效，降低单独用药的毒副作用及可能出现的耐药性。Prichard等提出根据药物代谢途径的特点，进行三元分析，设计出三组分合并用药的最佳方案，已测算出0.3μmol/L ACV与0.25μmol/L 5-氟脱氧尿嘧啶及3.6μmol/L 2-乙酰基吡啶缩氨基硫脲组成的复方能使ACV抑制HSV的IC_{50}下降186倍，已从细胞培养试验得到证实[244]。

参考文献

[1] Nahata, M. C., *Drug. Intell. Clin. Pharm.*, **21**(5), 399(1987).

[2] R. E. F. 马修斯编著，廖延雄等译，《病毒的分类与命名》，42～46页，科学出版社，北京，1987年。

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A6, pp. 213～229, 1985.

[4] D. O. 怀特、F. J. 芬纳著，郑志明等译，《医用病毒学》，21～39页，389～649页，科学出版社，北京，1990年。

[5] Sim, I. S., *Curr. Opinion. Infec. Dis.*, **2**, 411(1989).

[6] *Scrip*, (1800), 26(1993).

[7] Hamle, D. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **73**, 275(1950).

[8] 李云刚、郭丰文，"世界各国有关新药研究与开发的统计资料"，载于《2000年医药工业发展规划基础资料》，32页，国家医药管理局科学技术情报研究所主编，1988年（内部资料）。

[9] *Scrip*, (1063～1064), 12(1985); (1166～1167), 10 (1986); (1270～1271), 7(1987).

[10] *Scrip Rev. Issue*, 10～20(1988); 12～17(1989); 20～21 (1990); 24～25(1991); 20～21(1992); 42～43(1993).

[11] Isaacs, A., Lindenmann, J., *Proc. Roy. Soc. Serie*, **B 147**, 258 (1957).

[12] Field, A. K. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **58**, 1004 (1967).

[13] 胡其光，药学通报，**18**(5), 14(1983)。

[14] 雷鹏程等，中华皮肤科杂志，**20**(4), 226(1987)。

[15] 舒昌杰等，中国临床药理杂志，**3**(1), 22(1987)。

[16] 秦绍明等，中华内科杂志，**24**(7), 427(1985)。

[17] Krown, S. E. et al., *J. IFN. Res.*, **3**, 281(1983).

[18] Ts'o, P. O. P. et al., *Mol. Pharmacol.*, **12**, 299(1976).

[19] Carter, W. A. et al., *Inter. J. Immunopharmacol.*, **13**(Suppl. 1), 69(1991).

[20] Carter, W. A. et al., *Lancet*, **1**, 1286(1987).

[21] *Scrip*, (1424), 32(1989); *Marketletter*, **20**(43), 22(1993).

[22] Wierenga, W. et al., *J. Med. Chem.*, **23**(3), 237(1980).

[23] *Drugs Fut.*, **16**, 735(1991); **15**, 838(1990).

[24] Krueger, R. F., Mayer, G. D., *Science*, **169**, 1213(1970).

[25] Andrews, E. R. et al., *J. Med. Chem.*, **17**, 882(1974).

[26] Prusoff, W. H., *Biochim. Biophys. Acta.*, **32**, 295(1959).

[27] Kaufman, H. E. et al., *Arch. Ophthalmol.*, **67**, 683(1962).

[28] Janetz, R. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci. (USA)*, **173**, 282 (1970).

[29] Chang, P. K., Welch, A. D., *J. Med. Chem.*, **6**, 428(1963).

[30] Heidelberger, P. C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3597 (1962).

[31] Wellings, C. et al., *Am. J. Opthal.*, **73**, 932(1972).

[32] Heidelberger, C. et al., *J. Med. Chem.*, **7**, 1(1964).

[33] Gauri, K. K., Malorny, G., *Arch. Pharmacol.*, **257**, 21 (1967).

[34] De Clercq, E., Shugar, D., *Biochem. Pharmacol.*, **24**, 1073 (1975).

[35] Sacks, S. L. et al., *J. Infec. Dis.*, **164**, 565(1991).

[36] Swierkowski, M., Shugar, J., *J. Med. Chem.*, **12**, 533 (1969).

[37] HU 51616(1990), Eva, R. et al. (Magyar Tudomanyos Akadamia, Kozponi Kemiai Kutato Intezet); *CA*, **114**, 102703w.

[38] Chang, P. K., Welch, A. D., *Biochem. Pharmacol.*, **8**, 327 (1961).

[39] Shigeta, S. et al., *J. Infec. Dis.*, **147**, 576(1983).

[40] Schildkraut, I. et al., *Mol. Pharmacol.*, **11**, 153(1975).

[41] Otvos, L. et al., *Nucleic. Acids Res., Spec. Publ.*, **1**, 49 (1975); *CA*, **85**, 78295z.

[42] *Pharmaprojects*, **14**, a979(1993).

[43] HU 40325(1986), Otvos, L. et al. (Cent. Res. Inst. Chem., Hung. Acad. Sci); *CA*, **107**, 28486q.

[44] Draminski, M., Zgit-Wroblewska, J. A., *Pol. J. Chem.*, **51**

(5),1085(1980);*CA*,**94**,84418u.
[45] Watwick,E. R. et al. ,*Proc. Chem. Soc.* (*London*),**84**(1959).
[46] Kaufman,H. E. ,*Arch. Opthal.* ,**68**,235(1964).
[47a] Swallow,D. L. ,Kampfner,G. L. ,*Brit. Med. Bull.* ,**41**(4),322(1985).
[47b] Shen,T. Y. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,835(1965).
[47c] Brown,D. M. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,2388(1956).
[48] Hoshi,A. et al. ,*Chem. Pharm. Bull.* ,**21**,1446(1973).
[49] 陈祖基等,中国药理学报,**9**(4),364(1988)。
[50] Shannahoff,D. H. ,Sanchez,R. A. ,*J. Org. Chem.* ,**38**,593(1973).
[51] Hamamura, E. K. et al. , *J. Med. Chem.* , **19**(5), 654(1976).
[52] Bergmann,W. , Feeney, R. T. , *J. Amer. Chem. Soc.* , **72**, 2809(1950).
[53] Lee,W. W. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**82**,2648(1962).
[54] GB 1159290(1959),(Parke Davis Co.);*CA*,**71**,79757z.
[55] Whitley,R. J. et al. ,*New Engl. J. Med.* ,**294**,1193(1976).
[56] Reines,E. D. et al. ,*Med. Clin. North. Amer.* ,**72**(3),691(1988).
[57] Hoofnagle,J. H. ,*Ann. Inter. Med.* ,**107**,414(1987).
[58] Reist,E. J. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**27**,3274(1962).
[59] Masakatsu, K. et al. , *Chem. Pharm. Bull.* , **25**(10), 2482(1977).
[60] Cohen, S. S. et al. , *Prog. Nucleic. Acid. Res. Mol. Biol.* ,**5**,1(1966).
[61] Wellen,I. V. D. ,*J. Hepatology*,**3**(Suppl. 2),107(1986).
[62] DE 2749056(1978),Behnke,W. et al. (Parke Davis Co.).
[63] Fiume,L. et al. ,*Pharm. Acta. Helv.* ,**61**(12),342(1986).
[64] Fiume,L. et al. ,*Lancet*, **I** (8601),13(1988).
[65] Witkowski,J. T. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**15**,1150(1972).
[66] Sidwell,R. W. et al. ,*Science*,**177**,705(1972).
[67] Oberg,B. ,*Pharm. & Ther.* ,**19**(3),387(1982).
[68] 康淑卿等,中华医学杂志,**60**,236(1980)。
[69] *Scrip*,(1573),23(1990).
[70] McCormick,J. B. et al. ,*New Engl. J. Med.* ,**314**,20(1986).
[71] *Scrip*,(1719),23(1992).
[72] 罗端懿等,中华传染病杂志,**4**,139(1986)。
[73] Reichard,O. et al. ,*Lancet*,**337**,1058(1991).
[74] *Inpharma*,(902),16(1993);(916),12(1993).
[75] 陈本川等,医药工业,(11),1(1982)。
[76] Horwitz,J. D. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**29**,2076(1964).
[77] Langtry, H. D. , Campoli-Richards, D. M. ,*Drugs*,**37**,408(1989).
[78] Pauwels,R. et al. ,*J. Virological Methods*,**16**,171(1987).
[79] Ferrazin,A. et al. , *J. AIDS*, **6**, 376(1993); *Inpharma*, (886),12(1993).
[80] *Scrip*,(1816),26(1993).
[81] Chen, Y. et al. , *Nucleosides & Nucleotides*,**11**(2~4),693(1992).
[82] Chu,C. K. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,**29**(42),5349(1988).
[83] Plunkett,W. ,Cohen,S. S. ,*Cancer Res.* ,**35**,1547(1975).
[84] Lee, B. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **33**(3),336(1989).
[85] Faulds,D. ,Brogden,R. N. ,*Drugs*,**44**(1),94(1992).
[86] *Scrip*,(1660),23(1991);(1586),20(1991);(1530),23(1990).
[87] Serafinowski,P. ,Dorland,E. *Antivir. Res.* ,**17**(Suppl.),24(1992).
[88] Horwitz,J. P. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**32**,817(1967).
[89] Jeffries, D. J. , *J. Antimicrob. Chemother.* ,**23**(Suppl. A),29(1989).
[90] Whittington, R. , Brogden, R. N. , *Drugs*, **44**(4), 656(1992).
[91] *Scrip*,(1710),23(1992);(1779),18(1992).
[92] *Inpharma*,(908),22(1993);(919),3(1994).
[93] Benz,E. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,3067(1965).
[94] Jones,A. S. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,**45**,4415(1979).
[95] De Clercq,E. et al. ,*Proc. Natl. Acad. Sci.* (*USA*), **76**,2941(1979).
[96] De Clercq,E. et al. ,*Advances in Drug Research*,**17**,1(1988).
[97] *Drugs Fut.* ,**18**(7),652(1993);**17**(7),618(1992).
[98] DD 208359 (1984), Baerwolff, D. et al. (Akad. der Wissenschaften DDR);*CA*,**101**,211657m.
[99] DD 280763(1990),Dresslen,K. ,Herrmann,G. (Akad. der Wissenschaften DDR.);*CA*,**114**,229306z.
[100] Ashwell,M. et al. ,*Tetrahedron*,**43**(20),4601(1987).
[101] Sakata, S. et al. , *Nucleic. Acid. Res. Symp. Ser.* , **8**, 39(1980).
[102] *Drugs Fut.* ,**18**(7),676(1993);**17**(7),642(1992).
[103] Hiraoka, A. et al. , *J. Antimicrob. Chemother.* , **27**(3), 361(1991).
[104] *Scrip*,(1879),20(1993);(1897),18(1994).
[105] EP 31128(1981),Machida,H. ,Sakada,S. (Yamasa Shoyu Co. ,Ltd.);*CA*,**95** 169715j.
[106] Kumagai, M. et al. , *J. Label. Compd. Radiopharm.* , **27**(5),503(1989).
[107] *Drugs Fut.* ,**18**(4),319(1993).
[108] *Scrip*,(1869),26(1993).
[109] *Inpharma*,(914),11(1993).
[110] EP 382526(1990),Belleau,B. et al. (JAF Biochem. international Inc.);*CA*,**114** 13492b.
[111] Chu. C. K. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**56**,6503(1991).
[112] Horwitz,J. P. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,**38**,2725(1965).
[113] Brown,M. J. et al. ,*J. Infect. Dis.* ,**167**,21(1993).
[114] *Inpharma*,(922),22(1994);*Scrip*,(1888),24(1994).
[115] Mansuri,M. M. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**32**,461(1989).
[116] Watanabe,K. A. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**22**,21(1979).
[117] Schnazi,R. F. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **24**, 95(1983).

[118] Fourel, I. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **34**(3), 473 (1990).
[119] *Drugs Fut.*, **18**(7), 660(1993); **17**(7), 624(1992).
[120] *Durgs Fut.*, **11**(4), 618(1986); **10**(7), 594(1985).
[121] *Market letter*, **19**(38), 21(1992); **20**(47), 28(1993).
[122] *Scrip*, (1860), 23(1993); (1882), 8(1993); (1883), 15 (1993).
[123] Tann, C. H. et al., *J. Org. Chem.*, **50**, 3644(1985).
[124] Feinberg, A. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **27**, 733 (1985).
[125] *Drugs Fut.*, **15**(4), 411(1990); **10**(4), 288(1985).
[126] De Clercq, E., *Antiviral Res.*, **12**, 1(1989).
[127] Schaeffer, H. J. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 367(1971).
[128] DE 2539963(1974), Schaeffer, H. J. et al. (Wellcome Co.).
[129] Schaeffer, H. J. et al., *Nature (London)*, **272**, 583(1978).
[130] Richards, D. M. et al., *Drugs*, **26**, 378(1983).
[131] O'Brien, J. J., Campoli Richards, D. M., *Drugs*, **37**, 233 (1989).
[132] Wagstaff, A. J. et al., *Drugs*, **47**(1), 153(1994).
[133] 熊开钧等，病毒学杂志，**3**，17(1987)。
[134] Kundsin, R. B. et al., *Int. J. Fertil.*, **32**(3), 200(1987).
[135] 王皆胜等，中国医药工业杂志，**23**(7), 289(1992)。
[136] Ogilvie, K. K. et al., *Can. J. Chem.*, **60**, 3005(1982).
[137] US 4355032 (1982), Verheyden, J. P., Martin, J. C. (Syntes Co.).
[138] Shaw, T. et al., *Antiviral Res.*, (Suppl), 132(1991).
[139] Faulds, D., Heel, R. C., *Drugs*, **39**(4), 597(1990).
[140] *Scrip*, (1891), 24(1994); (1724), 25(1992).
[141] *Scrip*, (1844), 24(1993).
[142] *Scrip*, (1825), 27(1993).
[143] *Drugs Fut.*, **10**(5), 365(1985).
[144] JP 61—85388 (1985), Harnden, M. R., Jarvest, R. L. (Beecham); *CA*, **105**, 133669h.
[145] Vere Hodge, R. A. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **33**, 1765(1989).
[146] *Drugs Fut.*, **18**(4), 372(1993); **16**(4), 373(1991).
[147] *Scrip*, (1890), 20(1994); *Market letter*, **20**(50), 18(1993).
[148] Harnden, M. R. et al., *J. Med. Chem.*, **32**, 1738(1989).
[149] Geen, A. A. et al., *Tetrahedron*, **46**(19), 6903(1990).
[150] Pandit, U. K. et al., *Synth. Commun.*, **2**, 345(1972).
[151] Harnden, M. R., Jarvest, R. L., *Tetrahedron Lett.*, **26**(35), 4265(1985).
[152] *Drugs Fut.*, **18**(4), 388(1993); **17**(4), 346(1992).
[153] EP 388049(1990), Boyd, M. R., Sutton, D. (Beecham); *CA*, **114**, 199655t.
[154] Fowler, S. E. et al., *Brit. J. Clin. Pharmacol.*, **28**(2), 236 (1989).
[155] Harnden, M. R. et al., *J. Med. Chem.*, **30**, 1636(1987).
[156] Krenitsky, T. A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **81**, 3209(1984).
[157] Whitemen, P. D. et al., *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, **27**(1), 471 (1984).
[158] Peterslund, N. A. et al., *J. Antimicrob. Chemother.*, **20**, 743 (1987).
[159] De Man, R. A. et al., *J. Med. Virology*, **21**(4), 120A (1987).
[160] *Drugs Fut.*, **16**(2), 167(1991); **12**(2), 163(1987).
[161] Stimac, A., Kobe, J., *Synthesis*, **8**, 461(1990).
[162] EP 108285 (1984), Schaeffer, H. J. et al. (Wellcome Found. Ltd.).
[163] EP 308065(1989), Krenitsky, T. A., Beauchamp, L. M. (Wellcome Found. Ltd).
[164] Beauchamp, L. M., Krenitsky, T. A., *Drugs Fut.*, **18**, 619 (1993).
[165] *Scrip*, (1848), 27(1993); (1727), 23(1992).
[166] EP 55239(1982), Hagberg, C. E. et al. (Astra Lokemedel AB).
[167] Larsson, A. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **23**, 664 (1983).
[168] Eklind, K. et al., *Nucleosides & Nucleotide*, **4**, 303(1985).
[169] Stetter, H. et al., *Angew. Chem.*, **71**, 429(1959).
[170] Davies, W. L. et al., *Science.*, **144**, 862(1964).
[171] Oxford, J. S., Galbraith, A., *Pharm. & Ther.*, **11**, 181 (1980).
[172] Reines, B. D., Cross, P. A., *Med. Clin. North. Amer.*, **72**(3), 691(1985).
[173] Stetter, H. et al., *Chem Ber.*, **93**, 226(1960).
[174] NL—A 6408505(1965), US 3352912(1967), Prichard, W. W. (Du Pont).
[175] Bektimirov, T. A. et al., *Bull. WHO.*, **63**, 51(1985).
[176] Dowkins, A. T. et al., *J. A. M. A.*, **203**, 1095(1968).
[177] Wingfield, W. L. et al., *New Eng. J. Med.*, **281**, 579 (1969).
[178] *Scrip*, (1859), 21(1993).
[179] *Drugs Fut.*, **9**(9), 660(1984); **13**(9), 898(1988).
[180] DE OS 1941218(1971), Scherm, A., Peteri, D. (Merz); *CA*, **74**, 99516k.
[181] Rosenthal, K. S. et al., *Antimicrob. Agents Cgemather.*, **22**, 1031(1982).
[182] Diezel, W. U. A., *Arzneim. Forsch.*, **43**, 491(1993).
[183] Peteri, D., Sterner, W., *Arzneim. Forsch.*, **23**, 577(1973).
[184] US 4100170 (1978), Shetty, B. V. (Pennwalt); *CA*, **90**, 86875g.
[185] US 4537908 (1985), Griffith, R. C., Kinsolving, C. R. (Pennwalt).
[186] Sandstrom, E., Oberg, B., *Drugs*, **45**(4), 488(1993); 45 (5), 637(1993).
[187] GB 776176(1957), Kabi, A., *CA*, **51**, 16569d.
[188] "第八改正日本药局方"，第一部，p. 208, 1971；"第九改

正日本藥局方解说书",第一部,p. C-509,1976.
[189] *Jap Med Gazette*,**13**(8),11(1976);**14**(7),6(1977).
[190] *Hong Kong Index Medical Specialists*,**22** (3),171(1993).
[191] 杭州第二制药厂,医药工业,(4),5(1973)。
[192] 赵知中等,化学学报,**38**(1),67(1980)。
[193] 陈鸿珊等,药学学报,**21**,252(1986)。
[194] 朱铢等,临床皮肤科杂志,(4),175(1982)。
[195] Bauer,D. J. ,Sadler,P. W. ,*Brit. J. Pharmacol.* ,**15**,101 (1960).
[196] Edwards,D. ,"*Antimicrobial Drug Action*",pp. 264~294, Macmillan Press,Hong Kong,1980.
[197] GB 975375(1964),Bauer,D. J. ,Sadler,P. W. (Wellcome Found. ,Ltd.);*CA*,**62**,6462b.
[198] Nylen,P. ,*Chem. Ber.* ,**57B**,1023(1924).
[199] Chrisp,P. ,Clissold,S. P. ,*Drugs*,**41**(1),104(1991).
[200] Oberg,B. ,*Pharm. & Ther.* ,**40**(2),213(1989).
[201] Safrin,S. et al. ,*New Engl. J. Med.* ,**325**,551(1991).
[202] DE 3607445(1987),Thomas,G. (Hoechst AG).
[203] WO 9008135(1990), Grinev, A. N. , Pershin, G. N. (Ordzhonnikadze, S. , All-Union Sci. Res. Chem. Pharm. Inst.);*CA*,**114**,61925z.
[204] *Drugs Fut.* ,**18**(2),1152(1993);**17**(12),1079(1992).
[205] Wikel,J. H. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**23**,368(1980).
[206] Hayden, F. G. , Gwaltney, J. M. , *Antimicrob. Agents Chemother.* ,**21**,892(1982).
[207] Diana,G. D. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**28**,1906(1985).
[208] Diana,G. D. et al. ,*Pharm. & Ther.* ,**29**,287(1985).
[209] *Drugs Fut.* ,**13**(5),426(1988).
[210] Machon, Z. , *Arch. Immunol. Ther. Exp.* , **31** (5), 579 (1983).
[211] Diana,G. D. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**20**,757(1977).
[212] *Drugs Fut.* ,11(1),57(1986);**10**(1),71(1985).
[213] Hargrave,K. D. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**34**,2231(1991).
[214] Merluzzi,V. J. et al. ,*Science*,**250**(4986),1411(1990).
[215] *Drugs Fut.* ,**18**(10),971(1993);**17**(10),887(1992).
[216] Skoog,M. T. et al. ,*Med. Res. Rev.* ,**12**(1),27(1992).
[217] EP 461815(1991),Purifoy,D. J. M. (Wellcome Found. , Ltd.);*CA*,**116**,129508q.
[218] Winkelmann,E. et al. ,*Arzneim. Forsch.* ,**38**(11),1545 (1988).
[219] Snoeck,R. ,*New Engl. J. Med.* ,**329**,968(1993).
[220] EP—A 2896(1979),Swallow,D. L. (ICI Ltd);*CA*, **92**, 163626x.
[221] Walro,D. G. et al. ,*Antiviral Res.* ,**9**(1~2),95(1988).
[222] Al-Nakib, W. et al. , *J. Antimicrob. Chemother.* , **20**, 887 (1987).
[223] *Scrip*,(1861),26(1993);(1524),11(1990).
[224] *Drugs Fut.* ,**18**(11),1082(1993);**17**(11),1019(1992).
[225] *Drugs Fut.* ,**17**(3),257(1992);**16**(3),263(1991).
[226] White,E. L. et al. ,*Antiviral Res.* ,**16**,257(1991).
[227] Pauwels,R. et al. ,*Nature*(*London*),**343**,470(1990).
[228] *Drugs Fut.* ,**18**(4),377(1993);**17**(4),283(1992).
[229] *Scrip*,(1831),27(1993).
[230] *Drugs Fut.* ,**16**(11),1042(1991);**15**,1116(1990).
[231] *Drugs Fut.* , **17** (11), 1052 (1992); **18** (11), 1086 (1993).
[232] Hayden, F. et al. , *Antiviral Res.* , **20**, (Suppl), 218 (1993);*Drugs Fut.* ,**18**(11),1087(1993).
[233] *Scrip*,(1833),18(1993).
[234] Spector,T. ,*Drugs Fut.* ,**18**(1),25(1993).
[235] *Market letter*, **21**(1~2), 28(1994); *Scrip*, (1785), 25 (1993).
[236] *Market letter*, **21** (6), 21 (1994); *Scrip*, (1831), 26 (1993).
[237] *Inpharma*,(849),9(1993);(822),17(1992).
[238] Robins,R. K. ,*Chem. Eng. News*,**64**(4),28(1986).
[239] *Scrip*. (1141),23(1986).
[240] 传染病信息,**5**(3),120(1992)。
[241] *Scrip*,(1799),27(1993);(1701),22(1992).
[242] *Scrip*, (1821), 27(1993); (1857),20(1993);(1884~1885),30(1993).
[243] *Scrip*,(1830),28(1993).
[244] Prichard, M. N. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother*,**37**(3), 540(1993).

基本参考文献

1. Reynolds, J. E. F. , "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 28th ed. ,The phamaceutical press,London,1982.
2. Gennaro,A. R. et al. ,"Remington's pharmaceutical Sciences", 7th ed. ,Philadelphia College of Pharmacy and Science,1985.
3. White, D. O. , Fenner, F. J. , "Medical Virology",3th ed. , Academic Press,New York,1986.
4. "Chemotherapy of Viral Infections",in Came,P. E,Caliguiri, L. A. (eds), "Handbook of Experimental Pharmacology", vol. 61,Springer-Verlag,New York,1982.
5. 李家泰等编著,《临床药理学》,555~579 页,人民卫生出版社,北京,1991 年。
6. 四川抗菌素工业研究所主编,《药品集·第二分册·抗生素及抗感染药物》,395~402 页,上海科学技术出版社,上海,1982 年。

kang danjianneng yao

抗胆碱能药 Anticholinergics

见平喘药。

kangdianxianyao

抗癫痫药　Antiepileptics

王书玉　北京医科大学药学院
蔡月刚　上海医药工业研究院

1.　概述…… 655
2.　主要的抗癫痫药…… 657
2.1.　巴比妥类及其衍生物…… 657
2.1.1.　苯巴比妥…… 657
2.1.2.　扑米酮…… 657
2.2.　乙内酰脲类…… 658
2.2.1.　苯妥英钠…… 658
2.2.2.　乙苯妥英…… 658
2.2.3.　美芬妥英…… 658
2.3.　噁唑二酮类——三甲双酮…… 659
2.4.　琥珀酰亚胺类…… 659
2.4.1.　乙琥胺…… 659
2.4.2.　甲琥胺…… 659
2.4.3.　苯琥胺…… 660
2.5.　苯并二氮䓬类…… 660
2.5.1.　地西泮…… 660
2.5.2.　硝西泮…… 660
2.5.3.　氯硝西泮…… 661
2.6.　二苯并氮䓬类——卡马西平…… 661
2.7.　丙戊酸类——丙戊酸钠…… 662
2.8.　桂皮酰胺类…… 662
2.8.1.　桂溴胺…… 662
2.8.2.　抗痫灵…… 663
2.9.　γ-氨基丁酸（GABA）的拟似物…… 663
2.9.1.　普罗加比…… 663
2.9.2.　氨己烯酸…… 663
2.10.　其它…… 664
2.10.1.　乙酰唑胺…… 664
2.10.2.　硫噻嗪…… 664
2.10.3.　苯乙酰脲…… 664
2.10.4.　利多卡因…… 664
参考文献…… 664
基本参考文献…… 665

1.　概　述

癫痫是一种常见的发作性神经症状，其发作具有突发性、短暂性和反复性。这种发作是由不同病因引起的大脑神经元兴奋性过高，产生异常的高频放电而出现的大脑功能失调综合症，在中国其发病率约为0.5%。

医生一般按其发作时表现症状的不同分为如下几个类型[1]。

(1) 大发作　发作时，病人突然摔倒在地，意识丧失，先发生历时20～30s的全身强直性痉挛，随后进入阵挛性痉挛期，病人呼吸抑制，面色青紫、口吐白沫，持续2～4min。发作停止后，病人意识恢复，随后进入沉睡状态，约1～2h苏醒。有时一次大发作之后，病人尚未恢复意识，又出现另一次发作，如此反复不已，使病人持续昏迷不醒，称为癫痫持续状态，若不及时抢救，可危及病人生命。发病时病人脑电图呈每秒15～40次的高幅快波。

(2) 小发作　多见于儿童，有多种类型，典型者以意识障碍为主要症状，表现为极短暂的神志丧失。病人突然双眼凝视，呆住不动，手中持物落地，但无癫痫现象。脑电图为每秒3次的圆形波或高幅尖波。

(3) 精神运动性发作　病人意识模糊，持续数分钟或数天不等，并有其它行为异常等，脑电图为每秒4次的高幅慢波。

(4) 局限性发作　成人多见，表现为一侧肢体或面部肌群发生阵挛性痉挛或一侧肢体感觉异常，一般无意

表1 抗癫痫药物的简况

类 别	结构式	药物名称	CAS登录号	外 观	熔点,℃	剂 量 mg/d	适 应 症
巴比妥类	(1)	苯巴比妥 phenobarbital	[50-06-6]	白色结晶	174～178	100～200	癫痫大发作，局限性发作
	(2)	扑米酮 primidone	[125-33-7]	白色粉末	68～74	500～1500	大发作，精神运动发作，局限性发作
乙内酰脲类	(4)	苯妥英钠 phenytoin sodium	[630-93-3]	白色粉末		300	大发作，精神运动发作，局限性发作
	(5)	乙妥英 ethotoin	[86-35-1]	白色结晶	90	500～1000	同苯妥英钠，但较弱
	(6)	美芬妥英 mephenytoin	[50-12-4]	白色结晶	136～137	200～600	大发作，对精神运动性发作效果差
噁唑二酮类	(7)	三甲双酮 trimethadione	[127-48-0]	白色结晶	45～47	450～1200	小发作
琥珀酰亚胺类	(9)	乙琥胺 ethosuximide	[77-67-8]	白色固体	45～52	500～1500	小发作，婴儿痉挛
	(12)	甲琥胺 methsuximide	[77-41-8]	白色结晶	50～56	300	小发作(疗效不如乙琥胺)，精神运动性发作
	(13)	苯琥胺 phensuximide	[86-34-0]	白色粉末	68～74	1500～3000	小发作，疗效不如乙琥胺及三甲双酮
苯并二氮䓬类	(16)	地西泮 diazepam（安定）	[439-14-5]	白色结晶	125～126	5～30	小发作及癫痫状态疗效较好
	(18)	硝西泮 nitrazepam（硝基安定）	[146-22-5]	白色结晶	224～226	10～30	婴儿痉挛，肌阵挛最好，其它型式小发作也有效
	(22)	氯硝西泮 clonazepam（氯硝安定）	[1622-61-3]	淡黄色粉末	239	6～12	同地西泮及硝西泮，但疗效较强
二苯并氮杂䓬	(25)	卡马西平（酰胺咪嗪） carbamazepine	[249-46-4]	白或黄色固体	189～193	200～400	精神运动性发作，大发作，局限性发作
丙戊酸类	(29)	丙戊酸钠 sodium vaproate	[1069-66-5]	白色结晶		400～1200	广谱，单用或与其它药合用治疗大发作及小发作
	(30)	丙戊酰胺 vapramide	[2430-27-5]	白色结晶	125～126		
桂皮酰胺类	(31)	溴桂酰胺 cinromide	[58473-74-8]	白色结晶	87～88.5		
	(32)	抗癫灵 antiepilepsirine	[23434-86-8]	白色结晶	88～91	300	对大发作较好，单用或与其它药合用
GABA拟似物	(34)	普仑加比 progabide	[62666-20-0]	黄色结晶	138～142		
	(35)	氨己烯酸 vigabatrin	[60643-86-9]	白色结晶	209		
其它	(38)	乙酰唑胺 acetazolamide	[2430-27-5]	白色结晶	260	500～1000	经期癫痫，大、小发作的辅药
	(39)	磺噻嗪（磺斯安） sulthiame	[61-56-3]	白色结晶	185～188	200～600	局限性发作及精神运动性发作
	(40)	苯丁酰脲 phenacemide	[63-98-9]	白色粉末	212～216	500～1000	大、小发作，局限性发作，精神运动性发作
	(41)	利多卡因 lidocain	[137-58-6]	淡黄结晶	66～69		

识丧失。如痉挛严重，由一侧肢体扩展到对侧，近似于大发作，可致意识丧失。

另外，国际抗癫痫协会亦以临床症状及脑电图为基础，于1980年提出较为详细的国际统一分类法[2,3]。

目前对癫痫病的治疗是对症治疗，即以药物控制症状为主。使用抗癫痫药的目的在于减少或防止发作，故病人须长期服药。正确诊断病人所患癫痫的类型是选择治疗药物的基础。某种药物虽能控制某种类型癫痫的发作，但它可能又诱导另一类型癫痫的发生，故应予以注意。

早在1857年Locock报道使用无机溴化物治疗癫痫[4]，1912年Hauptmann发现镇静、安眠药苯巴比妥有更强的抗癫痫作用，并被广泛用于临床[5]，在建立实验性动物癫痫模型研究巴比妥类药物的构效关系时，Merritt于1938年发现苯妥英钠能抗电休克引起的猫癫痫[6]，临床用其治疗癫痫大发作也获得成功[7]。自此，抗癫痫药物的研制工作取得较快的进展，先后出现了一些化学结构类型不同，能抗不同癫痫症状的药物。以下为几种抗癫痫药首次临床报告的时间：

1857年　无机溴化物
1912年　苯巴比妥
1938年　苯妥英钠
1945年　三甲双酮
1958年　乙琥胺
1962年　卡马西平
1964年　丙戊酸钠
1965年　苯并二氮䓬类
1977年　抗痫灵
1978年　溴桂酰胺
1981年　普鲁加比

尽管人们在抗癫痫药物的研究方面作了许多卓有成效的工作，但仍有少数（约20%）病人不能用现有的药物控制，其中有些药的毒副作用也还比较大，因此有关毒副作用小，更加广谱或具有某些特点的新抗癫痫药物的研究，目前仍在全世界范围内进行。

抗癫痫药按化学结构可分为巴比妥类、乙内酰脲类、噁唑二酮类、琥珀酰亚胺类、苯并二氮䓬类、二苯并氮杂䓬类、丙戊酸类、桂皮酰胺类、γ-氨基丁酸拟似物等。这些药物的简况如表1所示。

2. 主要的抗癫痫药

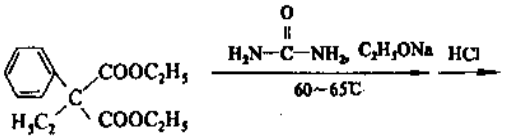
现将临床曾用或目前仍在使用的各类主要抗癫痫药的制法及作用等简介如下。

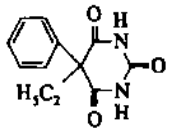
2.1. 巴比妥类及其衍生物

苯巴比妥为临床广泛应用的抗癫痫药之一，也是第一个有效的有机抗癫痫药[5]，并由它作起点，通过系列的结构改变，开发出一些非巴比妥类（如乙内酰脲类、噁唑二酮类及琥珀酰亚胺类）的抗癫痫药。另外，扑米酮（朴痫酮）是巴比妥类的衍生物，也有较强的抗癫痫作用。

2.1.1. 苯巴比妥

苯巴比妥(phenobarbital)，(1)，$C_{12}H_{12}N_2O_3$，5-乙基-5-苯基-2,4,6（1*H*，3*H*，5*H*）-嘧啶三酮，其合成方法之一为2-乙基-2-苯基丙二酸二乙酯在乙醇钠存在下与尿素环合，制得5-乙基-5-苯基巴比妥酸钠，再经酸化而得苯巴比妥[8,9]。





(1)

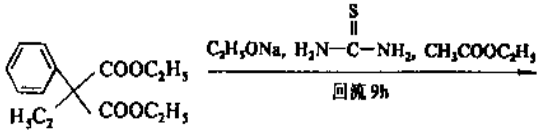
苯巴比妥口服易从胃肠道吸收，1～2h后血浆可达稳定有效浓度，血浆半衰期53～140h，小部分（27%），由肾脏以原形排出，大部分（48%）在肝脏被羟基化为对羟基苯巴比妥而失效，再由肾排出[10]。

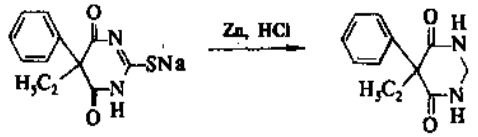
苯巴比妥是广谱抗癫痫药，除对大发作和一般局限性发作有效外，对其它类型癫痫也有不同程度效果。动物实验证明，它除抗超强电休克癫痫（MES）外，对戊四唑引起的阵挛性癫痫和士的宁引起的强直性癫痫均有效。电生理研究证明，它能升高病灶周围正常细胞的兴奋阈值，还能降低病灶内细胞的兴奋性，从而抑制其癫痫性放电，故可使部分癫痫病人的脑电图（EEG）恢复正常[10]。

苯巴比妥是较安全的抗癫痫药，常见的不良反应有精神不振、嗜睡，对老人和儿童常引起躁动、不安、长期应用影响儿童智力发育；也可引起皮疹、药热和淋巴节肿大。剂量过大时还可引起小脑综合症，但比苯妥英钠少见而且轻。偶见苯妥英钠引起的造血系统反应。

2.1.2. 扑米酮

扑米酮（扑痫酮，primidone），(2)，，$C_{12}H_{14}N_2O_2$，5-乙基二氢-5-苯基-4，6（1*H*，5*H*）-嘧啶二酮，其结构近似苯巴比妥，仅其分子中第二位碳上的氧为两个氢原子所取代，故又称去氧苯巴比妥。其合成方法之一也是由2-乙基-2-苯基丙二酸二乙酯作原料（或中间体）在乙醇钠存在下与硫脲环合得硫喷妥钠（3），再以锌和盐酸（或其它还原剂）还原即可得到扑米酮（2）。





(3)　　(2)

口服易从肠胃道吸收，3～4h后血浆浓度达高峰。半衰期为6.5±1.0h，在体内转化为苯巴比妥和苯基-乙基丙二酰胺[11]，这两个代谢产物都有很强的抗癫痫作用。

扑米酮用途近似苯巴比妥，主要用于大发作和局限性发作，但较易诱发小发作，与苯巴比妥相比并无特殊优点，且价格较高，常用于对其它抗癫痫药无效的病人。

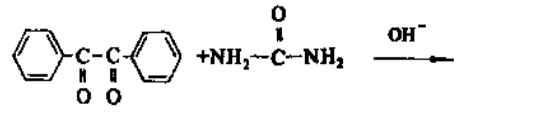
副作用也与苯巴比妥近似，如眩晕、共济失调、呕吐等。偶见皮疹、水肿、白细胞减少和巨细胞性贫血。

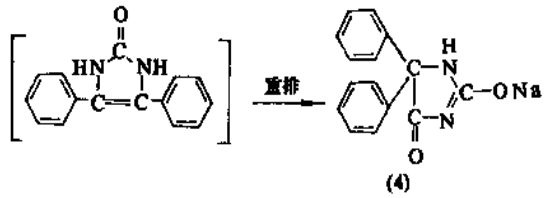
2.2. 乙内酰脲类

苯妥英钠是这类的代表药，另外尚有乙妥英和美芬妥英。

2.2.1. 苯妥英钠

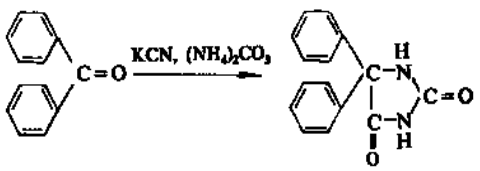
苯妥英钠（phenytoin sodium），(4)，$C_{15}H_{11}NaN_2O_2$，5,5-二苯基乙内酰脲钠。其制备主要有两种方法。一种制法为二苯乙二酮与尿素在氢氧化钠存在下进行环合、重排而得[12]。





(4)

另一种方法是采用Bucherer反应，由二苯酮、碳酸铵和氰化钾（摩尔比为1∶3∶2）进行缩合，可得到苯妥英[13]。



苯妥英钠早在1908年即已合成，直到1938年Merritt才发现它对癫痫大发作有效[7]，一直应用至今。

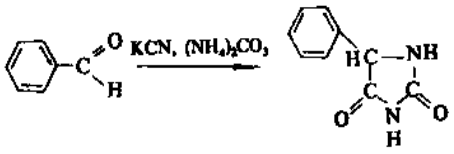
苯妥英钠为有微引湿性的白色粉末，易溶于水，水溶液显碱性。它在空气中渐渐吸收二氧化碳转变为苯妥英，并使其水溶液发生浑浊。口服吸收缓慢而不规则，血药浓度于口服后6～12h达高峰。血浆蛋白结合率为85～90%，在体内多数在肝脏内被代谢为对羟基苯基衍生物经肾排泄，约2%以原形药排出。血浆半衰期7～24h。

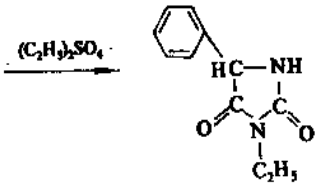
苯妥英钠对癫痫大发作效果最好，是治疗大发作的首选药之一，它不抑制癫痫病灶的异常放电，但作用于病灶周围的正常脑组织，阻止异常放电的扩散。对精神运动性发作及局限性发作亦有一定疗效，但对小发作无效。此外，还可用于治疗三叉神经痛、舌咽神经痛及坐骨神经痛等。

长期服用苯妥英钠可产生许多不良反应，如胃肠道反应、齿龈增生、多毛症、眼球震颤、共济失调、眩晕、复视及造血系统方面障碍等。有报告指出，本品可导致畸胎，故孕妇忌服。

2.2.2. 乙苯妥英

乙苯妥英（乙妥英，ethotoin），(5)，$C_{11}H_{12}N_2O_2$，3-乙基-5-苯基乙内酰脲。本品可由苯甲醛、氰化钾和碳酸铵进行Bucherer反应，先制得5-苯基乙内酰脲，再以硫酸二乙酯进行乙基化而得[13,14]。



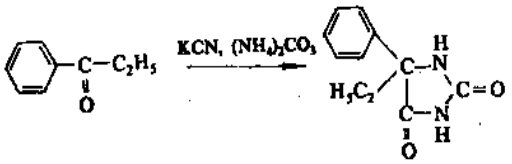


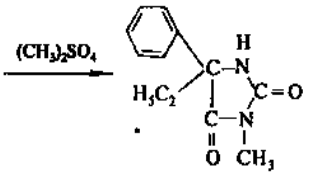
(5)

乙妥英的作用与用途和苯妥英钠相似，不良反应似略少些，主要用于苯巴比妥、苯妥英钠不能控制的癫痫大发作及精神运动性发作。

2.2.3. 美芬妥英

美芬妥英（甲妥英，mephenytoin），(6)，$C_{12}H_{14}N_2O_2$，3-甲基-5-乙基-5-苯基乙内酰脲，本品可由苯丙酮、氰化钾及碳酸铵进行Bucherer反应后，再以硫酸二甲酯甲基化而得[13,15]。



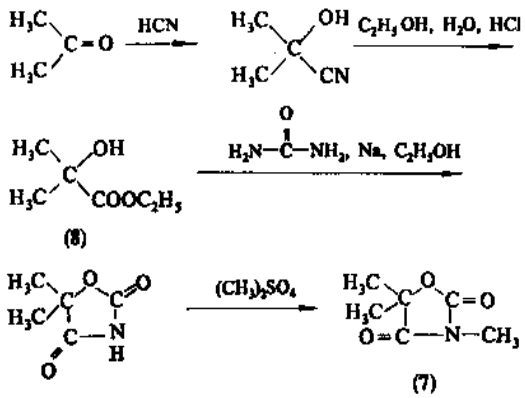


(6)

美芬妥英的作用与用途也与苯妥英钠相似，可用于苯巴比妥或苯妥英钠不能控制的癫痫大发作和精神运动性发作。

2.3. 噁唑二酮类——三甲双酮

三甲双酮 (trimethadione)[16]，(7)，$C_6H_9NO_3$，3,5,5-三甲基-2,4-噁唑二酮。其制备方法可以丙酮作原料，首先与氢氰酸加成，再进行醇解得羟基异丁酸乙酯(8)，该酯在醇钠存在下与尿素环合形成5,5-二甲基-2,4-噁唑二酮，再以硫酸二甲酯甲基化得三甲双酮[17,18]。



(8)　　(7)

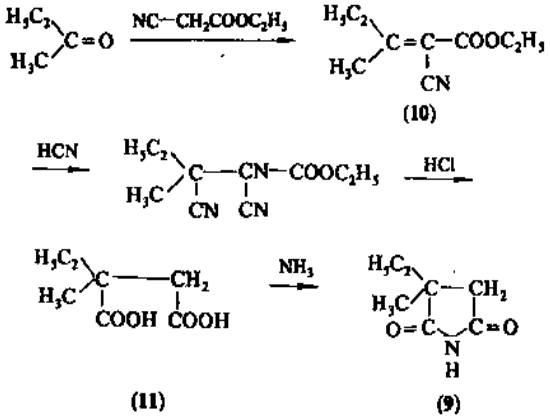
三甲双酮是早期治疗癫痫小发作的主要药物，口服易从胃肠道吸收，作用快，体内半衰期为12～24h，在体内少量（4%）以原药形式排出，大部分代谢物是二甲双酮，它也有抗癫痫作用。其主要副作用为复视、疲倦、胃肠道功能紊乱，对骨、造血系统也有一定毒性，现仅偶用于癫痫小发作。

2.4. 琥珀酰亚胺类

琥珀酰亚胺类[19～22]抗癫痫药包括乙琥胺、甲琥胺和苯琥胺。它们均由取代的琥珀酸或琥珀酸酐、琥珀酰胺等与氨或伯胺环合而得，临床主要用乙琥胺。

2.4.1. 乙琥胺

乙琥胺 (ethosuximide)，(9)，$C_7H_{11}NO_2$，3-甲基-3-乙基-2,5-吡咯烷二酮。本品的合成方法为甲基乙基酮首先与氰基乙酸乙酯进行Knoevenagel反应，生成α，β-不饱合α-氰基-β-甲基-戊酸乙酯(10)，经氢氰酸共轭加成、酸性水解等得相应的琥珀酸 (11)，再与氨环合即得[22]。

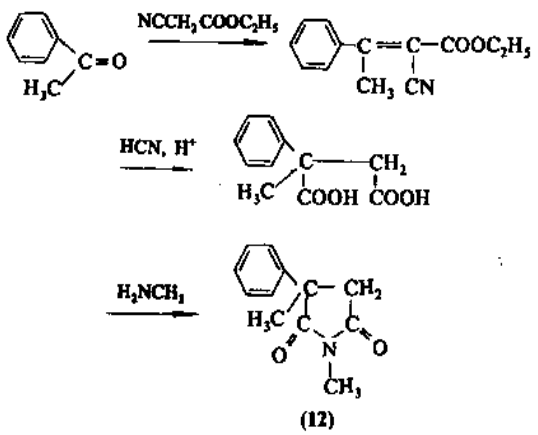


(10)　　(11)　　(9)

乙琥胺为白色或微黄色有引湿性的蜡状固体，易溶于水。能有效对抗戊四唑癫痫。是治疗小发作的首选药。口服易吸收，1h后血药浓度达高峰，血药半衰期儿童为30h，成人为60h，需用药3～4d血药浓度才能达到稳定水平。在体内大部分（约80%）在肝脏内代谢，主要代谢物为2-羟乙基琥珀酰亚胺，约20%以原形从尿排泄。常见不良反应为胃肠道反应、头痛、眩晕、嗜睡，偶见造血系统障碍。这类药物主要是抑制大脑皮层的运动中枢，提高惊厥的阈值，远期效果超过三甲双酮。

2.4.2. 甲琥胺

甲琥胺（mesuximide 或 methsuximide），(12)，$C_{12}H_{13}NO_2$，3-苯基-1,3-二甲基丁二酰亚胺。本品的制备方法类似于乙琥胺，仅须以苯乙酮代替甲乙酮，并以甲胺代替氨即可得到甲琥胺[21,23]。



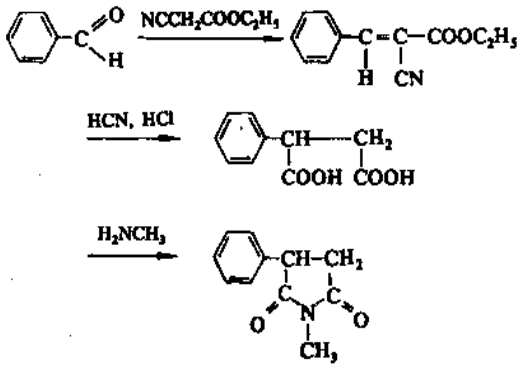
(12)

甲琥胺的半衰期为2.6h，反复应用后，半衰期降低，但其活性代谢产物*N*-脱甲基甲琥胺的半衰期为38h，并有高度蓄积性。甲琥胺的毒性大于乙琥胺。

甲琥胺的副作用有胃肠道紊乱、白细胞减少性白血病、疲倦、共济失调等。

2.4.3. 苯琥胺

苯琥胺(phensuximide)，(13)，$C_{11}H_{11}NO_2$，1-甲基-3-苯基丁二酰亚胺。本品的合成方法与甲琥胺近似，仅以苯甲醛代替苯乙酮，其它反应过程均类似于甲琥胺[21,23]。

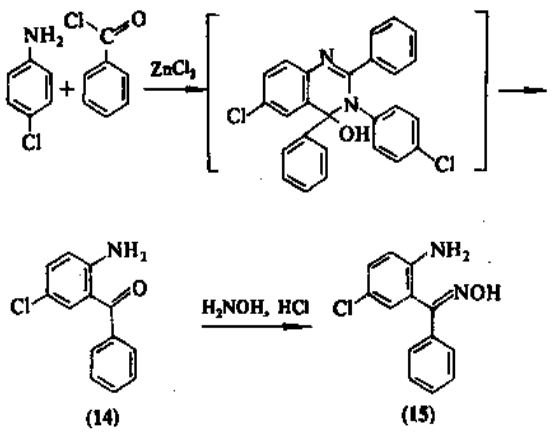


(13)

苯琥胺的疗效不如乙琥胺，其不良反应有厌食、恶心、呕吐、头痛、精神异常，对骨髓有抑制作用（但较少发生），另外对肝脏也有一定毒性。

2.5. 苯并二氮䓬类[24~31]

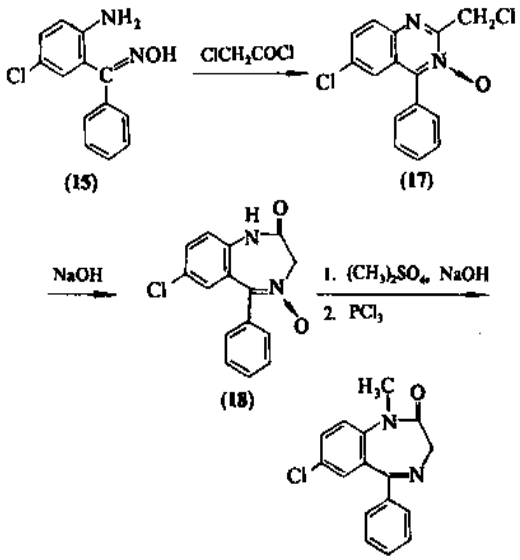
本世纪60年代发现1,4-苯并二氮䓬类化合物具有广泛的药理作用，如抗焦虑、催眠、肌松、增强局麻药的作用等，特别是其中的地西泮（16）、硝西泮、氯硝西泮具有良好的抗癫痫作用。这类化合物的合成一般是由对氯（或对硝基）苯胺，在氯化锌的存在下与苯甲酰氯反应，首先形成邻氨基二苯酮（14），再和羟胺反应，使酮变成肟（15），该化合物或其类似物是合成苯并二氮䓬类药物的重要中间体。



(14) (15)

2.5.1. 地西泮

地西泮（安定，diazepam），(16)，$C_{16}H_{13}ClN_2O$，7-氯-1,3-二氢-1-甲基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮。地西泮的合成方法为氨基肟（15）首先与氯代乙酰氯反应，并同时脱水环合得2-氯甲基-4-苯基-6-氯喹唑啉-3-氧化合物，(17)，经氢氧化钠扩环生成7-氯-1,3-二氢-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮䓬-2-酮-4-氧化物（18），经硫酸二甲酯甲基化后，再以三氯化磷处理即得本品(16)[24~26]。



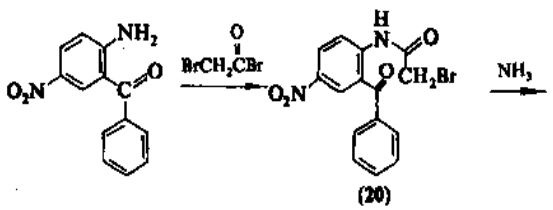
(15) (17) (18) (16)

地西泮口服吸收快而完全，1h后血浆浓度达高峰。血内半衰期为1～2d。血浆蛋白结合率高（98%）。体内在肝脏代谢，代谢产物如去甲羟安定和去甲安定仍有抗癫痫作用。由肾脏排出。本品具有安定、镇静、催眠作用，尚有广谱抗癫痫作用，是治疗癫痫持续状态的首选药物。

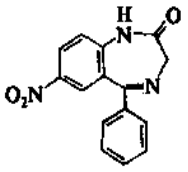
这类药常见的不良反应为食欲不振、嗜眠、头晕、语言不清、儿童常见行为异常和精神状态异常等，偶见肝、肾、造血系统毒性反应。

2.5.2. 硝西泮

硝西泮（硝基安定，nitrazepam），(19)，$C_{15}H_{11}N_3O_3$，1,3-二氢-7-硝基-5-苯基-2*H*-1,4-苯并二氮䓬-2-酮。硝西泮的合成方法之一是由2-氨基-5-硝基-二苯酮和溴代乙酰溴反应得到的酰胺物(20)在液氨中环合即得[27~29]。

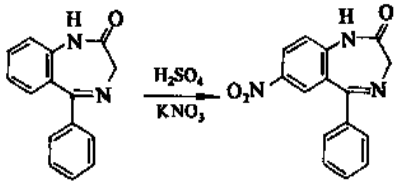


(20)



(19)

另一更简单的方法是将氮杂䓬酮（21）置硫酸中，用硝酸钾在较活泼的 C_7 上面直接硝化。

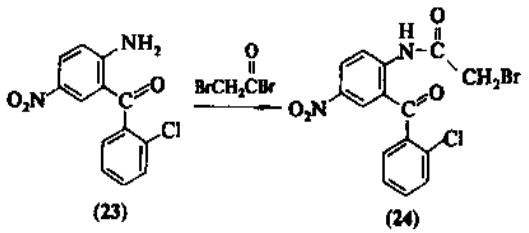


(21)　　(19)

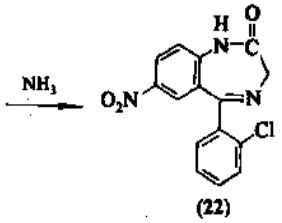
硝基安定与安定一样都有广谱抗癫痫作用，特别是对戊四唑引起的癫痫小发作疗效更好。口服硝西泮约 2h 后在血浆内达高峰，120h 内由肾脏仅排出 65～75%，排除缓慢是本品的最大缺点，另外还有精神运动障碍及白天思睡感等不良反应。

2.5.3.　氯硝西泮

氯硝西泮（氯硝安定，clonazepam），　（22），$C_{15}H_{10}ClN_3O_3$，5-（邻氯苯基）-1,3-二氢-7-硝基-2*H*-1,4-苯并二氮杂䓬-2-酮。氯硝西泮的合成[29]类似于硝西泮，仅以 2-氨基-5-硝基-（2′-氯）二苯酮（23）[29] 代替 2-氨基-5-硝基-二苯酮，与溴代乙酰溴反应形成相应的酰胺物（24），再在液氨中环合而得[29～31]。



(23)　　(24)



(22)

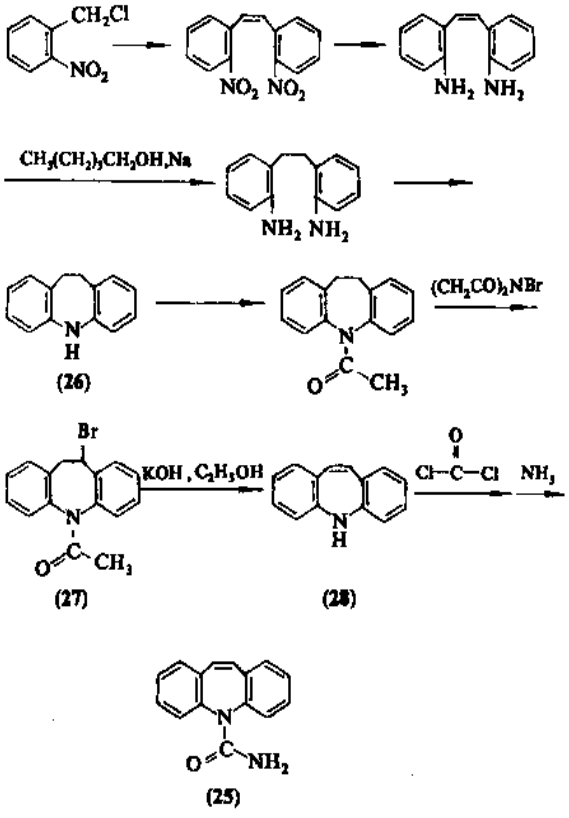
氯硝西泮的半衰期为 15～33h，蛋白结合率为 82%。氯硝西泮的代谢不同于地西泮，有两种代谢途径，一种是硝基首先被还原为氨基，随后在 3 位上乙酰化和羟化；另一条代谢途径是先在 3 位上羟基化，产生去甲羟安定，然后还原和乙酰化，继而与葡糖醛酸结合由尿路排出。

氯硝西泮的抗癫痫作用比地西泮、硝西泮都强，但它仅作抗癫痫药供临床使用。

2.6.　二苯并氮䓬类——卡马西平

卡马西平（carbamazepine）是这类型的代表，它是 1953 年 Schindler[32]在研究合成抗抑郁药丙咪嗪时得到的衍生物。1962 年在联邦德国慕尼黑举行的第三届国际神经精神药理学会议上，Hernandez-Poen、Lorge 和 Bonduelle[33]首次分别报告了卡马西平抗癫痫作用的动物实验和临床实验。与此同时 Blom[34]也开始应用它治疗三叉神经痛，取得令人满意的疗效。随后欧美各国医院逐步推广应用，1974 年获美国食品和药物管理局（FDA）正式批准。

卡马西平（酰胺咪嗪，carbamazepine）　（25），$C_{15}H_{12}N_2O$，氨甲酰二苯并氮䓬，其合成系由 α-氯甲基硝基苯在碱性条件下自身缩合成苯乙烯化合物，然后被硝基还原得二胺。在戊醇中与钠反应使双键还原，再在高温下环合，得 10,11-二氢-5*H*-二苯(*b*,*f*)氮杂䓬的化合物（26），（26）经 *N*-酰化，再用 *N*-溴代琥珀酰亚胺溴化得中间体（27），（27）在 4-乙基-2-甲基吡啶中加热脱卤化氢引入双键，在氢氧化钾乙醇溶液中水解，得不饱和类似物的母体二苯基(*b*,*f*)氮杂䓬（28），用光气处理此仲胺，所得氨基甲酰氯与氨加热，形成卡马西平（25）[35,36]。



(26)　　(27)　　(28)

(25)

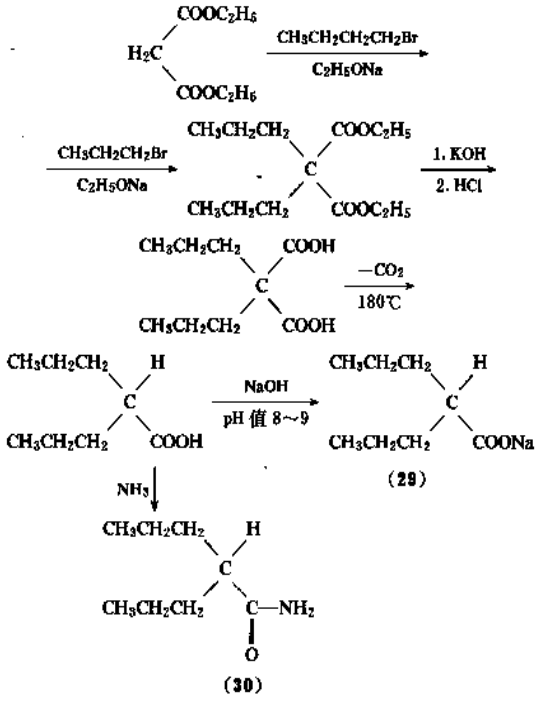
卡马西平的生物利用度为70～98%[37,38]。体内代谢产物很多，其主要代谢产物一种是在其结构的10、11位环氧化，该代谢物亦有抗癫痫活性，然后该环氧化物再转变成无活性的反式二醇衍生物。经肾和胆汁排出体外。第二种代谢途径为卡马西平转变为9-甲基吖啶，再进一步代谢，从肾排出[39]。

本品对精神运动性发作的疗效较好，对大发作亦有效，但对局限性发作及小发作的疗效较差。还可用它治疗三叉神经痛，及舌咽神经痛。口服后2～6h血药浓度达高峰，血浆半衰期为13～17h。血浆蛋白结合率为80%，常见不良反应为恶心、眩晕、嗜睡，偶见造血系统障碍。

2.7. 丙戊酸类——丙戊酸钠

早在1882年Burton合成了丙戊酸[40]，并在动物实验中作为许多化合物的溶剂。1963年Simon偶然发现它能对抗由戊四唑引起的小鼠和兔子的癫痫[41]，于1964年首次报告了临床应用。自70年代起，丙戊酸的钠盐、镁盐和它的酰胺（2-propyl-pentanamide）（30）广泛用于临床[41～44]。其中以丙戊酸钠用得最多，它们均有广谱抗癫痫作用。

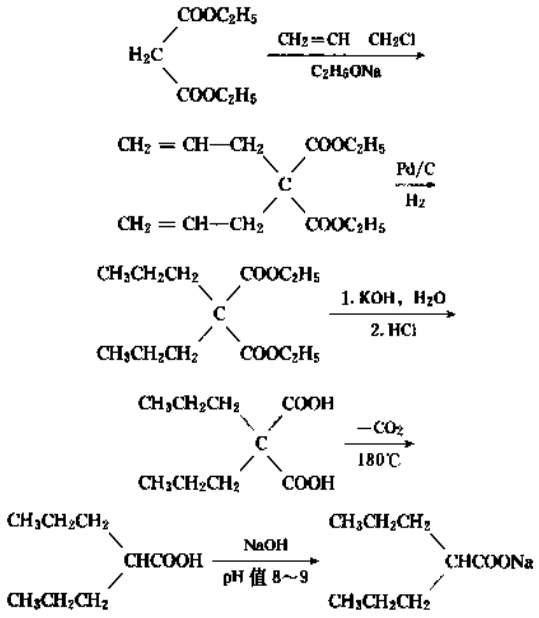
丙戊酸钠（二丙基乙酸钠，valproate sodium）（29），$C_8H_{15}NaO_2$，α-丙基戊酸钠。主要有两种合成方法，一种是以丙二酸二乙酯为原料，用溴丙烷在C_2上引入两个丙基后，再经水解、脱羧及成盐反应而得。



(29)

(30)

另一种方法也是以丙二酸二乙酯作原料，以氯丙烯作烃基化反应，再经催化氢化、水解、脱羧、成盐反应而得[45]。



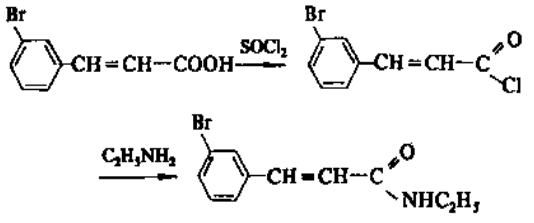
丙戊酸钠口服吸收快，1～4h血液浓度达高峰。血药半衰期10h。主要在肝脏内代谢为丙戊二酸，再与葡糖醛酸结合由尿路排泄。丙戊酸钠是广谱抗癫痫药，对各种癫痫都有效，对小发作疗效更好。它和苯妥英钠一样，不抑制癫痫病灶的异常放电，而是作用于病灶周围的正常脑组织，阻止异常放电的扩散。已经证实丙戊酸钠是通过抑制GABA转氨酶的活性，使脑组织内GABA含量增高而发挥抗癫痫作用的。常见不良反应为胃肠道反应，偶见肝损害。

2.8. 桂皮酰胺类

人们对于桂皮酰胺类化合物对中枢神经系统的作用已进行了多方面的研究，并发现如果在其苯环上引入卤原子可加强其抗癫痫作用。在这类化合物中有两个抗癫痫作用较强，并正试用于临床。

2.8.1. 桂溴胺

桂溴胺（溴桂酰胺，cinromide）[46]，（31），$C_{11}H_{12}BrNO$，3-溴-*N*-乙基桂皮酰胺。其合成方法为3-溴桂皮酸被氯化亚砜转变为酰氯后，再与乙胺反应即得本品。

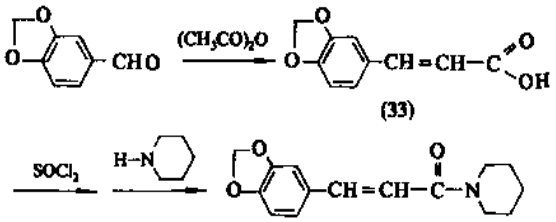


(31)

1978年在美国进行临床研究[47]，并发现其为广谱抗癫痫药，溴桂酰胺（BEC）口服吸收快，在肝脏内代谢为溴代桂皮酰胺（BC为BEC脱去*N*-乙基），二级代谢产物为3-溴桂皮酸（BCA），它们均有广谱抗癫痫作用，BEC、BC和BCA的半衰期分别为1～2h、5～7h和11.5h。其副作用很小，一般表现为轻度困倦、头晕、头痛、眼球震颤、运动失调、恶心、呕吐等。

2.8.2. 抗痫灵

抗痫灵（antiepilepserine），(32)，$C_{15}H_{17}NO_3$，3，4-次甲二氧桂皮酰哌啶。本品的合成方法为胡椒醛（3，4-次甲二氧基苯甲醛）首先与醋酐进行Rerkin反应形成3，4-次甲二氧基桂皮酸（33），它被氯化亚砜转变为酰氯后，再与六氢吡啶反应即得抗痫灵[48]。



(33)

(32)

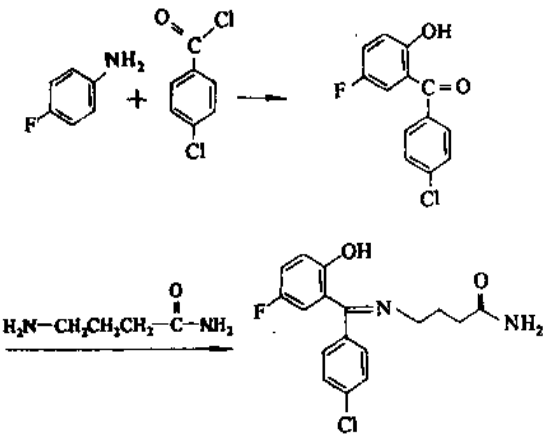
本品系在中国研究民间验方白胡椒及萝卜的有效成分胡椒碱的基础上，通过系列构效关系的研究发现的具有广谱、低毒抗癫痫作用的化合物，临床观察表明[49,50]，它对大发作疗效较好，少见不良反应，仅有轻度困倦、共济失调、胃肠道反应等。

2.9. γ-氨基丁酸（GABA）的拟似物

近年来，在癫痫发作与某些神经介质之间关系的研究中，不断发现一些抗癫痫药如苯妥英钠、苯并二氮䓬类、丙戊酸钠等的抗癫痫作用都与大脑内抑制性氨基酸——γ-氨基丁酸（GABA）的含量有关。大量的实验资料表明，脑内GABA的水平可调节癫痫发作的敏感性，当某些化合物可增加GABA的含量或直接激动GABA受体时都有抗癫痫作用；反之，当大脑内GABA的含量下降时，可促进癫痫的发生。为此又开辟了一条以GABA衍生物为中心寻找新抗癫痫药的领域。目前已进入临床实验的化合物有如下两个。

2.9.1. 普罗加比

普罗加比（progabide）[51～54]，(34)，$C_{17}H_{16}ClFN_2O_2$，4-{[α-（对氯苯基）-5-氟-2-羟亚苄基]氨基}丁酰胺。其合成方法是由4-氟苯胺与4-氯苯甲酰氯首先进行Friedel-Crafts反应，再与γ-氨基丁酰胺缩合而得[51]。

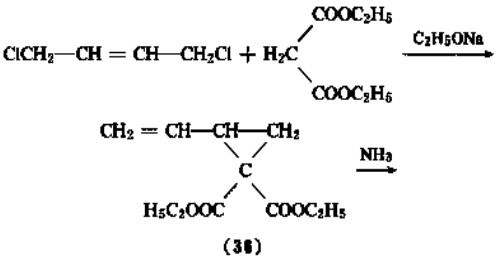


(34)

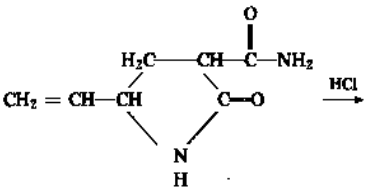
本品是特异性的GABA受体激动剂，也是GABA前体药物。目前已在法国作抗癫痫新药上市治疗癫痫病。口服吸收良好，口服2～3h血药浓度达高峰，易进入脑组织，半衰期10～12h，动物实验表明，它是广谱抗癫痫化合物，毒性小。副作用一般较轻，主要有思睡、眼球震颤、口干、抑郁等。

2.9.2. 氨己烯酸

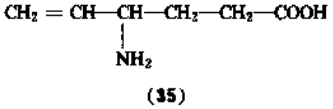
氨己烯酸（γ-乙烯-γ-氨基丁酸，vigabatrin）[55～58]，(35)，$C_6H_{11}NO_2$，3-乙烯-3-氨基丁酸。本品的制备可由1,4-二氯-2-丁烯和丙二酸二乙酯在乙醇钠的存在下形成1,1-二（乙酯基）-2-乙烯基环丙烷（36），再与氨反应转变为3-碳酰胺基-5-乙烯基-2-吡咯烷酮（37），后者在醋酸中加热回流并以盐酸处理即可得γ-乙烯基-γ-氨基丁酸（35）。



(36)



(37)



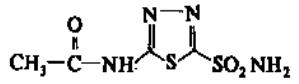
(35)

氨己烯酸为GABA转氨酶抑制剂，干扰神经递质的分解代谢，可明显提高脑内GABA水平，减少癫痫病人发病率。且病人耐受性良好，在癫痫治疗中为一有前途的化合物。目前尚未上市。正在进行临床试验。

2.10. 其 它

2.10.1. 乙酰唑胺

乙酰唑胺（acetazolamide, diamox）[59~61]，（38），$C_4H_6N_4O_3S_2$，*N*-［5-氨基磺乙酰基）-1,3,4-噻二唑-2-基］乙酰胺，其合成方法见文献［59］。

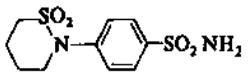


(38)

本品为碳酸酐酶抑制剂，通过抑制肾小管中的碳酸酐酶的活性产生利尿作用，1952年Bergstrom首次报告了临床上用乙酰唑胺治疗癫痫的疗效[60]。

2.10.2. 硫噻嗪

硫噻嗪（磺斯安，sulthiame）[62,63]，（39），$C_{10}H_{14}N_2O_4S_2$，4-（四氢-2*H*-1,2-噻嗪-2-基）苯磺酰胺-*S*,*S*-二氧化物，其合成方法见文献［62］。



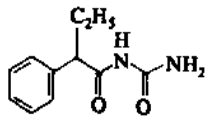
(39)

本品吸收较慢，也是一种很强的碳酸酐酶抑制剂，抑制芳胺乙酰转移酶，当与苯妥英钠合用时会影响苯妥英的代谢。

主要用于精神运动性发作，与其它抗癫痫药合用对大发作和局限性发作也有效。最大缺点为有常见不良反应，如厌食、感觉异常、头痛和共济失调等。

2.10.3. 苯乙酰脲

苯乙酰脲（ethylphenacemide），（40），$C_{11}H_{14}N_2O_2$，*N*-（氨甲酰基）-*α*-乙基苯乙酰胺，其合成见文献［64］。

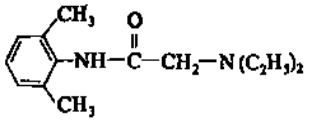


(40)

本品毒性较小，仅用于精神运动性发作。

2.10.4. 利多卡因

利多卡因（lidocaine）[65,66]，（41），$C_{14}H_{22}N_2O$，2-（二乙氨基）-*N*-（2,6-二甲基苯基）乙酰胺。



(41)

利多卡因为常用的局部麻醉药，有时可用于治疗癫痫持续状态。

参考文献

[1] 杨藻宸等编著，《医用药理学》，第二版，139页，人民卫生出版社，北京，1984年。

[2] Belago, J. H. et al., *Pharm. Index*, **22**(2), 12(1980).

[3] 张承耀，国外药学（合成药、生化药、制剂分册），**2**(2)，28(1981)。

[4] Locock, C., *Lancet*, **1**, 527(1857).

[5] Hauptmann, A., *Muensch. Med. Wochenschr*, **59**, 1907(1912).

[6] Putnam, T. J., Merritt, H. H., *Science*, **85**, 525(1937).

[7] Merritt, H. H., Putnam, T. J., *J. Am. Med. Assoc.* **111**, 1068 (1938).

[8] Chamberlain, J. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 352(1935).

[9] US 2358072(1944), Inman, M. T., Bitler, W. P. (Kag-Fries Chemical Inc.); *CA*, **39**, 1020(1945).

[10] 同[1]，142页。

[11] Swinyard, E. A. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **43**, 114 (1954).

[12] Biltz, H., Seydel, K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **44**, 411(1911).

[13] US 2409754(1946), Henze, H. R. (Parke Davis & Co); *CA*, **41**, 1250c(1947).

[14] GB 15933(1913).

[15] SE 166004(1934).

[16] Vida, J. A. (ed.), "Medicinal Chemistry —— A Series of Monographs", vol. 15, Academic Press, New York-San Francisco-London, 1977.

[17] US 2575692(1951), Spielman, M. A. (Abbott Labbott Laboratories); *CA*, **46**, 9612f(1952).

[18] Spielman, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1244(1944).

[19] Miller, C. A., Long, L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 373 (1953).

[20] Clarke, T. H., Behr, L. D., *Org. Synth. Coll.*, **2**, 562(1959).

[21] Miller, C. A., Long, L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4895 (1951).

[22] Sahay, S., Sircar, G., *J. Chem. Soc.*, 1252(1927).

[23] US 2643258(1953), Miller, C. A., Long, L. M. (Parke Davis

& Co.);*CA*,**48**,5882e(1954).
[24] US 3102116(1963),Chase,G. (Hoffmann-La Roche Inc.); *CA*,**60**,536h(1964).
[25] US 3109843(1963),Reeder,E.,Sternbach,L. H. (Hoffmann-La Roche Inc.);*CA*,**60**,2994a(1964).
[26] US 3136815(1964),Reeder,E.,Sternbach,L. H. (Hoffmann-La Roche Inc.);*CA*,**61**,9515f(1964).
[27] US 3116205(1963),Heilig,H. E.,Brown,E. S. (Olin Mathieson Chemical Corp.);*CA*,**61**,8143a(1964).
[28] US 3123529 (1964), Kariss, J., Newmark, H. L. (Hoffmann-La Roche Inc.);*CA*,**60**,12035e(1964).
[29] Sternbach,L. H. et al.,*J. Med. Chem.*,**6**,261(1963).
[30] Bladin,P. F.,*Med. J. Aust.*,683(1973).
[31] Pinder,R. M. et al.,*Drugs*,**12**,321(1976).
[32] US 2948718 (1961), Schindler, W. (Geigy Chemical Corp.);*CA*,**55**,1671b(1961).
[33] Bonduelle,M.,*Rev. Neurol.*,**110**,209(1964).
[34] Blom,S.,*Lancet*,**1**,839(1962).
[35] BE 614616 (1962), (Geigy, A. G.); *CA*, **58**, 11338c (1963).
[36] US 2948718 (1960), Schindler, W. (Geigy Chemical Corp.);*CA*,**55**,1671b(1961).
[37] Sillanpaa,M.,*Acta Neurol Scand.*,Suppl **88**,(1981).
[38] Lawless,L. M.,*Neurology*,**32**,415(1982).
[39] Morselli, P., Frigerio, A.,*Drug metab. Rev.*,1,97～113 (1975).
[40] Burton,B. S.,*Am. Chem. J.*,**3**,385～395(1882).
[41] Simon,D. et al.,*Epilepsia*,**16**,549(1975).
[42] Sherwin Allan,L. et al.,*Excerpta Medica*,**4**,(1979).
[43] Pinder,R. M. et al.,*Drugs*,**13**,81(1977).
[44] Callagham, N. et al., *International Congress and Symposium*, (Number 30), 47 (1980).
[45] Woodbury, D. M. et al., "Antiepileptic Drugs", 2nd ed., p. 550, Raven Press, New York, 1982.
[46] DE 2535599 (1976), Grivsky, E. M.; *CA*, **84**, 164492x (1976).
[47] 同[45],pp. 817～823.
[48] 张晓晖等,北京医学院学报,12(2),83(1980)。
[49] 裴印权等,中华医学杂志,**58**,216 (1978);**58**,223 (1979)。
[50] 人民医院癫痫门疹,中华内科杂志,新**2**,321(1977)。
[51] Pachaly,P.,*Drugs Today*,**24**(11),781(1988).
[52] Mactinez-lage,J. M. et al.,*Epilepsia*,**25**(5),586(1984).
[53] Burtholini,G.,*Medicin Res. Rev.*,**5**,55(1985).
[54] Worms,P. et al.,*J. Pharmacol. Exp. Thera.*,**220**,660(1982).
[55] Palfreyman, M. G. et al., *Biochem. Pharmacol.*, **30**, 817 (1981).
[56] Horton,R. W. et al.,*Br. J. Pharmacol.*,**63**,3909(1978).
[57] Meldrum, B. et al., *Psychopharmacology* (Berlin), **58**, 47 (1978).
[58] Meldrum,B. S. et al.,*Eur. J. Pharmacol.*,**89**,149(1983).
[59] Roblin, R. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4890 (1950).
[60] Bergstrom,W. H. et al.,*Am. J. Dis. Child.*,**84**,71(1952).
[61] US 2554816(1951),Clapp,J. W.,Roblin,R. O. (American Cyanamid Co.);*CA*,**46**,3087h(1952).
[62] DE 1111191(1961),(Farbenfabriken Bayer AG);*CA*,**59**,5146(1963).
[63] US 2901506(1959),Bullock,M. W.,Hand,J. J. (American Cyanamid Co.);*CA*,**54**,2166d(1960).
[64] DE 249241(1912),(Farbenfabr.,Vorm Bayer & Co.);*CA*,**6**,3165(1912).
[65] GB 758224(1956),Hardie Isabella,P. S.,Stern,E. S. (J. F. Macfarlan & Co.,Ltd.);*CA*,**51**,1480g(1957).
[66] US 2797241(1957),Brown,Charles,L. M.,Poole,A.;*CA*,**52**,1227i(1958).

基本参考文献

1. 杨藻宸等编著,《医用药理学》,第2版,人民卫生出版社,北京,1984年。
2. Woodbury, D. M. et al., "Antiepileptic Drugs", 2nd ed., Raven Press,New York,1982.
3. Frey, H. H., Janz,D.,"Antiepileptic Drugs",Spring, Heidelberg-New York-Tokyo,1985.

kangdongmaizhouyangyinghua yaowu

抗动脉粥样硬化药物 Antiatherosclerotic Agents

见心血管疾病药物。

kanggaoxueya yaowu

抗高血压药物 Antihypertensive Agents

见心血管疾病药物。

kanghuaixuesuan
抗坏血酸 Ascorbic Acid 见维生素。

kangjiaolüyao
抗焦虑药 Antiolytics 见精神病治疗药物。

kangjingshenfenliezhengyao
抗精神分裂症药 Antipsychotics(Newroleptics) 见精神病治疗药物。

kangjingdianji

抗静电剂　Antistatic Agents

张淑琴　山西省化工研究所

1. **概述**…… 667
2. **静电荷的产生与积累**…… 668
2.1. 静电荷的产生…… 668
2.2. 物体带电…… 668
2.2.1. 粉体带电…… 668
2.2.2. 液体带电…… 668
2.2.3. 气体带电…… 669
2.2.4. 高分子材料带电…… 669
2.3. 静电的危害…… 669
3. **抗静电剂作用机理**…… 670
3.1. 抗静电剂性能和要求…… 670
3.2. 影响抗静电性能的因素…… 671
3.2.1. 湿度和温度的影响…… 671
3.2.2. 与树脂相容性的影响…… 671
3.2.3. 高聚物分子结构的影响…… 671
3.2.4. 抗静电剂表面浓度的影响…… 671
3.2.5. 其它添加剂的影响…… 671
4. **抗静电剂分类**…… 672
4.1. 阴离子型…… 672
4.1.1. 硫酸衍生物…… 672
4.1.2. 磷酸衍生物…… 673
4.1.3. 高级脂肪酸盐和羧酸盐…… 673
4.1.4. 聚合型阴离子抗静电剂…… 673
4.2. 阳离子型抗静电剂…… 674
4.2.1. 季铵盐…… 674
4.3. 非离子型抗静电剂…… 675
4.3.1. 脂肪酸多元醇酯…… 675
4.3.2. 脂肪酸聚乙二醇酯…… 675
4.3.3. 聚醚型抗静电剂…… 676
4.3.4. 羟乙基脂肪胺…… 676
4.3.5. 烷醇酰胺及其酯…… 677
4.3.6. 烷基醚醇胺类…… 677
4.4. 两性型抗静电剂…… 677
4.4.1. 季铵羧酸内盐…… 677
4.4.2. 咪唑啉金属盐…… 678
4.5. 其它类型抗静电剂…… 678
5. **应用**…… 678
5.1. 纺织品用抗静电剂…… 679
5.2. 塑料用抗静电剂…… 680
5.2.1. 塑料的表面处理与外部抗静电剂…… 680
5.2.2. 塑料用内部抗静电剂…… 683
5.3. 其它方面的应用…… 684
5.3.1. 油品用抗静电剂…… 684
5.3.2. 纸用抗静电剂…… 686
5.3.3. 粉体用抗静电剂…… 686
6. **抗静电性能测试**…… 686
6.1. 静电荷密度和衰减值的测定…… 687
6.2. 静电电位的测定…… 687
6.3. 电阻率的测定…… 687
7. **毒性**…… 688
8. **进展**…… 688
8.1. 发展概况…… 688
8.2. 技术进展…… 688
参考文献…… 689

1. 概　述[1~8]

大约在2500年以前，古希腊人发现用绸摩擦的琥珀能够吸引细小物体，这是人类早期记载的静电现象。中国东汉时期王充所著《论衡·乱龙篇》里"顿牟掇芥"的记载中，"顿牟"指的是琥珀，"掇芥"指的是吸引轻小物体，"顿牟掇芥"显然是静电现象的记载[5]。随后，很多科学家发现这种摩擦带电现象在其它许多物体摩擦时也会产生，如金刚石、玉石、硫黄、蜡、松香，甚至金属等也具有摩擦带电的性质。1785年荷兰人M. Van

Marum 采用一块直径为 5 英尺的玻璃板与毛皮接触，并且快速旋转，成功地进行了摩擦起电熔化金箔的实验。由此可见，因摩擦引起的物体带电现象是不容忽视的。

在现代工业生产及日常生活中，如纺织工业中大量合成纤维的生产和加工；电子工业中各种静电敏感性元件的生产、运输、贮放；特别是在使用和贮存各种易燃易爆物品的场所，静电荷的积累往往会造成重大的损失和灾难。

在纺织工业领域，大量合成纤维的生产和使用，因静电造成的吸力、斥力、电击、放电现象给纤维的生产和加工带来很大危害。在日常生活中，由于衣着带静电常常产生使人烦恼的电击和放电现象更是屡见不鲜。

在化学工业、炼油工业、采矿业以及军工工业中，由于各种非金属材料的应用，因静电积累所造成的危害已有多次报道。此外，在其它工业部门如塑料加工、感光材料、印刷业等也常遭到静电干扰。因此，采取措施消除静电荷，防止静电积累已刻不容缓。

众所周知，不同的材料其导电性各不相同，具有传导性的金属材料其表面电阻为 10^{-5}～$10^{6}\Omega$，半导体材料表面电阻一般为 10^{6}～$10^{9}\Omega$，表面电阻在 $10^{14}\Omega$ 以上的材料是绝缘材料。一般认为，表面电阻在 10^{13}～$10^{8}\Omega$ 的材料为抗静电材料，这种抗静电性能是通过抗静电剂处理而获得的。

抗静电剂是一类能够防止产生静电荷，或能有效地消散静电荷的化学添加剂。抗静电剂与导电剂不同，自身没有自由活动的电子，属于表面活性剂范畴（见表面活性剂和洗涤剂），通过离子化基团或极性基团的离子传导或吸湿作用，构成泄漏电荷通道，达到抗静电目的。

近年来，由于功能性导电高分子材料的合成与应用，拓宽了抗静电材料领域的品种范围，但是这类物质的合成较困难，成本较高，目前尚未广泛应用。

2. 静电荷的产生与积累

2.1. 静电荷的产生

两种不同结构的物质表面相互接触，由于其分子、原子以及电子的吸引作用各不相同，瞬间就能产生电荷，Helmholtz 的偶电层理论解释物体的带电，认为处于平衡状态的原子中的正负电荷，由于在接触摩擦中接受了表面能量，形成偶电层，脱离摩擦后，导电率高的一方失去电子带正电荷，而导电率低的一方则因接受电子带负电荷。物体的带电过程及带电序列如图 1 所示。

一般来说，分子结构中含有极性基团较多的聚合物易带正电荷，而非极性聚合物带负电荷。带电的难易程度视物质的种类、性质以及形态不同有较大差异。可以用测量体积电阻率和表面电阻率、摩擦带电量和带电压，

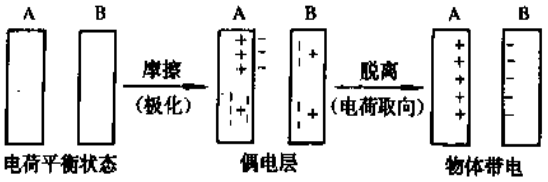
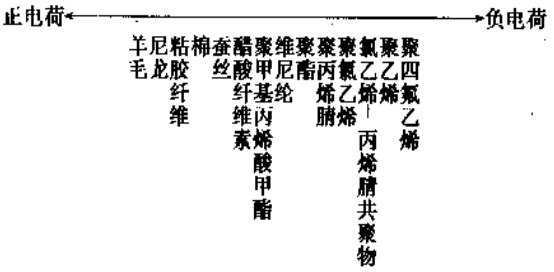


图 1　物体带电过程图解

以及带电半衰减期来衡量带电的难易程度。

通常，某些物质的摩擦带电序列如下：



许多物体，如气体、液体和粉体，以及天然或合成高分子材料因摩擦而带有静电。物体一旦带有静电荷，若没有有效的泄漏通道，静电积累将会发生静电引力（或斥力）、电击或火花放电现象，这在易燃易爆物质环境条件下会酿成巨大灾害。

2.2. 物体带电

2.2.1. 粉体带电[1]

各种粉体如烟道灰、煤粉、火药、面粉在加工或输送过程中，因与管壁或料斗壁的机械摩擦，或粉体颗粒间的滑动产生并积累静电荷。曾经有人测定了高氯酸铵、TNT 等火药的带电量在 $(-2\sim-10)\times10^{-9}$C/g，从而断定火药是一种能够产生大量静电荷的粉体。

金属是良导体，但对于表面氧化或沾污的金属粉末却显示出较高的电阻值，特别是尘埃沾污的粉末块，往往表现出强烈的带电现象。第二次世界大战期间制造燃烧弹的工厂因金属粉末带静电引起的事故曾发生多起。由此可见，粉末带电现象不容忽视。

2.2.2. 液体带电[1,4]

1913 年 Dolezalek 将苯以 4m/s 的速度流经直径 1～2cm 的管道，发现流经金属管的苯产生的静电压为 4000V，流经陶管的苯产生静电压 100V。流体的线速度越大，液体所带静电压越高。

在现代石油化学工业中，泵送原油、烃、各类化学

品，尤其是电导度低的液体带电现象更为严重。在液体与气体、液体与固体接触的界面，如在过滤、混合、喷射、吸收等化工操作中要充分考虑因液体带电可能引起的各种故障。表1列出各种液体的电导度与半衰期。

表1　液体的电导度与半衰期

液　体	电导度，MΩ/m	半衰期，s
高精度烃类	0.001	12000
石油轻馏分	0.01～10	1200～1.2
石油原油	1000～100000	0.012～0.00012
蒸馏水	100000000	4.8×10^{-6}

电导度低的液体极易产生静电荷并在液体内逐渐积累，静电荷的泄漏是依靠体积电导、表面电导和空中放电来实现的。高精度烃电导度极低，其半衰期可达12000s，在高速给油场合一定要进行抗静电处理。

2.2.3.　气体带电

大气中运动的气体和固体分子或离子接触和碰撞产生带电，如飞机撞气、二氧化碳灭火器喷出气体、高压气体喷出等都会产生带电现象。表2列出高压气体释压时气体带电[1]。

表2　高压气体释压时的带电情况

气　体	压力变化，MPa (kgf/cm²)	带电压，V	
		5s后	最高值
干燥氧气	13.73→0 (140→0)	<300	>3400
湿润氧气	12.94→6.47 (132→66)	<300	>4500
	1.27→0.49 (13→5)	<50	>1500
干燥氮气	13.73→5.39 (140→55)	<300	>4570
	5.39→0.29 (55→3)	<300	4330
湿润氮气	14.61→0.98 (149→10)	<300	>2540
	0.98→0 (10→0)	<300	<300
二氧化碳	4.41→2.94 (45→30)	13500	20200
	0.88→0 (9→0)	3500	>3500
甲　烷	12.26→5.88 (125→60)	<3500	12000
	5.39→0.29 (55→3)	3500	18100
丙　烷	0.52→0 (5.3→0)	<300	4000

氢的最小引燃能为0.02mJ，3kV的带电压的放电能量就足以引燃氢造成着火和爆炸。

2.2.4.　高分子材料带电

具有高阻抗的高分子材料已成为现代工业中广泛使用的重要材料，尤其是作为绝缘材料。材料的电性能取决于本身的化学键和在室温时的比电导。通常某些聚合物的比电导在10^{-9}～10^{-20} $(\Omega\cdot cm)^{-1}$，表3列出某些聚合物的比电导[5~7]。

表3　某些聚合物（室温时）比电导

聚　合　物	比电导，$(\Omega\cdot cm)^{-1}$
聚四氟乙烯	10^{-20}
聚乙烯	10^{-17}
聚丙烯	10^{-17}
聚苯乙烯	10^{-17}
聚异戊二烯	10^{-15}～10^{-16}
聚甲基丙烯酸甲酯	10^{-14}～10^{-16}
聚丁二烯	10^{-14}～10^{-15}
聚氯乙烯	10^{-13}～10^{-15}
聚氯化戊二烯	10^{-12}
丁二烯-丙烯腈共聚物	10^{-9}

比电导低的高分子化合物易产生并积累静电荷。

2.3.　静电的危害

物体所产生的静电荷，同性相斥，异性相吸，在纺织工业中，常常造成纤维的制造和加工中的“飞花”、缠绕、集束困难等静电障碍[8~10]。

同时，物体静电荷积累达2kV以上，人体与之接触就会有轻微的电击感，由于合成纤维制品作为衣着和室内装饰方面的广泛应用，以及化纤地毯、地板革，甚至公共场所的塑料桌椅等，都大量积累静电荷，在一般情况下发生电击虽无多大危险，但给人们日常生活带来许多烦恼。在有易燃易爆物品存在的特种场所，一个微小的电火花则会导致可燃性气体、液体、粉末的燃烧或爆炸，给工业生产、生命安全带来极大危害。

物体所带静电荷的放电，一般指积累的静电荷两极间气体的离子化造成的火花放电。放电能量：

$$E=\frac{1}{2}CV^2$$

式中　E——放电能量；

C——静电容量；

V——静电压。

表4列出不同静电压静电放电能。

石油制品，有机溶剂的引燃能量都较低，在标准大气压下，丙烷的引燃能只有0.3mJ。人体带静电3kV的静电放电能就足以引燃汽油和空气混合物[10]。

表4 静电放电能量

静电压，kV	放电能，mJ						
	5	10	25	100	200	300	500
0.5	0.0006	0.0012	0.0031	0.0125	0.0250	0.0375	0.0625
1	0.0025	0.005	0.0125	0.050	0.100	0.150	0.250
2	0.0100	0.020	0.050	0.200	0.400	0.600	1.000
3	0.0225	0.045	0.113	0.450	0.900	1.350	2.250
5	0.0625	0.125	0.313	1.250	2.500	3.750	6.250
10	0.250	0.500	1.250	5.000	10.00	15.00	25.00
15	0.563	1.125	2.812	11.25	22.50	33.75	26.20

塑料加工过程中，如在干混、切粒、薄膜制造中因静电现象引起薄膜卷曲、撕裂、吸尘等种种障碍。

各种粉体也易带静电荷[11~14]，如乌洛托品粉末在机械操作中，很容易显示 10^{-9}C/g 的带电量，仅有 5mJ 以下的放电能就能引燃它[12]。火药、炸药因静电引起的着火和爆炸事故早有报道[15]。

在电子电气工业中，静电常引起电子元件失灵失效，导致信号失落，洁净度下降。有资料报道，塑料电子部件在贮运过程中，因静电引起的破坏废品率可达 50%。针对这一问题，美国已颁布新的军用包装规范，严格要求所有军用电子包装都必须防静电。

由于液体带电，在石油炼制、化学工业等部门因静电放电产生的火灾和爆炸事故早已报道。1954 年荷兰壳牌石油公司就发生过因静电引起的连续爆炸事故[15]。事后这家公司以此为契机组织了大规模的调查研究和实验，终于查明了原因并且开发了 SAA (Shell Antistatic Additive) 抗静电剂。

多年来，工业防静电问题已得到世界各国的普遍重视。特别是对接触易燃易爆物品环境下的生产和操作安全问题，如在煤矿井下，对于各种非金属材料的应用国家已制定法规，同时也开发了消除静电危害的各项有力对策。

3. 抗静电剂作用机理

一般来说，抑制静电荷的产生和促进电荷的泄漏同样都能解决材料的带电问题。因此，通常工业上用来消除和防止材料带电的方法主要有以下几种：

a. 提高材料加工环境和使用场所湿度，有利于抑制静电荷的产生并促进电荷的泄漏；

b. 对材料进行结构改性，引入极性化或离子化基团，提高导电性；

c. 在材料加工过程中利用导电装置，或在制品中夹带导电性材料，形成泄漏通道；

d. 使用氧化剂或采用电晕放电处理制品表面，提高材料的表面导电性；

e. 在高分子材料中添加导电性填料如炭黑、石墨、金属或金属氧化物粉末，提高材料的离子传导和电子传导性；

f. 采用导电性高分子材料或导电性涂料对材料进行表面处理；

g. 使用抗静电剂对材料进行抗静电处理，提高材料的极性和吸湿性。

以上几种方法各具特点。其中，对于聚合物结构改性，即在聚合物分子中引入极性基团或离子化基团，如聚苯乙烯的磺化、磺酸基的引入能够降低聚苯乙烯的固有电阻。或者采用极性单体自聚或共聚，这种对聚合物进行结构改性的方法是抗静电的基本方法，但是有很大的难度和一定的局限性。

使用机械装置传导静电荷，往往受到场地和使用条件的限制。

掺入导电性材料虽然比较简单，鉴于某些导电剂价格昂贵，难以推广。

因此，目前普遍采用添加或涂覆抗静电剂的方法来达到抗静电的目的。

3.1. 抗静电剂性能和要求

具有抗静电性能的物质，主要是一类表面活性剂，可以按照使用方式、化学组成、表面活性剂类型等不同方式进行分类[5]。按照使用方式可分为外部抗静电剂和内部抗静电剂两大类型。理想的外部抗静电剂应当具备以下基本条件：

a. 可溶或可分散在某种溶剂中；

b. 可牢固结合在树脂表面，不因摩擦、洗涤而逸散和丧失；

c. 抗静电效果好，在低温、低湿环境中也有效；

d. 不污染制品；

e. 毒性低；

f. 价廉。

一般来说，外用型抗静电剂易因摩擦、溶剂或水的浸蚀而丧失，难以维持持久的抗静电效果。而内部抗静电剂是在树脂加工过程中（或在单体聚合过程中）添加到树脂组分中的，所以又称为混入型抗静电剂，由于它相容于树脂中，所以耐久性好，故又有“永久性”抗静电剂之称，良好的内部抗静电剂应具备以下条件：

a. 抗静电效能高且持久，耐热性好，能经受树脂高温（170~200℃），反复加工条件下不挥发，不损失；

b. 不影响树脂的物理机械性能；

c. 与树脂的相容性适宜，不影响加工性，不促进树脂热分解；

d. 与其它助剂并用不相抗；

e. 毒性小；

f. 价廉。

3.2. 影响抗静电性能的因素

无论是使用外部抗静电剂还是内部抗静电剂对材料进行抗静电处理，环境的相对湿度、温度以及表面浓度是对抗静电性能的主要影响因素。

3.2.1. 湿度和温度的影响

众所周知，水具有一定的导电性，纯水的电导率大约为3.3×10^{-5} S·cm $^{-1}$，其带电半衰期仅有10^{-6}s。因此，材料的表面若含有一定量的水分，即在一定的湿度条件下，绝缘性材料也会表现出一定的表面导电性，在有电解质存在的情况下会形成水合离子，提高了导电性。湿气化离子化合物产生离子化基团，构成离子导电通道。对非离子化合物而言，由于本身的增湿作用，亲水基与空气中的水分形成氢键，产生离子化趋向，除了构成泄漏电荷通道外，还充当电荷交换接触点，实现电荷交换。最近的研究表明[16]，带有—OH、$—NH_3$的抗静电剂，通过形成氢键，电荷的转移可由质子转移来完成。因此，环境湿度越大，抗静电效果越好。以非离子型的乙氧基化脂肪胺为例，相对湿度分别为15%和50%时，表面电阻可相差10～1000倍。

一般，在室温情况下，对抗静电效果影响不大，但温度升高有增大抗静电性能的趋向，这可以理解为随着温度升高，抗静电剂分子的迁移性增大的缘故。

3.2.2. 与树脂相容性的影响

抗静电剂与树脂的相容性取决于高分子材料的分子结构和抗静电剂的极性，极性相近者相容。作为内部抗静电剂寻求与树脂之间适宜的相容性是至关重要的。两者相容性过甚，由于分子间的引力，抗静电剂分子的迁移较难进行，这样表面损失的抗静电剂不能及时得以补充，难以发挥良好的抗静电效果。而相容性太差往往造成加工困难，同时抗静电剂会大量析出，造成制品外观性能下降，析出的抗静电剂很快损失，同样也难以维持持久的抗静电效果。因此，选择适当的亲水性和亲油基的搭配，是抗静电剂特别是内部抗静电剂分子设计首先要考虑的。

3.2.3. 高聚物分子结构的影响

在与分子结构有关的参数中，首先是玻璃化温度(T_g)，在玻璃化温度以上，靠聚合物分子的微观布朗运动，加到聚合物中的抗静电剂分子不断向表面迁移。在此温度以下，聚合物分子呈冻结状态，抗静电剂几乎封闭在聚合物分子之间，很难向表面迁移。所以，在这种情况下，要选择与树脂极性差别大的抗静电剂，并适当增大添加量，借助成型加工时，通过模具表面向制品表面转移。有时对制品进行热处理到玻璃化温度以上，方能达到预期的抗静电效果。

再一方面，聚合物结晶状态的不同也造成抗静电剂迁移速率的差异。由于内部抗静电剂存在于高聚物的非结晶部分，结晶性低的分子运动障碍少，抗静电剂易迁移。

3.2.4. 抗静电剂表面浓度的影响

抗静电剂在制品表面的分布仅仅依靠形成单分子导电层是不够的。对内部抗静电剂而言，尽管在加工时应当将它均匀分布，但在树脂处于熔融状态时，作为表面活性剂，抗静电剂会在树脂与空气或树脂与金属（加工机械或模具）界面形成稠密的排列。树脂固化后，抗静电剂的极性基团朝着空间一侧排列形成导电层，其厚度可达1至若干个分子层。导电层的抗静电剂必须达到一定浓度才能显示出抗静电效果，这一浓度称为临界浓度。各种抗静电剂的临界浓度因自身的化学结构、组成、极性、温度和使用情况而异。在聚乙烯吹塑膜表面涂覆不同浓度的二羟乙基硬脂酰胺甲醇溶液，干燥后测得的结果表明，二羟乙基硬脂酰胺的表面浓度达到$0.5\sim10^{-2}$ mg/cm^{2}时，方能显示出抗静电作用，见表5。

表5 抗静电剂浓度和表面电阻的关系

抗静电剂-甲醇溶液浓度	抗静电剂表面浓度 mg/cm^2	表面电阻(25℃，相对湿度60%)，Ω
0	0×10^{-2}	$>8\times10^{16}$
0.05	0.06×10^{-2}	$>8\times10^{16}$
0.10	0.12×10^{-2}	$>8\times10^{16}$
0.50	0.50×10^{-2}	2.6×10^{12}
1.00	1.10×10^{-2}	5×10^{10}
2.00	2.00×10^{-2}	4×10^{9}

注：抗静电剂浓度是以涂覆量计算出来的表面附着量。

3.2.5. 其它添加剂的影响

在塑料加工和纺织油剂以及石油制品的调制中，同时还要配入其它类型的添加剂，这些添加剂的存在也对抗静电性能产生不同程度的影响。某些润滑剂、稳定剂、颜料、填充剂、阻燃剂等也会影响抗静电效果。当与润滑剂并用时，特别是外润滑剂优先于抗静电剂迁移到制品表面，所形成的润滑剂表面膜层影响了抗静电剂的析出，不利于发挥抗静电性能。但从另一个角度来看，表面润滑膜的形成，减少了摩擦性，一定程度地抑制了静电荷的产生。

同样，颜料的分散性和填充剂的吸附性都会影响抗静电剂的作用效果。

在软质PVC加工中，增塑剂的使用会提高抗静电剂作用性能。作为热稳定剂使用的阴离子型金属皂（见热

稳定剂）往往会和阳离子型抗静电剂复合，不仅会降低抗静电性能，而且还使热稳定性下降。

此外，含卤阻燃剂会使非离子型抗静电剂减效，含镍光稳定剂对于抗静电剂的迁移有阻滞的倾向。因此，在实际配方中，要格外注意与其它添加剂之间的互相影响。

4. 抗静电剂分类

按照使用方式分类，抗静电剂可分为外部抗静电剂和内部抗静电剂两大类。

外部抗静电剂是把抗静电剂以一定浓度溶于醇或醇-醇混合溶剂中，对塑料制品表面进行涂覆或浸渍，经过烘干或凉干后抗静电剂牢固地结合在制品表面。使用外部抗静电剂不影响聚合物的加工性和物理机械性能，但是会因摩擦、洗涤或向聚合物内部迁移而逐步减少，因此，外部抗静电处理难以维持持久的抗静电效果。

内部抗静电剂是在聚合物材料加工前或加工中加入的，其分子分散在聚合物分子之间，表面的抗静电剂损失后，能及时迁移到制品表面，使其保持持久的抗静电效果。

在实际中采用的外部或内部抗静电剂大多数都具有表面活性剂的特性，即在分子结构中同时存在非极性部分（疏水基 R）和极性部分（亲水基 y），通过一个连结基（x）相联，通式为：

$$R—x—y$$

C_{12}以上的烷基是典型的疏水基，而羟基、羧基、磺酸基、醚键等吸水基由短碳链连结基相联。疏水基亲水基分类见表 6。

根据抗静电剂分子中的亲水基能否电离，以及离子化特征，抗静电剂又可分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。

4.1. 阴离子型

在这类抗静电剂中，分子的活性部分是阴离子，其中包括烷基磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐、二硫代氨基甲酸盐、羧酸盐等。其阳离子部分多为碱金属或碱土金属的离子、氨、有机胺、氨基醇等。广泛用于化纤油剂的抗静电剂组分，油品用抗静电剂。在塑料工业中，除了某些烷基磷酸酯、烷基硫酸酯及其胺盐用作外部抗静电剂外，一般较少用作内部抗静电剂使用。

4.1.1. 硫酸衍生物[16,17]

作为抗静电剂使用的硫酸衍生物包括：硫酸化脂肪、硫酸化脂肪酸、硫酸化脂肪酸酯、硫酸化脂肪酰胺、硫酸化高级脂肪醇及其环氧乙烷加合物，以及磺酸盐等。

（1）硫酸化脂肪酸盐　这类阴离子化合物是早已作为合成纤维油剂的抗静电剂组分使用的，具有良好的乳化性、柔软性[18,19]，还作为纺织品的处理剂、渗透剂、湿润剂。一般是采用含有双键的不饱和油脂、不饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸酯，如蓖麻油、油酸、油酸丁酯与浓硫酸反应，再用 NaOH 中和制造的。反应如下：

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7CH_2{-}\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2)_7{-}COOH \xrightarrow{NaOH}$$

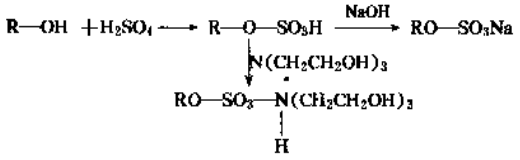
$$CH_3(CH_2)_7CH_2{-}\underset{\displaystyle OSO_3Na}{\underset{|}{CH}}{-}(CH_2)_7{-}COOH$$

表 6　抗静电剂疏水基亲水基分类表

疏　水　基	微疏水基	一般亲水基	强亲水基
$CH_3-(CH_2)_n-$　烷烃链	$-CH_2-O-CH_3$	$-OH$	$-C_6H_4SO_3H$
		$-COOH$	
C_6H_5-　苯基	$-C_6H_4-O-CH_3$	$-CN$	$-SO_3H$
		$-NH-CONH_2$	
$C_6H_{11}-$　环己基	$-COOCH_3$	$-CONH_2$	$-SO_3Na$
	$-CS-$		$-COONH_4$
$C_{10}H_7-$　萘基	$-CSSH-$	$-COOR$	$-Cl$
$+CH_2-CH_2-CH_2O+_n$	$-CHO$	$-OSO_3H$	$-Br$
$CH_3-(CH_2)_n-C_6H_4-$	$-NO_2$	$-NH_2$	$-I$
$(CH_3)_2Si(CH_2)_n$			
$+CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO+_n$			

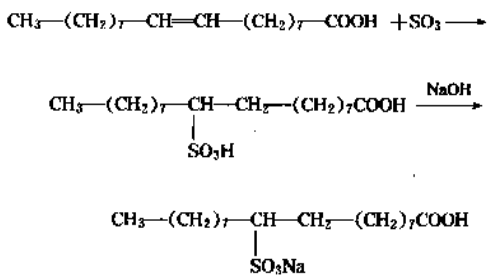
此类抗静电剂由于热氧稳定性差，一般不作内部抗静电剂使用，多用作合纤油剂、纸及照相材料外用抗静电剂、油品抗静电剂。

(2) 高碳醇硫酸酯盐[21~23]　C_{12}～C_{18}的高碳脂肪醇用浓硫酸或发烟硫酸进行酯化，再用碱(无机碱或有机碱)中和而制得。

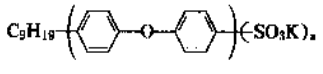


这类化合物主要用于合成纤维油剂，具有良好的抗静电性、平滑性，为了提高乳化性和润湿性，脂肪醇与环氧乙烷加合后再用硫酸酯化，生成的脂肪醇聚氧乙烯基醚硫酸酯可用于纸张、照相材料，具有良好的抗静电性、附着性。

(3) 脂肪酸磺酸盐[24]　与硫酸盐比较，磺酸盐分子结构中少一个氧原子，虽然水溶性及乳化性稍差于硫酸盐，但氧化稳定性却优于硫酸盐。磺酸盐的合成是采用含有双键的油脂、脂肪酸或不饱和烃与发烟硫酸或三氧化硫直接磺化，再用碱中和制得。

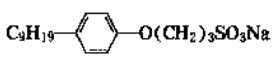


这类化合物为代表的抗静电剂如对壬基联苯醚磺酸盐(抗静电剂 DPE)[25]，如下面结构式所示：



此类抗静电剂用在涤纶胶片中，赋予良好的抗静电效果。

又如抗静电剂 NP，化学组成为对壬基苯氧基丙烷磺酸钠，结构式如下：

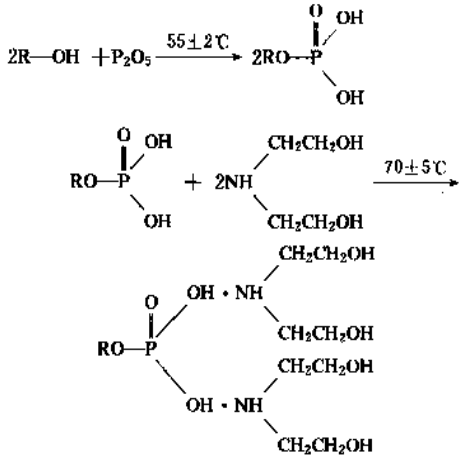


可用于纺丝油剂。

此外，烷基磺酸的多价金属盐，特别是 C_8 以上的烷基磺酸铬、钙盐，是烃类良好的抗静电剂，大规模的泵送试验表明，在汽油中很少的添加量就能显示良好的抗静电效果[4]。

4.1.2. 磷酸衍生物

采用高碳醇，或高碳醇聚氧乙烯基醚、烷基酚聚氧乙烯基醚与五氧化二磷反应，再用碱(无机或有机碱)中和。生成的酯有单、双酸性磷酸酯和磷酸酯。作为抗静电剂使用的主要是单烷基磷酸酯和二烷基磷酸酯及其盐。如抗静电剂-P，合成如下：



产品为橙黄色粘稠液体，平均分子量为 448，pH 值 8～9，有机磷含量 6.5～8.5%，易溶于水和有机溶剂，有吸湿性。作为合纤油剂的抗静电剂、平滑剂，用量 5～10%，可用于维尼纶、绵纶、涤纶油剂中。还可以用作油品的抗静电剂，能有效地提高电导度[26]。也能作为塑料的外部用抗静电剂。

某些三烷基磷酸酯呈中性，属于非离子型表面活性剂，可用于软质 PVC、聚烯烃中作内部抗静电剂。

4.1.3. 高级脂肪酸盐和羧酸盐

此类化合物含有单个或多个 C_{12}～C_{18}的直链烷基或芳基疏水基，成盐的正离子为金属离子有钠、钙、镁、锶、钡、铬、铅、锌，或有机胺盐等。在聚氯乙烯加工中多用作热稳定剂、润滑剂（见热稳定剂）。此类化合物主要作油品的抗静电剂，如在汽油中与其它阴离子型抗静电剂（如烷基磺酸酯）并用，有效地提高电导度，起到很好的抗静电效果。如合成脂肪酸铬盐、油酸三乙醇胺盐、油酸钠盐、烷基水杨酸铬盐、松香酸铅盐[28]等，也是油品的抗静电剂。

4.1.4. 聚合型阴离子抗静电剂

马来酸酐与其它单体的共聚物盐、聚丙烯酸盐、聚苯乙烯磺酸盐，这类聚合型阴离子抗静电剂与被处理基料有良好的附着性，又称为永久性外用抗静电剂。

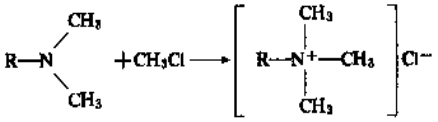
4.2. 阳离子型抗静电剂

阳离子型抗静电剂主要包括各种胺盐、季铵盐、烷基氨基酸盐等。其中季铵盐最为重要，抗静电性能优良，对高分子材料有较强的附着力，广泛用作纤维和塑料的抗静电剂[27]。但是，有些季铵盐化合物热稳定性差，具有一定的毒性和刺激性，并且与某些着色剂和荧光增白剂反应，作为内部抗静电剂使用受到限制。

4.2.1. 季铵盐

季铵盐是用叔胺与烷基化试剂通过季铵化反应来合成的。常用的烷基化试剂有烷基卤化物如 CH_3Cl、CH_3Br、$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$，芳香族卤化物如 $C_6H_5CH_2Cl$、C_6H_5Cl 以及硫酸二烷酯等。随着所使用的叔胺和烷基化试剂的不同，作为抗静电剂使用的季铵盐品种很多，较重要的代表性品种有以下几类。

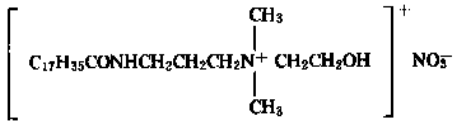
(1) 烷基叔胺氯化物 由十二烷基二甲基叔胺和氯甲烷反应，合成反应如下式：



(R 为 C_{12}～C_{18}的烷基)

在醇-水混合溶剂中，在碱性介质中，烷基二甲基叔胺与一氯甲烷反应生成烷基三甲基氯化铵，是一类优良的阳离子型抗静电剂，具有良好的表面活性、稳定性和生物降解性。三丁基铵氯化物盐，可作为液体烃的抗静电剂，能够有效地提高电导度[28,29]。硬脂酰三甲基氯化铵(如 Arguad 18)，硬脂酰二甲基戊基氯化铵，广泛作为纤维、织物的抗静电剂、柔软剂。同时也作为塑料的外用抗静电剂。

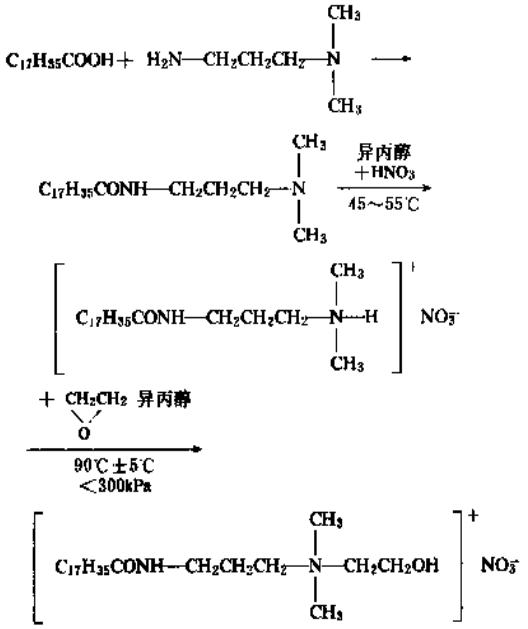
(2) 烷基叔胺硝酸盐 此类化合物是重要的季铵盐抗静电剂[30]，代表品种有抗静电剂 SN (上海助剂厂) 结构式如下：



化学名称 硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵硝酸盐。

产品性能 商品形式是以异丙醇-水为溶剂。含本品50%的溶液，呈淡黄色或琥珀色。分子量 476。pH 值 4～6。相对密度 0.95。闪点 (开口) 85～90℉。180℃轻微分解，250℃剧烈分解。在5%苛性碱或5%硫酸溶液中煮沸 1h 不发生水解。能溶于水、丙酮、醇类、氯仿、二甲基甲酰胺、二噁烷、甲基(或乙基、丁基)溶纤剂、苯等有机溶剂中。加热至50℃时可溶于四氯化碳、二氯乙烷、苯乙烯等。本品一般无腐蚀性，但其水溶液呈微酸性，应避免与易锈金属器具长期接触。

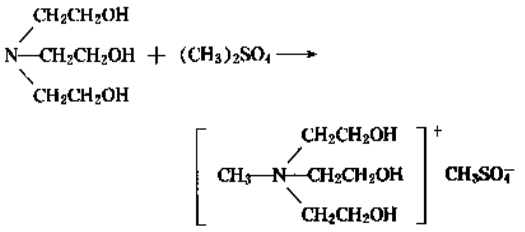
合成方法 采用硬脂酸与 *N*，*N*-二甲基丙二胺缩合，再与环氧乙烷和硝酸进行季铵化反应而制得。反应如下式：



用途 本品为带有酰胺结构的阳离子表面活性剂，广泛作为塑料的内、外抗静电剂，可用于聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂、ABS 树脂、聚乙烯、聚丙烯和聚酯等多种塑料。一般用量为 0.5～2%。作外部抗静电剂使用，可用含本品 1～10%的溶液喷涂、浸渍或刷涂到制品表面，然后烘干或凉干。作为内部抗静电剂使用通常是将本品溶于适当溶剂中掺混到树脂中，或将本品先与少量树脂粉预混合，再掺混到树脂中。也可以将本品 10～15%的溶液均匀喷洒在粉料中，于 60℃干燥除去溶剂，再进行加工。

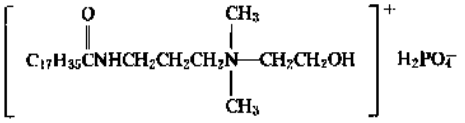
(3) 烷基叔胺硫酸酯盐[31] 此类化合物是由烷基叔胺与硫酸二甲酯或硫酸二乙酯进行季铵化反应制得的。代表性品种有：(月桂酰胺丙基三甲基铵) 硫酸甲酯盐 (美国氰胺公司 Cyastat LS)、*N*，*N*-双 (2-羟乙基) -*N*-(3′-十二烷氧基-2′-羟基丙基) 甲铵硫酸甲酯盐 (美国氰胺公司 Cyastat 609)、三羟乙基甲基季铵硫酸甲酯盐 (英国 Temas 公司 TM)、*N*，*N*-十六烷基乙基吗啉硫酸乙酯盐 (美国 Baird 公司 Barquat CME) 等[32]。

生产方法是采用烷基叔胺与硫酸酯的季铵化反应来实现的。以抗静电剂 TM 为例，三乙醇胺与硫酸二甲酯在80℃温度下反应 4h 即可制得[30]。



抗静电剂 TM 是聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺苯合成纤维的优良抗静电剂，一般用量为 0.5～2.0%。

(4) 烷基叔胺磷酸盐[31]　这类阳离子型抗静电剂有硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵二氢磷酸盐(美国氰胺公司 Cyastat SP)：



此类抗静电剂的商品形式为含本品 35%的异丙醇水溶液。外观呈淡黄色透明液体，pH 值 6～8，分子量 509，相对密度 0.94，闪点（开口）<80°F，在 5%氢氧化钠或 5%硫酸溶液中煮沸 1h 不发生水解。溶于水、丙酮、醇类和其它低分子极性溶剂。

本品可用于塑料材料的内部或外部抗静电剂或用于织物的表面处理，对塑料制品表面处理可用 1～10%的 SP 溶液喷涂、浸渍、或擦涂。作为内部抗静电剂使用，可直接加入树脂料中，加入量为 10～15%，混合后在 50～70℃下干燥以赶走溶剂后再成型加工。可适用聚氯乙烯、高填充聚苯乙烯，一般用量 0.5～1.5%。此外，SP 还适用于某些带电粉体的处理。

本品毒性低，含本品 35%的溶液（大鼠经口）LD_{50} 为 8.1g/kg，对皮肤无刺激，纯品对眼睛有刺激性。

除了季铵盐之外，阳离子型抗静电剂还包括烷基胺[16]、环胺[17]、酰氨基胺的盐[18]、咪唑啉盐[25]以及丙烯酰胺盐[27]等。广泛地用作纤维的抗静电剂和表面处理剂。

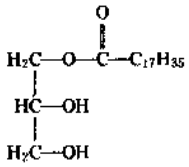
4.3.　非离子型抗静电剂

这类抗静电剂分子本身不带电荷而且极性很小。通常非离子型抗静电剂有一个较长的亲油基，使与树脂有良好的相容性。同时非离子型抗静电剂毒性低，具有良好的加工性和热稳定性，是合成材料理想的内部抗静电剂。主要有聚乙二醇酯或醚类、多元醇脂肪酸酯、脂肪酸烷醇酰胺、脂肪胺乙氧基醚等化合物。此类化合物分子中，烷基链长以及极性基团的数量，对发挥最佳抗静电效果至关重要。

4.3.1.　脂肪酸多元醇酯

这类抗静电剂主要包括甘油的脂肪酸单酯或双酯、山梨糖醇脂肪酸酯，这两种类型的多元醇酯都是重要的非离子型抗静电剂。

在甘油分子中，伯碳羟基的反应活性稍差于其它两个，在与脂肪酸的酯化反应中主要生成的单酯和双酯，是主要的非离子型抗静电剂，如甘油单硬脂酸酯(美国 Atlas 公司 Atmos 150)，甘油分子间脱水形成的甘油醚，与脂肪酸进行酯化反应生成的甘油醚脂肪酸酯也具有良好的抗静电性及防雾性。这类化合物的生产除了采用脂肪酸与甘油的酯化反应外，还可以采用天然油脂的醇解来生产。无论采用什么方法生产的甘油酯用分子蒸馏的方法可获得较高纯度的单酯或双酯。如甘油单硬脂酸酯，结构式如下：

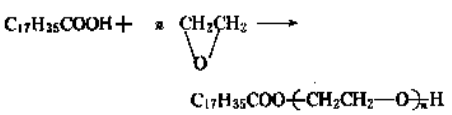


是由硬脂酸和甘油催化酯化来合成的。本品为固体，游离酸含量 1.5%，甘油含量 4%，单酯含量 40%，水分 0.5%，熔点 57℃，闪点 250℃，燃点 270℃。不溶于水，以 5%的浓度可溶于热丙酮、乙醇、三氯乙烯和二甲苯等。本品的热稳定性良好，并赋予制品透明性。可适用于聚烯烃、软质聚氯乙烯的内部抗静电剂，一般用量为 1～2%。在聚苯乙烯和 ABS 树脂中可适当增量。本品无毒，美国 FDA 认可适用于食品包装材料。

山梨糖醇和山梨糖醇酐的脂肪酸酯也能作为塑料的内部抗静电剂。此类化合物还具有良好的防雾性。

4.3.2.　脂肪酸聚乙二醇酯[33～35]

聚乙二醇的吸湿性是早期聚烯烃使用的内部抗静电剂，但是此类化合物附着性差，易喷出，抗静电性能差。采用脂肪酸与聚乙二醇酯化，由于亲油基的引入，大大改善了与树脂的相溶性。它是聚烯烃良好的内部抗静电剂，同时也是合成纤维油剂的重要组分，赋予纤维良好的抗静电性和平滑性。此类化合物还可以通过脂肪酸与环氧乙烷反应来合成。



脂肪酸聚乙二醇酯的代表性品种有美国 Drew 公司的 Drew Plast 032[32]，本品为固体，游离酸含量 0.5%，水分 1%，羟值 28，相对密度 1.052 (60℃)，闪点 275℃，燃点 325℃，浊点 64℃。可溶于热水，以 5%浓度可溶于

丙酮、醋酸乙酯、三氯乙烯、二甲苯等。并能溶于大多工业用增塑剂。可用于聚乙烯、聚丙烯和软质聚氯乙烯的抗静电剂。添加量为1～2%。也可以配成适当溶液对塑料制品进行外部处理。脂肪酸聚乙二醇酯类抗静电剂具有良好的热稳定性和相溶性，同时兼具爽滑性，无毒，美国FDA允许用于制造食品包装材料。

4.3.3. 聚醚型抗静电剂

采用脂肪醇或烷基酚为起始剂的环氧乙烷加合物聚醚，是重要的非离子型抗静电剂[36～39]。环氧乙烷加合数 n 为8～10mol为佳，加合数大，水溶性增强，因水洗或极性溶液溶解，抗静电性能很快丧失。参见图2。

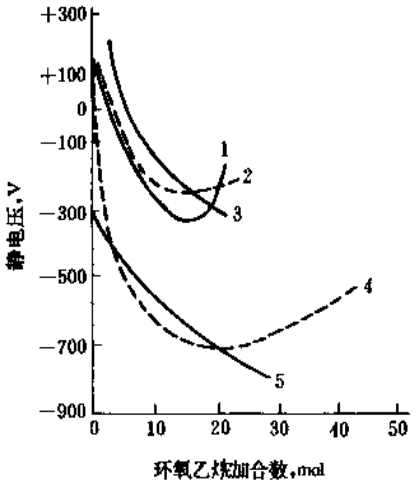
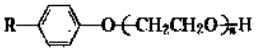


图2 非离子型抗静电剂环氧乙烷加合数的影响

1—山梨糖醇酐脂肪酸酯；2—蓖麻子脂肪酸酯；3—油酸酯；4—月桂醇醚；5—壬基苯酚醚

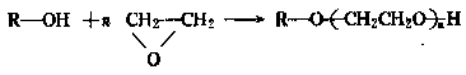
如美国大祥公司产品Nopcostate HS，其化学组成为烷基酚聚氧乙烯基醚，结构式如下：

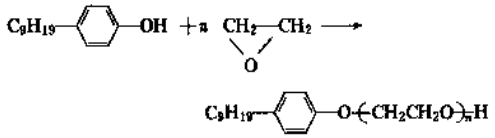


聚醚型抗静电剂一般用于合成纤维油剂，能赋予良好的抗静电性、平滑性。作为内部抗静电剂有良好的热稳定性，可适用于聚氯乙烯、聚烯烃、聚苯乙烯、ABS树脂等。

脂肪醇的环氧乙烷加合物除了作纤维油剂成分外，也是聚烯烃的内部抗静电剂。

此类化合物是在碱性催化剂存在下，将脂肪醇或烷基酚与环氧乙烷反应，加聚反应结果生成聚醚化合物。

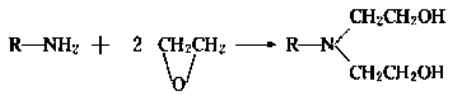




此类聚醚基本无毒，如月桂醇-环氧乙烷加合物（加合数9mol）LD_{50}为53.0g/kg（大白鼠），壬基苯酚-环氧乙烷加合物（加合数9～10mol）LD_{50}为1.6g/kg（大白鼠）。

4.3.4. 羟乙基脂肪胺

长链烷基胺与环氧乙烷加合物，耐热性好，并且与树脂有适宜的相容性，是目前主要使用的抗静电剂[40～42]。一般的羟乙基脂肪胺是由烷基胺与1～3mol环氧乙烷的加合物，随着环氧乙烷加合数的增加，水溶性相应增大，但与树脂的相容性却随之降低，因此要选择适当的加合数。



在脂肪伯胺的两个活泼氢上各加1mol环氧乙烷，不加催化剂，在100℃下，反应即可进行。若进一步乙氧基化则需要碱性催化剂，并且适当提高加合温度。此类化合物抗静电剂有美国Alcolac化学品公司的Alac stat C-2。

化学名称 *N*，*N*-双（2-羟基乙基）烷基胺（其中R为C_{12}、C_{14}、C_{16}的烷基，以C_{14}烷基为主）。

性质 产品色泽（APHA）100，相对密度0.91～0.912（25℃），能溶于苯、丙酮、四氯化碳、异丙醇等溶济中。

用途 本品作为聚烯烃的抗静电剂，抗静电效能高，耐光性好，不着色。适用于薄膜、板材和模塑制品，一般用量0.1～2.0%。本品属于低毒，美国FDA限量0.1%以下用在食品包装材料中。

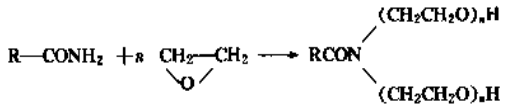
为了改善此类化合物的相容性和分散性，常采用与高碳醇和无机填料如二氧化硅混合使用。如国产抗静电剂HZ-1是羟乙基十八胺与高碳醇和二氧化硅的复合物。毒性低，小白鼠经口LD_{50}小于5g/kg，是聚烯烃优良的内加型抗静电剂。

日本丸善油化工业公司的テノソ331，化学组成是*N*，*N*-二羟乙基十八胺，产品为蜡状固体，熔点45～48℃，相对密度$d_4^{50}=0.8782$，折射率$n_D^{60}=1.4560$。此产品可用于聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂中，具有良好的抗静电性，可使制品的表面电阻达$10^{10}\Omega$，尤其是具有良好的耐热水性，不影响制品的透明性。此产品是在150～160℃，在506～608kPa（5～6atm）下，将环氧乙烷通入十八胺中反应生成的。

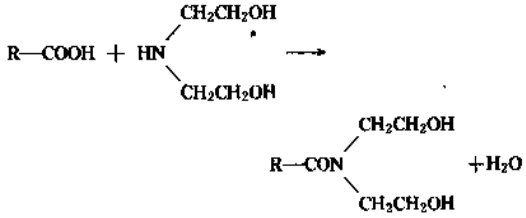
4.3.5. 烷醇酰胺及其酯[43~45]

此类化合物可通过两种路线来合成。

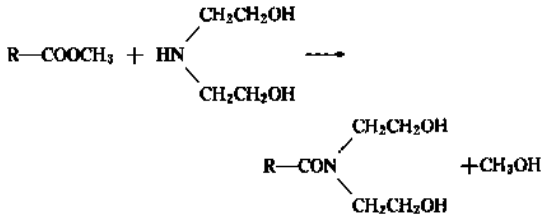
(1) 脂肪酰胺与环氧乙烷加合：



(2) 脂肪酸与烷基醇胺的酰胺化反应：



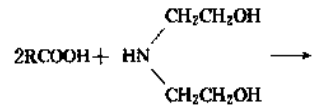
脂肪酸与烷基醇胺反应较复杂，除了生成烷醇酰胺外还有部分烷醇酰胺酯生成。采用脂肪酸甲酯与烷基醇胺反应可获得纯度较高的脂肪酸烷醇酰胺。

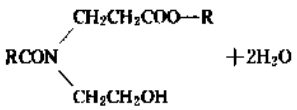


此外，油脂的胺解也能合成脂肪酸烷醇酰胺。

这类抗静电剂的主要原料来自油脂工业的油脂或脂肪酸，一般含有双键的脂肪酸如油酸、亚油酸单由于双键的存在，在较高的加工温度下，双键会与聚合物材料接枝，使抗静电剂无法向表面迁移，造成抗静电性能下降。以此类化合物为代表的抗静电剂有美国 Diamond Shamrock 公司的 Lankrostat LDN(月桂酸与二乙醇胺反应产物)、Lankrostat LDB(椰子油与二乙醇胺胺解产物)。这两种产品都是热塑性塑料用高效抗静电剂，特别适用于聚烯烃、聚苯乙烯，以及硬质聚氯乙烯。低密度聚乙烯中添加量为 0.05～0.25%，高密度聚乙烯中为 0.05～1%，聚丙烯中为 0.1～1%。LDN 已获 FDA 认可以限量低于 0.5%用在作为食品包装的聚乙烯材料中。而 LDB 获英国塑料联合会 (BPF) 允许，以低于 2.6%的限量用于与食品接触的聚苯乙烯中。

脂肪酸烷醇酰胺类抗静电剂，这类化合物最早是从洗涤剂发展起来的，具有优越的渗透性、洗净性、起泡及稳泡性，在香波和洗涤剂中具有广泛的应用。作为塑料的抗静电剂，为了提高与树脂的相容性和热稳定性，在合成中常常提高脂肪酸的摩尔比，使生成脂肪酸烷醇酰胺酯，作为内部抗静电剂改善了加工性。

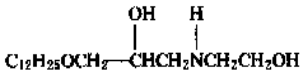




4.3.6. 烷基醚醇胺类

此类抗静电剂以美国氰胺公司 Cyastat 477 为代表。其合成方法是由脂肪醇与环氧化合物开环，形成羟基烷基醚，再与烷基醇胺缩合制备。

此类化合物具有良好的热稳定性，是聚烯烃用高效抗静电剂。Cyastat 477 化学名称是 *N*-(3-十二烷氧基-2-羟基丙基) 乙醇胺，结构式如下：



为白色流动性粉末，熔点 59～60℃，一般不溶于水，定量地溶于某些极性有机溶剂，如在 100ml 乙醇中可溶 30g (25℃)。

在高密度聚乙烯中添加量为 0.15%，在聚苯乙烯中一般用量为 1.5%。Cyastat 477 具有良好的热稳定性，在 250℃依然是稳定的。同时能够迅速地消除静电荷，在加工后即可获得抗静电效果。毒性低，LD_{50}为 1.8g/kg (雄性大白鼠，经口)。

4.4. 两性型抗静电剂[46~49]

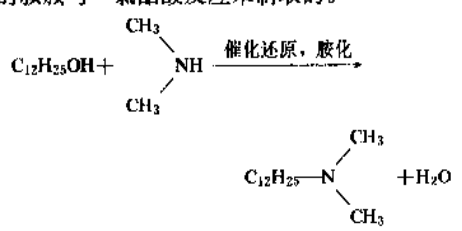
从广义上看两性型抗静电剂是指在抗静电剂分子结构中同时具有两种或两种以上离子性质的抗静电剂。日本丸茂秀雄等人对此类化合物抗静电剂作过广泛深入的研究，发表过许多论文和专著[1,46~57]。

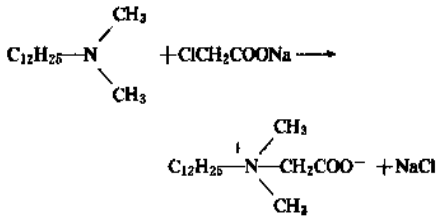
通常，两性型抗静电剂主要是指在分子结构中同时具有阴离子亲水基和阳离子亲水基这样一类的离子型抗静电剂。分子结构中的亲水基在水溶液中产生电离，在某些介质中表现为阴离子表面活性剂特性，而在另一些介质中又表现为阳离子表面活性剂特性。此类抗静电剂与高分子材料有良好的相容性、配伍性 (能与分别具有阴或阳离子的抗静电剂配合使用)，以及较好的耐热性，是一类性能优良的内部抗静电剂。

具有两性型离子的化合物很多，但作为抗静电剂使用的主要有季铵羧酸内盐、咪唑啉金属盐等。

4.4.1. 季铵羧酸内盐

具有长链烷基的季铵羧酸内盐通常是通过具有相应烷基的叔胺与一氯醋酸反应来制取的。

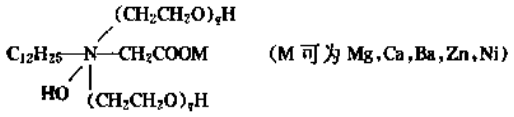




此类化合物分子中由于具有季铵结构和羧酸结构，使得在很宽的 pH 值范围内具有良好的水溶性，如十二烷基二甲基季铵乙内盐（抗静电剂 BS-12）是良好的纤维外用抗静电剂。用此抗静电剂处理过的腈纶，表面电阻可降到 $10^8\Omega$[46]。此类抗静电剂可供选择的范围大，几乎对各种不同的纤维都能适用。同时也适用于塑料和感光材料，作内部或外部抗静电剂，能赋予良好的耐热性和附着性。

聚醚型季铵羧酸内盐抗静电剂还是合成纤维用内部或后整理用抗静电剂[48~50,62,63]，由于具有良好的耐热性，能承受苛刻的纺丝加工条件，能用于尼龙、腈纶、涤纶、丙纶等。

聚醚型季铵羧酸内盐结构式如下：

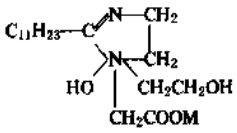


(M 可为 Mg,Ca,Ba,Zn,Ni)

由于聚醚结构的存在，用于塑料薄膜和感光胶片又能赋予良好的防雾性。含有镍盐的上述化合物同时又能改善纤维的固色性和耐光坚牢性。

4.4.2. 咪唑啉金属盐

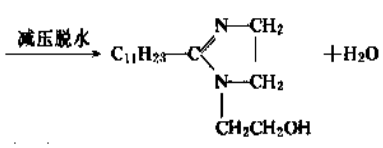
两性咪唑啉型抗静电剂性能优良，与多种树脂有良好的相容性，热稳定性好，是聚烯烃优良的内部抗静电剂[47,49,58~60]。如 1-羟基-1-羧甲基-1-β-羟乙基-2-十一烷基-2-咪唑啉盐[6]，结构式如下：

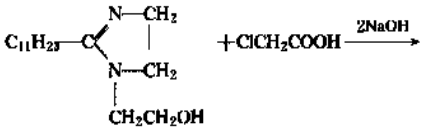


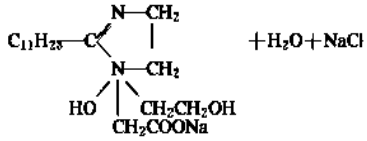
(M 可为 Ca，Mg，Ba，Zn，Ni，Al 等)

这一化合物是以月桂酸与 *N*-（氨基乙基）乙醇胺为原料先合成 1-β-羟乙基-2-十一烷基-2-咪唑啉，然后用一氯醋酸两性化反应而制备的。

$C_{11}H_{23}COOH+H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2OH$







此咪唑啉衍生物可进一步与其它无机盐进行复分解反应，合成咪唑啉的金属盐类抗静电剂如钙盐、镁盐、钡盐、钴盐、镍盐、锌盐等，广泛用作纤维和热塑性塑料用抗静电剂[46]。

4.5. 其它类型抗静电剂

还有许多化合物或材料，它们不属于表面活性剂范畴，但能够与某种抗静电剂配合使用，起到抗静电或增效的目的。如导电性炭黑（见*碳 4. 炭黑*）、金属粉末、金属氧化物（In_2O_3，SnO_2，CaO，MgO，ZnO，TiO_2）、金属氢氧化物及羧酸盐、硅酸盐、硅铝酸盐、金属有机化合物、卤化物以及某些经过表面处理（镀铝）的玻纤填料等。这些物质的加入，一方面提高了电导率，另一方面由于吸湿作用也增强了抗静电剂的离子化趋势，起到良好的助抗静电作用。但是此类物质一般在聚合物内部的扩散速度较大，很容易从内部析出，用量不宜过多，否则会影响制品性能。

一般无定形碳的体积电阻率为 $1\sim10^{-2}\Omega\cdot cm$，石墨的体积电阻率则更低为 $10^{-2}\sim10^{-3}\Omega\cdot cm$，两种材料常作为非金属导电材料，广泛用在导电性粘合剂和导电性涂料，以及特种导电性橡胶制品中。

此外，导电性树脂，如聚乙烯共基型阳离子树脂、聚丙烯酸酯型阳离子树脂等也可以作为导电性填料或导电性添加剂使用。

5. 应 用[61~65]

工业生产中的防静电，主要是防止静电火花，避免易燃易爆物品的火灾和爆炸事故，如在煤矿井下、化工厂、炼油厂等所使用的塑料、橡胶、合成纤维等非金属材料的抗静电技术的应用。防止塑料、合成纤维加工过程中因静电引起的障碍。消除电子工业中、通讯及信息处理系统的电磁干扰，以及电子产品、电子元件的包装等方面也都必须进行抗静电处理。

一般的抗静电处理办法有两种，一种是作为外部抗静电剂使用的，采用涂覆法加工，即先把抗静电剂配成一定浓度的溶液，常用溶剂应具备良好的化学稳定性如水、乙醇、异丙醇、醋酸乙酯等。用这类溶剂配制成的抗静电溶液，采用直接刷涂、喷涂、浸渍等工艺对材料表面进行处理，然后再经过室温或远红外烘道烘干除去

溶剂，材料表面形成一层抗静电薄层。固然，这种外涂覆方法不影响材料的各种性能，但加工繁琐又难以维持长期的抗静电效果。

采用内部抗静电剂，直接混配入材料中，如在塑料成型之前或在合成纤维纺丝之前，加到树脂中，抗静电剂分子由内部向制品的表面迁移，形成均匀的抗静电剂分子层。这是解决抗静电耐久性的重要方法。

无论采用哪种方法，其目的旨在使制品表面形成泄漏电荷通道，迅速消散静电荷。其次为了增加制品的表面润滑性，减少摩擦，大幅度地减少或抑制静电荷的产生。

5.1. 纺织品用抗静电剂[61,66~69,75]

各种合成纤维已成为人们主要的服饰及装饰性材料，由于静电效应往往造成穿着不适感或更为严重的静电放电问题。一般来说，人体电击感的临界电位为3kV，而织物的带电荷密度必须小于7μC/m²，摩擦带电压要求小于2kV，纤维的比电阻要求在$10^9\Omega\cdot cm$以下。这样，织物穿着没有静电障碍。

纤维的静电效应与纤维本身的吸湿性、导电性，静电的积累与衰减有关。纤维的吸湿性取决于纤维分子结构中是否含有羟基（—OH）、羧基（—COOH）、酰氨基（—$CONH_2$）、氨基（—NH_2）等亲水基团，以及这些基团的多少，纤维本身的形态结构等因素。植物纤维和动物纤维分别含有大量的羟基（—OH）和酰氨基（—$CONH_2$），吸湿性比合成纤维好。一般合成纤维，特别是非极性合成纤维有严重的带静电趋向。见图3。

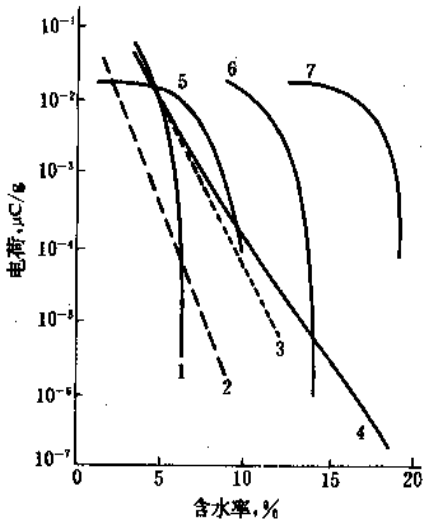


图3　纤维的吸湿量与带电量

1—尼龙；2—木棉；3—麻；4—粘胶纤维；5—醋酸纤维；6—酪素纤维；7—羊毛

一般来说，吸湿性大的纤维带静电量少，而吸湿性小的纤维易于带静电。棉和麻是易吸湿纤维，随着吸湿量的增加，所带静电荷迅速下降，当纤维的含水率在10%时，麻所带静电荷降到$10^{-4}\mu T/g$以下。棉纤维所带静电荷则更低，可达到$10^{-6}\mu C/g$以下。酪朊在含水率10%时，所带静电荷为$10^{-2}\mu C/g$。聚丙烯为非极性纤维，静电现象十分严重，在纺丝和织造过程中造成集束困难或在织机开口区毛茸耸立，形成扭结，影响织造。一般纺织材料在运动中积累静电荷的大小决定于以下情况：

a. 纺织材料在加工过程中与机器部件相接触，其接触点变换的频繁程度大，即产生静电的速率高；

b. 纺织品本身的导电率，包括相反电荷自动中和过程以及接地泄漏电荷情况。

因此，要消除静电，必须针对上述两种情况对纤维进行抗静电处理。

纺织工业中用来消除和防止合成纤维带电的方法主要有以下几种：

a. 加工过程中对纤维进行外部抗静电处理（上油），或对织物进行后处理（后整理）；

b. 在加工过程中，利用导电装置或在制品中夹带导电性材料，以疏通静电荷泄漏通道；

c. 可纺成异形纤维并通过渗透处理向异形纤维中嵌入导电性填料，如炭黑、金属或金属氧化物粉末；

d. 在熔融纺丝之前，向树脂中添加内部抗静电剂，对纤维进行化学改性。

综观以上4种处理方法，a法是目前广泛应用的处理方法，但随着织物的洗涤和磨损往往难以维持持久的抗静电效果。在织物中夹带导电性材料在实施过程中难度较大，除了在某些特殊用途中，一般并没有广泛应用。在异形纤维中嵌入导电性填料，如高导炭黑、金属粉末等，固然可获较长久的抗静电效果，但工艺极其复杂，实施困难，而且不适宜在浅色制品中使用。由此看到，在纺丝前加入抗静电剂，成纤后抗静电剂将“永久性”地潜存于纤维中，不断地向表面迁徙，发挥持久的抗静电效果，这种方法是当今合成纤维工业抗静电最简单而最有成效的方法。但是，纺丝工艺条件对内添加型抗静电剂要求极为苛刻，寻求开发高效高热稳定性内部抗静电剂，是解决合成纤维抗静电的关键。

目前，纺织工业普遍采用的抗静电处理方法依然是以外涂敷为主。所用抗静电剂一般可分为织造用和后处理用两种类型。在这两阶段所用的抗静电剂，一般都属于外部抗静电剂。除了具备高效性以外还应当具备下列几点要求：

a. 不影响纤维的物理、化学性能，不影响纤维的正常染色，不危害着色纤维的鲜亮度；

b. 对纺织机械没有腐蚀性；

c. 附着性好，耐摩擦耐洗涤，耐日光，坚牢度好；

d. 能与油剂其它组分并用，无毒、无臭、无害、不污染。

表面活性剂作为抗静电剂应用时，其应用效果表现为离子型比非离子效果好，而阳离子型和两性型效果更佳，这是由于这两种化合物所带正电荷与大多数纤维表面所带负电荷相互抵消，从而显示良好的抗静电效果。但某些阳离子化合物有一定毒性和刺激性，并且有时能与某些染料（或颜料）、荧光增白剂发生作用，因此使其应用受到某些限制。

天然纤维和合成纤维在织造过程中，大多用聚醚型等非离子抗静电剂，或用烷基醇乙氧基醚磷酸酯或硫酸酯等阴离子型抗静电剂可获得良好的抗静电效果。

美国 ICI 公司 Cirrasol-GM（酯类聚氧乙烯基醚、浊点 88～92，活性物含量 100%）的应用方法是：先将纤维重量 0.1～0.2%的抗静电剂稀释成 1～2%浓度的溶液，于 40℃下处理纤维后烘干[69]。用于聚丙烯纤维，用量为干纤维重量的 0.15～0.25%[70]。

Hoechst 公司的 Hostaphat-Marken 系列脂肪醇聚氧乙烯基醚磷酸酯、烷基酚聚乙烯基醚磷酸酯广泛用于合纤油剂，有良好的抗静电性，同时对络筒油剂中的矿物油也有良好的乳化作用。

Bayer 公司的烷基酚或脂肪醇聚氧乙烯基醚硫酸酯盐，作为聚丙烯、聚酯、聚酰胺纤维用抗静电剂，具有良好的水溶性，并能赋予织物良好的平滑性和手感。

聚乙二醇脂肪酸酯是聚酰胺、聚酯纤维的抗静电剂，用来调配油剂和上浆剂，有优良的抗静电效果。

合成纤维在加工过程中使用的抗静电剂，经过洗涤、染色等过程已所剩无几。为了防止产品在贮存过程中积累静电荷造成吸尘，提高商品性质，还要对纤维织物进行后处理[71,72]。目前广泛使用的后处理抗静电剂主要是聚丙烯酰胺、多胺树脂、聚乙二醇、聚乙二醇丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯等和某些表面活性剂。如江苏省纺织研究所生产的 XFZ-03 抗静电剂，主要成分为聚乙二醇环氧乙烷化合物与酰胺缩聚而成，适用于腈纶、涤纶、丙纶、锦纶的后处理，经过后处理的纤维表面电阻为 $10^9\Omega$ 以下，半衰期为 1s 以下。

为了获得抗静电性更好的尼龙织物，用各种表面活性剂溶液来处理，在温度 20～30℃，相对湿度 65～70%条件下的表面电阻率列于表 7[68]。

作为织物的后处理抗静电剂，首先要耐洗涤并且不影响纤维织物的手感和外观，耐晒性好，染色坚牢度好。

英国 ICI 公司的 Permalose T 和 TG，系聚苯乙烯对苯二甲酸酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯的嵌段共聚物。联邦德国 Henkel 公司 Nonax 型抗静电剂为聚乙二醇聚酰胺类化合物。美国 Du Pont 公司 Zelec DP 是聚二乙基氨基异丁烯酸酯二甲基硫酸季铵和聚二乙基氨基乙基酰胺季铵化合物。用这类聚合物抗静电剂来处理聚酯纤维织物

表 7 经表面活性剂处理的尼龙织物表面电阻率

表面活性剂溶液	表面电阻率，$10^7\Omega$	
	浓度 0.1%	浓度 1%
聚乙二醇(600)月桂酸酯	1210	100
十二烷基磺酸钠	1100	710
失水山梨醇酐聚氧乙烯基醚月桂酸酯	1080	1130
醋酸十八胺盐	1070	32
月桂基三乙醇胺磷酸盐	1060	13
月桂基吡啶氯化物	1040	9
棕榈基三乙醇胺磷酸盐	1000	25
硬脂基三乙醇胺磷酸盐	950	24
十二基三乙醇胺磷酸盐	940	25
聚乙二醇(1000)月桂酸酯	900	210
聚乙二醇(600)硬脂酸酯	810	150
十二烷基聚氧乙烯基醚(分子量 300)	800	88
异辛基磺基丁二酸钠	780	680
聚乙二醇(1000)硬脂酸酯	750	320
壬基酚聚氧乙烯基醚(分子量 470)	750	250
十二烷基苯磺酸钠	690	420
十二烷基(羟乙基)咪唑基卞胺氯化物	600	9
2-乙基己基三乙醇胺磷酸盐	390	10
油酰基羟甲基三乙胺氯化物	360	1

能获得良好的抗静电性。聚氨酯类后整理抗静电剂还兼有防起球、防起毛、防勾丝、防水等作用。如大日本油墨公司的聚乙二醇、2,4-甲苯二异氰酸酯及乙二胺聚合，得到聚氨酯型抗静电剂，聚酯织物在含有 10%此类抗静电剂和 0.5%山梨醇缩水甘油醚的处理液中浸渍，轧出 90%处理液，于 170℃下烘干 1min 后织物具有良好的抗静电性能[67]。纺织品常用抗静电剂列于表 8 中。

5.2. 塑料用抗静电剂

塑料材料导电性很差[5,73]，是良好的电绝缘体（见本条目 2.2.4.），与其它材料接触或摩擦会产生静电荷。一般抗静电塑料材料的表面电阻要在 $10^{10}\Omega$ 以下方能符合抗静电性能使用要求，在某些特殊应用场所，如在煤矿井下，以及接触易燃易爆物品的应用领域，甚至要求塑料制品的表面电阻低于 $10^8\Omega$ 以下。在电子工业领域，塑料元件的失灵失效以及塑料包装材料静电污染引起的电子元件失灵失效，已造成电子工业的重大损失。

在塑料工业中，抗静电剂与其它添加剂一样，已成为一类必不可少的改性助剂[74]。对塑料作抗静电处理通常有两种方法，即在成型加工前抗静电剂直接混入树脂中和对制品表面进行抗静电处理两种方法。

5.2.1. 塑料的表面处理与外部抗静电剂

采用外部抗静电剂直接对塑料制品进行涂布、喷雾

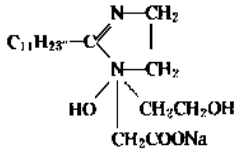
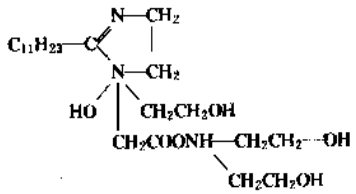
表 8　纺织品用抗静电剂

商品名	生产厂家	组　成	浊点或溶解性	活性物含量%	用　途
Adoucissant-3C, -3CB	Barnier	环氧乙烷加成物	可于水中乳化		合成纤维抗静电剂
Akypostat	Chem-y	脂肪醇聚氧乙烯醚羧甲基化物		90～93	
Alkanol-OS2	(前苏联)	脂肪醇二乙氨基甲基二乙醇醚		100	
Amiet-Marken	Stnot-Kao	聚氧乙烯脂肪胺		100	
Antistat H	Hart	酰胺类聚氧乙烯加成物			
Atlas G-3780A	ICI(美)	脂肪胺聚氧乙烯加成物	水溶性	100	
Cirrasol AC-RS	ICI(英)	季化脂肪胺聚氧乙烯加成物		100	
Cirrasol AEN-XB	ICI	脂肪醇聚氧乙烯醚		100	
Cirrasol ALN-FP	ICI	脂肪酸聚氧乙烯酯		100	
Cirrasol ALN-GM	ICI	酯类环氧乙烷加成物		100	
Cirrasol ALN-TF	ICI	脂肪酸聚氧乙烯酯		聚酯	
Cirrasol ALN-TS	ICI	脂肪酸聚氧乙烯酯+防腐剂		82.4	聚酯
Cirrasol ALN-TV	ICI	非离子型柔软剂+增溶剂		100	聚酯
Cirrasol ALN-VX	ICI	脂肪醇聚氧乙烯醚		100	聚酯
Cirrasol GM	ICI(美)	酯类聚氧乙烯加成物	88～92℃	100	合成纤维
Delestat 630	Montanoir	烷基酚聚氧乙烯基醚	水溶性		
Elfugin SG SG (Konz)	Sondoz(瑞士)	环氧乙烷加成物	80℃时为水溶性或油溶性		合成纤维
Elfugin V	Sondoz(瑞士)	两性型变性环氧乙烷加成物	水溶性		合成纤维
Emalox LEP-3	吉村油脂(日本)	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐		30	合成纤维
Empilan PD-8	Mar Chon	脂肪酸聚氧乙烯酯		100	
Gafac RD-510	GAF	烷基聚氧乙烯醚磷酸酯,游离酸	可分散于油、水中	100	纱线用抗静电剂
Gafac GB-520	GAF	脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯钠盐		98	
katapol VP-532	GAF	聚乙烯脂肪胺		20	
Migafar FS	Ciba-Geigy(瑞士)	聚乙二醇衍生物			纺织品用防尘整理抗静电
Monopolavivag DD	Stockhausen	环氧乙烷加成物+脂肪酸缩合物			抗静电剂平滑剂
Negomet ALS	ICI(英)	油醇-鲸蜡醇聚氧乙烯(b)醚	水中乳化		PVC用抗静电剂
Nissan Nymid	日本油脂	酰胺类,聚氧乙烯加成物		100	合成纤维
Pegosperse 350,400, 600,700, 1750 Marken	Glyco	聚乙二醇(350,400,600,700, 1750)脂肪酸酯		100	合成纤维
Pluronic F系列	BASF Wyandotte	环氧乙烷-环氧丙烷共聚醚		100	合成纤维
Pluronic L系列	BASF Wyandotte	共聚醚		100	合成纤维
Rohagal 43n	Rohm GmbH(联邦德国)	环氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚物		100	合成纤维
Statexan HA	Bayer	烷基酚或脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐	水溶		合成纤维
Steinaphat E 1027	Rewo	烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯			
Tallopol-U	Stockhousen	液蜡+环氧乙烷加成物+抗静电剂			聚酰胺聚酯
Zetesal E	E & S	环氧乙烷加成物	水溶性		纺织或后整理用

续表

商品名	生产厂家	组　成	浊点或溶解性	活性物含量%	用　途
抗静电剂SN	中国上海助剂厂	季铵盐		50～60	合成纤维和塑料
抗静电剂P	中国上海助剂厂	烷基磷酸酯二乙醇胺盐			合成纤维和塑料
抗静电剂PK	中国上海助剂厂	烷基磷酸酯钾盐			合成纤维
XFZ-01	中国无锡纺织研究所	对苯二甲酸聚乙二醇酯			织物表面处理
XFZ-03	中国无锡纺织研究所	聚乙二醇环氧乙烷加合物-酰胺缩聚			织物表面处理
CA-2	中国大连轻化所	阴离子磺酸盐	水溶		涤纶内部抗静电剂

表9　聚乙烯塑料用外部抗静电剂效果

抗　静　电　剂	表面电阻率,Ω		表面电阻率,Ω	
	浓度0.2%	浓度0.4%	浓度0.3%	浓度0.6%
空白	6.2×10^{16}	6.2×10^{16}	4.1×10^{16}	4.1×10^{16}
月桂基氨基丙酸钠	1.6×10^{8}	2.0×10^{8}	1.1×10^{9}	$<10^{8}$
月桂基氨基丙酸二乙醇胺	1.9×10^{9}	1.2×10^{9}	5.0×10^{8}	1.8×10^{9}
硬脂基氨基丙酸钠	1.0×10^{10}	4.0×10^{9}	1.4×10^{9}	1.2×10^{9}
硬脂基氨基丙酸二乙醇胺	9.0×10^{9}	2.5×10^{9}	3.5×10^{8}	3.5×10^{8}
月桂基氨基二丙酸钠	2.1×10^{9}	1.5×10^{8}	1.0×10^{8}	$<10^{9}$
月桂基氨基二丙酸二乙醇胺	1.2×10^{10}	7.0×10^{8}	7.0×10^{8}	4.0×10^{9}
硬脂基氨基二丙酸钠	1.4×10^{11}	1.5×10^{11}	2.0×10^{8}	1.4×10^{8}
硬脂基氨基二丙酸二乙醇胺	1.8×10^{12}	7.0×10^{11}	4.0×10^{8}	4.0×10^{8}
$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2COONa$	2.0×10^{9}	2.5×10^{8}	5.0×10^{8}	5.0×10^{8}
$C_{18}H_{35}NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2COONa$	9.5×10^{8}	7.0×10^{8}	3.0×10^{8}	9.0×10^{8}
	3.2×10^{10}	3.2×10^{9}	7.0×10^{9}	1.5×10^{9}
	4.5×10^{9}	1.4×10^{10}	4.6×10^{8}	1.9×10^{8}
月桂基三甲基氯化铵(Arquad 12)	4.7×10^{8}	2.5×10^{8}	7.2×10^{8}	2.5×10^{8}
硬脂基三甲基氯化铵(Arquad 18)	4.7×10^{8}	2.5×10^{8}	7.2×10^{8}	2.5×10^{8}
二月桂基二甲基氯化铵(Arquad 2C)	1.4×10^{8}	1.7×10^{8}	2.5×10^{8}	1.4×10^{8}
二硬脂基二甲基氯化铵(Arquad 2HT)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	2.7×10^{11}	7.0×10^{10}
月桂基-甲基 二(羟乙基)氯化铵(Ethquad 12/12)	1.4×10^{8}	7.0×10^{8}	1.6×10^{8}	1.1×10^{8}
月桂基-甲基-二(羟丙基)铵硫酸甲酯盐(Propoquad C/12	1.9×10^{9}	2.2×10^{9}	3.6×10^{9}	4.0×10^{9}
硬脂酰胺丙基二甲基-β羟乙基铵硝酸盐(Cyastat. SN)	2.1×10^{10}	1.7×10^{9}	4.8×10^{9}	4.8×10^{9}
壬基酚环氧乙烷加成物(9mol)	3.2×10^{11}	7.0×10^{10}	1.6×10^{10}	1.7×10^{10}
十八醇环氧乙烷加成物(12mol)	4.5×10^{11}	9.0×10^{10}	1.5×10^{12}	7.0×10^{10}
十二烷基苯磺酸钠	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
硫酸月桂酯钠盐	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
磷酸二月桂酯钠盐	8.0×10^{10}	2.5×10^{10}	9.0×10^{10}	5.5×10^{10}

或浸渍，经干燥处理后，得到均匀的抗静电涂层。这种方法仅适用于那些不进行连续洗涤，无大磨损，或不接触各种溶媒的情况。

对塑料制品表面进行抗静电处理要注意以下几点：

a. 为了得到均一密实的抗静电涂层，必须对制品表面进行预处理，常用的办法是使用水、醇或1%的中性洗涤剂进行洗涤，以除去尘垢、油渍、毛屑等，然后置于室温或50℃以下温度干燥；

b. 抗静电剂溶液的调配要注意不可太浓，浓度高，溶液粘度大，难以均匀涂布，并且涂层发粘影响制品外观，一般以0.1～2.0%为适宜；

c. 溶剂的选择要优先考虑价廉和低毒的水和低碳醇。为了使抗静电剂与塑料制品的表面有良好的附着性，可选择对塑料表面有轻微浸溶性的溶剂。

适用于外涂布的抗静电剂，主要是抗静电性能好、附着力强的阳离子和两性型抗静电剂见表9[1]。阴离子型和非离子型效果差，一般很少使用。外用抗静电剂的抗静电效果也因抗静电剂的表面挥发和向制品内部迁移而受到影响。

5.2.2. 塑料用内部抗静电剂

为了使塑料制品从加工过程到最终制品都能获得良好的抗静电性，必须加入内部抗静电剂。内部抗静电剂加到高聚物树脂内部，经充分混合后在模塑和析出过程中，抗静电剂与熔融聚合物混为一体，随着制品的逐渐冷却，抗静电剂与高聚物之间的亲合力逐步降低，一旦因洗涤、磨损或溶剂浸蚀造成表面抗静电剂丧失，其高聚物内部的抗静电剂就不断向表面迁移，使表面缺损的抗静电剂分子层得到及时补充。理想的内部抗静电剂就在于这种与聚合物适度的相容性和迁移性之间的平衡。这也是能否保持塑料制品的持久的抗静电性能的关键[64,65]。

内部抗静电剂应当耐洗涤、耐磨损、耐热，且具有持久的抗静电效果。抗静电剂的添加量应根据抗静电剂自身的性质、树脂的种类、加工条件及制品形态和对抗静电性能等级来进行调配。如 CATANAC 477（美国氰胺公司）在高密度聚乙烯中加0.15%即可奏效，在聚丙烯中要加1.0%，而在抗冲聚苯乙烯中需要加1.5%方能获得良好的抗静电效果。

内部抗静电剂的作用效果也受制于聚合物的结晶度和玻璃化温度的影响（见3.2.3.），因此，玻璃化温度高、结晶性强以及高充填的聚合物要适当提高加入量。见表10。

表10　各种不同塑料抗静电剂的用量范围

塑料名称	抗静电剂用量，%
LDPE	0.01～0.1
HDPE	0.2～0.3
PP	0.5
硬质 PVC	0.5～1.5（取决于稳定体系）
透明聚苯乙烯	2.0～4.0
抗冲聚苯乙烯	1.5～2.5

(1) 聚烯烃　聚乙烯、聚丙烯广泛用作包装材料如薄膜、各种器皿、管材管件、电子元件等方面，是产量很大的通用型塑料材料。但聚烯烃材料属于非极性高分子材料，比电导极低，一般在10^{-17} $(\Omega\cdot cm)^{-1}$以下，是优良的电绝缘材料，聚烯烃制品应用领域往往由于静电荷积累造成许多麻烦甚至灾害。

一般聚乙烯、聚丙烯的玻璃化温度较低，有利于内部抗静电剂发挥作用，较低的加入量就能发挥良好的抗静电效果。常用的内部抗静电剂有烷基胺环氧乙烷加成物[77,78]、烷基醇酰胺及其酯类、多元醇脂肪酸酯[79]，以及某些加工性和相容性好的阳离子和两性型抗静电剂。加入方式可在加工前直接混入。若抗静电剂为液体（含有部分水和醇）可在混配后进行干燥处理，以除去水和低挥发物，再行加工。或者，先以高浓度抗静电剂配入聚烯烃树脂，制成母粒料，再加入大宗的聚烯烃树脂中，这样更有利于抗静电剂的分散，同时也更便于加工。在商品抗静电剂中，烷基胺环氧乙烷加成物以1～3mol 环氧乙烷加成物为好，环氧乙烷的分子数高，与聚烯烃的相溶性差，抗静电性难以持久。表11中列出各种抗静电剂在低密度聚乙烯中的使用效果。

聚丙烯塑料应用范围很广，主要用于制造各种薄膜、容器、家俱、矿用塑料制品和聚丙烯纤维。由于聚丙烯的非极性和高结晶度，抗静电剂的添加量要适当高些为好。

工程热塑性塑料，如 ABS 树脂，玻璃化温度较高（T_g 为80～125℃），一般除了增大添加量之外，往往采用复合型（如非离子型与阳离子型复合）抗静电剂比单一使用某种抗静电剂更易奏效。

(2) 聚氯乙烯　聚氯乙烯是一种产量很大的通用型塑料材料，广泛应用于建筑业门窗、内外护墙板、包装材料、农业薄膜、日用塑料制品和矿山运输带等。特别是在电子业方面的应用，如电子计算机房、超净室和精密仪器控制室大量使用聚氯乙烯贴面材料。矿用塑料材料运输带、导风筒、塑料管等方面，对抗静电有严格要求。

聚氯乙烯在加工过程中，由于热降解会发生脱氯化氢作用（见热稳定剂），尤其是硬质聚氯乙烯加工时，碱性的胺类抗静电剂会与树脂发生化学反应，从而降低抗静电效果。软质聚氯乙烯由于大量增塑剂的应用极有利于抗静电剂的迁移。而硬质聚氯乙烯玻璃化温度较高，

表 11 各种抗静电剂在 LDPE 中的使用效果

抗 静 电 剂	加 工 性	热稳定性	喷出情况	表面电阻率，Ω
空白	与树脂相容性优良	不变色	无喷出	4.2×10^{16}
硬脂基氨基丙酸钠	相容性差	严重变色	少许喷出	2.6×10^{14}
月桂基三甲基氯化铵（Arquad 12）	不能混容			
月桂基-甲基-二（羟乙基）氯化铵	不相容	严重变色	严重喷出	7.9×10^{10}
硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵硝酸盐（Cyastat SN）	不能混容			
1-羟乙基-2-十七烷基-2-咪唑啉硫酸盐	相容性差	少许变色	少许喷出	3.6×10^{12}
1-羟乙基-2-十七烷基-2-咪唑啉过氯酸盐	相容性差	少许变色	少许喷出	1.6×10^{12}
月桂基胺环氧乙烷加成物（2mol）	相容性差	不变色	严重喷出	3.2×10^{9}
月桂基胺环氧乙烷加成物（4mol）	相容性差	不变色	严重喷出	5.0×10^{10}
月桂基胺环氧乙烷加成物（8mol）	不相容	不变色	严重喷出	5.8×10^{12}
吐温60	相容性差	不变色	少许喷出	2.3×10^{16}
聚乙二醇（分子量400）	不相容	不变色	严重喷出	5.4×10^{13}
N,*N*-二（羟乙基）月桂酰胺	相容性差	少许变色	少许喷出	3.8×10^{12}
N,*N*-二（羟乙基）硬脂酰胺	相容性差	少许变色	少许喷出	8.3×10^{12}
N,*N*-二甲基月桂酰胺	相容性优良	不变色	无喷出	6.4×10^{14}
N,*N*-二甲基硬脂酰胺	相容性优良	不变色	无喷出	3.7×10^{13}
磷酸二月桂酯钙盐	相容性差	不变色	少许喷出	4.2×10^{14}

抗静电剂的迁移性受到影响。因此，为了达到同等抗静电效果，抗静电剂的加入量在硬制品中比在软制品中高。

常用的抗静电剂有非离子型的多元醇脂肪酸酯、羟乙基化烷基胺，以及阳离子型季胺盐等。一般，热稳定性差的季铵盐对聚氯乙烯的热分解有促进作用，因此要充分考虑与稳定体系助剂的并用效果。多元醇脂肪酸酯类非离子型抗静电剂在软质聚氯乙烯中有良好的抗静电效果。值得注意的是这类抗静电剂自身的润滑作用，往往延长硬质聚氯乙烯的塑化时间，热稳定性降低，造成不完全塑化分解，从而使加工范围变窄[76]。

聚氯乙烯常用的商品抗静电剂有 Cyastat 609［*N*,*N*-双（2-羟乙基）-*N*-（3′-十二烷氧基-2′-羟基丙基）甲铵硫酸甲酯盐，美国氰胺公司］、Atmos 150（棕榈酸和硬脂酸的单、双甘油酯，美国 Atlas 公司），以及某些烷醇酰胺类抗静电剂。

（3）橡胶及其它高分子材料的抗静电　一般硫化胶的体积电阻率为$10^{15}\Omega\cdot cm$，添加导电性炭黑可使一般轮胎的体积电阻率达到$10^{10}\Omega\cdot cm$。高速运行的汽车轮胎，因胎面与路面摩擦常带有大量静电荷。医院手术室用橡胶制品，为了避免因静电放电引起麻醉剂的着火和爆炸事故也都严格要求抗静电。

高导性炭黑是橡胶制品广泛使用的抗静电剂，在特种轮胎如飞机尾轮轮胎，从轮缘到胎面的电阻率要求在$2\times10^{3}\Omega\cdot cm$以下，一般要加入30份以上的炭黑方能达到此要求。通常认为：炭黑粒子间距在10nm（100Å）时可允许电流通过，在炭黑与聚合物的复合材料中，炭黑粒子间距为10nm（100Å）的数目越多，复合物的导电性越大。

此外，涂料也是一类需要抗静电处理的高分子材料，在装饰性涂料和导电性涂料中，常采用抗静电剂和导电剂来调配，以符合使用要求[7]。

（4）塑料及其它高分子材料常用抗静电剂

塑料等材料常用商品抗静电剂列于表12。

5.3. 其它方面的应用

在现代工业中，许多部门业已采用抗静电技术，如造纸、粉末制造、油品制造和输送等都已经使用了抗静电剂。

5.3.1. 油品用抗静电剂[80~87]

高精度烃在输送、过滤、混合、喷射等过程中，因静电放电造成的燃烧和爆炸事故引起石油炼制、石油化学工业、涂料工业、有机合成工业等部门高度重视。特别是在燃料油的输送中，存在更大的潜在危险性，为了使用安全性，必须加入抗静电剂。

燃料油适用的抗静电剂，除了要具备良好的抗静电性能外，还应当不溶于水，不能有乳化性，低温溶解性好，燃烧后灰分少，不产生有害气体，与其它油品添加剂并用，不产生相抵作用。

油品中常用的抗静电剂多为液体型离子型，有阴离子型、阳离子型和两性型。常用的阴离子型抗静电剂有松香酸铅盐、油酸三乙醇胺盐[81]、合成脂肪酸铬盐[82]、油酸钠和β-二酮和铬盐的反应生成物[83]、烷基水杨酸铬盐，以及磺酸型表面活性剂[80,84]、EDTA 胺盐[85]、烷基磷酸酯[86]等。

季铵盐阳离子化合物也是烃类有效的抗静电剂，

表 12　塑料用商品抗静电剂

类别及商品名称	制造厂家	化学组成	使用类型	适用范围	用量,%	FDA认可
阳离子型						
Cyastat SN 抗静电剂 SN	美国(ACC) 上海助剂厂	(硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵)硝酸盐	内 外	PVC,PS,PE,PP,ABS	0.5～2.0	
Cyastat SP	美国(ACC)	(硬脂酰胺丙基二甲基-β-羟乙基铵)二氢磷酸盐	内 外	PVC,PS,PC,ABS,合成纤维	0.5～1.5 1～10	
抗静电剂 TM	英国(Temas) 上海助剂厂 重庆化学试剂厂	三羟乙基甲基季铵硫酸甲酯盐	内 外	塑料 合成纤维	0.5～2.0	
Cyastat 609	美国(ACC)	*N*,*N*-双(2-羟乙基)-*N*-(3′-十二烷氧基-2′-羟基丙基)甲铵硫酸甲酯盐	内 外	PVC,ABS,丙烯酸酯	0.5～2.0	
Cyastat LS	美国(ACC)	(月桂酰胺丙基三甲基铵)硫酸甲酯盐	内 外	PS,PVC,ABS,PU	0.5～2.0	
Barquat CME	美国(Baivd)Lonza	*N*,*N*-十六烷基乙基吗啉硫酸乙酯盐	外	纤维素、合成纤维油剂	1～2	
Adogen 442	Ashland 化学品公司	季铵盐化合物	外	纤维素,PE,PP,丙烯酸酯	0.05～0.5	认可
Armostat 100C,900,910,920,100V	Armak Co.	季铵盐化合物	外 内	纤维素,尼龙,PE,PP,ABS,PS,PU	0.05～1.00	
Armostat 662 AST 1001	Armak Co. Merix Chem. Co.	季铵盐化合物	外	纤维素,尼龙,丙烯酸酯,PE,PP,PS,PVC,ABS,PC	0.005～1.00 1.0～10.0	认可
Markstat-AL-22	Argus Chem. Corp.	季铵盐化合物	外	纤维素,丙烯酸酯,尼龙,PE,PP,PS,PVC,ABS,PC,聚丙烯酸酯,纺织品,造纸	0.5～2.0	
Markstat-AL-12	Argus Chem. Corp.	季铵盐化合物	内	聚丙烯酸酯,PU	0.5～2.0	
Aston MS	Refined Onyx	季铵盐化合物	内 外	丙烯酸酯,尼龙,塑料通用		
抗静电剂 PC	天津轻工化学研究所	(硬脂基-β-羟乙基二甲胺)高氯酸盐		感光胶片		
抗静电剂 ASA-150	北京市化工研究院	阳离子与非离子复合物	内 外	塑料,橡胶		
阴离子型						
Aerosol OT-75% OT-100%	美国(ACC)	磺基丁二酸二辛酯钠盐	内 外	纺织品,塑料,橡胶,油品,涂料,造纸		
抗静电剂 P	上海助剂厂	烷基磷酸酯二乙醇胺盐	外	塑料,合成纤维		
抗静电剂 DPE	旅大轻化研究所	对壬基二苯醚磺酸盐		涤纶感光胶片		
非离子型						
Alacstat C-2	Alcolac	*N*,*N*-双(2-羟乙基)烷基胺	内	PE,PP	0.1～0.5	认可
Bairstat 14E	Baird	*N*,*N*-双(2-羟乙基)烷基胺		PE,PP	0.1～0.5	认可
Armostat 550,575	Noury Chem. Corp.	乙氧基胺	内	ABS 树脂	2.0～4.0	认可

续表

类别及商品名称	制造厂家	化学组成	使用类型	适用范围	用量,%	FDA认可
非离子型						
抗静电剂 HZ-1	杭州化工研究所	乙氧基化脂肪胺脂肪醇,二氧化硅混合物	内	聚烯烃	0.5～2.0	
抗静电剂 ECH	杭州化工研究所	烷基酰胺	内	PVC(软、硬)	0.5～5	
抗静电剂 KJ-210	山西化工研究所	脂肪酸烷醇酰胺	内	聚烯烃,PVC	0.5～2.0	
Atmos 150	Atlas.	甘油脂肪酸酯	内	聚烯烃,PVC	0.5～2.0	认可
Cyastat 477	美(ACC)	*N*-(3-十二烷氧基-2-羟基丙基)乙醇胺	内	PE,PP,PS	0.15～1.5	

注:ABS—丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物;PC—聚碳酸酯;PE—聚乙烯;PP—聚丙烯;PS—聚苯乙烯;PU—聚氨酯;PVC—聚氯乙烯。

ESSO公司采用植酸季铵盐对航空燃料油进行抗静电处理[87],见表13。

表 13 航空燃料油(JP-4)抗静电性

植酸盐	添加量,%	电导率 S·cm⁻¹
单(二甲基二油基)植酸铵	0.001	1.2×10^{-12}
	0.002	2.5×10^{-12}
	0.005	5.0×10^{-12}
	0.01	1.3×10^{-11}
	0.05	3.5×10^{-11}
三(二-甲基二油基)植酸铵	0.01	1.5×10^{-11}
六(二-甲基二油基)植酸铵	0.01	6.6×10^{-12}
空白		4.0×10^{-14}

大规模的给油试验表明,在特定口径的管内输油,油品的带电量与流体的线速度成正比,即流速越大,带电量越大。因此,在高速给油场合,油品一定要添加抗静电剂。当控制电导率在1.0×10^{-11} S·cm⁻¹时,必须添加0.03%以上的抗静电剂。见表14。

表 14 液体的电导率[1.0×10^{-11} S·cm⁻¹]与必要添加量

溶剂	添加物	添加量	
		kmol/m³	ppm
干洗剂用溶剂油	乙醇	1.75	80000
	油酸镁	0.0005	293
苯	四异戊基苦味酸铵	0.0001	53
	二异丙基水杨酸钙	0.005	2400
	二辛基磺酸钙(或酯)	0.001	2000
汽油	烷基水杨酸铬	0.0000025	6.2
	SAA		2

壳牌石油公司的抗静电剂ASA-3是由烷基水杨酸铬、丁二酸二(2-乙基己酯)磺酸钙和甲基丙烯酸酯-乙烯吡啶共聚物三个组分组成的,其中铬含量0.53%,钙含量0.64%[86]。此抗静电剂主要用于燃料,在汽油中加入0.5ppm,在柴油中加1ppm,在喷气燃料中要加入0.5ppm以上,能把静电位降到极低水平而确保安全。

5.3.2. 纸用抗静电剂

通常纸基的表面电阻在10^{10}～$10^{15}\Omega$左右,作为特种需要的涂布纸,如静电记录纸、氧化锌静电复印纸等,其表面电阻最好在10^{8}～$10^{7}\Omega$,因此需要进行抗静电处理,以便符合使用要求。

常用的抗静电剂有烷基酚或脂肪醇的聚氧乙烯基醚磷酸酯盐、十八烷基三甲基氯化铵、山梨醇酐聚氧乙烯醚脂肪酸酯等,处理方法可以采用表面施胶的办法单独涂布或与配成的涂料一同涂布,再经过超级压光。而对于树脂型的加工纸,如玻璃纸、无纺布等,可在加工前把抗静电剂直接加到基质中。

5.3.3. 粉体用抗静电剂

许多粉体如颜料、染料、金属及其氧化物粉体,在制造、粉碎、混合、输送、包装过程中,因粉体带电造成静电积累,极易粘附造成粉尘污染,甚至酿成灾害。在粉碎或混合过程中,使用1～3%的抗静电剂分散在粉末上就足以消除静电荷。如采用阳离子型抗静电剂Cyastat SP 10～35%溶液(水或其它溶剂)在混合时直接喷洒在粉体上。适用溶剂应当根据粉末干燥处理的条件来选择。抗静电剂的最佳用量应视粉体的抗静电要求来决定。

6. 抗静电性能测试

在研究静电现象和实施抗静电技术中,静电测量十分重要,要求制订严格的标准和正确的测量方法。目前国际标准化组织(ISO)和世界各国已相继制订一些标准,都

可以作为测量的借鉴。

对经过抗静电技术处理的材料进行抗静电性能测试，主要是指对材料静电参数的测量。静电参数通常指材料本身带电状态的物理量，如静电荷密度及带电量等，从静电的危害方面考虑还应当测定材料的电位、电阻、电流、放电能量、介电常数以及静电荷的泄漏时间。一般来说，测量静电荷密度是纺织品抗静电性能的重要指标。带电衰减期是衡量静电危害程度的关键，静电荷泄漏快就不易积累，静电危害程度小。反之，电荷泄漏慢造成静电积累，引起静电危害。测量材料的电阻率和电导率也是衡量材料抗静电性能的重要参数。此外，测量材料静电位的高低，也能反映材料带电量的多少，也作为表征材料抗静电性能的指标。

6.1. 静电荷密度和衰减值的测定

抗静电处理的目的主要是为了防止产生静电荷，因此，测量最大静电荷密度，对于衡量物体的带电性极为重要。在抗静电技术中对测量这一参量十分重视，由此可以确定静电放电能量的大小。一般规定抗静电织物的极限电荷密度应当小于7μC/m²，这也是研制各种抗静电织物的重要依据[66]。

测量静电荷密度是利用静电感应原理，采用法拉第筒测出感应电荷量，根据高斯定理测出静电荷带电量。例如日本工业标准（JIS T8118—1983）就是采用此装置来测量防静电工作服的静电荷量的。同样，采用此装置也能测定粉体和液体的静电荷[88]。

为了提高测量数据的准确性和重现性，要求测试环境具有恒定的温度和湿度，还要求试样洁净，测量前要进行预除电处理，同时对外界电场的干扰要予以屏蔽，以便测得准确的稳定值。一般规定测试室的温湿度要控制在20±5℃和相对湿度40%的条件下，并且试样要进行24h调湿处理。

通常，测量衰减期可预示达到危险程度的静电荷在多少时间内可由材料泄漏出去。静电测量中，在指定环境条件下材料的电荷衰减半衰期是一重要的抗静电参数。测量半衰期的方法，首先要使试样带上静电荷，常用的起电方法有摩擦起电和针尖电晕放电起电。为了获得良好的测量重现性常采用电晕放电式电荷衰减半衰期测量仪。此种仪器操作简便，数据重现性好，直接记录和观察电荷的衰减过程。可用来测量各种固体高分子材料、织物、纤维等的电荷半衰期。

对塑料薄膜半衰期的测定，已有一些标准方法，其中英国标准协会（BSL）制订的标准测量方法BS G3 2782 part 2方法250A、250B、250C适用于测量各种规格的塑料薄膜的半衰期。

6.2. 静电电位的测定

静电电位的高低，反映物体带电量的多少，是衡量静电危害的重要指标。一般表面电位小于3kV不发生静电电击现象。

测量表面电位的仪器按测量探头的起电方式不同，有接触式和非接触式两大类，一般来说接触式测量误差较大，适用于对测量的静电位要求不严的场合。若按照放大器放大形式来分又可分为直流放大和交流放大两种类型。FT-1型和KS-325型集电式静电仪，属非接触式直流放大型静电电位测量仪。这类静电仪不如非接触式交流放大静电电位仪灵敏度高，后者可定量测定带电导体或绝缘体的极性和表面电位，具有灵敏度高、测量值稳定性好等优点。SD-6303型旋转叶片式表面电位计，具有便携、宽量程、低功耗、稳定性好等特点。值得注意的是，无论选用哪种仪器，都要在恒温、恒湿和在无外电场、外磁场干扰的条件下进行测量。

6.3. 电阻率的测定

电阻率或电导率都是抗静电性能测试的重要参数，物体表面产生的静电荷，在电导率大的物体上会很快泄漏，而在电阻率大的物体上会长时间地积累，所以常用电阻率或电导率来衡量物体的抗静电性能。物体的电阻率分为体积电阻率和表面电阻率两种。测量物体的体积电阻率按GB 1410—78标准方法进行。使用CGZ-17B型、ZC-31型、ZC-36型、ZC-43型超高阻计进行测量。体积电阻率 ρ_v 可按下式求得：

$$\rho_v = R_v \frac{A\ (\text{电极面积})}{l\ (\text{试样厚度})}$$

式中 R_v 为测得的体积电阻。

使用以上仪器也能测得物体的表面电阻。表面电阻率 ρ_s 的定义为：在物体表面上，两电极的长度和相互距离都等于单位长度（cm）时材料的电阻值，单位为Ω。

测定纺织品的表面电阻，英国标准协会制订的标准（BSI BS W04，6524—1984），适用于表面电阻率小于$10^{13}\Omega$的织物。

电阻率的测定与测试环境、电极构造、试样表面状况以及与电极接触情况等因素有直接关系。为了获得良好的测试重现性，对环境温度和相对湿度有一定规定。按中国国家标准GB-1044-70规定关于塑料体积电阻率和表面电阻率测定，环境温度25±5℃，相对湿度65±5%。在塑料制品中一般认为，半衰期小于1s具有良好的抗静电性。塑料的表面电阻率与半衰期之间存在相关性，如表面电阻率小于$10^9\Omega$的塑料制品，半衰期为0（无静电荷），抗静电性极好。表面电阻在10^{11}～$10^{12}\Omega$，半衰期10～60s，抗静电性尚可，当表面电阻大于$10^{12}\Omega$时，半衰期大于60s，抗静电性就很差了[73]。

7. 毒 性[6,31,32,83]

在与人体接触的各种日用品中，特别是与食品接触的塑料包装材料，应当特别注意抗静电剂的毒性。根据美国食品药物局（FDA）的规定，化合物的急性毒性试验 LD_{50}<1.0mg/kg 为剧毒，LD_{50}在5000～15000mg/kg 认为实际无毒。

在抗静电剂中，非离子型和两性型毒性较低，而阳离子型季铵盐和阴离子型磷酸酯盐的毒性较大。见表15。

表 15 几种主要的抗静电剂的毒性

抗 静 电 剂	试验动物	毒性 LD_{50} mg/kg
抗静电剂 SN	大白鼠	300
Cyastat 609	大白鼠	4.1ml/kg
Cyastat LS	大白鼠	1800
Cyastat SP	大白鼠（35%溶液）	8100
Cyastat 477	大白鼠	1800
月桂基咪唑啉	大白鼠	3200
ECH	大白鼠	2700
HZ-1	大白鼠	>5000
多元醇脂肪酸酯		无毒
硬脂酸环氧乙烷加合物	大白鼠	53000
月桂醇硫酸酯钠盐	大白鼠	2730
烷基苯磺酸盐	大白鼠	1260
山梨糖醇酐脂肪酸酯-环氧乙烷加合物	大白鼠	20000
脂肪酸烷醇酰胺	大白鼠	>12500
ASA-150	（不详）	7170

获得美国食品药物局的食品卫生规定认可的抗静电剂主要有：烷基胺环氧乙烷加合物（2mol）、烷基苯酚环氧乙烷加合物、烷基醇酰胺、脂肪酸多元醇酯及基环氧乙烷加合物。为了使用安全性，应当选择高效低毒的抗静电剂品种。

8. 进 展[79,89～100]

随着电子工业和包装业的飞速发展，以及各类非金属材料的普遍应用，抗静电技术开发日益成为各工业领域极为重视的课题，同时也展现了很好的应用前景。突出表现为各类抗静电剂的产耗量持续增长以及新型抗静电和导电材料大量应用。

8.1. 发展概况

世界各发达国家对抗静电研究、生产、使用十分重视。美国是抗静电剂最大的生产国和消费国，1992年美国仅塑料工业就消费抗静电剂约4500t，预计到本世纪末可达到6000t 左右。其产品类型主要有：羟乙基化脂肪胺、季铵化合物、脂肪酸酯。主要应用于聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS 树脂、聚碳酸酯等方面。

西欧也是抗静电剂的主要生产和消费地区，1985年抗静电剂年消费量为6800t，其中50%为羟乙基化脂肪胺，25%为脂肪磺酸盐，25%为季铵盐和脂肪酸多元醇酯。

日本抗静电剂年消费量约2300t（仅含非离子型和阳离子型），其中20%左右消费于聚氯乙烯，30%消费于聚丙烯。

中国抗静电剂发展较快，主要为合成纤维工业用高效多功能（兼具柔软剂）抗静电剂、表面处理剂，以及塑料工业用高效无毒抗静电剂。

8.2. 技术进展

一个世纪以来使用抗静电剂已成为抗静电技术的主要手段，但是对于许多工业领域来说，静电危害依然是有待解决的难题。

在塑料加工领域，热塑性工程塑料加工温度高，加工条件极为苛刻，迫切需要开发热稳定性好、加工性更佳的抗静电剂。此外，在纺织工业中，高热稳定性抗静电剂作为熔融纺丝合成纤维的内部抗静电剂，具有更好抗静电性和实用性。目前生产和使用的传统抗静电剂品种繁多，但对新型抗静电剂的研究开发十分活跃。其中尤其对非胺抗静电剂的研究报道很多，原因之一认为胺类抗静电剂有可能引起聚碳酸酯电子元件在湿气作用下的环境应力龟裂腐蚀作用。集中表现为：改善传统的胺类抗静电剂，以使其在更低的湿度下发挥抗静电效能并且不损害聚合物。另一方面大力开发低毒高效或无毒高效的抗静电剂，以适应食品包装的需要。

（1）开发高效新型非离子型抗静电剂方兴未艾　非离子型抗静电剂具有良好的加工性和热稳定性，是主要的内部抗静电剂，广泛应用于纤维工业和塑料工业中。

以脂肪酸多元醇酯、烷醇酰胺及其酯类非离子型抗静电剂为主，适用于聚烯烃、聚氯乙烯、热塑性工程塑料，逐步替代传统的胺类抗静电剂。尤其多效型复合型抗静电剂报道甚多[91～93]。在纤维工业中聚乙二醇脂肪酸酯及其醚，除了具有抗静电性能还将赋予纤维柔软性和平滑性，非离子抗静电剂又成为多效性纺织助剂，广泛应用于纺织油剂和表面处理剂。

（2）开发阳离子型抗静电剂突出耐热　阳离子型抗静电剂效果优异，广泛作为内部和外部抗静电剂。但是，此类化合物热稳定差，在高温加工时促进高聚物分解，有明显的变色趋向。为了改善季铵盐的热稳定性，采用与非离子抗静电剂并用获得良好的效果[94～98]。特别是适用于硬质和半硬质聚氯乙烯用季铵盐新品种具有更高的耐热性和配伍性[95～99]。

（3）开发导电性高分子材料势在必行　导电高分子材料具有重量轻、易成型、电阻率可调节等特点，在各

工业部门的应用日趋广泛。一般导电高分子材料可分为本体型和复合型。复合型导电高分子材料是在聚合物中加入金属或非金属导电物质形成的。广泛用作电子元件、防静电材料、电磁波屏蔽以及光、磁记录材料等。而本体型高分子导电材料是指高分子材料本身结构具有导电性，如共轭聚合物、金属螯合型聚合物、高分子电荷传递络合物等。导电性高分子材料作为抗静电剂，因自身形成带电体，利用电场引起本身的微电晕放电来消散静电荷。由于放电能量微弱，不会导致可燃性物质的着火与爆炸。

总而言之，当前抗静电技术中，凭借单一技术和手段，愈来愈难以满足对抗静电性能日益迫切的要求。开发抗静电性能优异、高效稳定而又不受环境影响、用途广泛的导电性材料是抗静电技术发展的重要趋势。

参考文献

[1] 丸茂秀雄，"带電防止剤"，幸書房，1968.

[2] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 3，p. 149，1980.

[3] 杨有启，《静电安全技术》，化学工业出版社，北京，1983年。

[4] 桜井俊男，"石油制品添加剤".

[5] Štěpek，J.，Daoust，H.，"Additives for Plastics"，p. 124.

[6] 《橡胶塑料加工助剂》，化学工业出版社，北京，1983年。

[7] 《涂料助剂》，化学工业出版社，北京，1990年。

[8] 赵择卿，《高分子材料抗静电技术》，纺织工业出版社，北京，1991年。

[9] Webster，A.，*Text Manuf.*，78(932)，425(1952).

[10] Boyd，J.，Bulgin，D.，*J. Text. Inst. Proc.*，48，66(1957).

[11] Cooper，W. F.，*Brit. J. Appl. Phys.*，*suppl.* (272)，(1953).

[12] Peace，A. G.，*Brit. J. Appl. Phys.*，*suppl.* (294)，(1953).

[13] Morris，C.，*Brit. J. Appl. Phys.*，*suppl.* (297)，(1953).

[14] Hildebrand，D. M.，*Sucker Handl.*，II. 18(3)，40(1963).

[15] Klinken berg，Van der Minne，J. L.，"Electro-statistics in the Petroleum Industry"，Elesevier，Amster dam. 1958.

[16] 高橋西川，油化学，8，148(1957).

[17] US 2695270，Jefferson，G. D.，Riley，A. V.，Jr. (Atlas).

[18] US 2945863，Buc，S. R.，Williams，E. P.，(GAF).

[19] US 2407105，2407408(1946)，Scymour，G. W.，Brooks W. (Celanese).

[20] 螺口博，新界面活性剤，"合成界面活性剤"，增補版.

[21] US 2384053(1945)，Thomas，E. B. (Celanese).

[22] US 2461043(1949)，Eisen，J. B. (Amer. Viscose Corp.).

[23] US 2614984(1952)，Thomas，E. B.，Oxley，H. F. (Celanese).

[24] Theme，*J. Prakt. Chem.*，85，298(1912).

[25] US 2761787(1956)，Rower，R. G.，Flower G.，Jr. (Dictaphone Corp.).

[26] 公開特許公報 67—20458(1967)，(第一工業制薬).

[27] GB 788079(1957)，Baird，W.，Batty，J. W.，Henshall，A. E.，Jones，G. J.，(ICI).

[28] Deitz，V.，Fuoss. R. M.，*J. Am. Chem. Soc.*，60，2394 (1938).

[29] Cox，N. L.，Kraus，C. A.，Fuoss，R. M.，*Trans Faraday Soc.*，31，749(1935).

[30] 《合成材料助剂手册》，698页，石油化学工业出版社，北京，1977年。

[31] "Polymer Additives Guidebook and Directory"，Noyes DATA Corporation，New Jersey，1972.

[32] 吕世光编，《塑料助剂手册》，631页，645页，北京，1986年。

[33] US 2525691(1950)，Lee，G. P.，Macleod，N. D.，(ICI).

[34] BE 648305(1963)，(Hoechst).

[35] US 3177174(1965)，Tirpak，G. A. (W. R. Grace & Co.).

[36] DE 1152539(1963)，(Hüls).

[37] 特許公報 65—19026(1965).

[38] GB 934071(1963)，Cawpbell，G. (ICI).

[39] GB 940144(1963)，Smith，R. D.，Anson，E. I. (ICI).

[40] 特許公報 昭46—1857(1971)，[住友化学工业(株)].

[41] 特許公報 昭46—1253(1971)，[花王石鹼(株)].

[42] 特許公報 昭 50—4228(1975).

[43] 特許公報 昭 42—23082(1967)，[大日本インキ化学工業(株)].

[44] US 3365437(1968)，Joseph V. Marra.，Harold M. Spurlin.

[45] Weit，J. K.，*TAOCS*，674(48)，(1971).

[46] 汪祖模，《两性表面活性剂》，轻工业出版社，北京。

[47] 特許公報 昭 38—10327(1963)，(ライオン油脂).

[48] 特許公報 昭 38—11344(1960)，(ライオン油脂).

[49] 特許公報 昭 41—12874(1966)，(ライオン油脂).

[50] 特許公報 昭 38—4472(1963)，(ライオン油脂).

[51] 特許公報 昭 41—12875(1966)，(ライオン油脂).

[52] 特許公報 昭 38—4473(1963)，(ライオン油脂).

[53] 特許公報 昭 38—21470(1963)，(ライオン油脂).

[54] 特許公報 昭 44—13587(1969)，[三洋化成(株)].

[55] 特許公報 昭 41—12229(1966)，(松本油脂).

[56] 丸茂等，油化学，15，588(1966).

[57] 特許公報 昭 43—16283(1968)，[三菱油化工業(株)].

[58] US 2528378(1950)，Hans S. Mannheimer.

[59] US 2773068(1954)，Hans S. Mannheimer.

[60] 丸茂高井，油化学，14，571(1965).

[61] "CMC Technical Report"，No. 36，p. 217.

[62] Wegener，W.，Topf，W.，*Textil-Praxis*，21，879(1966).

[63] Wegener，W.，Merkle，R.，*Chemiefasern*，16，981(1966).

[64] Michael Cubera，*Plastics Compouding*，6(2)，29.

[65] プラスチック，35(11)，59(1984).

[66] 刘程，《表面活性剂手册》，化学工业出版社，北京，1992年。

[67] 翁星华等译，《非离子表面活性剂的应用》，轻工业出版社，北京，1983年。

[68] 苏聚汉等译，《非离子表面活性剂的制造、性能和分析》，

轻工业出版社，北京，1990年。
[69] 《导电纤维及织物研究工作报告》，江苏纺织研究所，1985年。
[70] "Technical Information, Dyehouse No. 629", Im Perial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Manchester, 1961.
[71] Reichle, A., Dannecher, E., Reyon, Zellwolle, *Chemiefa Sern*, 8, 658(1958).
[72] Henshall, A. E., *J. Soc. Dyers Colourists*, 76, 525(1960).
[73] Gächter, R., Müller, H., "Plastics Additives", p. 565, H. W. Finck.
[74] 朱诸强，《塑料抗静电剂》，1978年。
[75] 张玉英，"纤维材料的静电现象及其测试"，中国静电专业委员会《消除静电危害学术讨论会论文》，1984年。
[76] 冯绍华，"抗静电剂对硬质PVC加工性能影响的研究"，现代塑料加工应用，(2)，12(1991)。
[77] 燕山石化总公司前进化工厂，"关于《抗静电聚乙烯的应用研究》"，前化技术，(7)，(1983)。
[78] 杭州化工研究所，"PVC抗静电和ECH型抗静电剂"，杭州化工，(2)，6(1982)。
[79] *Plastics Compounding*, 9(4), 30(1986).
[80] 《世界精细化工手册》，续编，881页，化学工业部科学技术情报研究所，北京。
[81] DE 1258179(1968), McDermott, I. P. (Esso).
[82] SU 195589(1967), Serdlov, Y. M..
[83] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 19, p. 521, 1980.
[84] FR 1572688(1969), (ICI).
[85] CS 127555(1968), Kocl, Z., Pirnik., K..
[86] 特許公報 昭 42—20458(1967), (第一工業制薬).
[87] US 2951751(1960), Mc Dermott, J. P., (ESSO).
[88] 赵择卿，《高分子材料抗静电技术》，纺织工业出版社，北京，1991年。
[89] Gordon Graff, "Antistats", *Modern Plastics*, 69(9), 81 (1992).
[90] "塑料制品抗静电剂—烷醇酰胺"，精细石油化工，(2)，23(1989)。
[91] "Additives Trends During 1992", *Modern Plastics*, 69(12), 303(1992).
[92] Van Drumpt, J. D., "Antistatic Agents", in "*Modern Plastics Encyclopedia*", p. 117. 1986～1987.
[93] Edwards, R. W., "Antistatic agents", in "Modern Plastics Encyclopedia", p. 106, 1985～1986.
[94] 公開特許公報 昭 62—62864(1987), [花王(株)].
[95] 公開特許公報 昭 64—65155(1989), [積水化学工業(株)].
[96] 公開特許公報 昭 64—90242(1989), [積水化学工業(株)].
[97] 公開特許公報 昭 63—113044(1988), [花王(株)].
[98] 公開特許公報 昭 54—91549(1979), [共同薬品(株)].
[99] 公開特許公報 平 1—135870(1989), [アテカ·アガス化学(株)].
[100] J. 克罗斯、D. 法勒著，项云林译，《粉尘爆炸》，化学工业出版社，北京，1993年。

kangshengsu

抗生素 Antibiotics

许文思　上海医药工业研究院（1.，统稿）
戴经铨　上海医药工业研究院（1.）
翁娴珍　上海医药工业研究院（1.）
崔慧莲　上海医药工业研究院（2.1.，统稿）
张四维　上海医药工业研究院（2.2.）
张士纬　上海医药工业研究院（2.2.）
王文梅　上海医药工业研究院（2.2.）
吴荣辉　上海医药工业研究院（2.3.）
罗敏玉　上海医药工业研究院（2.3.，统稿）
朱春宝　上海医药工业研究院（2.4.）
徐月美　上海医药工业研究院（2.5.）
赵文杰　上海医药工业研究院（2.6.）
朱宝泉　上海医药工业研究院（2.7.）
陈代杰　上海医药工业研究院（2.8.～2.13.）
杨昭中　上海医药工业研究院（3.）
杜平中　上海医药工业研究院（5.，7.）
龚炳永　上海医药工业研究院（7.）

1. **绪论**…… 694
1.1. 发展简史…… 694
1.1.1. 抗生素时代的开创…… 694
1.1.2. 抗生素发展的黄金时代…… 694
1.1.3. 半合成抗生素的发展…… 695
1.1.4. 微生物来源的其它生理活性物质…… 695
1.2. 命名与分类…… 695
1.2.1. 命名…… 695
1.2.2. 分类…… 696
1.3. 生产工艺…… 696
1.3.1. 产生菌的来源…… 696
1.3.2. 发酵…… 697
1.3.3. 抗生素的提取与精制…… 699
1.4. 质量检定…… 700
1.5. 应用和经济效益…… 701
2. **抗细菌抗生素**…… 701
2.1. 综述…… 701
2.1.1. 发展概况…… 701
2.1.2. 化学结构类型…… 701
2.1.3. 作用机制…… 705
2.1.4. 细菌对抗生素的耐药性…… 709
2.2. β-内酰胺类抗生素…… 711
2.2.1. 概述…… 711
2.2.2. 物理性质…… 713
2.2.3. 化学性质…… 715
2.2.4. 生物学性质…… 717
2.2.5. 毒副作用…… 717
2.2.6. 制备方法…… 718
2.2.6.1. 发酵法…… 718
2.2.6.2. 半合成法…… 720
2.2.7. 分析鉴定…… 722
2.2.8. 青霉素类…… 723
2.2.8.1. 天然青霉素…… 723
2.2.8.2. 半合成青霉素…… 723

2.2.9. 头孢菌素类 …… 728
2.2.9.1. 头孢菌素的结构改造 …… 728
2.2.9.2. 头孢菌素类品种 …… 730
2.2.10. 非典型β-内酰胺抗生素类 …… 737
2.2.10.1. 氧杂青霉烷类 …… 737
2.2.10.2. 青霉烷砜酸类 …… 737
2.2.10.3. 青霉烯类 …… 738
2.2.10.4. 碳杂青霉烯类 …… 739
2.2.10.5. 氧杂头孢菌素类 …… 740
2.2.10.6. 碳杂头孢菌素类 …… 740
2.2.10.7. 单环β-内酰胺类 …… 740
2.2.11. 技经概况及发展前景 …… 742
2.3. 氨基糖苷类抗生素 …… 743
2.3.1. 概述 …… 743
2.3.2. 物理性质 …… 743
2.3.3. 化学性质 …… 743
2.3.4. 生物学性质 …… 743
2.3.5. 毒副作用 …… 754
2.3.6. 制备方法 …… 755
2.3.7. 分析与鉴别 …… 757
2.3.8. 主要品种 …… 758
2.3.8.1. 链霉素 …… 758
2.3.8.2. 卡那霉素 …… 758
2.3.8.3. 阿米卡星 …… 758
2.3.8.4. 阿贝卡星 …… 758
2.3.8.5. 庆大霉素 …… 759
2.3.8.6. 异帕米星 …… 759
2.3.8.7. 巴龙霉素 …… 759
2.3.8.8. 新霉素 …… 760
2.3.8.9. 妥布霉素 …… 760
2.3.8.10. 西索米星和乙基西索米星 …… 760
2.3.8.11. 福提霉素 …… 761
2.3.8.12. 相模霉素 …… 761
2.3.8.13. 核糖霉素 …… 761
2.3.9. 经济概况 …… 762
2.4. 四环类抗生素 …… 762
2.4.1. 概述 …… 762
2.4.2. 理化性质 …… 763
2.4.3. 生物学性质 …… 764
2.4.4. 毒副作用 …… 765
2.4.5. 制备方法 …… 765
2.4.6. 分析与鉴别 …… 766
2.4.7. 主要品种 …… 767
2.4.7.1. 金霉素 …… 767
2.4.7.2. 土霉素 …… 767
2.4.7.3. 四环素 …… 768
2.4.7.4. 地美环素 …… 768
2.4.7.5. 美他环素（甲烯土霉素） …… 768
2.4.7.6. 多西环素（去氧土霉素） …… 769
2.4.7.7. 米诺环素（二甲胺四环素） …… 769
2.4.7.8. 罗利环素（氢吡四环素） …… 769
2.4.8. 经济概况 …… 770
2.5. 大环内酯类抗生素 …… 770
2.5.1. 概述 …… 770
2.5.2. 理化性质 …… 771
2.5.3. 生物学性质及毒副作用 …… 772
2.5.4. 生产方法 …… 772
2.5.5. 分析鉴定 …… 772
2.5.6. 主要品种 …… 773
2.5.6.1. 红霉素及其衍生物 …… 774
2.5.6.2. 螺旋霉素及其衍生物 …… 775
2.5.6.3. 麦迪霉素及其衍生物 …… 777
2.5.6.4. 吉他霉素及其衍生物 …… 778
2.5.6.5. 交沙霉素 …… 778
2.6. 肽类抗生素 …… 778
2.6.1. 概述 …… 778
2.6.2. 结构特点及分类 …… 779
2.6.3. 理化性质及生物学性质 …… 779
2.6.4. 生物合成机制和制备方法 …… 779
2.6.5. 主要品种 …… 779
2.6.5.1. 杆菌肽 …… 779
2.6.5.2. 多粘菌素B …… 780
2.6.5.3. 万古霉素 …… 780
2.6.5.4. 卷曲霉素 …… 780
2.6.5.5. 紫霉素 …… 781
2.6.5.6. 放线菌素D …… 781
2.7. 安莎环类抗生素 …… 781
2.7.1. 概述 …… 781
2.7.2. 理化性质 …… 783
2.7.3. 生物学性质 …… 783
2.7.4. 制备方法 …… 783
2.7.5. 分析方法 …… 783
2.7.6. 主要品种 …… 783
2.7.6.1. 利福霉素SV和B …… 783
2.7.6.2. 利福平 …… 783
2.7.6.3. 利福定 …… 784
2.7.6.4. 利福喷汀 …… 785
2.7.6.5. 柄型菌素 …… 785
2.7.7. 经济概况 …… 785
2.8. 氯霉素类抗生素 …… 785
2.8.1. 结构及理化性质 …… 785
2.8.2. 制备方法 …… 785
2.8.3. 抗菌活性和毒副作用 …… 786
2.8.4. 氯霉素制剂及衍生物 …… 786

2.9. 林可霉素类抗生素 …… 787
2.9.1. 结构及理化性质 …… 787
2.9.1.1. 林可霉素 …… 787
2.9.1.2. 克林霉素 …… 787
2.9.2. 产生菌形态及培养特征 …… 787
2.9.3. 制备方法 …… 787
2.9.4. 抗菌活性和毒副作用 …… 788
2.10. 留类抗生素 …… 789
2.10.1. 结构及理化性质 …… 789
2.10.1.1. 夫西地酸类 …… 789
2.10.1.2. 多孔菌酸类 …… 789
2.10.1.3. 绿毛菌素类 …… 790
2.10.1.4. 抗生素A-25822类 …… 790
2.10.1.5. 其它 …… 790
2.10.2. 产生菌 …… 791
2.10.3. 制备方法 …… 791
2.10.4. 抗菌活性 …… 791
2.11. 磷霉素 …… 791
2.11.1. 结构及理化性质 …… 791
2.11.2. 制备方法 …… 792
2.11.3. 抗菌活性和临床应用 …… 792
2.11.4. 磷霉素盐类品种 …… 792
2.12. 新生霉素 …… 792
2.12.1. 结构及理化性质 …… 792
2.12.2. 产生菌形态及培养特征 …… 792
2.12.3. 制备方法 …… 793
2.12.4. 抗菌活性和临床应用 …… 793
2.13. 创新霉素 …… 793
2.13.1. 结构及理化性质 …… 793
2.13.2. 产生菌形态及培养特征 …… 793
2.13.3. 制备方法 …… 793
2.13.4. 抗菌活性 …… 793
2.13.5. 去硫创新霉素 …… 794
3. 抗真菌抗生素 …… 795
3.1. 概述 …… 795
3.2. 多烯类抗真菌抗生素 …… 795
3.2.1. 结构类别及理化性质 …… 795
3.2.2. 作用机制 …… 804
3.2.3. 毒副作用 …… 804
3.2.4. 构效关系 …… 804
3.2.5. 生物合成 …… 805
3.2.6. 制备方法 …… 805
3.2.7. 分析和鉴别 …… 806
3.2.8. 主要品种 …… 806
3.2.8.1. 两性霉素B …… 806
3.2.8.2. 制霉菌素和制霉素 …… 807
3.2.8.3. 克念菌素 …… 807
3.2.8.4. 曲古霉素 …… 808
3.2.8.5. 球红霉素 …… 809
3.2.8.6. 金褐霉素 …… 809
3.3. 非多烯类抗真菌抗生素 …… 810
3.3.1. 灰黄霉素 …… 810
3.3.2. 放线酮 …… 811
3.3.3. 七尾霉素 …… 811
3.3.4. 其它 …… 812
3.3.4.1. 吡咯尼群 …… 812
3.3.4.2. 培西洛星 …… 812
3.3.4.3. 西卡宁 …… 812
4. 抗肿瘤抗生素 …… 813
5. 抗病毒抗生素 …… 813
5.1. 概述 …… 813
5.2. 病毒的增殖方式 …… 813
5.3. 抗病毒药的作用机理 …… 813
5.4. 生物活性 …… 815
5.5. 结构类别 …… 815
5.6. 主要品种 …… 815
5.6.1. 阿糖腺苷及其衍生物 …… 815
5.6.2. 偏端霉素A …… 815
5.6.3. 奥赛特菌素A和G …… 815
5.6.4. 利福布丁 …… 816
5.7. 展望 …… 816
6. 农用抗生素 …… 816
7. 微生物来源的其它生理活性物质 …… 816
7.1. 酶抑制剂 …… 816
7.1.1. 概述 …… 816
7.1.2. 肾素-血管紧张肽-醛甾酮系统酶抑制剂 …… 816
7.1.3. 胆固醇生物合成酶抑制剂 …… 817
7.1.4. 主要品种 …… 818
7.1.4.1. 乌苯美司 …… 818
7.1.4.2. 胃酶抑素 …… 818
7.1.4.3. 洛伐他汀 …… 819
7.1.4.4. 普伐他汀 …… 819
7.1.4.5. 斯伐他汀 …… 820
7.2. 免疫调节剂和受体拮抗剂 …… 820
7.2.1. 概述 …… 820
7.2.2. 主要品种 …… 821
7.2.2.1. 环孢素 …… 821
7.2.2.2. 藤霉素 …… 822
7.2.2.3. 拉珀霉素 …… 822
7.2.2.4. 去氧精胍菌素 …… 822
参考文献 …… 823
基本参考文献 …… 833

1. 绪 论

1942年链霉素的发明人 A. Waksman 把抗生素定义为各种微生物产生的，在低浓度下就能对其它微生物具有抑制生长或杀灭作用的化学物质。其中在体内对病原菌（体）有效并毒性小的就被用于临床，从而成为化学疗法的有力武器。随着抗生素研究和开发的进展，其定义范围不断扩大。现在抗生素作用的对象不仅是微生物，还包括肿瘤、寄生虫等。近年来，它的范围又延伸到微生物产生的酶抑制剂和其它生理活性物质。虽然抗生素是微生物的次级代谢产物，但为了增强它的抗生活性、扩大抗菌谱和改善理化及生物学性能，对其化学结构加以修饰而发展起来的半合成抗生素也被包括在定义范围中。从抗生素的应用来看，它还广泛用于家畜和农作物的防病治病，这些被统称为农用抗生素。由此可见现今抗生素的定义已超过了 Waksman 所定的范围。现在往往把抗生素和微生物来源的生理活性物质总称为微生物药物。

针对人类的病原菌感染，已发现了众多的抗生素品种，使许多疾病得到了有效控制。但随着抗生素的广泛和大量使用，临床上出现了耐药菌增多的现象，其中有对各种抗生素的顽固耐药菌，如在医院出现的耐甲氧西林金葡球菌（MRSA）；此外，现有的抗生素还不能有效地控制某些微生物引起的疾病，现在使用的许多抗生素品种有较大的毒副作用，因此人们寻找新抗生素品种的努力一直没有停止过。然而要找出比已有抗生素疗效更优的新抗生素的工作越来越困难，为此研究人员在研究方法上进行了改进，如扩大筛选微生物种类的来源，探索新的筛选模型，通过对构效关系的研究对已知抗生素进行化学修饰等等，从而不断发现新抗生素。近年来，利用分子生物学研究进展的成果，通过细胞融合、基因重组的方法研究开发新抗生素和提高抗生素发酵产率的工作也已逐步开展起来。

1.1. 发展简史

1.1.1. 抗生素时代的开创

1929年英国的 A. Fleming 发现了在含有金黄色葡萄球菌的培养基平板上污染了青霉菌后，在青霉菌菌落周围细菌不能生长的现象。他把这个青霉菌分离出来并加以培养，发现其培养液能抑制多种细菌生长，且经动物试验没有毒性。他根据产生菌 *Penicillium* 的名字把其中的活性成分命名为 penicillin（青霉素）。虽然 Fleming 没有分离出这个抗菌物质，但提出了将它用于化学疗法的可能性。10年后，英国的 A. Chain 和 Florey 经过进一步研究将青霉素制为成品用于临床，证明了它是一个有效的抗菌物质。在第二次世界大战中，为了治疗战场上的细菌感染，美国政府于1941年邀请了 Chain 和 Florey 到美国帮助开发青霉素的生产。经过与美国制药公司的共同努力，建立了适合于工业应用的深层发酵技术；采用 X 射线照射方法诱变菌种提高其产生青霉素的能力；使用玉米浆培养基进行发酵，从而获得了青霉素工业生产的成功，从此开创了药物发展史上的抗生素时代。

1.1.2. 抗生素发展的黄金时代

在青霉素、链霉素开发成药品用于临床之后，由放线菌中寻找抗生素的工作受到了广泛的重视，从而陆续发现了众多的抗生素品种，其中不少用于临床。由此形成了一个抗生素发展的黄金时代。

（1）抗菌抗生素的发展　除了以青霉素、头孢菌素为代表的 β-内酰胺类抗生素外，氨基糖苷类是抗细菌抗生素中一大门类，其代表品种有：1943年由 S. A. Waksman发现的对革兰氏阳性、革兰氏阴性菌及耐酸菌都有良好活性的链霉素，1957年由梅泽滨夫发现的对耐药菌有效的卡那霉素，1963年由 Weinstein 发现的毒性较小的庆大霉素等等。在链霉素被发现之后，1948年 Dugger 发现了第一个可供口服的抗生素品种——金霉素，这标志着四环类抗生素的诞生，以后又陆续得到了土霉素及毒性较低的四环素。在1952年，McGuire 发现了第一个有临床应用价值的大环内酯抗生素——红霉素，由于它具有广谱、可供口服等优点而广泛使用。在大环内酯类抗生素中，还陆续诞生了吉他霉素、麦迪霉素、螺旋霉素等临床药物。1957年 Sensi 发现了安莎环类抗生素的第一个成员——利福霉素，后来在利福霉素基础上经结构改造得到的利福平成为治疗结核病的有效药物。除了以上几类外，还发现并开发了林可霉素类抗生素。所有以上类别的抗细菌抗生素都是由放线菌产生的，此外放线菌还产生有抗真菌作用的抗生素品种，如可供口服的制霉菌素、用于注射的两性霉素 B 等等。目前，临床使用的抗生素品种中有80%来自放线菌。由此可见，放线菌在抗生素的发展历史上占有极重要的地位。另一大类——肽类抗生素，则是主要来源于细菌，其中有多粘菌素、杆菌肽、替考拉宁、万古霉素等。

（2）抗病毒、抗肿瘤及抗虫抗生素的发展　在大量的抗菌抗生素发现开发的同时，有效的抗病毒、抗肿瘤、抗虫抗生素的筛选开发也引起了相当的重视。然而在抗病毒方面，虽然人们作了长期不懈的努力，但到目前为止尚未能得到一个理想的临床用抗生素。在抗肿瘤领域中，放线菌素 D 首先被开发用于临床，此后分别于50、60年代开发的丝裂霉素 C、博来霉素、阿霉素作为主要品种，目前在肿瘤化疗中起着极其重要的作用。抗虫抗生素中被开发出来的主要品种是含多醚结构的莫能星和沙利霉素，它们作为抗鸡球虫药及饲料添加剂被大量使用；还有在1979年被发现的对各种家畜寄生虫病有效的

avermectin等等。

1.1.3. 半合成抗生素的发展

抗生素发展到了60年代后，开始进入半合成抗生素时代。1959年英国的Chain利用大肠杆菌酰胺酶裂解青霉素G制成了6-氨基青霉烷酸（6-APA），同年英国Beecham公司从6-APA合成了苯乙青霉素，以后又合成了耐青霉素酶的甲氧西林，接着合成了耐酶、可供口服和注射的苯唑西林和抗菌谱广的氨苄西林，广泛地用于临床，从此半合成抗生素诞生了。而真正将半合成抗生素推向黄金时期的是半合成头孢菌素。60年代在半合成青霉素发展的启发下，Glanxo公司从低活性的头孢菌素C经化学裂解得到7-氨基头孢烷酸（7-ACA）母核，从此半合成头孢菌素的工作开始活跃起来，先后半合成了如头孢噻吩（cefalothin）、头孢唑林（cefazolin）（被称为第一代）和头孢噻肟（cefotaxime）、头孢他啶（ceftazidime）（被称为第三代）等许多抗菌活性较强的头孢菌素。还从青霉素G经化学扩环-闭环等一系列反应后制成7-氨基去乙酰基头孢烷酸(7-ADCA)，再由此母核半合成了可供口服的头孢氨苄、头孢克洛等头孢类药物。由于头孢菌素母核比青霉素母核可供化学修饰的部位多，且对青霉素酶稳定，因此半合成头孢菌素的工作比半合成青霉素更为活跃。从第一代头孢菌素发展到第三代头孢菌素已上市得以临床使用的超过40种。

在改造青霉素、头孢菌素化学结构的同时，对其它类型抗生素的结构改造工作也在进行并取得了成效。如四环类中，从土霉素和去甲基金霉素（地美环素）分别经结构改造后得到的产物去氧土霉素（多西环素）和二甲胺四环素（米诺环素）均比其母体化合物活性强；氨基糖苷类中的卡那霉素经化学修饰后得到了阿米卡星（丁胺卡那霉素）和异帕米星（isepamicin）。另外，对大环内酯类品种的结构改造工作也开始活跃起来，已开发用于临床的有氮红霉素（azithromycin）、罗红霉素（roxithromycin）、甲红霉素（clarithromycin）等。从半合成抗生素发展趋势来看，几乎每一个天然抗生素生产出来之后，为了提高其疗效，降低毒副作用而进行结构改造已成为新药开发的一个重要途径。

1.1.4. 微生物来源的其它生理活性物质

微生物产生的次级代谢产物中，有些虽然没有抗菌作用，但具有其它生理活性，1990年Monaghan等将其命名为“生物药物素”（biopharmaceutin）。这类药物的研究起步较晚，但随着越来越多的疾病从分子水平上得到阐明，近年来发展很快。由于这类药物和抗生素同样是微生物的次级代谢产物，故如今抗生素药物已延伸发展成为微生物药物。

目前，除抗生素以外的微生物来源的生理活性物质主要包括3个方面：酶抑制剂、免疫调节剂和受体拮抗剂。酶抑制剂中被早期开发的是来自放线菌的胃酶抑素（pepstatin）、凝乳蛋白酶抑素（chymostatin）等，其中氨肽酶B抑制剂乌苯美司（ubenimex，bestatin）作为免疫药物与抗癌药物并用而首先被临床应用。1979年由日本的高桥首先报道，此后由三共公司开发的普伐他汀（pravastatin），以及在此之前上市的由Merck公司从黑根霉菌属*Aspergillus terreus*中发现的lavastatin是两个有降血脂作用的酶抑制剂，现作为大宗产品生产上市。作为免疫调节剂，引人注目的是免疫抑制剂在器官移植中的重要作用。其中第一个获得成功的例子是由Sandoz从丝状真菌属*Trichoderma polysporum*中分离到了环孢素，被用于肾脏等器官的移植，作为免疫排斥抑制剂；以后又发现了大环内酯结构的适用于肝脏移植的藤霉素（FK 506），等等。筛选受体拮抗剂作为药物是近年来才发展起来的。由于受体及作为配体的药物之间的结合有较高选择性；因此根据对受体-配体结合的抑制作用筛选出来的药物有特异性强、毒性小的优点。这类药物中有缩胆囊素（CCK）受体拮抗剂asperlicin和催产素受体拮抗剂L-156373等。

1.2. 命名与分类

1.2.1. 命 名

抗生素的命名没有统一的规定，目前国际上常用的有3种方法。第一种是用化学结构的全称，一般比较冗长。第二种是简化的化学名，如tetracycline（四环素）。也有以产生菌的属和种的拉丁文加不同词尾构成，如penicillin（青霉素）；链霉菌产生的抗生素，词尾用mycin，如streptomycin（链霉素）；小单孢菌产生的抗生素，词尾用micin，如gentamicin（庆大霉素）；来自真菌的词尾用line。但事实上往往一株菌种产生多种抗生素，而不同菌种又产生同一个抗生素，因而这种命名法也不很科学。另外还有许多例外的情况，如chloramphenicol（氯霉素）等。也有用分离到产生菌种的地名来命名的，如kasugamycin（春日霉素）。第三种命名是用商品名，这往往是生产企业为了销售和竞争的目的自己命名的。为便于国际交流，世界卫生组织在上述简化化学名基础上编订了国际非专利药名（International Nonproprietary Names for Pharmaceutical Substances，简称INN），在全世界范围内通用。

中华人民共和国卫生部药典委员会1990年修订的《药品（原料药）命名原则》，规定中国药品应根据国际非专利药名（INN），采取音、意对应方式，对各种原料药作出科学、明确、简短的汉语命名，经批准后作为法定名称。这种名称一般比上述国际通用的简化化学名更为简捷。本文将主要采用中国的法定名称，并辅以国际通用简化名的直接汉译名。

1.2.2. 分 类

有几种分类方法：一种是以化学结构类别进行分类；另一种是以抗生素的作用机制为根据的分类；再有一种是根据其抗生对象来分类。这3种分类方法都有各自的优点，但往往因范围上的交叉而造成界限不清，或因不能把全部品种的抗生素都包括在单一的分类体系中而造成局限，故至今还没有一个很理想的分类方法。现在一般以化学结构分类法使用较多。

(1) 按化学结构分类 这种分类法以 Garrod、Lambert和 O'Grady 的方法为基础，可分为以下几类。

a. β-内酰胺类抗生素 这是一类在分子中具有 β-内酰胺环结构的化合物，目前临床上使用最多。β-内酰胺类抗生素中一般还分为3个类别，即青霉素类、头孢菌素类以及非典型 β-内酰胺抗生素，其中非典型 β-内酰胺抗生素中一般又包括氧杂青霉烷、青霉烯、碳杂青霉烯，氧头孢烯、碳头孢烯、单环 β-内酰胺等几个系列。

b. 氨基糖苷类抗生素 这类抗生素在分子内具有环己多醇以糖苷键与氨基糖相结合的结构特征，结合的氨基糖一般为2～4个。根据 Berdy 的建议，按分子中环己醇衍生物的结构及被取代的方式又将这类抗生素进一步分为5个小类：链霉胺衍生物、2-去氧链霉胺衍生物(其中又含4，5-双取代衍生物、4，6-双取代衍生物和单取代衍生物等系列)、肌醇-肌醇胺衍生物、其它环己醇衍生物和氨基己醇衍生物。

c. 四环类抗生素 这类抗生素的结构特征是分子中含并四苯骨架。属于此类的抗生素有金霉素、土霉素、四环素等，它们之间的差别仅在于四环结构中的5，6，7-位取代基的不同而已。

d. 大环内酯类抗生素 这一类的结构特征是分子中具有十二元、十四元或十六元大内酯环作为苷元与中性糖或氨基糖以糖苷键相结合。

e. 肽类抗生素 其中还可分为丝状肽和环状肽抗生素。

f. 安莎环类抗生素 其分子是由一个脂肪链两端连接一个芳香核的两个不相邻位置的碳而构成典型的提桶状结构。根据芳香核的不同，又可分为苯安莎霉素族和萘安莎霉素族。

g. 多烯类抗生素 其分子中含有3～7个共轭双键的大环内酯结构，具抗真菌作用。根据双键数目再分为三烯族、四烯族、五烯族、六烯族、七烯族大环内酯抗生素。

h. 多醚类抗生素 这类的分子中具有许多环状醚链结构，有抗球虫的作用，其中还分为饱和多醚和不饱和多醚抗生素。

i. 蒽环类抗生素 这类的结构特征是由苯并[b]蒽醌与不同的糖通过糖苷键相连，通常具有抗肿瘤活性。其中还可分为 rhodomycin 族、cinerubicin-aclacinomycin 族、daunomycin-adriamycin 族及 nogalamycin-arugomycin 族。

j. 核苷类抗生素 这是一类分子中由一个杂环碱基与糖相结合的抗生素，具有抗病毒抗肿瘤活性，还可分为C—C核苷及N—C核苷抗生素。

以上是根据化学结构分出的抗生素类别。微生物产生的物质是多种多样的，在结构上不能被包括在以上类别中的抗生素还有很多，如目前或曾经在临床上使用的氯霉素、磷霉素、新生霉素、灰黄霉素、丝裂霉素、avermectin，等等。

(2) 按作用机制分类 按照作用机制可将抗生素分为作用于细胞壁的抗生素、作用于细胞膜的抗生素、作用于蛋白质合成的抗生素、作用于核酸合成的抗生素，除此之外还有具有抗代谢作用的或酶抑制剂作用的抗生素，等等。这种分类系统具有将抗生素与病原体的生理生化代谢联系在一起的优点，但往往因为有的抗生素的作用点不止一个而同时有着几种作用机制，因此这种分类方法也不理想。

(3) 按抗生对象分类 本文的一级分类方式即按抗生对象划分为：抗细菌抗生素、抗真菌抗生素、抗肿瘤抗生素、抗病毒抗生素、农用抗生素和微生物来源的其它生理活性物质。这种分类方法也有同一种抗生素在不同类别中重复出现的情况。

1.3. 生产工艺

抗菌抗生素和抗癌抗生素主要是微生物产生的，是微生物发酵过程的次级代谢产物。抗生素的生产主要是微生物发酵法。在此基础上，也有用化学法修饰发酵产物的分子结构者，称为半合成方法，它能生产具有更新用途的抗生素品种。另外有机化学家也研究试图用全合成的方法来生产抗生素，但目前实际应用的仅限于某些结构简单的品种。

现对发酵法生产抗生素的要点进行介绍。

1.3.1. 产生菌的来源

产生抗生素的微生物大致有霉菌、放线菌和细菌之分。其中放线菌产生的抗生素约有4000种，占全部抗生素品种数的60%以上。其次是霉菌产生的约1500种。另外细菌产生的约500种。这些抗生素中具有实用价值的也大多是放线菌产生的。

放线菌主要存在于土壤中，它与细菌一样是不含核膜的原核生物，而霉菌是具有核膜的真核生物。放线菌中产抗生素最多的一属是链霉菌属 (*Streptomyces*)，约有700多种。除此之外，外轮生类群 (*Verticillatus*) 产生抗生素也较多。小单孢菌属 (*Micromonospora*)、诺卡氏菌属 (*Nocardia*) 和游动放线菌属 (*Actinoplanes*) 中也发现一些重

要的抗生素。

自从 Waksman 发现链霉素至今，许多抗生素或生理活性物质的产生菌都是从土壤（包括海洋中的土壤）中分离得到的。可以说土壤是抗生素产生菌的宝库。也可以说至今还有许多未知的微生物存在于土壤中。

近年对从非常规来源的样品分离筛选选择性和适应性更强的抗生素产生菌也产生极大的兴趣。譬如从深层洞穴中、海底中、热矿泉或喷泉以及火山口附近取样筛选耐热微生物，以期获得性能更特别的新抗生素。

1.3.2. 发　酵

有关一般发酵的过程和理论详见发酵，本文仅对抗生素发酵的特点进行简略介绍。通用的抗生素发酵示意流程见图 1。

(1) 菌种选育和保藏　在工业生产上，菌种选育的基本目的是提高产率，改进产品质量和降低成本。而从基础研究方面来看，菌种选育为分子遗传学等研究提供了素材，对了解菌种遗传背景、揭示自然现象的规律和机制等研究是不可少的。

自然选育是早期抗生素工业生产用得最多也是一项很基本的工作。利用微生物在一定条件下产生自发变异的原理，通过分离筛除衰变型菌落，从而选出维持原有抗生素生物合成水平的菌株。自然选育能起到纯化菌种、稳定生产的目的，但期待选育高产突变株的机率是很低的。

菌种选育中采用各种诱变因素来诱发突变，促进菌种的变异以提高突发频率，这就是工业生产中相当有效的诱变育种技术。通过诱变育种可以选育各类突变株，以提高产物产率、提高产品质量、提高菌种产物中有效组分含量、改变产物化学构型以及改变菌种代谢转化能力等性状。诱变育种使用的诱变因子常用的以物理诱变因子（紫外线、X 射线、γ 射线、快中子和高能电子流 β 等）和化学诱变剂（氮芥、环乙亚胺、硫酸二乙酯、亚硝基胍、甲基磺酸乙酯和亚硝基甲基脲等）两类为主。另外在选育抗噬菌体抗性菌株时也采用生物诱变因子（噬菌体）来传递遗传信息诱发突变，也可从噬菌体侵染的再生菌系分离。

抗生素工业采用上述育种技术，经不断地努力，青霉素生产菌种的产率已经达到超过 60000u/ml 培养液的程度。其它许多抗生素产品的生产菌种也都采用选育技术使产率提高，成本降低。

抗生素制造中生产菌种的保藏对工厂生产、试验等都是至关重要的一部分，生产者视其为工厂的生命一样加以管理。生产菌种经过连续多次传代使用，有时抗生素产率会有降低的趋势。这就需要经常采用各种试验方法进行检测，不断地选育，用有效措施保证菌种的稳定保藏，防止菌种衰变。这方面也已取得了许多成熟的经验和方法。菌种保藏方法很多，其共同目标都是把菌株优良性状保存下来，防止变异退化、死亡或污染杂菌。对于不同的工业微生物来说，没有一个统一的最佳保藏方法适用于所有的微生物菌种。

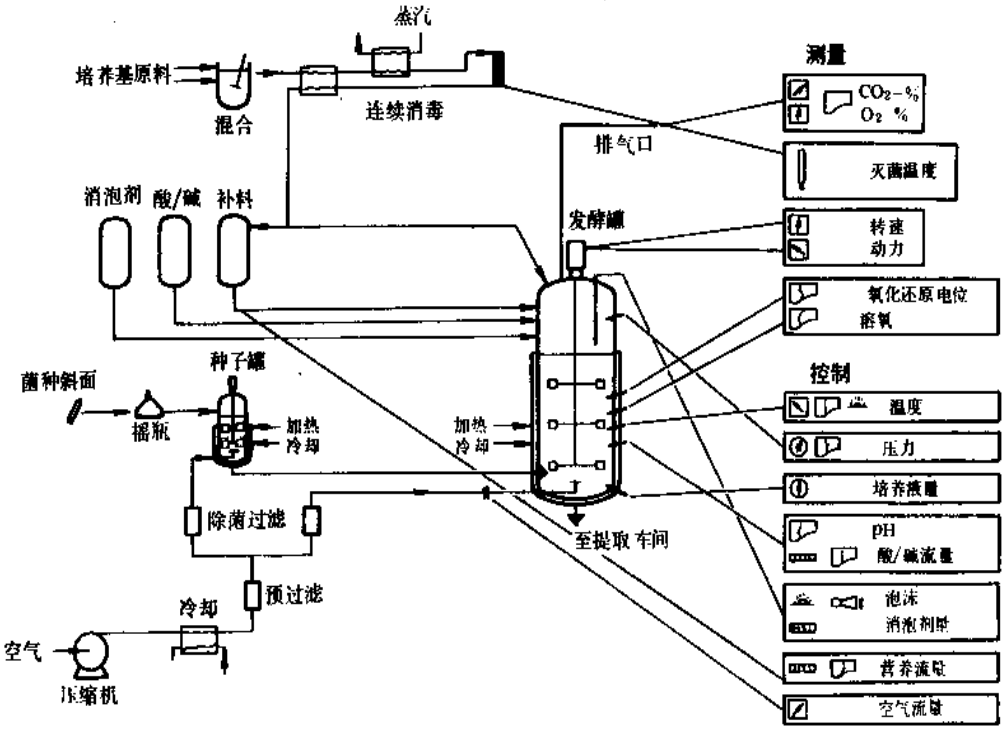


图 1　抗生素发酵流程示意图

在菌种选育和保藏方面应该注意的事项如下。

a. 生产菌种应尽可能多地产生所需抗生素，尽可能少产生副产物，所产生的副产物应易于除去。菌种产率应尽量稳定。菌种应该能耐受噬菌体等的侵害。

b. 菌种保存的基本原则是让微生物在稳定的形式下保存其活力，一般采用砂土管，冷冻管或液氮冷冻的方法。假如微生物是形成孢子的，保存比较容易。休眠形式的孢子混以无菌土壤后干燥保藏在安瓿中，孢子可以保藏几个月或几年。冷冻种菌在生长状态下保存有更多优点，这种形式种菌很容易在短期内大量制备和萌发使用。但一般冷冻保存时间有一定限制，液氮保存是较好的方法。

c. 高产菌种在培养、保存和再接种过程中，抗生素活性将会逐渐降低，这是菌种变异和退化的结果。为了避免工业发酵中抗生素生产率的降低，有效菌株必须每年挑选几千个单菌落进行测试。对这些单菌落进行分离并观测其稳定性差异，区分生产率的高低以及无生产力的菌落，选出少数好的菌株后再保存之。

(2) 培养基的选择　微生物发酵代谢有一级代谢和二级代谢（也称次级代谢）之分。抗生素是微生物次级代谢产物，所选择培养基的成分对控制二级代谢很重要。一般抗生素发酵分为种子培养和发酵培养两个阶段。种子培养又有以培养接种用孢子或营养菌丝为目标之分。在不同的培养阶段及不同目的的种子培养时所采用的培养基成分是不一样的。一般孢子培养时选用能使孢子生长良好的小米、麸皮等天然培养基或以葡萄糖、淀粉、甘油等为碳源和以硝酸钠等无机氮源或蛋白胨、酵母膏等有机氮源组成的合成培养基。当菌丝体种子培养时主要选择能使菌丝良好生长的葡萄糖、淀粉等碳源和黄豆粉、酵母膏、蛋白胨等有机氮源以及 $NaNO_3$、$(NH_4)_2SO_4$ 等无机氮源作为培养基。发酵培养基的选择更为重要，除了要考虑到维持菌丝的生长外，还应考虑其它一些因素。例如，无机磷及 $CaCO_3$ 对维持发酵过程的最佳 pH 很关键，发酵过程过量的葡萄糖和磷酸盐等所产生的反馈抑制作用、重金属对微生物生长及抗生素产生的作用、培养基营养成分过多对 pH 的影响、培养基成分对粘度的影响是否会造成供氧不利等等，也都必须在选择培养基配方时认真地加以考虑。除此之外，培养基成分对抗生素产率以及抗生素的回收是否有利，也必须经综合评价后才能作出结论。

另外，有些抗生素在发酵培养到一定时期需加入前体化合物或在培养基中使用某种特定的添加物才能得到最终目的产物。如青霉素制造时，添加苯乙酸就产生苄青霉素，若加入苯氧乙酸则产生甲氧西林。在四环素发酵液无机添加物中如用溴化物代替氯化钠，或用某些有机化合物作为生物氯化抑制剂，可以减少金霉素的产生，而使终产物主要是四环素。

(3) 发酵生化调控　为了获得抗生素发酵的高产，在发酵过程中进行调控是很必要的。一般的抗生素发酵过程可分为菌丝生长期（增殖期，trophophase）和抗生素产生期（idiophase）。在生长期微生物利用培养基中的碳、氮等营养增殖很快，进入产生期后菌体生长转慢，开始从一次代谢转入二次代谢产生抗生素。抗生素生成期除需要适当的营养之外，其产率与培养液中的溶解氧关系也较大。培养液中溶解氧的浓度与培养液的粘度、菌丝浓度关系密切。在碳氮量高的培养基中，菌丝繁殖较多，粘度大，溶解氧就低，这对抗生素的生物合成不利。特别是高浓度的葡萄糖往往还会产生反馈抑制作用（葡萄糖效应）。而过低浓度碳氮含量的培养基又造成产生期营养不足。这就需要在发酵中期补充碳源和适量氮源。同时在发酵过程为维持最佳 pH 值，发酵中期要添加酸碱来调节。发酵调控也包括溶解氧浓度的调整，这可以用改变搅拌转速和通气量等操作来实现。通过优化发酵调控可以达到最高发酵单位。

(4) 发酵设备及附属装置　微生物生长先在实验室中用试管进行孢子斜面培养，继而移种到摇瓶中进行种子液体振荡培养，然后逐级放大种子培养容积，最后移种到发酵罐中进行发酵。工业上普遍采用 $50m^3$ 发酵罐，最大也有达 $150m^3$ 以上容积的。工业规模生产主要的问题是控制发酵条件，使中间试验发酵罐所得到的高产率能在大发酵罐中重复。

发酵罐的结构和尺寸对发酵产率有很大的关系。发酵罐的高度和直径之比、搅拌型式和转速、通气装置和通气效率、冷却系统（夹套式、螺旋管式或插入式冷却管）以及物料进出管口及搅拌轴封的防污染压力密封结构等都是很重要的一些问题。先在小、中型发酵装置中进行试验，采集数据，然后模拟放大，在大型发酵装置中得以实现最佳化。现在普遍采用的是几种类同的发酵罐。这些装置对不同种类微生物进行发酵培养时，只要控制掌握好培养条件，几乎都可取得较理想的结果。

新的抗生素产生菌或经诱变后的高产菌株在投入大规模发酵之前先要在小发酵罐中进行试验。再将试验所得各项发酵参数按生化工程中发酵动力学规律在大型生产发酵罐中进行比例放大。

发酵过程相对来说是一个较长的过程，抗生素生产对外界变化是很敏感的。要取得高产率的抗生素，必须使发酵过程温度、糖、氮浓度、pH 值、溶氧数等维持在最佳状态。因此，正确地分析检测和快速精确地控制上述参数是很必要的。发酵过程条件的监测可以在发酵罐中直接测定或定期在无菌条件下取出样品在实验室进行测定。

直接测定可以通过装设在发酵罐上的测量元件随时测得，有时也可进行自动定时或连续测定。一般装设温度、pH 值以及溶解氧等监测元件加以调控。另外也有测

定发酵过程重量变化的装置，测控搅拌速度、供气情况的装置，甚至对发酵排气中二氧化碳的浓度进行监测。借以控制补充培养基的糖含量。

各种分析仪器装置可对发酵样品的糖、氮、生物素和产物等数值自动进行测定，发酵过程样品会自动地送往各种分析仪中完成测定。

各种监测数据可以输入计算机储存、处理，再将指令送出，调控发酵过程。这种计算机控制发酵过程已经在工业生产中应用。

在发酵过程为了满足生产菌对氧的需求和保证纯种培养的目的，应供应无菌的空气。空气取自大气，但大气中含有一定量尘埃颗粒，颗粒上依附许多微生物。一般采用装有阻留微生物在介质一侧的绝对过滤介质或利用介质对颗粒的拦截、惯性冲击或扩散等作用的深层过滤介质的空气过滤器来制备无菌空气。空气由吸入口进入压缩机，经压缩温度升高，再将空气冷却，继而除去形成的水滴和夹带的油滴，然后进空气过滤器进行除菌处理。空气过滤器除菌效率与操作条件关系密切，必须设计选择合理的空气流速、确定过滤器的直径及介质层厚度。

1.3.3. 抗生素的提取与精制

当发酵完成时，发酵液中抗生素的浓度很低，而各种杂质，如菌丝体、残余的培养基、除抗生素外的其它代谢产物、色素等，以及发酵液预处理过程中加入的化学物质等等的浓度要比抗生素的含量高得多。必须用各种提取方法把抗生素从发酵液中提取出来，从而得到高纯度的符合药典规定的抗生素成品。

(1) 预处理与过滤

a. 预处理　发酵终了时，抗生素可能存在于菌丝内部，也可能存在于发酵液的水相中，或者两者中均存在。预处理的目的就是在固液相分离前尽可能将抗生素转入便于以后提取的水相中，而将杂质尽量维持或转移到固相中；并调整发酵液成分，改变其性质，以利于后续工序操作。如四环类抗生素，部分沉积在菌丝体内，用草酸酸化后，便可将这部分抗生素转入水相，使提取完全。预处理过程中，也可以将发酵液中某些杂质如高价无机离子，蛋白质等除去。一般用草酸除去钙离子、并促使蛋白质凝固；用黄血盐可以除去铁离子，形成普鲁士蓝沉淀；用调节酸碱度的方法（即等电点法）除去蛋白质；也可用加热法使蛋白质凝固、液体粘度降低便于过滤；一种能溶于水的高分子化合物絮凝剂含有许多离子化基团，能和悬浮的颗粒表面相结合，并凝固部分溶解的杂质，提高滤液的质量。

b. 过滤　根据发酵液的性质，采用不同的过滤方法及设备，使菌丝体与溶液分开。如青霉素由于青霉菌的菌丝较粗长，滤渣呈紧密饼状，容易和滤布脱离，可以采用鼓式真空过滤机过滤。放线菌发酵液菌丝细，液内还含有很多糖类物质，过滤困难，除预处理外，还需要加入一些助滤剂，如硅藻土、纸浆等，使滤饼疏松，可用板框压滤机进行过滤。细菌产生的发酵液如杆菌肽等，菌体更细小，滤饼成浆状，过滤更困难，可用超速离心机进行分离。毒性较大的抗肿瘤抗生素发酵液必须用密闭式过滤机过滤。

除了鼓式真空过滤机、板框压滤机、超速离心机等过滤设备外，目前有些国家还用带冲积层的鼓式真空过滤机效果较好。自动出渣离心机用于发酵液的过滤，生产能力也大有提高。

有的抗生素可以省去过滤工序，但这会增加后工序的麻烦，能否在工业生产上采用必须进行全面技术经济分析而后定。目前这种工艺已成功地用于链霉素的提取。

(2) 提取　根据所生产的抗生素的化学结构和理化性质，选择不同的提取方法，一般有以下几种。

a. 溶剂萃取法　用一种与发酵液不混溶或仅少量互溶的溶剂可将抗生素从发酵液中提取出来，形成两相便于分离。这种溶剂如果对某种抗生素有较大的溶解度和较强的选择性，就可以用少量溶剂达到提纯的目的。青霉素是用溶剂萃取法进行提取的典型例子。利用抗生素在游离酸或碱状态和成盐状态时在水中及与水不互溶的溶剂中溶解度不同的特性，可将抗生素浓缩、提纯。青霉素游离酸在醋酸丁酯中的溶解度较大，因此可以在酸性状态下将青霉素由发酵滤液中萃取到醋酸丁酯溶剂相中；而在成盐（中性）状态下，它在水中的溶解度大于溶剂，因此可以再次由溶剂转入水中，而杂质不能或较少转移。经过反复3次萃取，青霉素含量可提高120～150倍，达到浓缩和提纯的目的。

红霉素是碱性化合物，在碱性时可溶于有机溶剂，而在酸性时成盐溶于水中。因此可以用醋酸丁酯从pH值9.8～10.2的发酵滤液中将红霉素提取出来，再用pH值4.0～4.2的酸水将醋酸丁酯中的红霉素转入水中，反复2次再用丙酮结晶，即形成红霉素成品。

b. 沉淀法　有的抗生素能和某些无机、有机离子反应或与整个分子形成复合物而沉淀，此沉淀在适宜的条件下又很容易和残液分离。这个方法简单而经济，至今仍有应用。如在四环类抗生素的提取中，利用四环素在碱性下能和钙、镁、钡或某些季胺碱形成复合物而沉淀，再将沉淀用草酸溶解，所得溶液调节pH值至4.8即析出粗四环素碱。

当发酵单位提高后，也可以直接将滤液pH值调到等电点，析出游离碱。发酵单位越高，采用沉淀法越有利，因为残余母液中抗生素的残留浓度是一定的。因此发酵单位越高，收率也越高。但是，用沉淀法得到的抗生素沉淀物一般纯度较低，必须再用溶剂把它提纯，才能得到符合标准规格的产品。

c. 离子交换法 利用离子交换树脂和抗生素之间的化学亲和力，将抗生素从发酵液中结合到树脂上，然后在适当的条件下洗脱下来，可使抗生素浓度提高几十倍，同时也提高了纯度。由于该法成本低、设备简单、操作方便，是目前提取抗生素的重要方法之一。但由于生产周期较长，pH值变化幅度较大，对一些稳定性较差的抗生素不完全合适。目前链霉素、卡那霉素等氨基糖苷类抗生素均用离子交换法来提取。如链霉素在中性溶液中是3价的阳离子，能够与阳离子交换树脂结合，目前用钠型羧酸树脂来提取，然后用酸洗脱，再经弱碱型树脂中和，即得到较纯的链霉素溶液。

对于氨基糖苷类一些老品种，如链霉素及新霉素，还发展了一种革除过滤工序的提取工艺。发酵液经预处理并通过振动筛除去大颗粒物质后，直接将混悬液逆流通入离子交换柱，溶液中的抗生素分子便结合在离子交换树脂上，然后再洗脱下来进一步纯化。这种工艺特别适合于一些过滤比较困难的抗生素发酵液。

d. 吸附法 利用吸附剂与抗生素之间的分子引力而将抗生素吸附在吸附剂上，常用的吸附剂有活性炭、氧化铝、离子交换树脂等。用活性炭吸附，在抗生素生产上已不常用，仅在新抗生素的研究阶段采用此法。某些离子交换树脂如酚-甲醛缩合树脂早就用于抗生素的脱色，它是将目前较流行的大网格离子交换树脂去掉功能团，保留多孔的骨架，依靠树脂骨架和溶质分子间的分子吸附，成为大网格聚合物吸附剂。它具有比其它吸附剂选择性好、易解吸、机械强度好、可反复使用等优点，已日益广泛地应用于抗生素的生产中。头孢菌素、林可霉素、红霉素等的提取都用此法，如红霉素就是先用大网格树脂吸附，再用有机溶剂洗脱，然后再纯化。这是一条抗生素提取方法的新途径。

在实际生产上往往把几种方法结合起来。目前也有将发酵液或滤饼直接脱水干燥来制备抗生素的，但由于所含的杂质较多，只能在作为动物饲料添加剂的抗生素生产中应用，如四环类抗生素、莫能星和沙利霉素等。如果抗生素全部或几乎全部存在于菌丝体内，除去滤液的滤饼就可以用来萃取其中的抗生素，然后再进行提纯，如沙利霉素、制霉菌素、灰黄霉素等。

(3) 精制 抗生素是发酵产物，经提取后得到的通常是浓缩液、中间体或粗制品，其纯度与最终成品还相差很远。尤其是当一株菌种能产生结构类似的多种组分时，这些抗生素物理化学性质相当接近，很难分离。为了得到单组分的抗生素，需要进一步分离精制，一般是用化学方法，包括层析、结晶、沉淀等。利用活性炭可以将多种色素和热原质除去。利用抗生素能形成某些不溶性盐类，自溶液中沉淀析出，然后再将沉淀转化，使抗生素纯度大大提高。如红霉素可与草酸结合成红霉素草酸盐，从醋酸丁酯萃取液中沉淀出来，然后再将草酸盐溶于水中，加入氢氧化钠，便可得到纯净的红霉素碱结晶。

在分离单组分的技术中，常用氧化铝、硅酸和多种葡聚糖凝胶等柱层析的方法进行分离。目前还有用制备式的高压液相分离装置加以分离，可得到单组分或较少组分的产品。

(4) 结晶干燥 抗生素的生产中为了得到高纯度的产品，在提取精制后一般都要进行再结晶，析出的晶体纯度较高，如青霉素、四环素、红霉素等等。而链霉素、新霉素结晶困难，是采用喷雾干燥方法制得成品的。有的产品一次结晶后达不到要求的纯度，可以选择合适的溶剂再次重结晶。

当一定纯度的抗生素产品获得后，必须进行干燥，使生产的成品达到药典规定的指标。一般采用的干燥设备有真空烘箱、滚筒式真空干燥器等。

根据抗生素的特点，有的要做成针剂，有的做成缓释胶丸或片剂。不同剂型用的原料药在生产最后阶段有不同的要求，如注射用的需要无菌，生产中要保证无菌的条件。由于抗生素的化学不稳定性，不能用加热或其它药剂来消毒，因此在结晶、沉淀、喷雾干燥或冷冻干燥前可以通过除菌滤器或微孔滤膜除去细菌。无菌产品生产过程中的离心、干燥、粉碎、包装等工序必须在无菌环境中进行，操作要求严格。如果用于口服制剂，对无菌要求就不那么严格了。

近年来，经过工艺的不断改进，许多抗生素的提炼收率已达到较高的水平。为了进一步提高收率，除了选择性能更好的树脂、沉淀剂外，常把几种方法结合起来应用。另外，各种膜分离过滤技术，二氧化碳临界抽提器、往复式筛板抽提器、脉冲抽提器等新设备，也正在逐步得到应用。

1.4. 质量检定

抗生素作为医用药品，应具有高效、低毒的特点，大多数抗生素的质量标准，药典上都有具体的规定。除了在生产过程中必须对原材料、中间体坚持一定的质量标准和严格的检查制度外，其最后成品的质量更须严格控制，才能确保用药安全。

成品质量检定的目的就是要控制抗生素成品中不含有害杂质，并检定出有效成分含量。抗生素产品质量的常规检定一般包括下列各项测试内容。

(1) 鉴别试验 采用某种有效的方法证明是何种抗生素。

(2) 毒性试验 限制产品中的致毒性杂质。

(3) 效价测定 测定有效成分的含量。

(4) 热原质试验 限制产品中的致热杂质。

(5) 无菌试验 检查有无杂菌污染。

(6) 水分测定 限制过高的水分，以免影响稳定性。

(7) pH值测定 规定其水溶液的酸碱度，使产品稳定和适合于临床应用。

(8) 溶液澄清度检查 限制不溶性杂质混入。

(9) 降压试验 限制降低血压的杂质。

各种抗生素的测定项目不一定完全相同，一般注射剂要求较严，口服、外用品则要求稍低，有的还规定了晶型、紫外吸收系数、比旋度、刺激性试验等。为了统一测定结果，《中华人民共和国药典》中规定了测定的项目和方法，产品是否合格以此为准。

为了表达抗生素成品中有效成分的含量，有的采用物理学方法或化学方法，此外也常用生物测定的方法，即生物效价测定。生物效价测定法是以抗生素抑菌力作为衡量效价的标准，原理与临床应用的要求一致，灵敏度较高，用量少，一般有稀释法、比浊法和扩散法3种，其中常用于成品检查的是扩散法。采用对某种抗生素敏感的细菌作试验菌种，混入琼脂培养基内，将被检抗生素稀释成一定浓度后加入放在含有试验菌的平板培养基面上的不锈钢小杯内，经培养后由于抗生素向外扩散，使细菌不能生长，形成透明的抑菌圈。根据抑菌圈的大小，对照标准曲线推算出被检样品的浓度，即可测算被检品中有效物质的含量。这是抗生素含量检定的法定方法。

1.5. 应用和经济效益

抗生素的发现和应用使人们的寿命延长，对人类的贡献和社会效益是不可磨灭的。主要依靠抗生素治疗的病原菌感染症是危害人类的几大病种中发生频率最高的一种，临床上对抗生素的需求量很大，因此随着抗生素品种的增多和产量的扩大给生产企业带来了可观的直接收益，在几大类药品中抗生素的产值曾经雄踞首位。虽然经长期使用产生耐药菌后在临床上对某些抗生素有慎用的趋势，近年来随着心血管药物的快速发展，有些国家心血管药物的产值超过了抗生素类药物，但在中国抗生素的工业总产值仍列各类药物之首。

在几大类抗生素的产量比例方面，世界各国的发展趋向大体上是一致的。但由于各国的工业生产水平有差异和药政管理的不同，当前各类抗生素实际产量所占的比例略有不同。特别是随着半合成抗生素的发展，高效低毒的新品种不断出现，临床实用品种不断更新，比例关系变化在所难免。目前在美国、日本、西欧等国家以销售额计β-内酰胺抗生素约占抗生素总量的70%左右，其次是大环内酯类抗生素，再次是氨基糖苷类和四环类抗生素。但在中国，由于用药水平和抗生素工业发展过程的不平衡，长期以来以四环类抗生素产量最大。然而近年来β-内酰胺类的生产发展迅速（其中青霉素产量增加尤快），其产量已超过四环类，第三位是大环内酯类，再次是氨基糖苷类。

抗生素除了被大量应用于临床治疗病原微生物感染外，还被广泛地用于防治家畜等动物的微生物及寄生虫感染，作为饲料添加剂可使动物生长加快增肥达15%。此外，抗生素还被用于取代一些剧毒的有机磷、有机汞农药，免除了这些有毒农药对农民和家畜造成的危害，减少了对土壤环境的污染，从而也取得了很好的社会效益和经济效益。

随着抗生素应用领域的不断扩展延伸，它在治疗人类除病原微生物感染症以外的诸多疾病方面也发挥着日益重要的作用，这赋予了这一大类药物更强大的生命力，展示了抗生素发展的广阔前景。

2. 抗细菌抗生素

2.1. 综 述[1~4]

2.1.1. 发展概况[2,5~10]

青霉素是第一个引入临床的抗生素，它的出现对延长人类的寿命，减少儿童死亡率发挥显著作用，开创了抗生素用于医疗事业的新时代。随后又出现了许多临床有效的抗生素。半合成β-内酰胺类抗生素的发展，推动了其它类型抗生素的半合成工作，如半合成氨基糖苷类抗生素、半合成四环类抗生素和半合成大环内酯类抗生素等。

各类抗生素新品种大量出现，基本上能控制细菌感染的疾病。但抗生素应用后，临床上出现的菌群不断变化，如70年代中期从临床上分离出来的革兰氏阴性菌百分率渐增，而病原性革兰氏阳性球菌的百分率下降。再有是敏感菌受控制后耐药菌渐增。还有在细菌得到控制后，真菌、病毒等其它病原菌的感染日渐增多。大量长期应用广谱药物如四环素类抗生素或多种抗菌药物合用后，易发生菌群失调，诱发二重感染。二重感染是指发生在抗菌药物应用过程中的新感染。一般在用抗菌药物后20天以内出现，发生率约为2~3%，婴儿、老年人、有严重慢性病患者以及身体极端衰弱者易患，用肾上腺皮质激素或抗代谢药物者更易发生。二重感染的病原菌主要为金黄色葡萄球菌（金葡菌）、真菌和肠道革兰氏阴性杆菌，临床表现为消化道感染（口腔感染、鹅口疮、伪膜性肠炎等）、肺部感染、尿路感染和败血症等。这些继发感染的病原菌对常用抗菌药物往往高度耐药，加上原发疾病对机体的消耗使抵抗力大为下降，所以引起的二重感染大都较严重和不易控制。

由于临床出现的菌群变化，导致治疗上的困难，因而找寻新抗生素的工作仍需不断进行。

2.1.2. 化学结构类型[2~4]

抗细菌抗生素含有多种结构类型，目前还没有一个完满的化学分类法。习惯上分以下几种类型。

2.1.2.1. β-内酰胺类　是发展最早、临床应用最广、品种数量最多和近年研究最活跃的一类抗生素。这类中包括天然青霉素、半合成青霉素、天然头孢菌素、半合成头孢菌素以及一些新型的β-内酰胺类。它们结构上的共同特点是都含有一个β-内酰胺环（图2）。

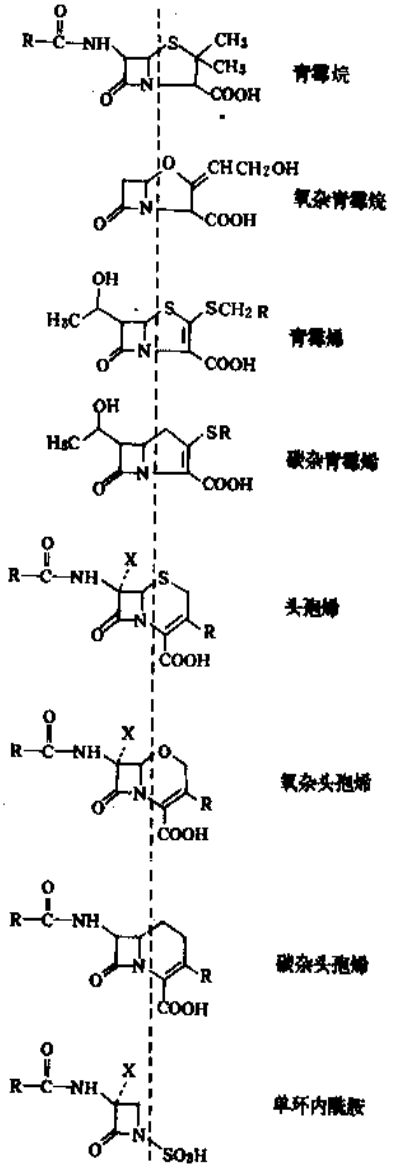


图2　现有β-内酰胺类抗生素的化学结构分类

天然青霉素是由青霉菌属（*Penicillium*）产生的一族抗细菌剂。它们具有一个共同的β-内酰胺并噻唑烷（青霉烷）的结构。*N*-酰基侧链可有许多变化，但限于低分子脂肪链和芳香链。天然的头孢菌素主要由顶孢菌属/头孢子菌属（*Acremonium/Cephalosporium*）和链霉菌属（*Streptomyces* spp.）产生的抗细菌剂。它们具有一个共同的β-内酰胺并双氢噻嗪（头孢烯）的双环结构。

半合成青霉素和半合成头孢菌素是以6-氨基青霉烷酸（6-aminopenicillanic acid，6-APA）和7-氨基头孢烷酸（7-amino-cephalosporanic acid，7-ACA）为母核的化合物。青霉素、头孢菌素及其半合成品种是β-内酰胺类抗生素中最重要的成员，称为“典型的β-内酰胺类抗生素”，目前已有数以千计的衍生物，临床上应用的也有数十种。1976年以后发现了一些具有特殊母核的β-内酰胺抗生素，称为“非典型β-内酰胺抗生素”。

非典型的β-内酰胺类抗生素在临床上疗效显著的目前有3类：

(1) 青霉素类型

a. 氧青霉烷类（oxapenams）　这类主要由链霉菌（*Streptomyces* spp.）产生，唯一的重要成员为克拉维酸（clavulanic acid）。此化合物抗菌活力有限，但它是一个很强的β-内酰胺酶抑制剂。临床上与半合成青霉素联合应用，可抗耐药菌。天然存在的其它氧青霉烷类化合物，在环连接处有相反手性结构者，无抗细菌活力，但有一定的抗真菌活力。

b. 青霉烯类（penems）此类上临床最早的是碳青霉烯类（carbapenems）。橄榄色链霉菌（*Streptomyces olivaceus*）能产生具有β-内酰胺酶抑制作用的化合物，其结构特点是分子内含有一个碳杂青霉烯核。这种新型母核的橄榄酸（olivanic acid）族化合物，不单是强的β-内酰胺酶抑制剂，而且有很高的抗菌活力和广阔的抗菌谱。

硫霉素（thienamycin）和亚胺硫霉素（imipenem）是这类中的两个重要药物。硫霉素不稳定，在体内极易被分解。亚胺硫霉素是硫霉素的亚胺衍生物，其稳定性及活力均优于母体化合物，但在体内仍易被肾二肽酶分解，临床上与肾二肽酶抑制剂（cilastatin）合用。

(2) 头孢菌素类型

a. 氧头孢烯类（oxacephems）　第一个出现的是拉氧头孢（latamoxef，moxalatam），系由青霉素扩环而得，它与头孢菌素结构上的差别，在于母核上1-位硫被氧取代，7-位上多一个甲氧基，结构上的特点使它具有许多优越性。1986年上市的第二个衍生物氟氧头孢（flomoxef，flumarin）性能更优于前者。

b. 碳头孢烯类（carbacephems）　是头孢菌素的1-位硫被碳取代，此类研究的重点是发展口服品种。1989年在日本上市的loracarbef即属此类。

(3) 单环β-内酰胺类　其结构特点是母核不含双环而只含一个单环β-内酰胺。这类化合物是由细菌产生的，而前述的双环β-内酰胺类都是由霉菌属或放线菌属产生。1976年从诺卡氏菌（*Nocardia uniformis*）发酵液中发现单环β-内酰胺抗生素——诺卡菌素A（nocardicin A）。1981年从嗜酸假单孢菌（*Ps. acidophila*）培养液中分离出一个新的β-内酰胺类抗生素——磺酰胺菌素（sulfazecin）。它对革兰氏阴性菌有效，对革兰氏阳性菌作用较弱。磺酰胺菌素的发现，使人们注意到可从细菌中

找寻 β-内酰胺类抗生素。通过一系列的筛选，从 *Chromobacterium violaceum*，*Agrobacterium radiobacter* 等细菌中获得了一族含有单环 β-内酰胺的化合物——单菌胺素（monobactams）。其抗菌活力虽低，但对 β-内酰胺酶高度稳定。通过了大量衍生物的研究，获得了一个新的化合物——氨曲南（aztreonam）。它对革兰氏阴性菌活力强，对 β-内酰胺酶极为稳定，但对革兰氏阳性菌和厌氧菌作用差。它作为此类中第一个临床有效药物已于 1984 年上市。其它衍生物也在临床研究中。

β-内酰胺抗生素在临床上占有重要的地位，是所有抗生素中毒性最低者，一般没有毒性反应，最常见的不良反应为过敏反应，包括皮肤、呼吸道和血液反应。有过敏史者不能使用此类药物。

2.1.2.2.　氨基糖苷类[1]　此类结构中都含有一个环己多醇型的配基、以糖苷键与氨基糖相结合，故又可称为氨基环醇类。链霉素（streptomycin）是这类抗生素中第一个成员，也是继青霉素之后于 1944 年由 Waksman 从灰色链霉菌中发现的第二个临床上效果显著和应用最广的抗生素。链霉素结构中含有氨基环醇链霉胺的衍生物——链霉胍（streptidine）。但是，含有 2-去氧链霉胺（2-deoxystreptamine）结构的化合物在此类中占很大一部分。两者的化学结构见图 3。

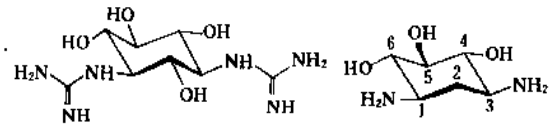


图 3　链霉胍与 2-去氧链霉胺

此类抗生素根据其化学结构而进一步分类如下。

（1）链霉胺衍生物　如链霉素族、放线大观霉素族（actinospectacins）。

（2）2-去氧链霉胺衍生物　有以下 3 种。

a. 4,5-双取代衍生物　新霉素族有新霉素（neomycin）、巴龙霉素（paromomycin）、利维霉素（lividomycin）等；核糖霉素族有核糖霉素（ribostamycin）、布替罗星（butirocin）等。

b. 4,6-双取代衍生物　卡那霉素族有卡那霉素（kanamycin）、尼拉霉素（nebramycin）等；庆大霉素族有庆大霉素（gentamicin）、西索米星（sisomicin）；稀少霉素族有稀少霉素（seldomycin）。

c. 单取代衍生物　有越霉素（destomycin）、潮霉素（hygromycin）、新霉胺（neamine）、巴龙霉胺（paromamine）等。

（3）肌醇-肌醇胺衍生物　如春日霉素（kasugamycin）等。

（4）其它环己醇衍生物　如福提霉素（fortimicin）等。

（5）氨基己醇衍生物　如山梨醇菌素（serbistin）等。

氨基糖苷类抗生素是由链霉菌、小单孢菌和细菌所产生，小单孢菌产生者外文名词尾用“micin”而不用“mycin”。

此类药物抗菌谱广，能抗革兰氏阳性、阴性菌和结核杆菌，对革兰氏阴性菌的作用远高于革兰氏阳性菌，对多数革兰氏阴性菌有很强的杀菌作用，其中庆大霉素、妥布霉素（tobramycin）、利维霉素和卡那霉素衍生物地贝卡星（dibekacin，DKB）和阿米卡星（amikacin，BBK8）对绿脓菌有效，其它对绿脓菌无效。

半合成氨基糖苷类是在研究了耐药机制后，有目标地改造结构而得的，如地贝卡星和阿米卡星就是成功的例子。这类抗生素毒性相对较大，主要是损害第八对颅神经导致耳聋并影响肾脏功能，使用时应慎重。1990 年上市的阿贝卡星（arbekacin）较阿米卡星更为有效，对耐甲氧西林的金葡菌有很高抑菌作用。

2.1.2.3.　四环素类[2~4]　本类的结构中都含有一个多氢并四苯骨架。这类的品种虽然很多，但临床应用的只有 7～8 种。这几种结构之间的差别，仅在并四苯核的几个取代基不同。

本类中第一个被发现的是 1948 年从金色链霉菌（*Streptomyces aureofaciens*）中分离而得的金霉素。此后 1950 年又从龟裂链霉菌（*Streptomyces rimosus*）中发现了土霉素。1953 年将金霉素氢化脱氯而获得四环素。四环素又可用金霉素产生菌在抑制氯化的条件下发酵产生或用缺乏氯化酶系统的变株发酵产生。

这类抗生素的临床应用开辟了抗菌化学治疗的新纪元。因为这类药物既可口服给药，而且抗菌谱广，它对革兰氏阳性、阴性菌、螺旋体、支原体、立克次氏体和一些原虫以及一些大型病毒均有效。

这类抗生素毒性都较低，但长期大量应用后，由于它的广抗菌谱，搅乱了体内的正常菌群，导致二重感染（菌群交替症）。这种在抗菌药物使用过程中的新感染主要是真菌引起，以白色念珠菌为多。四环素类药物还易沉积于骨骼和牙齿内，使牙齿染黄至引起釉质发育不全。大多数国家禁止用于儿童。中国卫生部 1982 年规定对 7 岁以内儿童及围产期、哺乳期妇女禁止使用四环素类抗生素。

为了增强抗菌活力和改善口服吸收性能，进行了四环素的结构改造工作。半合成的美他环素、多西环素和米诺环素，在性能上都有所改善。

2.1.2.4.　大环内酯类[12~16]　此类结构中含有大内酯环，以大内酯环作为配基通过苷键与 1～3 个中性糖或氨基糖相连。根据大环内酯结构不同，可包括 3 类，即

多氧大环内酯（polyoxomacrolide）、多烯大环内酯（polycnemacrolide）、柄型大环内酯或称为安莎大环内酯（ansamacrolide）。习惯上仅将对革兰氏阳性菌有效的多氧大环内酯抗生素称为大环内酯类抗生素。

根据内酯环的大小，可分为：十二元环如酒霉素（methymycin）；十四元环如苦霉素（picromycin）、红霉素（erythromycin）、竹桃霉素（oleandomycin）等；十六元环如卡波霉素（carbomycin）、吉他霉素（kitasamycin）、螺旋霉素（spiramycin）、交沙霉素（josamycin）、泰洛星（tylosin）、麦迪霉素（midecamycin）、罗沙米星（rosamicin）等。十六元大环内酯是这类中的主要成员，其次是十四元环。临床上用的主要也是这两类。此外，还有一些十七、十八、二十元环的大环内酯。

此类抗生素大部分由链霉菌属产生，少数由小单孢菌属产生。苦霉素是此类中第一个被发现的。1952年发现了红霉素。其后陆续发现了许多大环内酯类抗生素，但临床上应用的仅为其中一小部分，除红霉素外有竹桃霉素、螺旋霉素、吉他霉素、交沙霉素和麦迪霉素等。

这类抗生素主要抗革兰氏阳性菌、革兰氏阴性球菌及支原体，对革兰氏阴性杆菌及耐酸菌大多无效。细菌对本类易产生耐药性，并在大环内酯类间形成部分或完全交叉耐药性，但与青霉素、链霉素和氯霉素之间无交叉耐药性，故临床上常用于治疗由耐青霉素细菌引起的感染。本类抗生素毒性都较低，红霉素碱一般作口服给药，但有胃肠道反应。红霉素盐品种很多，有的无苦味，有的水溶性好，可制成各种口服剂或注射剂。

这类抗生素的结构改造工作，主要针对抗菌谱窄、胃中不稳定等缺点，红霉素衍生物有罗红霉素（roxithromycin）、氮红霉素（azithromycin）、甲红霉素（clarithromycin）；吉他霉素衍生物有rokitamycin；此外，还有乙酰螺旋霉素、乙酰麦迪霉素（miocamycin）等已在临床上应用，部分已投入市场。

2.1.2.5. 肽类[2~4] 是肽键结构的化合物，以肽键（—CONH—）将各种氨基酸结合成结构多种多样的环状、枝链环状或链状的多肽化合物。肽类抗生素共有的特点是：

a. 分子量都较小（500～1500），不象肽类激素那样大；

b. 与动、植物来源的肽类激素所含的氨基酸有所不同，常含有结构独特的氨基酸，如含有硫原子、复杂的杂环、不饱和、*N*-甲基、亚胺等基团的氨基酸或*β*-氨基酸以及特别的脯氨酸衍生物等；

c. 常含有除氨基酸以外的其它构成部分，通常为脂肪酸、脂肪胺、羟基酸、糖、杂环产色团以及一些衍生自氨基酸的杂环和金属等；

d. 动、植物来源的多肽只含有L-氨基酸而肽类抗生素含有D-氨基酸，有些则在同一分子中同时含有一个氨基酸的D和L两种构型；

e. 肽类抗生素不被蛋白水解酶所水解，而这些蛋白水解酶能水解来自动、植物的多肽；

f. 大部分的肽类抗生素是环肽；

g. 结构相近的肽类抗生素常由相同的微生物产生。

此类抗生素中主要分为线状肽和环状肽。线状肽中有短杆菌肽A、B、C（gramicidins），安福霉素（amfomycin）等；环肽中有多粘菌素类（polymyxins）、短杆菌肽S（gramicidin S）、杆菌肽类（bacitracins）、万古霉素（vancomycin）等。

此类抗生素的产生菌有放线菌、真菌和细菌。肽类抗生素结构多种多样，其生物活性也多种多样，有抗革兰氏阳性菌、阴性菌、分枝杆菌、真菌、酵母菌的和抗肿瘤、抗病毒的，也有具备免疫抑制作用的（如环孢素，ciclosporin）。

这类抗生素一般毒性都较大，有肾毒性和耳毒性。有些只能作外用，如短杆菌肽和杆菌肽类。有些能抗耐药菌，如紫霉素（viomycin）、卷曲霉素（capreomycin）、结核放线菌素（tuberactinomycin）对耐药性结核菌有效。万古霉素对耐药金葡菌、厌氧菌、难辨梭状芽孢杆菌以及耐甲氧西林（meticillin）的金葡菌（MRSA）均有效，去甲基万古霉素是中国筛选出的万古霉素衍生物。

2.1.2.6. 安莎环类[15,16] 安莎霉素类（ansamycins）结构的共同特征是以一个脂肪链两端与一个芳香核的两个不相邻的位置连接，构成了提桶柄的形状，故亦有称为柄型大环类抗生素者。结构中的芳香核可以是取代的苯或苯醌环或是取代的萘或萘醌环，从而分为苯安莎霉素族和萘安莎霉素族。后者中重要的成员有利福霉素（rifamycin）、链伐立星（streptovarycin）、颗粒霉素（tolypomycin）等；前者中重要的有格尔德霉素（geldanamycin）和柄型菌素（ansamitocin）等。

1957年发现的利福霉素是这一族中的第一个成员，同年发现了第二个安莎环类抗生素链伐立星。1962年利福霉素B的衍生物利福霉素SV首先应用于临床。1963年利福霉素的结构确定后，推动了这类抗生素的筛选和半合成研究工作。利福霉素SV对革兰氏阳性菌和分枝杆菌有很好的抗菌活力，但对革兰氏阴性菌活力较低并存在口服不易吸收、注射部位疼痛、血中药物浓度不高等缺点。为了改善利福霉素SV的性能，合成了许多衍生物。其中利福平（rifampicin）口服后吸收及体液组织分布良好，已成为临床上治疗革兰氏阳性和阴性菌感染，特别是治疗结核病的主要抗生素。其后中国又开发了利福定（rifardin）、利福喷汀（rifapentine），动物试验活力优于利福平。前者以利福平1/3的剂量即达到与利福平相似的临床疗效；后者剂量与利福平相似但药效长。

这类抗生素主要由链霉菌、诺卡氏菌、小单孢菌产生。它们对细菌的作用能力强，对动物毒性小，但易产

生耐药性。利福平除对结核杆菌有强的活力外，对革兰氏阳性菌包括耐药菌、一些革兰氏阴性菌和厌氧菌都有较好或相当的活力，但因细菌对它易产生耐药性，故不宜作为首选药物。在抗结核治疗时常与其它抗结核药并用。

利福霉素衍生物和链伐立星能抑制肿瘤细胞逆转录酶，所以本类抗生素也是研究细菌、病毒和细胞分子生物学的重要工具。

由于从植物中发现抗肿瘤活性高的美登素（maytansine）具有与本类相似的柄型结构，其后又从微生物代谢产物中发现柄型结构的柄型菌素也有抗肿瘤活性，所以这类抗生素的潜在抗肿瘤活力，也受到人们的注意。

2.1.2.7. 氯霉素类　氯霉素（chloramphenicol）于1947年被发现，由 *Streptomyces venezuelae* 所产生，是第一个出现的广谱抗生素，它对革兰氏阳性菌、阴性菌、衣原体、立克次氏体等都有很强的活力。氯霉素结构简单，为左旋体，工业上用化学全合成法生产。其外消旋体为合霉素（syntomycin），抗菌活性为氯霉素的一半，现已不用。氯霉素与棕榈酸、硬脂酸或琥珀酸等形成无苦味的酯，易于口服。这些酯体外无活性，进入体内后被水解，游离出氯霉素而起作用。长期用药可损害造血系统，引起再生障碍性贫血。用药期间须定期检查血象。由于抗菌谱广，亦可引起二重感染。

甲砜霉素（thiamphenicol）是氯霉素的衍生物，抗菌谱与氯霉素基本相同。它又是一个强的免疫抑制剂，用于器官移植。

2.1.2.8. 林可霉素类　林可霉素（洁霉素，lincomycin）是由 *Streptomyces lincolnensis* 产生的，结构特征是含有6-氨基-6，8-双去氧-1-硫代-α-D-半乳糖-辛吡喃糖苷，通过酰胺键与脯氨酸连接。其抗菌谱与大环内酯类抗生素相似，主要作用于革兰氏阳性菌，对厌氧菌亦有很高活力。本品与红霉素可出现交叉耐药性。林可霉素广泛分布于体液和组织内，其特点是较易渗透至骨组织。

氯林可霉素（氯洁霉素，又名克林霉素，clindamycin）是林可霉素的氯衍生物，其抗菌谱与林可霉素相似而作用较强。口服后肠道吸收较完全。

2.1.2.9. 其它　除以上几大类外，还有以下几种。

（1）磷霉素（fosfomycin，phosphomycin）　其产生菌主要为 *Streptomyces fradiae*，另外两种链霉菌 *Streptomyces viridochromogenes* 和 *Streptomyces wedmorensis* 亦能产生此抗生素。本品结构简单，是唯一含有C—P键三元环的环氧化物抗生素，工业上用化学合成法生产。本品抗菌谱广，与常用抗生素无交叉耐药性，毒性低。

（2）创新霉素（chuangxinmycin）　是1964年中国从一株济南游动放线菌（*Actinoplanes tsunanensis* n. sp.）中分离出的新型结构的抗细菌抗生素，结构中主核为吲哚并噻啉环。本品具有中等抗菌谱，体外对金黄色葡萄球菌、痢疾杆菌、大肠杆菌及流行性感冒杆菌有较强作用。

（3）新生霉素（novobiocin）　由 *Streptomyces niveus* 所产生，结构中含有新生霉酸（novobiocic acid）和3-*O*-氨基甲酰新生霉糖（3-*O*-carbamoylnoviose）。本品的抗菌作用与青霉素和红霉素相似，耐青霉素G的金葡菌对新生霉素仍敏感。新生霉素可引起多种副作用，以皮疹和胃肠道症状最为多见，还有药物热、黄疸、白细胞减少等，偶有过敏性肺炎、心肌炎、血尿等。因此，目前临床已少用，仅用于对常用抗菌药物耐药的葡萄球菌感染。

（4）夫西地酸（梭链孢酸，fusidic acid）　是 *Fusidium coccineum* 产生的甾体结构抗生素。它有甾体结构，但无激素的药理作用。其抗菌谱不广，主要抗革兰氏阳性球菌、奈氏球菌和分枝杆菌。与青霉素、头孢菌素无交叉耐药性，对耐青霉素的金葡菌亦有效。单独使用时，细菌易产生耐药性。临床上主要用于青霉素过敏或对其它抗生素耐药而对本品敏感的细菌感染，特别是对耐药金葡菌的感染。

2.1.3. 作用机制[2,17]

2.1.3.1. 抑制细菌细胞壁的合成

（1）细菌细胞壁的结构与合成[18~21]　细菌细胞壁的主要组成见表1[22]。

表1　细菌细胞壁的主要组成

组　分	含有者	
	革兰氏阳性菌	革兰氏阴性菌
粘肽（peptidoglycan）	+	+
磷壁酸和/或糖醛酸磷壁酸（teichoic acid，teichuronic acid）	+	−
多糖（polysaccharides）	±	−
磷脂（phospholipid）	−	+
脂多糖（lipopolysaccharide）	−	+
脂蛋白（lipoprotein）	−	+
蛋白（protein）	±	+

粘肽是细胞壁的主要结构，见图4。它含有*N*-乙酰氨基葡萄糖（*N*-acetylglucosamine，Glc-*N*Ac）和连接着五肽的*N*-乙酰胞壁酸（*N*-acetylmuramic acid，Mur-*N*Ac），两个单元以β-1，4-交替连接组成聚多糖主链，再通过侧链肽交联而成为网状结构。

Mur-*N*Ac连接的五肽是由L-丙氨酸（L-Ala）—D-谷氨酸（D-Glu）—内消旋二氨基庚二酸（*meso*-diaminopimelic acid，*m*-DAP）或L-赖氨酸（L-Lys）—D-丙氨酸—D-丙氨酸组成。在肽链形成交链后最后的一个D-丙氨酸脱去。胞壁酸（muramic acid）是*N*-乙酰葡萄糖的3-*O*-乳酸

衍生物。

革兰氏阳性菌含有大量的粘肽，一般占胞壁重量的40～50%，有些甚至高达80%，余下的是磷壁酸或糖醛酸磷壁酸、多糖等。革兰氏阴性菌的粘肽只有胞壁重量的1～5%，薄薄的粘肽层外包着一层复杂的双层磷脂外膜[23,24]。

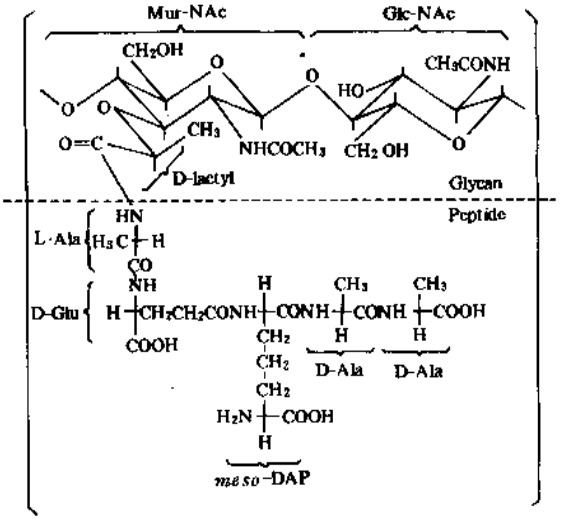


图4 粘肽的基本结构

Mur-*N*Ac—*N*-乙酰胞壁酸；Glc-*N*Ac—*N*-乙酰氨基葡萄糖；D-lactyl—D-乳酰；*meso*-DAP—内消旋二氨基庚二酸；Glycan—聚糖链；peptide—肽链；D-Ala—D-丙氨酸；L-Ala—L-丙氨酸；D-Glu—D-谷氨酸

(2) β-内酰胺类抗生素对细菌细胞壁合成的抑制[25～27] 青霉素结合蛋白是指与青霉素结合的膜上的蛋白，简称PBP (penicillin binding protein)。PBP应属于膜的范畴，但它们有很高的转肽酶和羧肽酶活力，是β-内酰胺类抗生素抑制作用的靶蛋白[28]。大肠杆菌青霉素结合蛋白的性质，可参阅有关文献[29]。

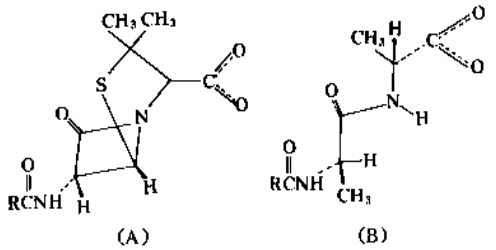


图5 青霉素(A)和D-丙氨酰-D-丙氨酸(B)的立体模式

各种青霉素和头孢菌素都能抑制粘肽合成中最后过程中的转肽酶反应和D-丙氨酸羧肽酶反应。转肽作用使两条聚糖链连接成交链结构，是一个二步反应。首先转肽酶与酰基-D-丙氨酰-D-丙氨酸供体底物形成酰基-D-丙氨酰-酶中间体，同时释出1分子D-丙氨酸，然后这个中间体将酰基-D-丙氨酰基团转给一个带有游离氨基的受体底物。青霉素等β-内酰胺类则以它们与供体底物(D-丙氨酰-D-丙氨酸)结构相似(二者都有高度反应性的—CO—N—链，如图5)而与转肽酶起作用，干扰了正常的转肽作用[30]。

(3) 其它抗生素对细菌细胞壁合成的抑制作用

a. 磷霉素 磷霉素抑制UDP-Glc-*N*Ac-丙酮酸转移酶(UDP-Glc-*N*Ac-pyruvate transferase)反应，即抑制了粘肽生物合成中从磷酸烯醇式丙酮酸把丙酮酸转移到Glc-*N*Ac上的反应，从而抑制了粘肽的生物合成。

b. D-环丝氨酸 D-环丝氨酸的结构与D-丙氨酸类似，作为D-丙氨酸的拮抗物而抑制粘肽的合成[31]。

c. 杆菌肽[32] 肽类抗生素抑制类脂中间体产物掺入粘肽。它与Ca^{2+}、Mg^{2+}等2价金属离子及焦磷酸类脂化合物形成三者的复合物，抑制了焦磷酸类脂化合物的脱磷酸反应，使类脂循环反应中止，从而抑制了细胞壁的生物合成。杆菌肽除了抑制细胞壁的生物合成外，还有抑制蛋白质生物合成和干扰细胞膜生物功能的生化表现。

万古霉素[33]、利托菌素(ristocetin)等多肽抗生素也都能抑制类脂中间产物掺入粘肽，使类脂循环反应停止，从而抑制粘肽的生物合成。

2.1.3.2. 损害细胞(质)膜的功能

(1) 细胞(质)膜的结构与功能 细胞(质)膜由脂蛋白组成。细菌细胞(质)膜中存在着电子传递系统和与它相偶联的氧化磷酸化系统，以及蛋白质、核酸、类脂、细胞壁等物质的合成系统。细胞(质)膜的近代模式为流动镶嵌模式[34～36]。

细胞(质)膜蛋白的主要功能是活化和方便营养物质的转运；排出代谢废物；通过电子-转运链蛋白和各种ATP酶质子泵而产生能量以及合成细胞壁和外膜的组分。双层膜则提供这些作用中包含的蛋白所必需的环境，并作为细胞质与水相介质分隔的渗透性屏障，使得以产生动力过程。作用于细胞(质)膜的抗生素一般是将渗透屏障分解，或主要瓦解膜结构；或形成水相微孔；或引起阳离子渗透力的特殊变化。如果细胞(质)膜受损伤，胞内的无机盐离子、核苷酸、氨基酸和蛋白质等物质便泄漏于细胞外。

(2) 作用于细胞(质)膜的抗细菌抗生素

a. 凡对细胞壁粘肽生物合成系统起作用的抗生素，如青霉素、头孢菌素、杆菌肽、万古霉素等，也都对细胞(质)膜的酶或类脂中间体起作用，因而抑制细菌的生长。

b. 引起膜损伤的抗生素有多粘菌素(包括粘菌素)、短杆菌肽S等环肽类抗生素，主要作用机制是引起

细菌细胞膜损伤，使细胞内的各种物质泄漏。它们的选择性不高，对动物细胞的细胞（质）膜也起作用，所以毒性较大。构效关系证明环肽结构和带有C_8～C_{14}长度的脂肪酸侧链是抗菌活力所必需的，而且分子中要含有游离的氨基才能有活性[37]。多粘菌素为带有脂肪酸尾的7环肽结构，具有带正电荷的头和亲脂性的尾。细胞(质)膜在正常情况下，2价阳离子Mg^{2+}及Ca^{2+}在相邻两磷脂之间起桥的作用。在多粘菌素存在下，带极性的7肽插入磷脂间而取代阳离子的作用，扰乱了正常的膜磷脂排列，影响到膜上磷脂的分布，使膜的通透性增加。2价阳离子能与多粘菌素竞争带负电荷的磷脂结合位点，故属多粘菌素的有效拮抗剂。多粘菌素类对革兰氏阴性菌的作用较强，这可能是该类药物还可使细胞壁的脂多糖层解体，而脂多糖层则仅存在于革兰氏阴性菌中。

还有一些作用于细胞膜的药物如离子载体类药物、损害真菌细胞膜的药物等，则在其它有关章节或词条中叙述。

2.1.3.3. 抑制核酸的合成　核酸的结构与功能以及DNA分子模型、大肠杆菌的DNA染色图等，可参阅有关大型参考书等文献资料[38,39]。

抑制核酸合成的抗生素大部分为抗肿瘤抗生素（见抗肿瘤药）。新生霉素及库马霉素（coumermycin）衍生物等香豆素取代的抗生素抑制Ⅱ型拓朴异构酶[40]。新生霉素竞争性抑制DNA促旋酶(gyrase)的ATP酶活力[41,42]，引起DNA分子扭曲。新生霉素亦抑制哺乳动物的拓朴异构酶Ⅱ，但所需的浓度远高于抑制促旋酶者[43~45]。同时它对真核细胞的DNA合成、转录和活化基团顺序的裂解亦有抑制作用。

安莎霉素类中以带有17碳原子的萘安莎环者特别抑制细菌的RNA多聚酶，利福霉素和链伐立星都属此类。利福霉素以很低的浓度专属性地抑制细菌的DNA依赖的RNA多聚酶，随后阻断RNA合成和蛋白质合成而导致细菌死亡，但不抑制哺乳动物的RNA多聚酶[46,47]。它对RNA多聚酶的抑制作用是形成相当稳定但非共价键的复合物[48]，是抑制RNA多聚酶反应的启动过程，但不抑制RNA多聚酶与DNA模板的结合。利福霉素类如利福平及其衍生物和链伐立星等安莎霉素还抑制依赖于RNA的DNA多聚酶（逆转录酶）。

2.1.3.4. 干扰蛋白质的生物合成[48,50]

(1) 蛋白质生物合成过程概要[51]　蛋白质体外合成必须具备下列要素：(a) 核糖核蛋白体；(b) 模板mRNA；(c) 氨基酰tRNA；(d) 酶或蛋白质因子，包括延长因子（Tu，Ts，G）、起始因子（F_1、F_2、F_3）和解离因子（R_1，R_2，S）；(e) GTP；(f) Mg^{2+}；(g) K^+或NH_4^+；(h) SH保护剂。

蛋白质的生物合成是在核糖核蛋白体上以mRNA为模板，由氨基酰tRNA、肽酰tRNA、各种酶和蛋白质因子、GTP等参与，在时间和空间上巧妙地控制着进行各种反应，这些反应及其调节中心便是核糖核蛋白体。

蛋白质合成可分为合成起始、肽链延长和合成终止3个过程。

(2) 核糖核蛋白体和作用于它的抗生素　核糖核蛋白体是由RNA和蛋白质组成的颗粒。原核生物如大肠杆菌具有沉降常数为70S的核糖核蛋白体。当低浓度Mg^{2+}存在时，分成沉降常数为50S和30S的两个亚基，两者对蛋白质合成都是必需的。关于核糖核蛋白的结构可参阅有关文献[52,53]。

氯霉素、林可霉素、大环内酯类抗生素等作用于50S亚基；四环素、氨基糖苷类抗生素等作用于30S亚基。链霉素在Mg^{2+}存在下以1∶1的分子比与30S亚基相结合，这种结合可被mRNA或起始因子抑制，被50S亚基促进，从耐药菌分离得的核糖核蛋白体则几乎不结合。四环素不仅和30S亚基还和50S亚基相结合。抗生素和核糖核蛋白体的结合，有时由于各种离子、蛋白质因子以及酶、mRNA或tRNA的存在而被抑制或被促进。

(3) 细菌蛋白质合成的起始机制与抗生素的作用　蛋白质合成起始时，必须有称作起始因子（F_1，F_2，F_3）的蛋白质和GTP、合成起始物fMet-$tRNA_F$（*N*-甲酰基蛋氨酰-$tRNA_F$）存在。起始密码子是AUG或GUG。核糖核蛋白体的30S亚基与mRNA结合必须有起始因子F_3存在。fMet-$tRNA_F$结合在30S-mRNA复合体上，必须要有

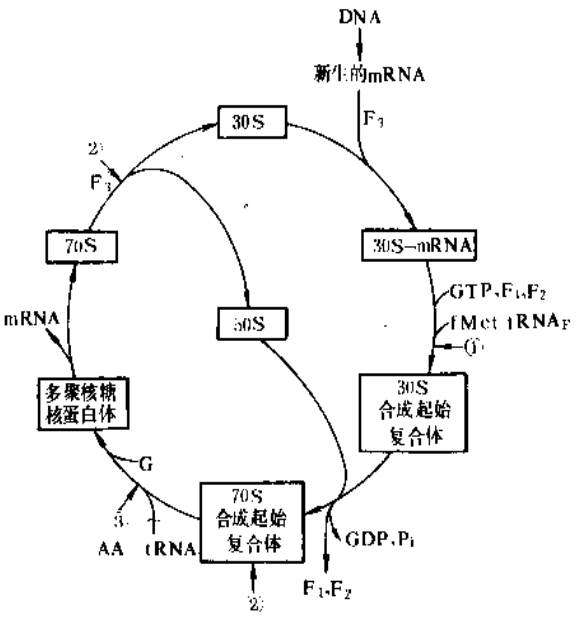


图6　蛋白质合成的起始机制和氨基糖苷类抗生素的作用点

① 春日霉素；② 链霉素、卡那霉素、新霉素、巴龙霉素、庆大霉素等；③ 同上（引起错读密码）

F_1、F_2 和 GTP 存在才能形成 30S 合成起始复合体（30S-mRNA-fMet-$tRNA_F$-F_1-F_2-GTP）[54]。当 50S 亚基与此复合体结合，GTP 便水解为 GDP 和磷酸，F_1 和 F_2 也从核糖核蛋白体上脱离，从而形成 70S 合成起始复合体（70S-mRNA-fMet-tRNA）。蛋白质合成完成时，当肽链、tRNA、mRNA 等由核糖核蛋白体上脱离之后，70S 核糖核蛋白体便解离为亚基，以便再用于蛋白质合成的起始过程[55,56]（见图 6）。

起始因子 F_3 有把 70S 核糖核蛋白体解离为 50S 和 30S 亚基的作用。此解离作用发生在 Mg^{2+} 为 1～3mmol/L 时，当 Mg^{2+} 浓度超过 5mmol/L 时则不见有此作用发生。F_3 使核糖核蛋白体解离的反应受氨基糖苷类抗生素抑制，受四环素、GTP 促进。但 GTP 的促进作用却又因链霉素或四环素存在而受拮抗。

春日霉素特异地抑制 30S 合成起始复合体的形成。它对合成起始的抑制作用强于对肽链延长的抑制作用。链霉素、卡那霉素、新霉素、巴龙霉素、庆大霉素等氨基糖苷类抗生素抑制 70S 合成起始复合体的形成并引起密码错读，也能引起 fMet-$tRNA_F$ 从 70S 合成起始复合体上脱离。

（4）肽链的延长机制与抗生素的作用　核糖核蛋白体内有两个接受酰化 tRNA 的部位——A 位和 P 位。A 位是氨基酰基的结合部位或称受体部位，P 位是肽酰基的结合部位或称给体部位。

在合成起始复合体完成后，开始肽链延伸。

① AA-tRNA 的着位　带有氨基酸的氨基酰 tRNA（AA-tRNA）结合在 A 位上，此时延长因子 T 参与这个反应，并有 GTP 水解。T 因子能识别带氨基酸的氨基酰 tRNA 和不带氨基酸的 tRNA，通过 tRNA 的反密码子与 mRNA 密码子的特异结合而决定肽链的氨基酸序列。

② 转肽酰反应　结合在 P 位上的肽酰 tRNA 的羧基与结合在 A 位的氨基酰 tRNA 的氨基形成肽链，新延长的肽链在 A 位上。此反应由 50S 亚基上的转肽酰酶催化。

③ 转位　新的肽酰 tRNA 和 mRNA 由 A 位转移到 P 位。结合在 P 位脱去肽酰的 tRNA 从核糖核蛋白体上

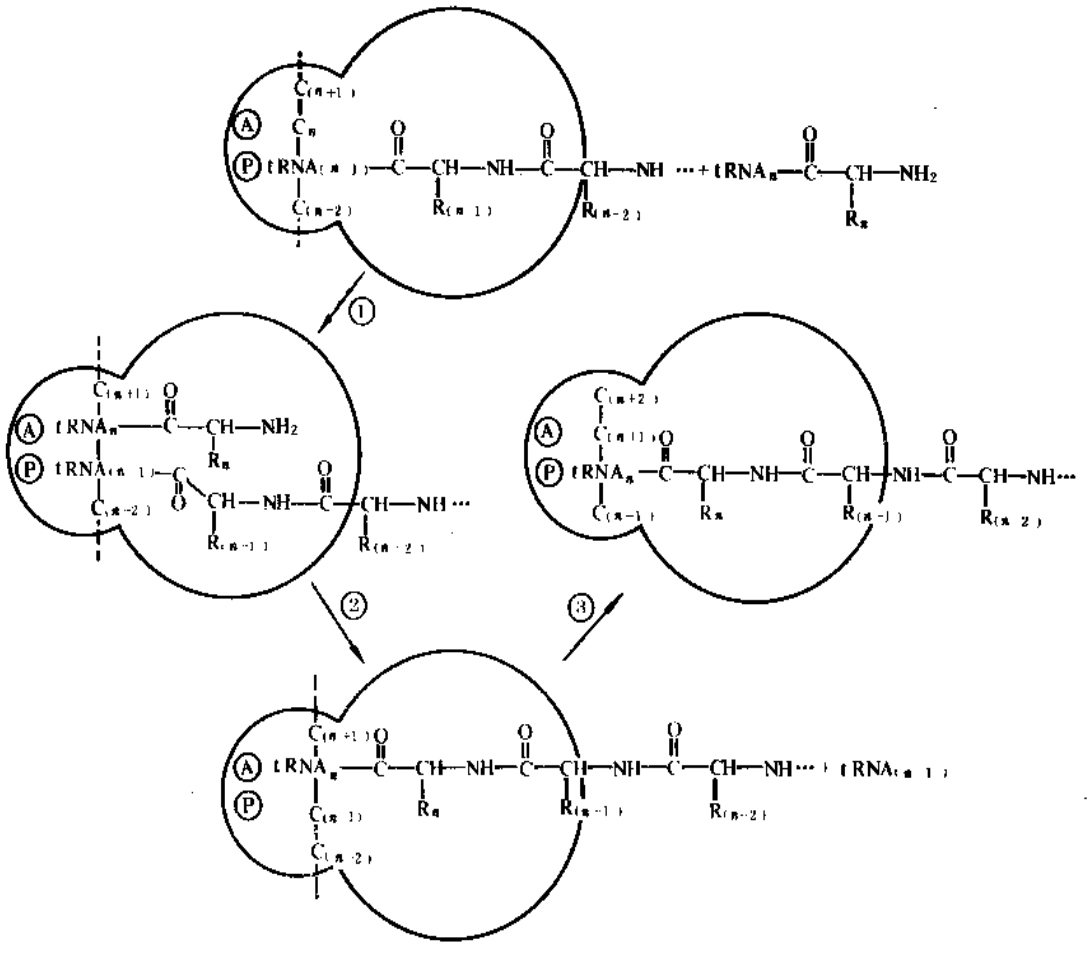


图 7　核糖核蛋白体上多肽的合成

…C- C- C…　mRNA 的密码子

Ⓐ：A 位（氨基酰基的结合部位或受体部位）　Ⓟ：P 位（肽酰基的结合部位或给体部位）

脱离。由于mRNA的移动而展开一个新的密码子。这些反应有延长因子G参与，并伴有GTP的水解。

通过上述3个过程的循环反应，肽链的氨基酸基团逐个延长，肽链获得了由mRNA的核苷酸序列决定的氨基酸序列。见图7。

四环素抑制氨基酰tRNA在mRNA的密码子存在时与70S核糖核蛋白体的结合，或抑制它和30S亚基的结合。它抑制由酶催化或不由酶催化的向A位的结合，但不抑制向P位的结合。四环素还抑制fMet-$tRNA_F$向核糖核蛋白体的结合。由此可见fMet-$tRNA_F$是先结合在A位，再转移到P位的。

链霉素、卡那霉素、大观霉素、春日霉素等作用于30S亚基，抑制氨基酰tRNA或肽酰tRNA、mRNA及核糖核蛋白体的结合以及它们的相互作用。

氨基糖苷类抗生素造成错读密码的活性是由于其分子中含有造成错读密码的活性中心——去氧链霉胺或链霉胺的缘故。而春日霉素分子中没有这些结构，也就没有造成错读密码的活性。其错读的结果影响了mRNA的密码子与tRNA的反密码子间的相互作用。

氯霉素、林可霉素、大环内酯类抗生素等作用于核糖核蛋白体的50S亚基，抑制转肽酰反应。

夫西地酸及有关的甾体抗生素抑制由G因子（延长因子）和核糖核蛋白体进行的GTP水解反应和GTP酶活性。通过对夫西地酸的研究明确了G因子的功能。

(5) 蛋白质合成的终止机制与抗生素的作用　蛋白质合成的终止是通过翻译mRNA上的终止密码子UAA、UAG和UGA而发生肽酰tRNA的酯链水解，所合成的肽链从核糖核蛋白体上脱离。终止密码子由R因子（解离因子）识别。

抑制转肽酰反应的氯霉素、林可霉素抑制肽酰tRNA酯链水解反应。四环素、链霉素抑制R因子与核糖核蛋白体结合。

2.1.4. 细菌对抗生素的耐药性[57,58]

2.1.4.1. 细菌的耐药性机制　决定细菌耐药性的基因可位于细胞内的两个部位。

a. 位于染色体上。在试管内使细菌与药物接触而获得的耐药菌，多数是染色体上基因突变而产生的。

b. 位于染色体外的遗传因子质粒（plasmid）上。从肠道细菌或葡萄球菌中分离的耐药菌，特别是多剂耐药菌，耐药基因大多在质粒上。

这两种遗传因子都能自我复制，能在细菌细胞中独立存在。随着细胞生长与分裂，这些遗传因子可传到子代细胞。

关于耐药性的生物化学机制，根据已有发现和推测，耐药菌的代谢系统可能有下列机制[59]：靶位的改变；将抗生素灭活；改变转运和通透性；拮抗代谢物与靶酶的超产；抑制代谢步骤的改变即旁路机制；产生一种代谢物以拮抗抑制作用；降低细胞对被药物抑制了的途径或反应的代谢需求等。耐药性的情况是复杂的，有的同时存在几种机制，有许多问题还待进一步认识。现将最主要的前4者逐一介绍如下。

(1) 药物靶位的改变

a. 细胞（质）膜上PBP靶位改变而引起的耐药　有3种原因，即与特殊PBP结合力的下降；PBP量的改变和加速；PBP-抑制剂复合物的降解。这几种原因可能同时存在。有时一些PBP消失而新的PBP出现。如耐甲氧西林（meticillin）的金黄色葡萄球菌（MRSA）就会产生一个额外的蛋白质PBP2′，它与β-内酰胺抗生素结合力很低[60]。但耐甲氧西林金葡菌的情况是相当复杂的。

b. 核糖核蛋白体组分的突变　链霉素、卡那霉素等氨基糖苷类抗生素作用于核糖核蛋白体的30S亚基中的S12蛋白，若30S亚基发生变化，便降低了对这些抗生素的敏感性，而不能与链霉素结合，这种变化是由染色体突变决定的。由核糖核蛋白体变化而产生的耐链霉素菌株在临床上不如由R因子产生的耐药菌重要。红霉素、吉他霉素等大环内酯类抗生素作用于50S亚基，其耐药菌的产生是由于50S亚基中23S RNA中一个或两个腺嘌呤碱基被甲基化而抑制了50S亚基与大环内酯类抗生素的氢键结合，它的耐药性是借助质粒获得的。耐利福霉素的菌株，是RNA多聚酶的β-亚基发生变化从而降低了对利福霉素的敏感性之故，这也是由染色体突变引起。

(2) 产生某些酶将抗生素灭活

a. β-内酰胺类抗生素　革兰氏阳性菌和阴性菌均能产生水解青霉素和头孢菌素的β-内酰胺酶，这种酶能将β-内酰胺类抗生素的四元环开裂而使之失活。革兰氏阳性菌的β-内酰胺酶是诱导酶，培养基中加入少量青霉素可使此酶产生，它是胞外酶，能将细菌周围的抗生素破坏。革兰氏阴性菌的β-内酰胺酶是固有酶，它一般结合在细胞膜上并不分泌到周围环境内。关于β-内酰胺酶的分类以及与抗生素耐药的关系可参阅有关文献[61]。对青霉素敏感的β-内酰胺酶基因大部分存在于质粒上，少数存在于染色体上。对头孢菌素敏感的β-内酰胺酶基因主要存在于染色体上。

改变青霉素和头孢菌素类的侧链可以保护结构中的四元环不受β-内酰胺酶作用，即可抗耐药菌，但这些新型的化合物抗菌能力也较弱。原因是青霉素的作用机制是β-内酰胺环与粘肽转肽酰酶作用，β-内酰胺酶的作用与转肽酰酶非常相似，现在β-内酰胺环受保护而不易被酶作用，所以其抗菌作用也就较差了。有人认为β-内酰胺酶是由转肽酰酶变异而来，但作用机制是复杂的，所以也有例外。

b. 氯霉素　肠道细菌借R因子，葡萄球菌借质粒

而产生对氯霉素的耐药性，是由于产生了转乙酰基酶。它以乙酰辅酶A为辅基，先使氯霉素的3位OH基乙酰化，再将1位OH基乙酰化。这种转乙酰基酶在金葡菌中是诱导酶，在大肠杆菌中是固有酶。

c. 氨基糖苷类抗生素　有3种不同类型的转移酶和辅因子使氨基糖苷类抗生素的结构变化而失活[62]。这些酶是起磷酸化作用的磷酸转移酶（APH）、起腺苷酰化作用的腺苷转移酶（AAD）和起乙酰化作用的乙酰转移酶（AAC）。前两种作用于OH基，其辅因子是ATP。后者作用于NH_2基，其辅因子是乙酰辅酶A。

关于氨基糖苷类抗生素杀菌的确切原因和细菌对其耐药的原因有各种看法，可参阅有关文献[63,64]。

(3) 转运和通透性的改变

a. 细胞（质）膜通透性的改变　细菌细胞外膜的屏障功能是对抗生素的一种耐药方式。革兰氏阴性菌的细胞外膜对抗生素分子的大小、疏水性和电荷情况有一个选择性通透的屏障作用。由于膜结构的不同，嗜血杆菌（*haemophilus*）和奈瑟氏菌（*Neisseria*）对抗生素的敏感性高于大肠杆菌，而吲哚阳性变形杆菌和绿脓杆菌更难被通透，因而更耐药。细菌胞膜对氨基糖苷类的屏障作用是细菌对此类抗生素最重要的耐药方式。关于膜的变化和内在耐药因子与抗生素的关系可参阅有关文献[65~67]。

b. 药物吸入的减少　一种药物在结构上如与细菌天然营养物相似，则能通过这营养物的渗透系统进入细胞。若此渗透系统发生故障而使转运功能部分或完全丧失，则出现耐药性。如D-环丝氨酸经由D-丙氨酸和甘氨酸的转运系统进入细胞，若突变株的此系统缺失或失灵时则产生耐D-环丝氨酸的菌株。氨基糖苷类的转运机制可参阅文献[68]。

c. 增加药物外排　四环素进入细菌的胞浆是一个耗能的转运过程。这过程有两步：前期是不依赖能量的快速相，此时与细胞表面结合，通过扩散作用而跨越细胞外层；随后是依赖能量的较慢的摄入相，此时药物在细胞内积聚[69]。McMurry等发现正常细胞对四环素类有一个活跃的排出机制（efflux mechanism）[70]，因此药物在敏感细菌胞内的净积聚量应是吸入与排出量的差值。由此看来四环素的耐药菌有一个降低药物摄入同时促进药物外排的机制。实验证明耐药菌与四环素结合明显减弱。

(4) 拮抗代谢物与靶酶的超产　细菌通过增加对药物具有拮抗作用的代谢物（即与抗生素竞争同一酶的物质）的产量或增加被抑制的酶（即靶酶）的产量而获得耐药性。如链球菌耐药变株超产D-环丝氨酸的靶酶，一些变株产生5倍的D-丙氨酰-D-丙氨酸合成酶或8倍的丙氨酸外消旋酶。又如有些肠杆菌、柠檬杆菌、沙雷氏菌、吲哚阳性变形杆菌、绿脓杆菌等经自发基因突变，增产大量染色体中介的头孢菌素酶，结果对大批头孢菌素包括第二代、第三代头孢菌素及广谱青霉素甚至新的单环β-内酰胺类都耐药[71]。

2.1.4.2.　耐药性的基因转移、传播和交叉耐药性[72]　耐药基因远在抗生素发现之前就已存在，这是保护产生菌不受本身代谢产物抑制的内在因素。临床上耐药的真正问题在于这些基因通过质粒和转座子的转移，使原来敏感的菌变成耐药菌，少数耐药菌扩大传播并产生交叉耐药性。交叉耐药性一般指由于单一基因的变异而同时对两种以上的药物产生耐药性，即产生多剂耐药菌。多剂耐药菌以葡萄球菌、肠道细菌、结核菌等为多。但一些天然耐药的多剂耐药菌，是由于对各种药物的耐药基因存在于同一质粒上，或是在染色体上对两种以上药物的耐药性基因位点十分接近。其所表现的多剂耐药性与交叉耐药性非常相似，这种情况可从基因重组时这些耐药性是否发生分离而区别。

耐药基因的传递一般是通过转化、转导或接合。接合一般局限于革兰氏阴性菌，而转导在革兰氏阴性菌和阳性菌中均有发现。转化只在实验室内研究，尚未有明确例子证明自然界中有以转化传递基因的。

(1) 质粒　是存在于细胞质中染色体之外的环形双链DNA。几乎所有菌种都含有质粒。它与染色体的不同主要是大小差异，染色体比质粒大50～100倍。质粒的大小差异也很大，小至数个“千碱对”（kilo base pair，kb）大至数百个kb。一般小质粒带有的拷贝数高，而大质粒所带的拷贝数低。质粒除了有耐抗生素的性质外，还有耐噬菌体、耐重金属和产生内毒素等性质。含有控制耐药性基因的质粒称作R因子（resistant factor）。耐药菌中的R因子可通过转导或接合等方法将耐药性传递给敏感菌，此种过程在肠道细菌中容易发生。染色体的拷贝不能传到子代就意味着细胞的死亡。但质粒所携带的基因从细胞中遗失并不影响细胞的分裂与生长。质粒的特点之一是它容易从携带它的细胞中逸失，损失质粒的细胞在一定环境中生长将受到限制但不致死亡。质粒能与染色体进行遗传上的相互作用，即质粒上的基因可以整合到染色体上，染色体上的基因也可整合到质粒上。

质粒传播基因必须具备两种性能：本身是复制子，即可以将拷贝传给子代；能在宿主菌株中适应并稳定地生存。这种性质决定质粒的垂直转移。有些质粒具备产生配对和转移系统所需要素的全部基因，能与同种或异种的其它细菌接合而启动自我传递，这种质粒称为接合质粒（conjugating plasmid）或自我传递质粒（autotransmissible plasmid）。这些接合性、可移动性和宿主适应性等性质决定质粒及其基因的水平转移。一般革兰氏阳性菌质粒只能在革兰氏阳性菌间转移。革兰氏阴性菌亦然。

(2) 转座子（transposons，Tn）　在细菌胞质中除质粒外，还有一种更小的DNA片段，称为转座子。它能移动于染色体和质粒之间，能由一种含DNA的生物体跳到另一DNA生物体上，在革兰氏阳性菌及阴性菌体内均可

存在。转座子有可能识别出染色体上的耐药基因，将其转移到质粒上，质粒通过细胞间的接合而转移到其它细菌体内。

2.2. β-内酰胺类抗生素

2.2.1. 概 述

β-内酰胺类抗生素是一类在抗感染临床应用上具有极重要意义的抗生素，它包括青霉素类（包含半合成青霉素）、头孢菌素类（包含半合成头孢菌素、头霉素等）以及非典型 β-内酰胺抗生素（包含克拉维酸、碳杂青霉烯、单环类如诺卡菌素等）。它们在化学结构上有一共同特点，都有一个 β-内酰胺的四元环。除单环类 β-内酰胺之外，其它各类均系 β-内酰胺环经其中氮原子及相邻的碳原子和另一杂环相稠合。该杂环有五元环如噻唑烷环、吡咯啉或噁唑烷环，从而形成青霉素、碳杂青霉烯类抗生素或克拉维酸；也有六元环如双氢噻嗪环，从而形成头孢菌素或头霉素。这些抗生素因具有不同的取代基而显示不同的抗菌活性。杂环中，在和 β-内酰胺环的氮原子相邻的碳原子上都有一个羧基（即在青霉素结构中为 3 位碳原子，在头孢菌素或头霉素为 4 位碳原子）。典型的 β-内酰胺环中，在氮原子的隔位碳原子（在青霉素为 6 位，在头孢菌素或头霉素为 7 位）上，均有一酰氨基。头孢菌素和头霉素为相同的环结构，只是头霉素在 7 位碳原子上多一甲氧基。它们的基本结构见图 8。

这些抗生素大部分具有强烈的抑菌作用，其机制主要是干扰细菌细胞壁的合成，从而抑制甚至杀死细菌。哺乳动物的细胞是没有细胞壁的，所以对动物体基本上无影响。青霉素类及头孢菌素类都是高效、低毒的抗生素。但是，随着这些抗生素的广泛使用，某些细菌相应产生了 β-内酰胺酶，这类酶的释放能破坏内酰胺环而使抗生素钝化，这就需要改变抗生素的化学结构，或增加其空间阻碍效应，以保护 β-内酰胺环，同时也为了扩大制菌谱等目的而制得一系列衍生物。下文将对青霉素类及头孢菌素类抗生素作重点介绍。

（1）历史沿革　青霉素首先由英国 A. Fleming[73]博士于 1929 年从音符型青霉菌（*Penicillium notatum*）的固体培养基上发现，以后 Florey、Chain、Abraham 等逐步认识了它在动物受细菌感染后的治疗作用[74]，再经反复实践认识而对青霉素有了较深入的了解[75~77]。1940 年 Abraham 及 Chain 发现了从大肠杆菌产生的“青霉素酶”能水解青霉素而使之失活，而且在青霉素的水解产物中分离出“青霉胺”[77]。在第二次世界大战期间，人们已逐步认识到青霉素可作为一种治疗细菌感染的有效药物。于是先在美国，接着在英国开始引起重视，并作了生产性试验，得到产品用于医疗。战争期间所有资料严格保密，直到 1949 年才发表了青霉素化学的详细研究报告[78]。

1947 年美国 Coghills[79]改进培养方法，采用了深层发酵，并经过菌种筛选得到了产黄青霉菌（*Penicillium chrysogenum*）作为生产菌种，且在发酵培养基中以玉米浆作为氮源而提高了青霉素的发酵单位[80]。

在 50 年代初期，中国开始生产青霉素，1954 年在中国上海第三制药厂以棉籽粉及花生粉代替了玉米浆，1958 年又在培养基中滴加葡萄糖代替了来源很少的乳糖，中国青霉素的生产得到了顺利的发展。

在创始时期，美国及英国的开发者都制得了青霉素结晶。但美国制品经水解后分离得到苯乙酸，而从英国的制品中却得到 3-己烯酸，这就阐明了生物合成的青霉素中含有不同的组分，而组分之间的差异在于 6 位碳原子的侧链上的酰胺取代基。再经深入研究，发现不加前

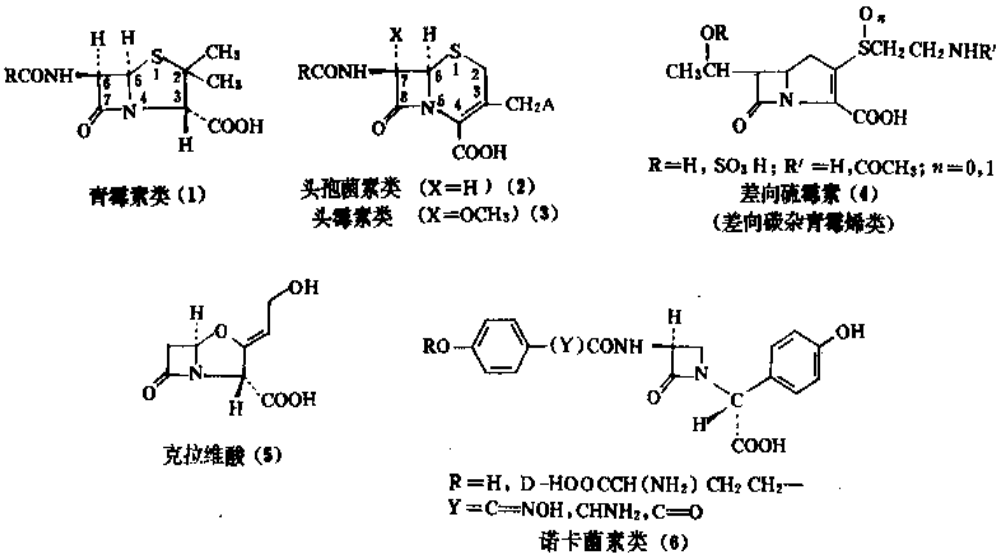
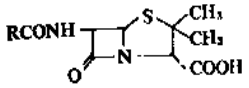


图 8　β-内酰胺抗生素的基本结构

表 2　天然产的青霉素品种



名　称	R(侧链)	结构式编号	CAS 登录号①	美国命名	英国命名
2-戊烯基青霉素	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2-$	(7)	[118 53 6]	F	I
戊基青霉素	$CH_3(CH_2)_4-$	(8)	[4493 18-9]	双氢 F	双氢 I
庚基青霉素	$CH_3(CH_2)_6-$	(9)	[525 97-3]	K	Ⅳ
苄基青霉素	$C_6H_5CH_2-$	(10)	[61-33-6]	G	Ⅱ
对羟苄基青霉素	p-OH—$C_6H_4CH_2$	(11)	[525 91 7]	X	Ⅲ
D-4 氨基 4 羧基丁基青霉素	D-[COOHCH(CH_2)$_3$—] | NH_2	(12)	[525-94-0]	N②	
苯氧甲基青霉素	$C_6H_5OCH_2$	(13)	[87-08 1]	V	
丁基硫甲基青霉素	$C_4H_9SCH_2-$	(14)	[528 87 1]		BT
烯丙基硫甲基青霉素	$CH_2{=}CHCH_2SCH_2-$	(15)	[87 09 2]	O	AT
4-羧基丁基青霉素	$HOOC(CH_2)_4-$	(16)	[18991 52-1]		
对氨基苄基青霉素	p-NH_2—$C_6H_4CH_2-$	(17)	[2510 42 1]	T	
对硝基苄基青霉素	p-NO_2—$C_6H_4CH_2-$	(18)	[26143-18-7]		
L-4-氨基 4 羧基丁基青霉素	L-[COOHCH(CH_2)$_3$—] | NH_2	(19)	[525 94-0]	异构 N	

① CAS 登录号除青霉素 G 为钾盐外，其余均为游离酸。

② 又称头孢菌素 N 及共霉素 B。

体发酵可产生很多不同组分的青霉素。现将天然产的青霉素概括于表 2。

其中常在临床应用的为青霉素 G 及 V。系采用加入前体发酵以提高产量而生成。

1945 年以前就从产品降解的研究，以及化学分析、产品 X 射线衍射、结晶学研究等确证了青霉素的结构为 β-内酰胺环并噻唑烷环的系统。

1959 年 Batchlor[80]在没有前体加入情况下，从青霉素发酵液中分离出青霉素核——6-氨基青霉烷酸（6-aminopenicillanic acid，6-APA），接着又发现了它也能从青霉素 G 或青霉素 V 经酰化酶水解去除侧链而制得，也可以在保护羧基条件下，采用化学方法制得。

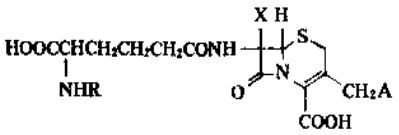
6-APA 的制得，为青霉素的结构改造开拓了极广阔的前景。针对天然青霉素在医疗上的某些不足之处，通过 6-APA 合成了千余种类似化合物，已开发了耐酶、耐酸、广谱、甚至可抗绿脓杆菌、厌氧菌的半合成青霉素。青霉素的应用领域不断扩大，生产水平不断提高（发酵单位每年递增 8～10%），新品种不断出现，数十年来成为一类经久不衰的抗生素。

头孢菌素的发现始于 1945 年，Brotzu[81]从一种顶头孢霉菌（*Cephalosporium acremonium*）获得了一种对革兰氏阳性菌及阴性菌均有活力的药物。牛津大学的学者们从中发现了 6 种抗生物质，其中有一种对革兰氏阳性菌及阴性菌均有效的亲水组分称头孢菌素 N。Abraham 及 Newton[82]将青霉素 N 经酸降解和离子交换纯化，又分离得到另一亲水性抗生素，当时定名为头孢菌素 C，其后又对其作出了化学结构的测定[83]。1957 年 B. K. Kelly 采用 #8640 菌种生产出更多品种的头孢菌素。从生物特性观察，青霉素 N 对青霉素酶是敏感的，而头孢菌素 C 却能抵御葡萄球菌所产生的青霉素酶的侵袭。于是人们在 6-APA 的启发下，设想通过改变头孢菌素 C 的侧链结构，得到更有效的 β-内酰胺抗生素。

1962 年 Morin[84]在无水甲醇中以亚硝酰氯与头孢菌素 C 反应，裂解取得了头孢菌素的母核，即 7-氨基头孢烷酸（7-aminocephaloranic acid，7-ACA），以后便逐步开拓了头孢菌素的半合成工作。1962 年[85]第一个半合成头孢菌素产品头孢噻吩 [153-61-7] 问世，1964 年[86]发表了其完整的资料。1975 年日本武田药厂报道，从菌种筛选中获得了突变株 K-121 及 N 75，头孢菌素 C 发酵单位均达到 10000μg/ml 左右之后，半合成头孢菌素得以迅速发展。近年来头孢菌素 C 发酵单位已达 20000μg/ml 以上，它继续保持快速发展趋势。据不完全统计，上市的品种已超过 40 个。

头霉素于 1971 年由 Eli Lilly 公司发表，系多种链霉菌包括 *Streptomyces lipmanii* NRRL 3584 等所产生的另一 β-内酰胺抗生素。它对革兰氏阴性菌活力较强而对阳性菌活力较弱，并能抵御 β 内酰胺酶的侵袭。它的化学结构属头孢菌素类，但在 7α 位上多一甲氧基，而 3 位取代基为氨基甲酰氧基。从发酵法取得的头孢菌素类及头霉素类抗生素参见表 3。

表 3　从发酵法生成的头孢菌素类及头霉素类抗生素



名　称	结构式编号	CAS 登录号	R	X	A
头孢菌素 C	(20)	[61-24-5]	H	H	$OCOCH_3$
去乙酰头孢菌素 C	(21)	[1476-46-5]	H	H	OH
氨甲酰去乙酰头孢菌素 C	(22)	[32178-83-9]	H	H	$OCONH_2$
去乙酰氧头孢菌素 C	(23)	[26924－74－3]	H	H	H
3-甲基硫代去乙酰氧头孢菌素 C	(24)	[60896-86 0]	H	H	SCH_3
头霉素 A	(25)	[34279-78-2]	H	OCH_3	$OCOC(OCH_3)=CHC_6H_4SO_2OH$（对位）
头霉素 B	(26)	[34279-77-1]	H	OCH_3	$OCOC(OCH_3)=CHC_6H_4OH$（对位）
武田 C2081X	(27)	[62851-50-7]	H	OCH_3	$OCOC(OCH_3)=CHC_6H_3(OH)_2$
头霉素 C	(28)	[34279-51-1]	H	OCH_3	$OCONH_2$
7α-甲氧基头孢菌素 C	(29)	[32178-82-8]	H	OCH_3	$OCOCH_3$

头霉素和头孢菌素有同样的核结构，根据青霉素及头孢菌素的经验，同样可以从头霉素制得半合成化合物，而且现已得到了有内涵的临床评价[87]。

青霉素与头孢菌素的结构与生物活性之间的关系研究表明，它们的抗菌活性与它们结构中的 β-内酰胺环的反应性有着直接的联系，凡是 β-内酰胺环的反应性越强通常它们的抗菌活性也越强[89]。由于单独的 β-内酰胺环本身比较稳定，通常不具有抗菌活性。

Woodward 指出：青霉素的 β-内酰胺环具有很高的反应性，是由于噻唑啉与 β-内酰胺环稠合使桥头的氮原子的键不能成为平面状态，以致氮上的未共享电子不易与 β-内酰胺的羰基发生共振而稳定化，故该 β-内酰胺环的反应性很高。至于头孢菌素衍生物，虽其桥头氮原子的键近乎平面结构，但由于 C-3 位的双键可竞争性地抑制氮上未共享电子与羰基的共振，故仍能保持 β-内酰胺的高度反应性。根据以上结构特征的分析，可以设想一种新型结构的化合物，它既有青霉素的特征，又兼具头孢菌素的特征，即具“青霉烯”(penem) 结构的 β-内酰胺衍生物。1976 年 Woodward[90]首先设计并找到了若干青霉烯的衍生物，后来又发展成碳杂青霉烯类。所以自 1976 年起又开发出一大批非典型 β-内酰胺抗生素，迄今尚在筛选及应用中。

在非典型 β-内酰胺抗生素中，硫霉素 (thienamycin) 于 1976 年由 Merck 公司发表，系从 *Streptomyces cattleya* 培养液中分离得到的有广谱活性的抗生素。诺卡菌素系于 1976 年由日本藤泽公司开发[88]，用特定的对 β-内酰胺超敏感菌筛选出的菌株制得，并经证实为一种含 β-内酰胺环的物质。克拉维酸于 1976 年由英国 Beecham 公司获得，并发现它是一种 β-内酰胺酶抑制剂，系从 *Streptomyces clavuligerus* 菌株培养而得。

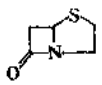
(2) 命名　根据有机化学命名原则，青霉素为 1-硫-4-氮杂二环庚烷类，头孢菌素为 1-硫-5-氮杂二环辛-3-烯类，应用这一命名原则，青霉素 G 是 6-(2-苯乙酰氨基)-2,2-二甲基-7-氧代-1-硫-4-氮杂二环[3.2.0]庚烷-3-羧酸，而头孢菌素 C 是 3-(乙酰氧甲基)-7-(D-5-氨基-5-羧基戊酰氨基)-8-氧代-1-硫-5-氮杂二环[4.2.0]辛-3-烯-4-羧酸。在应用中如采用以上命名显然是太繁琐，国际上简化的命名法是以青霉烷 (penam) 代表未被取代青霉素的稠环，头孢烷 (cepham) 代表未被取代的头孢菌素稠环（事实上，取代的头孢菌素为头孢烯类）。这样，青霉素应为 6-酰氨基-2,2-二甲基青霉烷-3-羧酸，而头孢菌素为 3-乙酰氧甲基-7-酰氨基头孢烯-4-羧酸。再进一步简化，把青霉烷上的羧基及 2,2-二甲基包括在内称作青霉烷酸，这样青霉素类就命名为各种酰氨基青霉烷酸。又因青霉素的结构变化主要是在 6 位酰氨基上，所以可把 6-酰氨基也包括在内，通称“青霉素”再冠以酰氨基上的取代基名称即成个别青霉素品种；如青霉素 G 称作苄基青霉素，青霉素 V 称作苯氧甲基青霉素等。根据中国药典委员会的命名原则，词头可采用简化的外文音译或意译，词尾“青霉素”则简化为“西林”，这样更为简捷。

同样地将头孢烯上的 3-乙酰氧甲基及 4-羧酸包括在内称作头孢烷酸，则头孢菌素为酰氨基头孢烷酸。现将具体结构的命名列于图 9。

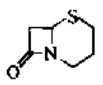
除青霉素及头孢菌素外，其它非典型 β-内酰胺抗生素的命名，再根据核上硫原子的变化而定，如氧杂青霉烷，碳杂青霉烯等。

2.2.2.　物理性质

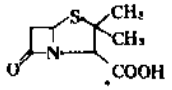
β-内酰胺抗生素均系白色或米色结晶，纯净的结晶无臭，大多无明显熔点，但在高温中分解。大部分化合物在化学结构上具有游离羧基，能溶于亲脂性溶剂如氯



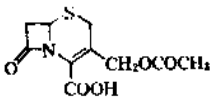
青霉烷(penam)
7-氧代-1-硫-4-氮杂二环庚烷(30)



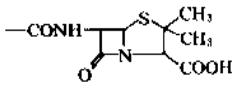
头孢烷(cepham)
8-氧代-1-硫-5-氮杂二环辛烷(31)



青霉烷酸(32)
[87-53-6]



头孢烷酸(33)
[4704-60-3]



青霉素系列(34)

图9　青霉素及头孢菌素类的命名系统

仿等，成盐后则溶于水或亲水性溶剂。例如苄基青霉素，能在不同 pH 值下在水及溶剂中反复转移。但当引入某些极性取代基，特别是氨基取代时（例如氨苄西林、青霉素 N、头孢菌素 C、6-APA、头孢氨苄等），以上性能即有改变，即使形成游离酸也不能溶入有机溶剂。其中羧基的 pK_a 值随着环境而变化。

另一个较明显的物理性质是青霉素及头孢菌素中的 β-内酰胺环的羰基伸缩频率较高。如青霉素为 1770～1815cm^{-1}，较仲酰胺的吸收频率（1604～1695cm^{-1}）及酯中羰基的吸收频率（1720～1780cm^{-1}）为高，该频率提供了有关 β-内酰胺环的完整性的讯号，保持了青霉素及头孢菌素的稠合环和硫原子及其氧化态本质。

表4　某些 β 内酰胺抗生素的主要物理性能

名　称	CAS 登录号	熔点 ℃	pK_a①	β-内酰胺红外伸缩频率②, cm^{-1}	紫外吸收值③ nm	核磁共振④ δ_{H_A}	δ_{H_B}	J_{AB}	旋光值⑤ 温度 ℃	$[\alpha]_D$
6APA	[551-16-6]	209～210 分解	2.29,4.90	1775		4.64d	5.54d	4.0	31	+273° (c=1.2%)⑥
苄青霉素钠盐	[69-57-8]	215 (分解)	2.76	1775		5.56d	5.44d	4.0	24.8	+301° (c=2.0%)
氨苄西林	[69-53-4]	199～202 (分解)	2.53,7.24	1770		5.51s	5.51s		23	+287.9° (c=1.0%)
7-ACA	[957-68-6]	>200 (分解)	1.75,4.63	1806	261	50%5.53d 50%4.83d	5.13d	4.5	20	+114° (c=1.0%)
头孢菌素 C	[61-24-5]		<2.6, 3.1,9.8	1780	260 ($E^{1\%}_{1cm}$200)	5.66d	5.75d	4.7	20	+103°⑦
头孢噻吩钠盐	[58-71-9]			1760	265 ($E^{1\%}_{1cm}$204)	5.70d	5.14d	4.5		+130° (c=5%)
头孢氨苄	[15686-71-2]		5.2,7.3	1775	260	6.10d	5.45d	4.2		+153° (c=1%)
头霉素 C	[34279-51-1]		4.2,5.6, 10.4	1770	264,242		5.19s			
硫霉素	[59995-64-1]		3.08	1765	296.5	3.39dd	4.25m	2.9	27	+82.7° (c=0.1%)
诺卡菌素 A	[39391-39-4]	234～235 (分解)	3.2,4.5,10.0, 11.6,12.7	1730	270	4.96m	3.83t			−135° (c=1%)
克拉维酸	[58001-44-8]		2.4～2.7			3.54dd	5.72dd	2.8	20	+47°
克拉维酸甲酯	[57943-82-5]			1800					22	+38.0°

(1) 除头霉素、硫霉素、诺卡菌素外，均在水中直接测定，或在混合溶剂中测定再以外推法求得。

② 红外吸收峰系由石蜡糊或自然薄膜测定。

③ 除了诺卡菌素 A（乙醇-水）之外，都在水中测定。

④ 在 D_2O 中测定，s=单峰，d=双峰，m=多峰，δ 为相对于 TMS 的 ppm 值，J 为以 Hz 计的偶合常数，H_A 系指 β-内酰胺环氮原子的逆序隔位碳原子上的 α-质子，H_B 指在与 β-内酰胺氮原子相邻的碳原子上的 α-质子。

⑤ 旋光值系在水溶液中测定。

⑥ 在 0.1mol/L HCl 中测定。

⑦ 为二水合物。

同样，根据β-内酰胺环的两个四面体碳原子（如青霉素的C-5及C-6以及头孢菌素C-6及C-7）的质子所提供的核磁共振讯号，也提示了环的完整性。在青霉素及头孢菌素中，从ABX系统的质子，和在侧链酰氨氮原子附近的质子，使带酰胺的碳原子上的质子形成四重峰（或当在溶剂中提供了NH的氘交换时，则形成了双峰）。$\delta_{青霉素}=5.42\sim6.15$，$\delta_{头孢菌素}=5.21\sim6.21$，$J_{AB(cis)}=4\sim5Hz$，$J_{AB(trans)}=1.5\sim2Hz$，$J_{AX}=8\sim11Hz$，而桥头碳上的质子导致形成一个双峰（$\delta_{青霉素}=4.66\sim5.60$，$\delta_{头孢菌素}=4.24\sim5.46$）。

青霉素及克拉维酸环无紫外吸收峰，而天然Δ3头孢菌素在260nm附近显示吸收峰。硫霉素（具有青霉烯环）在296nm显示吸收峰。主要系双氢噻嗪环和（或）噻唑环上的双键所引起，如将双键饱和，紫外吸收峰即行消失。

某些有代表性的β-内酰胺抗生素的物理性质列于表4。

2.2.3. 化学性质

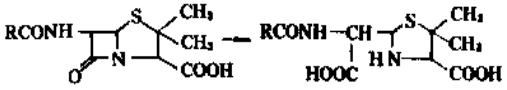
（1）立体构型　青霉素类、头孢菌素类、头霉素类的立体构型参见图8，在这3个系列中环绕β-内酰胺环的立体化学结构是相同的，即青霉素的C-5及C-6（对应于头孢菌素及头霉素的C-6及C-7）的不对称中心携带酰氨基的碳原子（青霉素为C-6头孢菌素为C-7）具有R构型。稠合环和β-内酰胺环并不在一个平面上，而是沿着青霉素的C-5和N-4的轴（对头孢菌素及头霉素来说是沿着C-6和N-5轴）折叠，这样在两个环接连处碳上的氢（青霉素为C-5，头孢菌素或头霉素为C-6）相对于酰胺键碳原子（青霉素为C-6，头孢菌素为C-7）上的氢（头霉素为C-7上甲氧基）为顺向，在青霉素分子上带有羧酸的碳原子C-3为S构型，这样羧酸基位置的对面是环系统的C-6酰氨基，简言之，青霉素的绝对立体构型是3S：5R：6R。对于头孢菌素来说由于二氢噻嗪环上有一双键，所以不存在不对称中心。头孢菌素的立体构型是6R：7R。

环上的取代基是以α及β表示；因此β-内酰胺上氢为α，酰胺为β；青霉素的羧基是α，而头霉素的7-甲氧基为α。

（2）化学特性　β-内酰胺抗生素是易起化学反应的物质，其活泼性随化合物结构而异。其中诺卡菌素在相当宽广的pH值范围内稳定。青霉素在pH值5～8的中性溶液中稳定。而硫霉素只能维持在pH值6～7范围内稳定。对于头孢菌素C来说，由于在它的六元环中的N原子上的p-电子对和羰基接近于其平面，因而对稀酸和重金属离子均比青霉素稳定，但pH>11时迅即失活。

所有这些性能都和β-内酰胺环的结构有关。单环化合物具有一些酰胺共振稳定性，红外光谱表现出相当高的羰基伸缩频率（1730cm^{-1}）。在稠环系统中增加了环的变形，结果使共振稳定性减小而更具活泼性。在某些场合下，其内酰胺环羰基和羧酸酐的羰基相似[91]。这样，稠环的β-内酰胺抗生素往往被亲核试剂或亲电子试剂所作用，而使内酰胺开环，因而失去活性。

a. 青霉素（34）能被碱液水解成青霉噻唑酸（35）（penicilloic acid），以后又能脱羧成去羧青霉噻唑酸（36）（penilloic acid）。



(34)　(35)

青霉噻唑酸



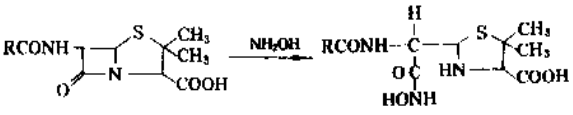
(36)

去羧青霉噻唑酸

头孢菌素类在开环反应方面比青霉素稳定，相当于青霉噻唑酸或去羧青霉噻唑酸等分解产物都未能得到。

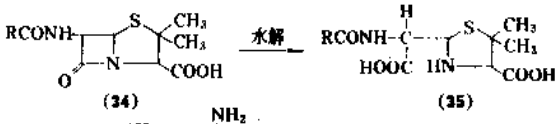
b. β-内酰胺抗生素的酶水解反应　β-内酰胺环及其它某些部位都能被一些特异性酶催化而产生水解反应。如青霉素能被青霉素酶催化水解而生成青霉噻唑酸，也能受酰胺酶水解而失去6位上侧链。头孢菌素C则更为复杂，被β-内酰胺酶水解后不能得到相当于青霉噻唑酸的产物，而很快地分解成一些小碎片。另外，乙酰酯酶能水解头孢菌素3位侧链而生成去乙酰头孢菌素C。参见图10。

c. 青霉素（34）与羟胺反应，生成α-青霉噻唑酰基羟氨酸（37）。

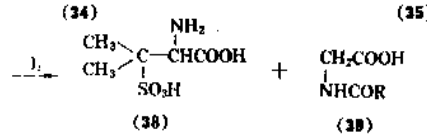


(34)　(37)

d. 青霉素和碘的反应　青霉素经碱性水解，生成青霉噻唑酸（35），它能再和碘反应生成化合物（38）和（39）。



(34)　(35)



(38)　(39)

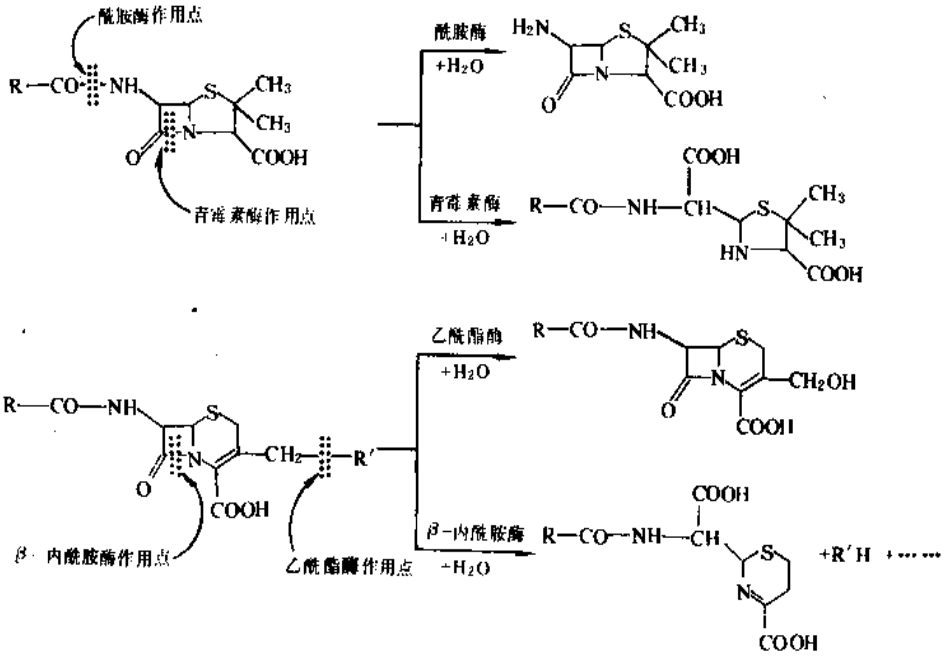


图 10 各种酶对青霉素及头孢菌素的水解作用

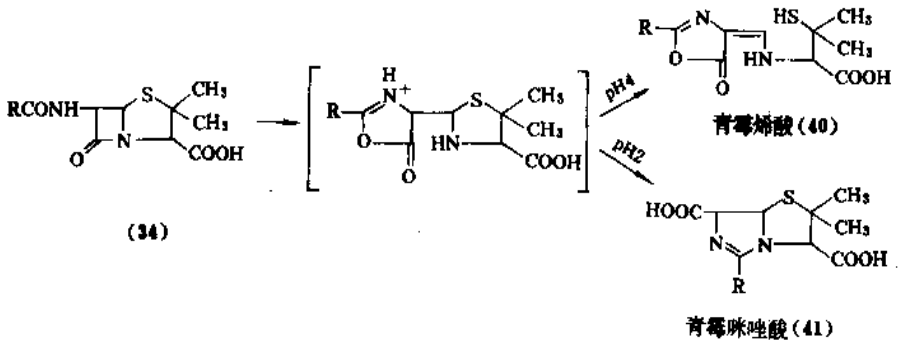


图 11 青霉素的酸性水解反应

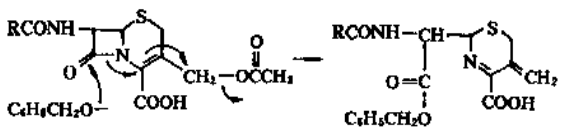
主要是青霉噻唑酸的硫氧化成磺酸基时消耗碘，该反应已普遍用于青霉素的化学测定。

e. 青霉素的酸性水解 青霉素和酸水溶液反应，开始是侧链上的羰基和 β-内酰胺环反应，而后生成青霉烯酸（40）及青霉咪唑酸（penillic acid）（41），如图 11。

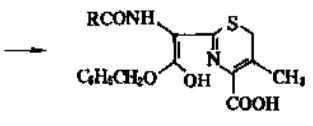
6 位取代酰基的吸电子基团可影响对侧链羰基的攻击，这样，对于青霉素 V 及氨苄青霉素，以上反应能缓慢地发生。

f. 除了以上反应之外，青霉素的中性溶液（pH 值 5～7）是相当稳定的，但青霉素在醇溶液中能被汞或其它重金属离子催化分解。6-APA 能在小苏打溶液中分解；其中二氧化碳和氨基生成氨基甲酸而产生结构重排。

g. 头孢菌素的开环反应较青霉素缓和，它在酸中较青霉素稳定。它们也能和亲核试剂如烷氧类或羟胺反应。由于 3 位取代基的影响产生化合物（44）。



(42) (43)



(44)

对照3′-去乙酰头孢菌素就不产生以上反应。但该性能可能与生物效应有关，去乙酰氧头孢菌素的生物活性就比相应的头孢菌素为差。

2.2.4. 生物学性质

青霉素类是一种有抑菌及杀菌性能的药物，已广泛应用于临床治疗，它对人体毒性极小，数十年来合成了数以千计的半合成青霉素。对于化学结构和生物效应的关系，在抗菌活力、药物动力学、血清蛋白结合率、对青霉素酶的耐受度等方面，已总结出一些规律。

首先，β-内酰胺环结构上的稠合杂环，使β-内酰胺环变形而增加了它的反应活性，相应降低了环的稳定性(从红外、核磁数据证实)。实验证明稠合环对β-内酰胺环活力影响较大，如A-2头孢菌素抗菌活力的水平就较A-3为低。较多的试验证明稠合环的形态又以噻唑环、二氢噻唑啉及二氢噻嗪环为最合适，既增加了β-内酰胺环反应活性，又能保持在一定条件下环的稳定性。

其次，对青霉素来说，侧链上的酰氨基增进了β-内酰胺的活力，如果消去了侧链的酰氨基，抑菌作用即行减弱，如6-APA对细菌几无活力，再如美西林，它对革兰氏阳性菌的作用远比苄青霉素或氨苄西林为弱，但对革兰氏阴性菌却活力较强。其作用机制虽然也是在于干扰细胞壁的合成，但抑菌的机制却和带有酰基的青霉素不同，详见以后各节。

第三，稠合环对抑菌活力有积极影响，即使在稠合环上的1位硫原子改变为碳原子或氧原子，或在2位上以硫原子代替碳原子，也能显示良好的抗菌作用。又如硫霉素，它去除了1位的硫原子，同时又去除了侧链上的酰氨基，但也显示了抗菌活力，这和原来假设的酰氨基的作用不一致，但却支持了稠合环使β-内酰胺环变形的假定。

但是诺卡菌素系无稠合环的单环化合物，直接作用于细胞壁、它对细胞壁的作用位点和作用机制，和有稠环的抗生素有所不同。

第四，更重要的是，对于青霉素和头孢菌素以及头霉素来说，侧链上酰基所连接的基团对抗菌起着极重要的作用。酰基直接带上苄基或简单的噻唑基或中间再经过一个杂原子O(即青霉素V)，对革兰氏阳性菌显示最高活力。如将苯环(或杂环)的同系物代入，则抑菌能力减弱。侧链的α位碳原子上增加亲水性极性取代基，则可增加抗阴性菌的活力。例如青霉素核的侧链α位置上导入氨基、羧基、磺酸基即拓宽了苄青霉素的抗菌谱，它保持了对阳性菌的活力，而增进了对于抗阴性菌的敏感度。在侧链苯环上导入对位取代基，则可稍微增进抗阴性菌的活力。例如阿莫西林(羟氨苄青霉素，amoxicillin)对抑菌效能影响极微，但可增加药物动力学的性能。如将苯环(或杂环)通过羰基直接和6-氨基相连(中间无亚甲基)，则明显降低了体外抗菌活性，但增加了空间阻碍效应，保护了β-内酰胺环，减轻了外力对它的打击，而可耐受青霉素酶的侵袭。例如苯甲氧青霉素、苯唑西林就是如此。对于青霉素及头孢菌素来说，侧链上导入苯甘氨酸是一个值得注意的化合物。通过氨苄西林还可以进一步改造其结构，衍生出性能更加优良的药物。

头孢菌素和青霉素的构效关系基本一致，所不同的是在头孢菌素系列中，7位侧链上的α碳原子的取代基型式却有更多的活动余地。其中苯乙酰或苯氧乙酰基却效果不理想，相反的侧链上带有杂环却具有更满意的效果，例如噻吩基、吡啶基、四氮唑、呋喃及斯德酮(sydnone)等。除此以外，较小的非芳香族的取代基如氰基、甲硫基等，在体外亦显示活力。7位侧链上的α碳原子的第一位取代，却不能增进活力。

在另一方面，7-D-扁桃酸或苯甘氨酸(或以1，3-环己二烯基取代苯基)的头孢衍生物显示良好的抗菌活性。D-扁桃酸和D-苯甘氨酸为7位侧链时，其抗菌活性是一致的。但L-扁桃酸为侧链时，却较少具有活性。

但头孢菌素中，3-乙酰氧基如被其它亲核取代基取代时，该部分并不显示改进的活力。但如被吡啶鎓基或其它杂环基如5-甲基-1,2,4-噻二唑、1-甲基四氮唑、2-吡啶-*N*-氧化物等取代，则改进了抗菌活性，一般是增加抗阴性菌的水平。

在头孢菌素中3′-乙酰氧基如经体内代谢而成为3′-亚甲醇基，活力即行减弱。当将3取代基全部除去，所得产物的效果和3-去乙酰氧基头孢菌素相似。如将3-取代基改为氯代，则有更大的活力，这也是近年来头孢新衍生物研究的方向。在头孢菌素的7α-位上引入甲氧基则对β-内酰胺酶的抗性增加。

关于其它位点的修饰，如1位硫原子改为硫氧基或砜基活力即行减少，但对β-内酰胺酶的稳定性增加，A-2头孢菌素活力亦即减弱。青霉素3位羧基如改成酯类则体外活性消失，但经体内代谢，又出现了活性，如匹氨西林等。

β-内酰胺类抗生素的结构不断改造，其抑菌活性亦不断提高，所有抑菌活性数据，将在具体品种中加以详述。

2.2.5. 毒副作用

β-内酰胺抗生素的毒性一般是很低的，但有个别病例会出现过敏反应(严重者会出现过敏性休克)，所以在初次使用前必须作过敏试验。对于头孢菌素来说，过敏反应所发生的机率远较青霉素为小。也曾遇到过青霉素和头孢菌素有交叉过敏的病例，但机率很低。但头孢类抗生素的毒性表现在对少数病例给予高剂量或持久用药时出现肾小管损伤，其中以头孢噻啶发生机率最高。所以对肾功能不全的病例应减少用药量。

2.2.6. 制备方法

β-内酰胺类抗生素的制造方法，原来均系从微生物发酵，经提取而得。在青霉素发酵中可采用加入前体方法制得青霉素G或V。头孢菌素发酵中产生头孢菌素C（不能采用加入侧链的方法）。用这些基本药物经裂解成基本母核，配置上各种基团可形成许多不同品种的同类抗生素，这种方法一般称为半合成法。采用化学手段人工地全合成青霉素及头孢菌素虽然已获成功，但仅具学术和理论上的意义。

2.2.6.1. 发酵法 业已证实，青霉素的母体（双环三肽）是由α-氨基己二酸、半胱氨酸、缬氨酸缩合而成三肽[92]。从产黄青霉菌培养物中分离得到的δ-(α-氨基己二酸)半胱氨基缬氨酸，以及δ-(L-α-氨基己二酰)-L-半胱氨酰-D-缬氨酸，已证实了三肽合成的理论。如无苯乙酰胺等前体的加入，则生成L-α-氨基己二酸侧链的青霉素N及6-APA等。而苯乙酰胺（简称侧链）的加入，经酶作用而生物合成了青霉素G。

关于头孢菌素的合成[93]是经异青霉素N后，转化成为3-去乙酰氧头孢菌素，经氧化生成去乙酰基头孢菌素C，再经酰化而生成头孢菌素C。其生物合成机制参见图12。

β-内酰胺抗生素的生物合成工艺，包括菌种选育、培养、发酵、以至提取精制等步骤。现分述如下。

(1) 菌种选育 青霉素产生菌——产黄青霉菌是一种真菌。Fleming首先找出菌种[73]，历经各种物理方法及化学方法诱变，得到现有的高产菌株。它们的生理生化特性，诸如对养分的要求、对前体的灵敏度、色素的产生以及芽孢形成等均和原株有很大差异。

头孢菌素C的产生菌系顶头孢霉菌（*Cephalosporium acremonium*）由Brotzu于1945年[81]首先分离得到。由于头孢菌素C的活性低，一直未得到开发。自从开展了结构改造，获得了重要的衍生物后才被重视起来。现在的头孢菌素C产生菌基本上都是原始菌株的后代，经各项变异改进而得。

菌种的选育仍以物理因子、化学因子或物理因子和化学因子相结合的方法，诱变与单细胞分离相结合，并结合原生质体融合杂交进行育种。产黄青霉菌的选育，仍采用传统的诱变技术，其中采用紫外光照射和亚硝基胍诱变的有效率较大，采用甲基磺酸乙酯诱变可得到具有不同菌谱形态的突变株。

顶头孢霉菌的选育，经建立了理性的筛选方法，并

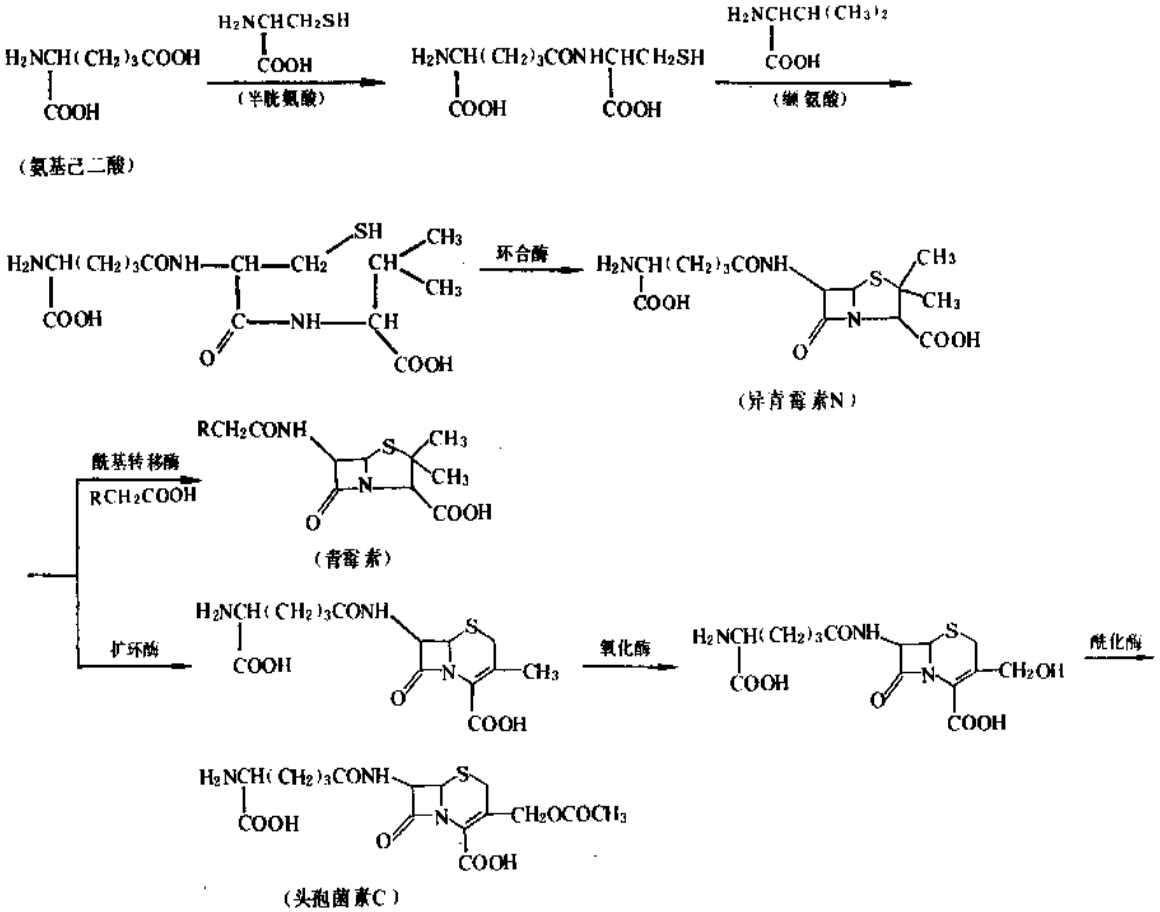


图12 青霉素及头孢菌素C的生物合成途径

采用了紫外光、*N*-亚硝基-*N*-甲基缩二脲处理，1979年Glaxo公司又发表了以顶头孢霉菌的不同营养缺陷型为标记的菌株经原生质体融合获得了高产菌株。

80年代以来，基因工程进入了抗生素菌种选育的领域，即采用基因克隆方法改进产生菌以提高产量的尝试。ELi Lilly公司在青霉素方面获得一株高产菌株，但在头孢菌素方面，尚未有成果用于生产。

(2) 发酵工艺　自从苄青霉素采用深层发酵并加前体以来，生产水平与规模不断提高与扩大。当菌种取得之后，必须通过逐级繁殖以得到足够量的种子然后进入发酵。将保存在沙土管的菌种，先行转移至固体琼脂培养基上，在24℃培养5～6天获得芽孢。将芽孢悬浮于无菌水中，进行摇瓶培养，再进入种子罐。一般繁殖罐的接种量为5～10%，以三级发酵为宜。繁殖罐的培养条件，对顶头孢霉菌为28℃，48～96h；对于产黄青霉菌为28℃，48～72h，即可获得生长浓厚的种子液进入发酵。

在青霉素发酵过程中，培养基组成是一个极重要的因素。现把各种培养基成分对青霉素G发酵的影响列举如下。

a. 碳源　在青霉素发酵为乳糖或葡萄糖，也可采用葡萄糖母液、糖蜜等。碳源的作用是维持菌体生长所需的能量，同时又是平衡发酵液pH的基础物质。在碳源中以乳糖为最适宜，但因货源较少，很多国家采用葡萄糖代替。但当葡萄糖浓度超过一定限度时，它会阻遏缬氨酸进入青霉素分子。因此青霉素发酵时要严格控制加糖，可采用陆续加糖的方法。另一方面，糖浓度超过一定量时则菌丝量相应增加，溶解氧转换受到影响，有关的酶活力受到抑制，结果产生反馈阻遏作用。所以必须根据各种参数的监测与控制而决定其加入量。

b. 氮源　氮源的作用是供应菌体合成氨基酸和三肽的原料，以进一步合成青霉素。主要有机氮源为玉米浆、棉籽饼粉、花生饼粉、酵母粉、蛋白胨等。玉米浆为较理想的氮源，含固体量少，有利于通气及氧的传递，因而利用率较高。固体有机氮源原料一般须粉碎至200目以下的细度。以上这些有机氮源还可提供一部分有机磷，供菌体的生长。无机氮如硝酸盐、尿素、硫酸铵等亦可适量使用。

c. 无机盐及金属离子　碳酸钙用来中和发酵过程中产生的杂酸，并控制发酵液的pH值。为菌体提供营养的无机磷源一般采用磷酸二氢钾。另外加入硫代硫酸钠或硫酸钠以提供青霉素分子中所需的硫。由于现在还有一些工厂采用铁罐发酵，在发酵过程中铁离子便逐渐进入发酵液。发酵时间愈长，则铁离子愈多。已经证实铁离子在50μg/ml以上便会影响青霉素的合成。有人建议采用铁络合剂[94,95]以抑制铁离子的影响，但实际对青霉素产量并无改进。所以青霉素的发酵罐还是以采用不锈钢制造为宜。其它重金属离子如铜、汞、锌等能催化青霉素的分解反应。

d. 添加前体　添加苯乙酸或苯乙酰胺，可以借酰基转移酶的作用，将苯乙酸转入青霉素分子，提高青霉素G的生产强度，添加苯氧乙酸则产生青霉素V。因此前体的加入成为青霉素发酵的关键问题之一。但苯乙酸对发酵有影响，一般以苯乙酰胺较好。也有人采用苯乙酸月桂醇酯，其优点系在发酵中月桂醇酯水解，苯乙酸结合进青霉素成品，而月桂醇作为细菌营养剂及发酵液消沫剂，且其毒性比苯乙酸小，但价格较贵。前体要在发酵开始20h后加入，并在整个发酵过程中控制在500μg/ml左右。

e. 消沫剂　由于在发酵过程中二氧化碳的不断产生，加上培养基中很多有机氮源含有蛋白质，因此在发酵罐内会产生大量泡沫，如不严加控制，就会产生发酵液逃液，导致染菌的后果。采用植物油消沫仍旧是个好方法，一方面作为消沫剂，另一方面还可起到碳源作用，但现在已普遍采用合成消沫剂代替豆油。

青霉素G的发酵温度，在菌丝生长期应为30℃，而在合成期应在24℃为佳。

在发酵过程的参数监控中，除了控制残糖量、还原糖量、pH值、氨氮之外，还采用溶氧探头作溶氧的监测。在近年中生产上采用微机调控各项发酵参数值，使菌的代谢平稳，有利于青霉素的合成，因此发酵单位大幅度提高，而且稳定。

发酵过程中的通气搅拌是一个很重要的措施。为了确保在发酵过程中不受杂菌的污染，空气必须经过严格过滤，从空压机出来的空气必须经过冷却、去水、除油，再升温至40～45℃，第二次用超细纤维过滤。发酵前的培养基消毒必须严格。设备安装中所有管道（包括输气、接种、补料、取样等）的设计必须尽量消灭死角。整个发酵过程中，发酵罐必须保持正压（20～30kPa表压）以防罐外不洁净空气倒流进去。同时严格控制泡沫，使发酵罐维持一定的液面水平。一般发酵液体积为发酵罐容积的75～80%，控制较好的设备可达85%。

用于头孢菌素C的发酵培养基可采用鱼粉、花生饼粉、玉米浆、葡萄糖、豆油、油酸甲酯及蛋氨酸。采用脂类可以比葡萄糖更有效地被利用，头孢菌素分子中的硫可更有效地从蛋氨酸衍生，也有人认为蛋氨酸是代谢调节剂。大量试验证实，获得头孢菌素C的最高产量时，需要有过量的蛋氨酸存在，并证明头孢菌素C产量的高低取决于胞内蛋氨酸的浓度。

发酵罐的设计还是以高径比为2～2.5∶1的搅拌竖式发酵罐为优，搅拌的转速在大型发酵罐（100m³）一般可控制在100～150r/min。发酵过程中的补料，使用高精度的蠕动泵，经电子计算机处理后得出数据，自动调节泵输料的速度，以达到定量均衡的目的。在发酵过程中用电子计算机控制，产量可较对照系统提高20～30%。

(3) 分离纯化 青霉素的分离纯化按以下步骤进行。

a. 伴随着青霉素的发酵反应，发酵液中产生很多蛋白质，因此在发酵终止时须将发酵液以酸调至 pH 值 5～6，加入絮凝剂和（或）表面活性剂，使大量蛋白质析出，然后随同菌丝一起滤出，滤清的发酵液才可进行提炼。

b. 青霉素是单元酸，其提取方法以溶剂法最为适宜，也曾利用过离子交换法，沉淀法等，但其提取效果均不及溶剂法。它利用青霉素在 pH 值 2 左右时能转移入溶剂相，在 pH 值 7～7.5 时能转入缓冲液相的原理进行反复转移，达到纯化的目的。所用溶剂为乙酸丁酯，两个液相分离时要用超速离心机。

c. 青霉素在酸性条件下易被破坏，所以不能取得游离酸，一般都以盐类形式存在，可在青霉素乙酸丁酯提取液中，加入醋酸钾溶液使成钾盐析出。也可用共沸蒸馏法制取钾盐。

(4) 青霉素其它盐类的制造 可借钾盐为基础再经转化而得。如制钠盐时，可将青霉素钾盐溶于水中，酸化转移入乙酸丁酯，再加入乙醇醋酸钠制取。或者将青霉素钾盐水溶液经离子交换树脂（Na 型）处理转成 Na 盐[96]；加入丁醇，于真空低温下共沸蒸馏获得。

将青霉素钾盐溶液在低温及搅拌下加入普鲁卡因盐酸盐，可制成普鲁卡因青霉素[97]。

在青霉素钾盐的溶液中滴入 *N*,*N*-二苄基-1,2-乙二胺盐酸盐溶液反应，可制成二苄基乙二胺青霉素（双西林）。

头孢菌素 C 的提取工艺原来比较复杂，这是由于它的 4 位上有一个羧基和 7 位侧链上有一个氨基，使头孢菌素 C 成为一个两性化合物，且具有高度水溶性的缘故。直至 70 年代大孔吸附树脂兴起，才使头孢菌素提取工艺有了新的突破。现在通用的工艺是将发酵液经前处理过滤后，在 pH 值 2～2.5 通入大孔吸附树脂[98]（为苯乙烯、二乙烯苯聚合物），经吸附及水洗涤，利用分步解吸方法去除大部分去乙酰头孢菌素 C。可采用的解吸剂为乙醇水溶液或丙酮水溶液。解吸后用强碱Ⅰ型阴离子交换树脂交换，并用醋酸钾溶液洗脱，最后做成锌盐。提取总收率可达 75%。

头孢菌素 C 的钠盐为单斜方晶体，p*K*<2.6，3.1，9.8。其核的结构虽与青霉素相似，但由于它的六元环中的氮原子上的 *p* 电子对和羰基接近于共平面，因而它对稀酸和重金属离子均比青霉素稳定。在 0.1mol/L 稀盐酸中，室温经 4h 抗菌活力仍不改变。当 pH>11 时，迅速失活，同时也失去紫外 260nm 处的特征吸收。头孢菌素 C 抗菌活力甚低，仅为苄青霉素的 1/200，但它的毒性低，小鼠静脉注射 5000mg/kg 剂量时还未见毒性反应。对青霉素耐药的（产青霉素酶的）链球菌敏感，并有体内活性。头孢菌素 C 虽没有临床应用价值，但却是半合成头孢菌素类抗生素必不可少的基本原料。

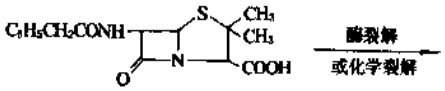
头霉素 C（**28**）是由链霉菌（*Streptomyces lipmanii*）产生的天然产物，它具有和头孢菌素 C 相同的环和 7 位侧链，但在其 3-位上有一氨基甲酰取代基。同时在 7-*α* 位上有一甲氧基团，这一特征给予了它杰出的对 *β*-内酰胺酶的稳定性[99]。

头霉素 C 的钠盐为白色或淡黄色粉末，旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ +103°（c，0.9%H_2O），紫外特征吸收峰 λ_{max}（$E_{1cm}^{1\%}$）为 240，266nm（水溶液）。它对酸较苄青霉素稳定，但易被碱所水解，一般在 pH 值 2.0～8.0 最稳定。它的毒性很低，抗菌力虽比头孢菌素 C 略强，但仍很弱，本身没有临床应用价值。头霉素 C 的发现和研究，对半合成头孢菌素类的研究和开发起着重要作用。

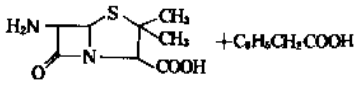
2.2.6.2. 半合成法 青霉素 G、V，头孢菌素 C 可裂解成 6-APA、7-ACA，还可利用青霉素 G（或 V）分子结构重排制成 7-ADCA（7-amino deacetoxycephaloranic acid）等 *β*-内酰胺抗生素的母核。这些母核是制取各种半合成 *β*-内酰胺抗生素的基本中间体。它们再与多种其它中间体进行缩合就能得到各种新的半合成 *β*-内酰胺抗生素。

(1) 母核的制备

a. 6-APA（**45**）可以用青霉素 G 或 V 经化学裂解或酶裂解制取。



青霉素 G(10)

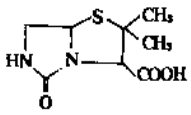


6-APA(45)

现在工业上采用的为酶裂解法，主要利用大肠杆菌（*E. coli*）及巨大芽孢杆菌（*B. megateris*）所产生的酶。由于大肠杆菌系孢内产生，可以把细胞固定化，进行青霉素连续裂解。裂解工艺包括菌体培养，固定化制粒，青霉素的裂解反应以及 6-APA 结晶等工序。将菌体培养后，经分离再和载体反应，成为固定化酶。裂解反应在 pH 值 7.5～8 缓冲液中进行，维持温度为 37～40℃，并在反应过程中不断用氨水调节其 pH 值。裂解完毕后，将裂解液过滤，固定化酶用清水洗净，低温保存，重复使用。滤液酸化后，先将苯乙酸用乙酸丁酯抽提回收。水溶液调节 pH 值为 4.3～4.5，得 6-APA 结晶。收率为 85～90%。成品中 6-APA 含量可达 95%。

6-APA 为白色、片状、六面体结晶，熔点 208～209℃（分解），比旋度 $[\alpha]_D^{31}$ = +273°（1.2%，0.1mol/L HCl），p*K*$_a$ 为 2.3 和 4.9，难溶于有机溶剂。如将其氨基酰化，

则能在酸性条件下溶入有机溶剂。理论效价为2752U/mg。6-APA本身是较稳定的晶体，可在室温长期保存。但在小苏打溶液中6-APA和CO_2反应而生成化合物(46)。



(46)

6-APA的抗菌作用微弱，不能直接作为药用，只能用作半合成青霉素的原料。

b. 7-ACA (47) 系将头孢菌素C用硅烷化的试剂保护后，在低温下进行氯化，醚化，水解制取。其反应历程见图13。该工艺的酯化、氯化、醚化及水解均不必分离出中间体，可按程序逐一添加所需化学品参加反应，总收率可达75～80%。

采用酶法裂解技术尚未完全过关，现在研究的两步酶法即将头孢菌素C先经氨基氧化酶反应消去氨基再用酰胺酶裂解的方法较有希望，还在试验中。

c. 7-ADCA (48) 是制造头孢氨苄、头孢拉定的中间体，它较7-ACA在3-位上缺一个乙酰氧基，系从青霉素G或V经酯化，分子重排，再经酶裂解制得。其反应历程如图14。

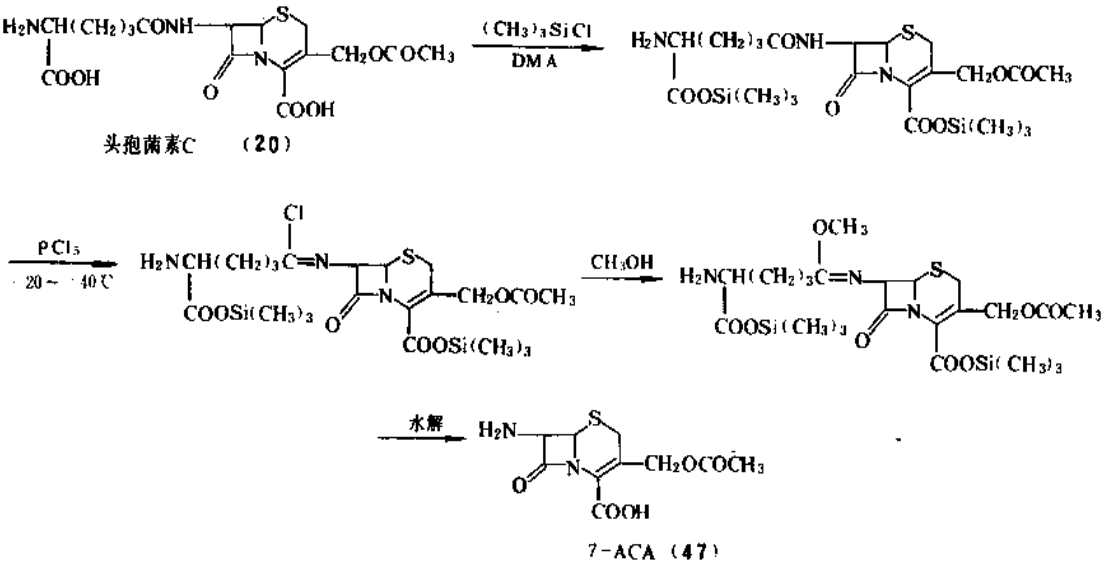


图13　头孢菌素C裂解制取7-ACA的反应

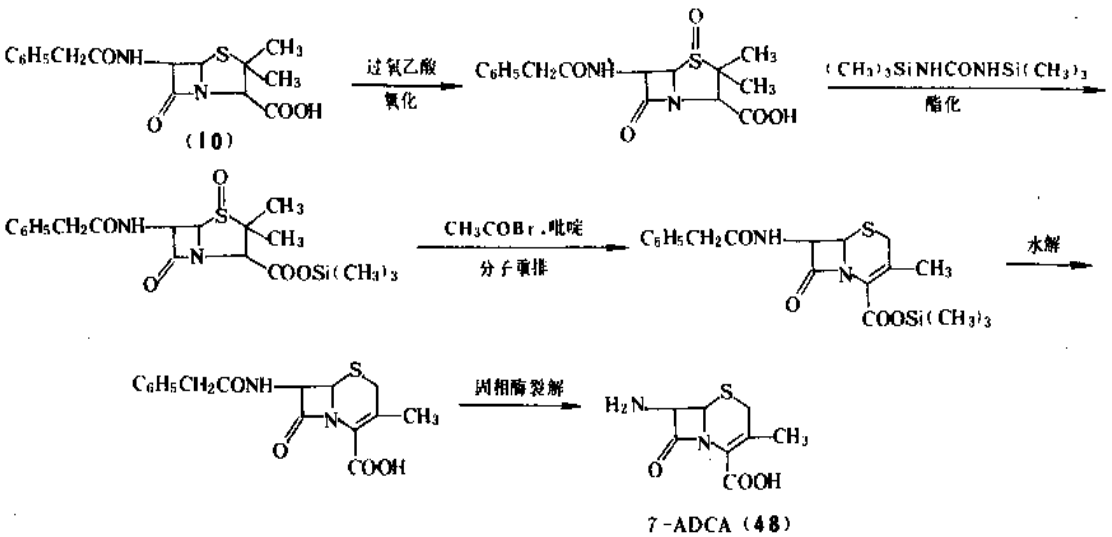


图14　由青霉素G（或V）转化成7-ADCA的反应

(2) 母核和侧链的缩合 对于青霉素来说，是在6-APA分子上将6位氨基变成酰胺或甲酰化成脒基，制成各种半合成青霉素。此外另有少数结构修饰是在3位羧基，使反应成酯。一般青霉素酯类，体外不显示活性，但吸收良好，进入体内发挥效应。

对于头孢菌素来说，从7-ADCA开始，可对7位氨基进行酰化，生成活力强的药物，如头孢氨苄、头孢拉定等。如从7-ACA开始，则在分子结构上改造的位点更多，除了7位氨基酰化外，3位乙酰基也可以进行各式各样的加工(参见2.2.9.1.)，如接入硫代杂环或水解脱乙酰基，再经反应成3′-头孢乙烯基，再行发展一系列产品。

关于6-APA、7-ACA或7-ADCA上的氨基酰化或缩合，可归纳成下列几种方法。

a. 酰氯法。是半合成中最简单的方法，即使6-APA上的6-位氨基或7-ACA，7-ADCA上7-位氨基和前体酸酰氯反应，如苯唑西林、头孢噻吩等都可用此法生产，氯化氢吸收剂一般以三乙胺较为合适。

b. 混合酸酐法。当某些化合物（如氨苄西林、头孢氨苄等）在缩合过程中反应物上某些基团会干扰酰氯法的合成时，可以采用混合酸酐法。例如生产氨苄西林，便可采用D-(−)-苯甘氨酸先和乙酰乙酸乙酯生成邓氏盐，再用氯甲酸异丁酯和苯甘氨酸上的羧基生成混合酸酐，然后和6-APA反应制取成品。

c. 活性酯缩合。如头孢噻肟的C-7位缩合方法。

d. 酶法缩合。利用生物体培养所产生的酶，使6-APA与侧链直接缩合成产品。日本有报道在合成氨苄西林与阿莫西林上已获得突破。

e. 采用活性化的*N*-甲酰基化合物和6-APA作用可制得脒基青霉素。详见以后章节。

(3) 半合成成品的再修饰 例如自从取得氨苄西林以来，再用氨苄西林加工，制成了哌拉西林、呋氨西林等。这方面的工作具有广阔的发展前景。

(4) 母核上其它位点的再修饰 青霉素类3位羧基改造成酯，可将原来口服吸收较差的状况变成能通过口服给药。头孢菌素3-位如改造成硫代杂环或吡啶鎓等均极有价值，这些具体的化合物将在头孢菌素结构改造中详加叙述。

2.2.7. 分析鉴定

随着青霉素及头孢菌素C衍生物的广泛临床应用及大量生产，已诞生了一系列规格和用以表征本品的一系列检查方法。对于每一个具体的*β*-内酰胺抗生素及其制剂必须通过一系列检查，使其特性得到确证。包括检查项目如下。

(1) 特性的表征 需要一系列鉴别手段，包括高效液相法、显色反应、紫外吸收值、红外及核磁共振图谱等。

(2) 质量 包括pH值、水分、比旋度等。

(3) 安全测试 包括毒性试验、热原质试验、组胺释放试验等。

(4) 效价 包括微生物测定及化学测定。

(5) 其它项目 对某些特殊的品种还要制订一些个别的测试项目。

青霉素类及头孢菌素类药物的剂量一般以重量计算，但青霉素G还是沿用1944年伦敦青霉素国际标准会议规定的以国际单位(u)表示，即0.6μg的青霉素钠盐作为1u，亦即每mg纯青霉素G钠盐为1667u。

β-内酰胺抗生素效价的测定可用生物检定（杯碟法及比浊法），也可用化学测定。青霉素化学测定的程序是先将青霉素水解（用青霉素酶）生成青霉噻唑酸，再用碘量法测定。近年来高效液相法的定量测定，收到了极好的效果，特别对于头孢菌素类发酵液中头孢C含量的测定，以及7-ACA，7-ADCA，去乙酰头孢C的质量检测都取得理想的效果。

除了*β*-内酰胺环开环反应之外，还可利用分子结构上其它基团进行测定。如在头孢菌素C的检测中，还可利用烟酰胺取代头孢烷酸上的3′-乙酰氧基，接着用1,3-二羟基丙酮转化吡啶鎓基团使成一显色基团，以比色法测定。也可利用环上的氨基和茚三酮进行显色反应测定等。详细的检测方法参见中国药典[100]。

2.2.8. 青霉素类

青霉素类是抗生素中占最主要地位的药物，其产量及产值均居首位。

2.2.8.1. 天然青霉素 主要有青霉素G和青霉素V，其制备方法见2.2.6.1.。

(1) 青霉素G 由于青霉素G (10) 在酸性条件下很不稳定，不可能制成游离酸应用，必须以无机碱或有机碱制成盐类。现将用于医疗的青霉素G盐类列于表5。

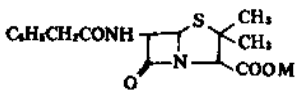
(2) 青霉素V 青霉素V [87-08-01] (13)，$C_{16}H_{18}N_2O_5S$，分子量350.39，能耐酸，易溶于甲醇、丙酮及碱性溶液，不溶于苯及石油醚，微溶于水，熔点为125℃（分解），比旋度 $[\alpha]_D^{20}=+193°$ (c=1%，丁醇)。

青霉素V接触胃液不起变化，到达呈碱性的小肠中才被溶解吸收，宜于口服。它的抗菌谱和青霉素G相似，对于几个试验菌种的体外最低抑菌浓度（MIC）见表6。

2.2.8.2. 半合成青霉素

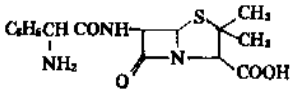
(1) 苯唑西林 苯唑西林（苯唑青霉素，oxacillin，penicillin P_{12}，BRL1400）主要有苯唑西林酸 [66-79-5]、苯唑西林无水钠盐 [1173-88-2] 和苯唑西林钠盐水合物 [7200-38-2]，是一种对耐药金黄色葡萄球菌有特效的半合成青霉素。

表 5　用于医疗的青霉素 G 盐类



品种名称	结构式编号	CAS 登录号	羧基结合物 M	效价 u/mg	治疗特点
苄青霉素钾盐	(49)	[61-33-6]	K	1590	主要作注射用，见效快，注射后 0.5h 即达到血浓高峰，4h 后血浓为 0，注射后局部疼痛
苄青霉素钠盐	(50)	[69-57-8]	Na	1667	和钾盐同，但注射后局部疼痛较轻
普鲁卡因青霉素	(51)	[54-35-5]	$-NH_3C_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	1040	注射后能持久地维持一定血浓度，叫作长效用，一般与钾盐或钠盐复合使用
苄星青霉素（双丙林）	(52)	[41372-02-5]	$\frac{1}{2}\left[\begin{array}{c}CH_2C_6H_5 \quad CH_2C_6H_5\\ \quad\quad\quad\

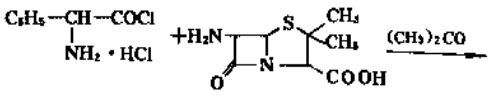
水钠盐 [69-52-3] 和三水合物 [7177-48-2]。

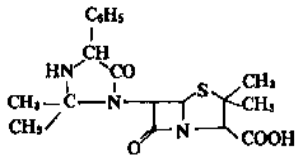


(54)

1961 年英国 Beecham 实验室 Doyle 首先制得[106]，并发现它具有广谱性能，这就引起人们极大的兴趣。加上 80 年代以来利用氨苄西林为原料，又合成了更优良的新青霉素，它已成为世界上产量最大的半合成青霉素，1986 年全世界产量已达 3700t。

由于氨苄西林的侧链上有一游离氨基，如采用一般酰氯法合成，则极易和丙酮加成（因反应过程是在丙酮中进行），其主要反应系生成海他西林 (hetacillin) (55)。





(55)

合成反应改在 *N*-三甲基硅氨甲酸乙酯、三甲基氯硅烷存在下进行，收率可达 83～86%。

1962 年 Doyle[107] 曾以氯甲酸乙酯保护苯甘氨酸制成混合酸酐，再和 6-APA 反应。德国慕尼黑大学邓氏 (Dane)[108] 以乙酰乙酸乙酯保护苯甘氨酸呈酰氨型"邓氏盐"，再与氯甲酸乙酯反应生成混合酸酐，并和 6-APA 缩合，得到氨苄西林，收率 80%。再经乙酸钠处理可得钠盐。

氨苄西林可生成各种水含量的结晶，有无水化合物（分解点 199～202℃）、单水合物（分解点 202℃）、倍半水合物（分解点 199～202℃）及三水合物。各种晶型在一定条件下能相互转化，如将单水合物结晶的 10%水溶液，调节至 pH 值 3，加热至 65℃，再用稀碱调至 pH 值 4.8，即得无水化合物的结晶，但单水化合物结晶在固态下不会失水成无水物。

氨苄西林是一白色、基本无臭、有结晶水的粉末，其游离酸微溶于水，不溶于乙醇、氯仿及乙醚。由于它在侧链上带有氨基，能通过一些阴性菌细胞的外层膜[109]，诸如百日咳博德特氏菌、流感嗜血杆菌、变形杆菌、沙门氏菌等。一般说来对敏感革兰氏阳性菌，MIC 为 0.02～6μg/ml，对敏感阴性菌为 0.2～8μg/ml，但对绿脓杆菌无效。

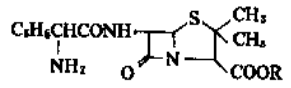
它对 β-内酰胺酶敏感，极易为其所破坏。曾通过试验证实，β-内酰胺酶抑制剂和氨苄西林合用具有协同作用。如与氯唑西林合用，可以取长补短。

它在酸液中稳定，可用于口服，钠盐可以注射给药。口服吸收不完全，只有 40%被吸收。血清蛋白结合率为 8～20%。

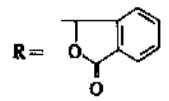
氨苄西林毒副作用远较氨基糖苷类抗生素为小，临床上可用于尿路、呼吸系统及肠道感染。尽管它对阴性菌的作用还是不太强烈，但在化学结构上引入氨基之后，能扩展抗菌谱，为人们提供了极大的启发，在氨苄西林的基础上又发展了许多效果更好的半合成青霉素。

剂型有三水合物的片剂，每片 0.25g。钠盐粉针剂，每支 0.25g 或 0.5g，可用于肌注或静注。

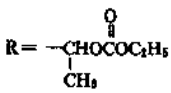
氨苄西林口服吸收后血药浓度不高。为改善其口服吸收性能，又合成了一系列氨苄西林的酯类衍生物 (56)，它们在体内易被酯酶水解，释放出原母体抗生素，使其口服吸收后血药浓度得以提高，从而改善了原母体抗生素的治疗效果。这些酯类衍生物中，有 Beecham 公司于 1972 年开发的酞氨西林 (talampicillin, BRL-8988)[110,111] [47747-56-8] (57)，其血药浓度提高至母体抗生素氨苄西林的 2.5～3 倍；还有巴氨西林 (bacampicillin)[112] [37661-08-8] (58)、仑氨西林 (lenampicillin)[113] [86273-18-9] (59) 以及匹氨西林 (pivampicillin)[114,115] [33817-20-8] (60) 等，它们与氨苄西林相比，血药浓度均有较大提高。



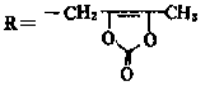
(56)



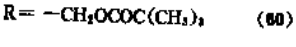
(57)



(58)

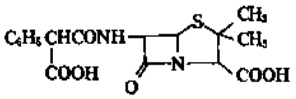


(59)



(60)

(3) 羧苄西林 羧苄西林（羧苄青霉素，carbenicillin, BRL2064)[116～118] (61)，主要是游离酸 [4697-36-3] 和双钠盐 [4800-94-6]，$C_{17}H_{16}N_2O_6S$，分子量 422.36。



(61)

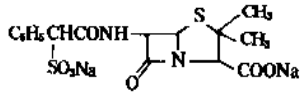
1964年英国 Beecham 实验室发表了专利，1969年 Neumann[118]阐明了整套药理效应。它系由苯丙二酸和五氯化磷反应，生成 α-缩酮苯乙酰氯。另将 6-APA 在有机溶剂中先和六甲基二硅烷（或三甲基氯硅烷）酯化形成溶液，并将 α-缩酮苯乙酰氯滴加反应，从而生成羧苄西林硅烷酯，经水或甲醇分解，酸化，溶入乙酸乙酯，再加异辛酸钠反应，即呈双钠盐析出。

羧苄西林为白色或带米黄色的粉末，双钠盐是有吸水性、无臭、味苦的结晶，1%水溶液 pH 值为 6.5～8，pK_a 为 2.76 和 3.5，易溶于水，不溶于氯仿及乙酸乙酯。它的体外抑菌最低浓度对阴性菌比氨苄西林稍差[118]，但对绿脓杆菌，吲哚阳性变形杆菌、某些大肠杆菌及沙雷氏菌有一定抑制作用。它的急性毒性极低。但它不耐青霉素酶，而且在酸性状态下易脱羧基而形成苄青霉素，且会继续分解。所以不宜口服，须注射给药。

羧苄西林和氨基糖苷类抗生素有协同作用，特别和庆大霉素合用治疗肾盂肾炎、尿路感染有优良的效果。它对绿脓杆菌感染的治疗，现已被第三代头孢菌素所取代。

羧苄西林的剂型为粉针剂，有 1g，5g，10g 装。

（4）磺苄西林　磺苄西林（磺苄青霉素，sulbenicillin，kedacillin，sulfocillin）[119～121]（62）$C_{16}H_{16}N_2Na_2O_7S_2$，分子量 458.4，主要是游离酸［34779-28-7］和钠盐［41744-40-5］。它是一种广谱的半合成青霉素，对绿脓杆菌有中等程度作用，1970年由日本武田药厂研制成功[119]。



(62)

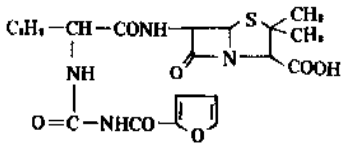
磺苄西林的侧链是 D-(－)-α-磺酸基苯乙酸，系先用 Touce 的方法[122]制成 DL-α-磺酸基苯乙酸，再与 L-(＋)-赖氨酸共同制成复盐，然后用阳离子树脂处理进行拆分，即得 D-(－)-α-磺酸基苯乙酸。D-(－)-α-磺酸基苯乙酸以氯化亚砜处理成酰氯，先在室温反应，并加入少量二甲基甲酰胺，然后升温至 40℃继续反应，反应物用乙醚稀释，再在正己烷中析出酰氯结晶。

以碳酸氢钠作为制酸剂，将 D-(－)-α-磺酸基苯乙酰氯的乙醚溶液在 0℃下和 6-APA 反应，反应液分去有机溶剂后，以 Amberlite XAD-2 大孔树脂吸附，再行解吸，解吸液经真空蒸发、冷冻干燥得无色粉末；再在乙醇中重结晶，得无色针状结晶。熔点 250～255℃，$[\alpha]_D^{20}=+162.8°$（c=1%，H_2O）。

磺苄西林耐酸性能较羧苄稍优，但和羧苄西林、氨苄西林有交叉耐药性。它的抗菌谱和羧苄西林相似，对某些绿脓杆菌作用较强，注射后血药浓度也较羧苄西林为高。它在 pH 值 2、37℃的缓冲液中存放 5h，效价无损失，但口服不易吸收。从小鼠体内保护试验观察，对于肺炎双球菌比羧苄西林有效，对金黄葡萄球菌以及克氏肺炎杆菌和羧苄西林相仿。

基于磺苄西林的生物利用性能，加上其毒副作用远比氨基糖苷类抗生素为低，可用于治疗肾盂肾炎、尿路感染等为阴性菌所致的疾病。粉针剂每瓶 0.5g。

（5）呋氨西林　呋氨西林（呋脲苄青霉素，furbenicillin，BLP1597）[123～125]［25673-17-0］（63），$C_{22}H_{22}KN_4O_7S$（钾盐），分子量 525，是一个广谱、抗绿脓杆菌作用较羧苄、氨苄西林为强的半合成青霉素。



(63)

1968年由美国 Bristol-Myer（勃列斯多-迈耶）公司[123]合成，其制造方法有两条途径。第一法系由前体 2-呋喃甲酰异氰酸与氨苄西林制取，前体中的异氰酸基和氨苄西林的氨基缩合成脲基。将氨苄西林三水化合物，三乙胺及分子筛在二氯甲烷中搅拌 3h，过滤，取滤液滴入 2-呋喃甲酰异氰酸陆续进行反应，反应完毕后，蒸去二氯甲烷，并在乙酸乙酯及小苏打液中反复转移二次，最后在乙酸乙酯相中结晶，并在乙醇-乙酸乙酯中重结晶得成品。

第二法系以 D-(－)-苯甘氨酸和 2-呋喃甲酰异氰酸在回流下反应，制得 D-(－)-2-呋喃甲酰脲基苯乙酸，并以 PCl_5 处理，得前体酰氯。另一方面将 6-APA 和三乙胺溶于无水二氯甲烷，再和以上所得的前体酰氯反应。反应液蒸去溶剂，并在乙酸乙酯和小苏打液中反复转移二次，加入异辛酸钾得成品结晶。

呋氨西林为白色结晶性粉末，味微苦，能溶于水，熔点 192～195℃。它对绿脓杆菌 80%菌株的最低抑菌浓度为 12.5μg/ml[126]。但它亦具有对 β-内酰胺酶不够稳定的弱点，而且对克雷白菌作用不强。通过小鼠体内对绿脓杆菌的保护试验[124]及急性毒性试验发现，静脉注射 LD_{50} 为 1152mg/kg，ED_{50}（50%有效剂量）为 41.56mg/kg，治疗指数为 27.72。呋氨西林和 β-内酰胺酶抑制剂有良好协同作用，两者合用疗效增加。临床上可用于绿脓杆菌、大肠杆菌等的感染症。

（6）哌拉西林　哌拉西林（氧哌嗪青霉素，piperacillin，T-1220）[127～129]（64），主要有钠盐［59703-84-3］和游离酸［61477-96-1］，是对绿脓杆菌有强烈作用的半合成青霉素，$C_{23}H_{27}N_5O_7S$，分子量 517.556。

1978年日本富山化学公司申请并公开了专利[129]。中国由上海第三制药厂试制成功并投入生产。制备反应见图 15。

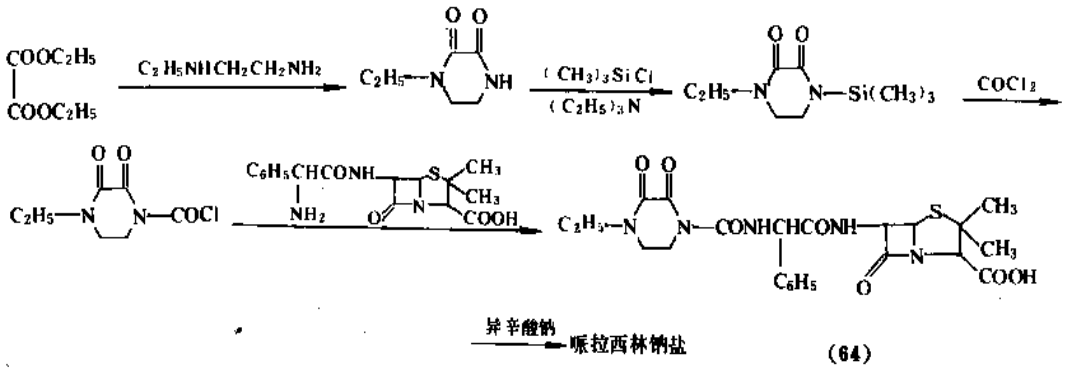


图 15 哌拉西林的制备反应

利用 *N*-乙基乙二胺和草酸二乙酯作用而生成 1-乙基-2,3-氧代哌嗪，再利用三甲基氯硅烷和哌嗪环上的仲胺基反应，接着再和光气反应，得 4-乙基-2,3-二氧代-1-哌嗪羰基氯。在三乙胺存在下使 D（－）氨苄西林和 4-乙基-2,3-二氧代-1-哌嗪羰基氯在四氢呋喃中反应，反应完毕后减压蒸去四氢呋喃，残留物再经乙酸乙酯转移，干燥后加入异辛酸钠生成钠盐结晶，经过滤、洗涤、烘干，得成品。

哌拉西林是一种白色结晶性粉末，无臭，味苦，易溶于水，在乙醚、氯仿中不溶，10%溶液 pH 值为 5.0～6.0。Gerald[127]等曾针对 577 例临床分离的革兰氏阳性及阴性菌，发现它在体外试验中 12.5μg/ml 即抑制了 92%的绿脓杆菌、73%的大肠杆菌及 60%的克氏杆菌，除沙雷氏菌需 64μg/ml 抑制 70%之外，大多数变形杆菌在 0.1μg/ml 即被抑制。

从体内保护试验及体外抑菌试验证实，哌拉西林的特点是对绿脓杆菌的抑菌力特别强，对变形杆菌、克氏杆菌、肠杆菌也有较高的活力，优于氨苄西林及羧苄西林。哌拉西林是一个杀菌剂[128]，其最低杀菌浓度约为最低抑菌浓度的 4 倍，而且受 pH、血清等影响较小，有很高的治疗指数。在抑菌试验中可以看出，当细菌接种量高至 10^5～10^7CFU/ml 时，它的抑菌力才稍有影响。哌拉西林和氨基糖苷类抗生素还存在极好的协同作用。历经临床实践它和庆大霉素、卡那霉素、阿米卡星、奈替米星等合用，均取得优良的疗效。

哌拉西林在体内血液中半衰期为 0.6～1.2h，血浆蛋白结合率为 16～22%，口服吸收效果很差，不能经胃肠道给药。正常人肌注 0.5g 和 1g 后 0.5～1h，血液浓度分别达到 10 和 25μg/ml。静滴后，高峰为 55μg/ml。给药后体内分布广，以肾组织浓度最高，依次为肝、血清、肺、脾、肌肉等。它主要适用于阴性菌所引起的各种感染症，如呼吸道、胆道、腹腔、宫腔等部位的感染；创伤及手术后感染；尿路感染等，亦可用于处理敏感细菌所致的败血症、内心膜炎等严重感染。

但哌拉西林却极易产生耐药，所以一般是和氨基糖苷类抗生素合用。有的学者认为哌拉西林不宜作为首选药物，应在对付严重疾病或其它抗生素无效时使用。另外它有一些较严重的副作用，曾有报道在临床应用 758 病例中有 105 例发生不同程度的副反应，如轻度过敏（发皮疹及抓痒），4%胃肠道反应（包括腹泻、恶心、呕吐），4%还有局部疼痛，以及嗜曙红细胞、嗜酸性细胞增多等，所以用药必须慎重。

剂型为无菌粉针剂，有 0.5g，2g 等规格。

（7）美西林　美西林（氮苄脒青霉素，mecillinam，amdinocillin，FL1060）[130～132] [32887-01-7]（65），是一种带有脒基，和一般半合成青霉素作用机制不一样的新青霉素。$C_{15}H_{23}N_5O_3S$，分子量 325.43。

1971 年丹麦 Leo 公司药学实验室研究成功[130]，1981 年中国上海第四制药厂试制成功。它对革兰氏阴性菌有极强的抗菌效果，而且毒性极低。

制备反应如图 16。6-APA 先行转化成酯类，以保护其羧基（三甲基氯硅烷保护，也可用新戊酰氧基保护），并使其能溶入有机溶剂中（可用无水氯仿）。另一方面将 *N*-甲酰基环六亚甲基亚胺用草酰氯处理成具有反应活性的酰胺卤化物（amide halide），再和 6-APA 二甲基硅烷酯反应，生成美西林硅酯，经用仲丁醇醇解，得美西林粗品。再经甲醇、丙酮重结晶得成品。熔点 156℃（分解），$[\alpha]_D^{20}=+285°$（c=1%，0.1mol/L HCl）。其水溶液 pK_a 为 3.2 和 8.2，能溶于甲醇、乙醇，微溶于丙酮、氯仿、乙醚。

它对革兰氏阳性菌的作用不如氨苄西林，但对阴性杆菌，如大肠杆菌作用就比氨苄及羧苄为强。鼠伤寒杆菌是近年来常见的沙门氏菌，在流行期间分离出来的菌株对各种常用的抗菌药物耐药，而美西林可以针对地治疗。不少临床试验证明，它对其它 β-内酰胺抗生素的耐药菌所感染的肺炎、肾盂肾炎、败血症等均能获得满意的疗效。

美西林和氨苄西林及磷霉素有协同作用。此药口服

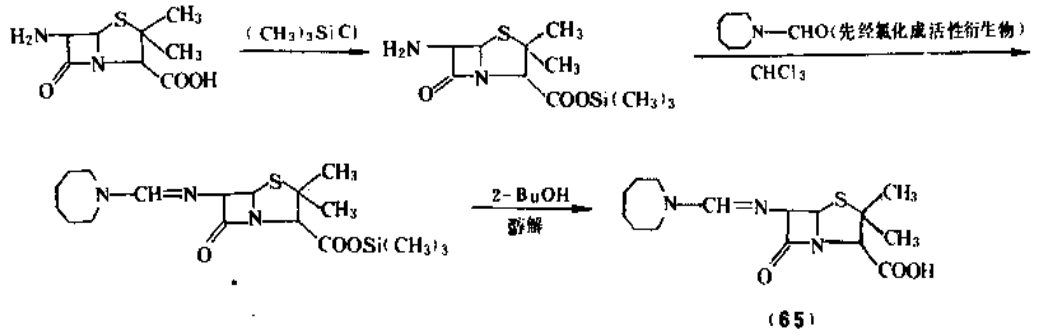


图 16　美西林的制备反应

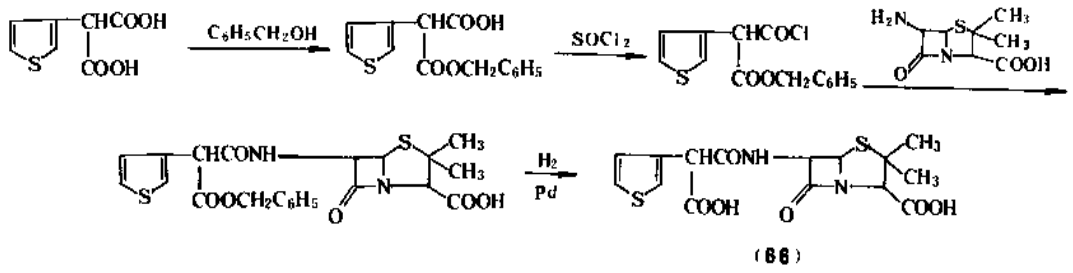


图 17　替卡西林的制备反应

不吸收，肌内注射后 0.5h 即达血浓高峰。在体内和血浆蛋白结合率为 5～15%，12h 从体内排出 60～70%。

剂型为粉针剂，规格有 200mg 及 400mg 两种，经常和其它 β-内酰胺抗生素合用。

（8）替卡西林　替卡西林（ticarcillin，ticar，BRL2288)[133,134]（66），双钠盐［4697-14-7］，$C_{15}H_{14}N_2Na_2O_6S_2$，分子量 428.38。单钠盐［74682-62-5］，$C_{15}H_{15}N_2NaO_6S_2 \cdot H_2O$，分子量 424.38。是一广谱、抗绿脓杆菌的半合成青霉素。1964 年英国 Beecham 实验室 Naylor首先制成，制备反应如图 17。

将 3-噻吩基丙二酸和苯甲醇及亚硫酰氯反应，合成 2-(3-噻吩基)-2-苄氧羰基乙酰氯，以碳酸氢钠作为制酸剂，于冰冷下和 6-APA 反应后，经钯氢化脱去保护基团，生成替卡西林游离酸，再用异辛酸钠转化成单钠盐或双钠盐。后者为一种白色至浅黄色粉末，易溶于水，水溶液 pH 值为 6～8。

它的抑菌谱和磺苄西林非常近似，但对绿脓杆菌活力较高，可较羧苄西林强 2～4 倍。它是一种杀菌剂，但并不耐 β-内酰胺酶，和羧苄西林交叉耐药。和氨基糖苷类抗生素有协同作用[134]，特别对于肠杆菌族，和阿米卡星、庆大霉素等合用，可取得很好的效果。克拉维酸能强化替卡西林对金黄色葡萄球菌、链球菌及肠道阴性杆菌的活力，但对沙雷氏菌及绿脓杆菌却未见增强效果。

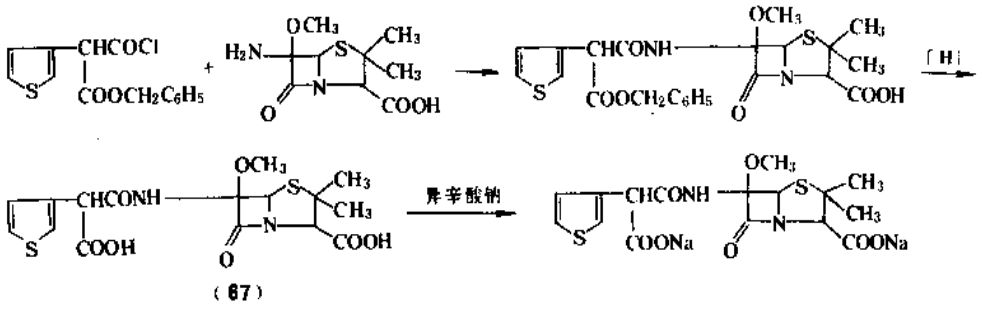
本药口服不吸收，可用静注或肌注给药，用以治疗严重的阴性菌感染，体内分布和羧苄西林相似。90%的原型药物在用药后 6h 由尿排出。可用于灼伤感染、脑膜炎、骨髓炎、呼吸道感染、尿路感染以及术后预防等。

剂型为注射用无菌粉末，1g 及 5g 装。也有替卡西林 750mg 和克拉维酸钾盐 50mg 的复合制剂。

（9）替莫西林　替莫西林（temocillin，BRL17421)[135,136]，[66148-78-5]（67），$C_{16}H_{18}N_2O_7S_2$，分子量 414.45，是一种对肠杆菌科有特效且对阴性菌产生的 β-内酰胺酶有极大耐受性的半合成青霉素。1976 年英国 Beecham 公司首先合成[135]，制备反应如图 18。

用 2-苄氧羰基-2-(3-噻吩基)乙酰氯和 6-氨基-6-甲氧基青霉烷酸在 0～5℃反应 25h 进行缩合，然后氢化脱去保护基团，再制成双钠盐。它是白色至浅黄色粉末，易溶于水，对广泛的革兰氏阴性菌有极高活力，但对阳性菌活力较差。它主要对肠杆菌科包括柠檬酸杆菌、大肠杆菌、克雷白杆菌、变形杆菌、沙门氏菌、沙雷氏菌、志贺氏菌等都有极高活力，最低抑菌浓度为 1～16μg/ml[136]。它是一种杀菌剂，对肠杆菌科的抑菌活力和第一代、第二代头孢菌素相仿。

它在青霉素核的 6 位碳原子上有一个甲氧基，这在半合成青霉素中是独特的。它对阴性杆菌所产生的 β-内酰胺酶有极大的耐受性。所以某些产生 β-内酰胺酶的杆

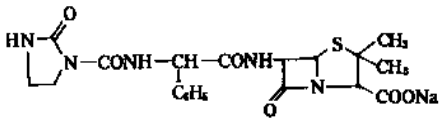


(67)

图 18 替莫西林的制备反应

菌如流感嗜血杆菌等，头孢菌素对其已无效，而替莫西林还能抑制。但它对绿脓杆菌并无显著活力。它和氨基糖苷类抗生素有一定协同作用，但与克拉维酸并无协同作用。个别沙雷氏菌曾出现过耐药，但证实并非由于 β-内酰胺酶所引起的水解。体内胃肠道不吸收，和血浆蛋白结合率为 85%，阴性菌肠道感染、尿路感染都可应用。

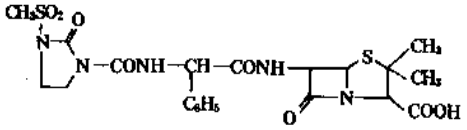
(10) 阿洛西林 阿洛西林 (azlocillin, Baye 6905)[137~139] (68)。主要有钠盐 [37091-65-9] 和游离酸 [37091-66-0]，钠盐 $C_{20}H_{22}N_5NaO_6S$，分子量 483.50，是对绿脓杆菌有特效的脒基半合成青霉素。1970 年联邦德国拜耳公司制得该药，其合成有两种方法。其一[137]是将氨苄西林溶解于四氢呋喃-水混合物中，冷却下滴入 2-氧代咪唑烷-1-甲酰氯，并不断滴入三乙胺，使反应 pH 维持在 7～7.5。反应结束后，蒸去溶剂、酸化，用乙酸乙酯转移，并在提取液中加入异辛酸钠制成钠盐。另法[138]是把 6-APA 和 *N*-(2-氧代咪唑烷-1-羰基)氨苯乙酸在四甲基氯代甲脒镓盐氯化物存在下，在 0℃进行反应，经提取纯化制得。后法收率 63%。



(68)

该化合物是一种淡黄色结晶，溶于水、甲醇、DMF，微溶于乙醇、异丙醇。它对绿脓杆菌的抑菌活力较羧苄西林强 8 倍，但杀菌作用并不理想。它对肠杆菌活力比哌拉西林要低，但对绿脓杆菌的活力可和哌拉西林相比[139]。它和氨基糖苷类抗生素有协同作用，但须分别给药，不能混合静滴。它在胃肠道不吸收，和血清蛋白结合率为 20～40%，和羧苄西林有交叉耐药性。一般用于败血症，呼吸道感染，尿路感染。

(11) 美洛西林 美洛西林 (mezlocillin, Baypen)[140,141]主要是游离酸 [51481-65-3] (69) 和钠盐 [59798-30-0]，$C_{21}H_{24}N_5NaO_8S_2 \cdot H_2O$，分子量 579.6，是一种广谱、对阴性菌有特效的脒基半合成青霉素。



(69)

1974 年联邦德国拜耳公司首先合成[140]。由 3-甲磺酰基-2-氧代咪唑烷-1-甲酰氯和氨苄西林在 NaOH 或三乙胺存在下缩合制得。带一结晶水的钠盐是浅黄色的结晶，溶于水、甲醇、DMF，不溶于丙酮及乙醇。

它的抗菌谱和氨苄西林相似，但对阴性菌有较强活力[141]，包括绿脓杆菌、肠杆菌及沙雷氏菌，对克氏肺炎杆菌有极好的抑菌活力。它对肠杆菌的抑制活力比阿洛西林强，但对绿脓杆菌活力则低于阿洛西林。

它易被 β-内酰胺酶所破坏。和克拉维酸合用可增强对耐药菌的活力。和阿洛西林相似，没有显示好的杀菌作用。能在体内广泛传布，并能通过胎盘进入婴儿血液循环系统。口服不吸收，必须注射给药。它和氨基糖苷类抗生素有协同作用，但必须注意，合用时不能把两种药液同时混合静滴。主要用于革兰氏阳性菌所引起的各种感染症，如呼吸道、肠道等的感染，尿路感染、创伤或手术后感染等。也可当作外科手术后的预防用药。

剂型为钠盐无菌粉针剂，有 0.5g，1g 和 2g 瓶装。

2.2.9. 头孢菌素类

2.2.9.1. 头孢菌素的结构改造 其起始物质头孢菌素 C 系从发酵取得，由于抗菌活性弱且抗菌谱窄，不能临床应用；但通过对其结构进行改造，可以制取大量临床有特效的药物，头孢菌素的结构改造，可从以下几方面着手。

(1) 7-氨基头孢烷酸 (7-ACA) 的制备及其结构改造 制备方法为化学裂解法，系采用硅烷化的试剂保护后，在低温下进行氯化、醚化、水解而制取。参见 2.2.6.2. (1)。

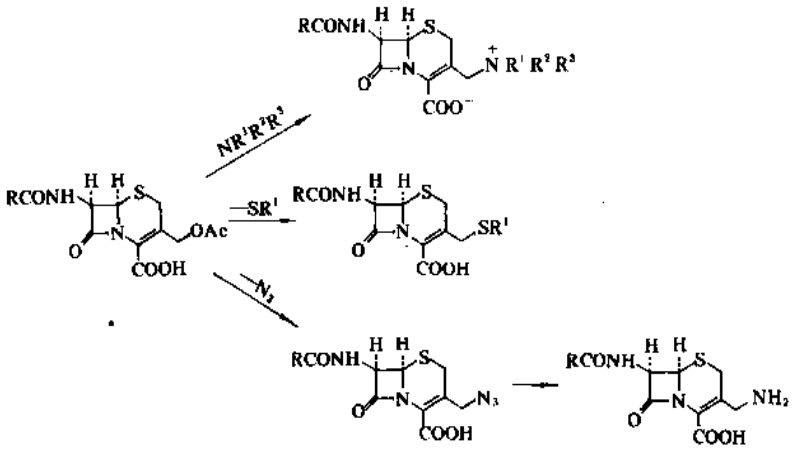


图 19　头孢菌素类的 3 位修饰

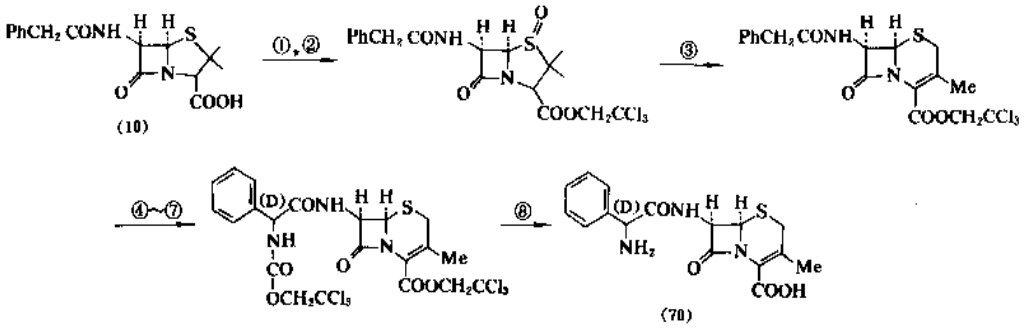


图 20　青霉素 G 转化成头孢氨苄的化学反应

① $ClCO_2CH_2CCl_3$/吡啶、丙酮（钾盐）；② *m*-CPBA（间氯过氧化苯甲酸）；

③ Ac_2O、DMF、130℃；④ PCl_5/吡啶；⑤ MeOH；⑥ H_2O；

⑦ 苯甘氨酸用混酐法保护后再酰化；⑧ Zn/90%HCO_2H

7-ACA 的 3 位乙酰氧甲基在体内受血清脂肪酶的作用，而被脱乙酰后，得到活性较小的去乙酰产物，后者又可环合成无活性的内酯化物。要克服这些缺陷，必须在头孢菌素的 3 位进行化学修饰。在总结了一些头孢菌素 3 位反应的基础上列出一些重要反应，如图 19。

此外还曾将头孢噻吩的 3 位乙酰氧基用吡啶置换，制得头孢噻啶 [50-59-9] (cefaloridine)，但因肾脏毒性问题现已遭淘汰。随着这些化合物的相继问世，人们对各种头孢菌素的 7 位和 3 位等取代的化合物，进行了大量的研究工作，很快地出现了许多令人满意的、在临床上一直延用至今的化合物，详见品种介绍。

(2) 7-氨基去乙酰氧头孢烷酸 (7-ADCA) 的制备及其结构改造　7-氨基去乙酰氧头孢烷酸 (7-ADCA) 可以通过头孢菌素 C 直接在高压催化氢解制备，然而收率较低，且在还原时需大量催化剂，没有工业化价值。

Morin[142]和他的同事们采用青霉素 G (或 V) 为起始原料制取 7-ADCA，是现在工业化的方法。参见 2.2.6.2.(1)。

该法现广泛地在工业上采用，其 7 位氨基的再酰化，可制得头孢氨苄及头孢拉定。参见 2.2.9.2. (1) 及 (5)。

也可从青霉素 G 直接制取头孢氨苄 (70)[143]，如图 20。

(3) 利用头孢菌素直接制取头霉素　头霉素 C 问世后，人们发现由于它 7α-位的甲氧基的特定结构，致使它对 β-内酰胺酶具有独特的抗性，启发人们对头孢菌素进行相应的结构改造。头霉素原系从链霉菌族发酵而得，但是从头孢菌素通过化学修饰也可直接制备头霉素类化合物。用 Numerous 方法引入甲氧基和其它基团已被开发并已有综述[143]，许多设想和方法均基于同一原则，即将头孢菌素的衍生物转化成一个平面上的亚胺化合物，然后用甲醇加成，加成反应发生在最小阻力的 α-面上，因而

得到的为一理想的主体结构。

其合成途径如图21。

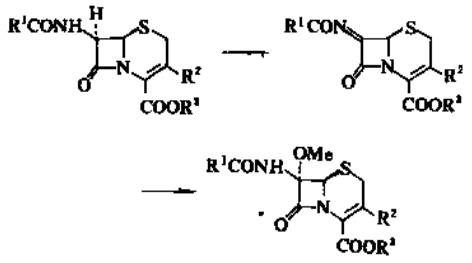


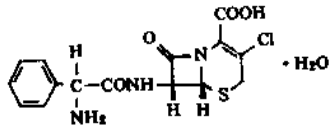
图21 通过酰亚胺法制备7α-甲氧基头孢菌素

2.2.9.2. 头孢菌素类品种

(1) 头孢氨苄 头孢氨苄(头孢立新, cephalexin; cefalexin) [15686-71-2] (70), $C_{16}H_{17}N_3O_4S \cdot H_2O$, 分子量365.41。

格拉克索公司于1967年首先合成[144], 同年由礼来公司首先投入工业化生产。它是头孢来星的去乙酰氧衍生物, 体内不代谢, 口服给药后显示具有高血药浓度, 诱发腹泻等副作用比头孢来星低。头孢氨苄用途广泛, 常用于对头孢氨苄敏感的金黄色葡萄球菌、链球菌、大肠杆菌、克雷白氏菌、肠杆菌及变形杆菌等引起的感染的治疗, 如呼吸系统感染、尿路感染、外科手术、眼鼻等感染。

(2) 头孢克洛 头孢克洛 (cefaclor) [70356-03-5] (71), $C_{15}H_{14}ClN_3O_4S \cdot H_2O$, 分子量385.83。

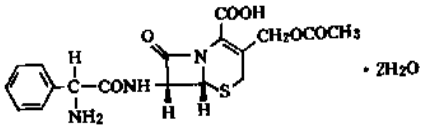


(71)

头孢克洛是一个高效的口服头孢菌素, 由于在C-3位上引入了氯, 因此增强了抗菌作用。美国礼来公司于1975年进行研究开发[145], 80年代上市。本品抑制革兰氏阳性及阴性菌, 包括大肠杆菌、流感杆菌、肺炎杆菌、奇异变形杆菌、伤寒杆菌、肺炎球菌及金黄色葡萄球菌等。其抗菌作用较头孢氨苄及头孢拉定为强, 如对流感杆菌及一些肠道细菌比头孢氨苄强4～16倍。临床用于金黄色葡萄球菌感染, 有效率达90%以上。它是最近几年最畅销的口服头孢菌素。

头孢克洛目前的生产成本较头孢氨苄及头孢拉定高, 但通过合成路线的改进, 预计成本可以降低, 可能成为后两者的代替品种。

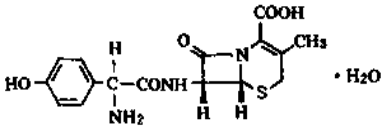
(3) 头孢来星 头孢来星 (cephaloglycin; cefaloglycin) [3577-01-3] (72), $C_{16}H_{19}N_3O_6S \cdot 2H_2O$, 分子量441.46。



(72)

由礼来公司在1966年研究成功的第一个具有口服活性的头孢菌素C类型抗生素[146]。它对葡萄球菌属和链球菌属的活性为头孢噻啶的¼～½。但它对革兰氏阴性菌的活性几乎同头孢噻啶相等。该抗生素曾被用于治疗尿路感染和脓皮病, 目前已被更好的口服头孢菌素逐步代替。

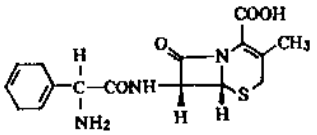
(4) 头孢羟氨苄 头孢羟氨苄 (cefadroxil) [66592-87-8] (73), $C_{16}H_{17}N_3O_5S \cdot H_2O$, 分子量381.41。



(73)

由Bristol-Myer公司于1976年发现[147]。它的结构同头孢氨苄基本相似, 仅在其7位侧链的苯环上的对位增加一个羟基。口服给药后, 吸收比头孢氨苄好。抗菌谱和头孢氨苄基本一致, 但其活性比头孢氨苄强4～6倍, 且其在血浆中的半衰期比头孢氨苄长2倍。

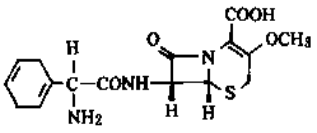
(5) 头孢拉定 头孢拉定 (cephradine, cefradine) [38821-53-3] (74), $C_{16}H_{19}N_3O_4S$, 分子量349.41。



(74)

由施贵宝公司在1971年合成[148]。它同头孢氨苄的抗菌活性和药代动力学性质几乎相同。头孢拉定适用于由葡萄球菌、链球菌、大肠杆菌、克雷白氏菌和变形杆菌等引起的尿路感染和呼吸系统感染的治疗。目前市场有口服及注射用两种剂型, 针剂系精氨酸盐。

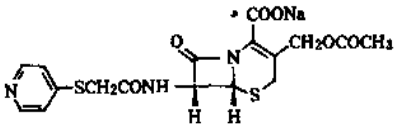
(6) 头孢沙定 头孢沙定 (cefroxadine) [51762-05-1] (75), $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, 分子量365.41。



(75)

是汽巴-嘉基公司1972年合成的[149]。它的化学结构同头孢拉定相比，仅在3位上由甲氧基代替了甲基。但它的活性，特别是杀菌和抑菌活性显示比头孢氨苄强得多。口服吸收较好。头孢沙定在动物毒性研究试验时，显示肾脏毒性比头孢氨苄低。

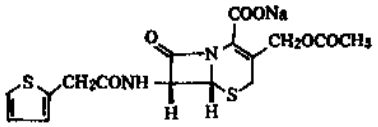
(7) 头孢匹林钠　头孢匹林钠 (cephapirin sodium, cefapirin) [24356-60-3] (76)，$C_{17}H_{16}N_3NaO_6S_2$，分子量445.45。



(76)

头孢匹林由Bristol-Myer公司于1970年合成[150]。它体外活性和头孢噻吩基本相同，但体内效果比头孢噻吩稍好。和头孢噻吩一样，它在体内也被代谢，其去乙酰代谢物显示和头孢噻吩的代谢物相同的活性。它对革兰氏阴性菌的活性较差。头孢匹林用于由葡萄球菌、链球菌和大肠杆菌引起的尿路感染和骨髓炎的治疗。

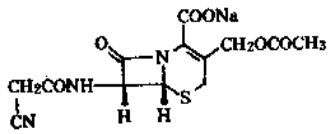
(8) 头孢噻吩钠　头孢噻吩钠 (cefalotin sodium) [58-71-9] (77)，$C_{16}H_{15}N_2NaO_6S_2$，分子量418.43。



(77)

头孢噻吩是和头孢噻啶同时首先进入临床使用的头孢菌素C类型的半合成抗菌素。它由礼来公司在1962年从7-ACA合成制得[151]。头孢噻吩显示出对革兰氏阳性和阴性菌、钩端螺旋体属以及对青霉素耐药的菌株有强的活性。头孢噻吩可静脉及肌肉注射，用于治疗由葡萄球菌、链球菌、大肠杆菌和奈瑟氏菌属等所引起的各种感染。该药在体内被代谢，代谢物为去乙酰头孢噻吩，几乎没有活性。

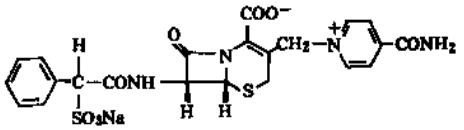
(9) 头孢乙腈钠　头孢乙腈钠 (cephacetrile sodium, cefacetrile) [23239-41-0] (78)，$C_{13}H_{12}N_3NaO_6S$，分子量361.31。



(78)

由汽巴-嘉基公司在1970年合成[152]。它具有同头孢噻吩几乎相同的抗革兰氏阴性菌活性。也同头孢噻吩一样，在体内代谢时极易失活，现已被更新的更具活性的头孢菌素所代替。

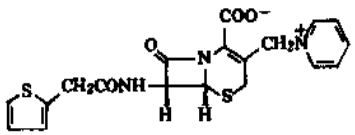
(10) 头孢磺啶钠　头孢磺啶钠 (cefsulodin sodium) [52152-93-9] (79)，$C_{22}H_{19}N_4NaO_8S_2$，分子量554.54。



(79)

头孢磺啶是由日本武田公司于1974年在头孢菌素的7位侧链引入磺酸苄基后合成的头孢菌素类药物[153,154]。其侧链和磺苄西林的侧链相同，而3位取代基又和头孢噻啶类似。这些亲水性基团的引入增加了对绿脓杆菌的活性，但它对革兰氏阳性菌及其它的革兰氏阴性菌活性明显下降。因此，头孢磺啶钠只作为一个特殊用途的抗生素，用于治疗由罕见的病原体绿脓杆菌引起的感染疾病。

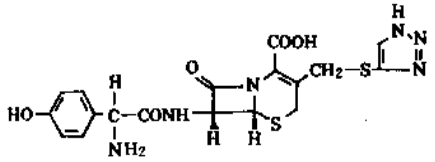
(11) 头孢噻啶　头孢噻啶 (cephaloridine, cefaloridine) [50-59-9] (80)，$C_{19}H_{17}N_3O_4S_2$，分子量415.49。



(80)

头孢噻啶和头孢噻吩一起，是首先合成的头孢菌素类抗生素并进入临床使用。它是由格拉克索公司于1962年以7-ACA为起始原料进行合成的[155]。头孢噻啶显示出对革兰氏阳性和阴性菌、以及对青霉素耐药的菌株都有强的活性。但由于它的肾毒性和近年来先后开发了许多新的更具活性的半合成头孢菌素，其临床使用已逐步被淘汰。

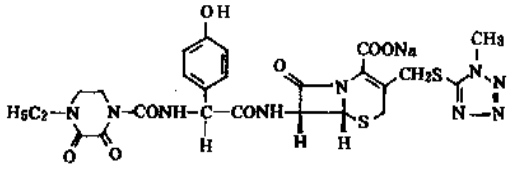
(12) 头孢曲秦　头孢曲秦 (cefatrizine) [51627-14-6] (81)，$C_{18}H_{18}N_6O_5S_2$，分子量462.51。



(81)

是Bristol-Myer公司和史克公司的法国实验室在1974年同时合成的[156]。它对革兰氏阳性菌的活性高于头孢氨苄2～4倍，对革兰氏阴性菌的活性高于头孢氨苄4～8倍。头孢曲秦口服给药吸收很好，体内活性比头孢氨苄高30～500倍。

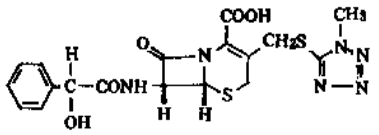
(13) 头孢哌酮钠 头孢哌酮钠 (cefoperazone sodium) [62893-20-3] (82)，$C_{25}H_{26}N_9NaO_8S_2$，分子量667.66。



(82)

是日本富山公司于1978年合成的。其7位侧链上除羟基外其它部分同哌拉西林的侧链完全一样[157]。头孢哌酮钠对革兰氏阳性菌（除葡萄球菌外）和革兰氏阴性菌包括绿脓杆菌均有很好的活性。它的药理特性是独特的。头孢哌酮主要经胆汁排泄，其在胆汁中的浓度比在血浆中高5～10倍。脑脊液中的浓度为血浆浓度的10～30%。其体内血浆中半衰期为2.0～2.6h，血浆中蛋白结合率为86.6%。

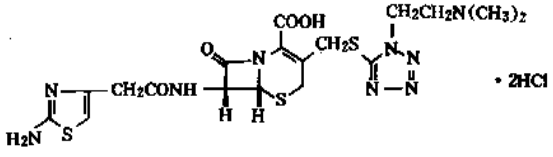
(14) 头孢孟多 头孢孟多(cefamandole)[34444-01-4] (83)，$C_{18}H_{18}N_6O_5S_2$，分子量462.51。



(83)

礼来公司于1972年合成[158]。它对变形杆菌（吲哚-阳性）属、肠杆菌属和早期的头孢菌素(如头孢噻吩和头孢唑林等）对其无活性的柠檬酸细菌属等均显示强的活性。头孢孟多的甲酸酯钠盐已在美国和欧洲上市。头孢孟多钠盐已在日本作为注射用药。

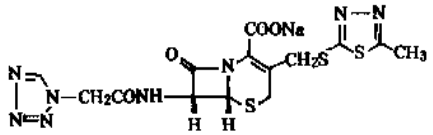
(15) 头孢替安盐酸盐 头孢替安盐酸盐 (cefotiam hydrochloride) [66309-69-1] (84)，$C_{18}H_{23}N_9O_4S_3 \cdot 2HCl$，分子量598.56。



(84)

头孢替安由日本武田公司于1977年合成。它是第一个将氨基噻唑基团引入7位侧链和将烷基四氮唑基团引入3位侧链[159]。这一药物显示比早期的头孢菌素具有较强的对革兰氏阴性菌包括肠杆菌属、柠檬酸细菌属及吲哚阳性变形杆菌属等的活性。同时还保留了对革兰氏阳性菌的相同活性。它对克雷白氏菌属和大肠杆菌的活性很好，是基于它对细胞的穿透能力。它的活性比头孢噻吩和头孢唑林高3～70倍。

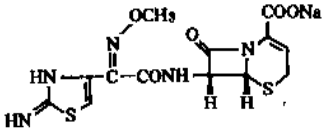
(16) 头孢唑林钠 头孢唑林钠 (cefazolin sodium) [27164-46-1] (85)，$C_{14}H_{13}N_8NaO_4S_3$，分子量476.50。



(85)

头孢唑林由日本藤泽公司在1969年合成[160]。它是第一个将甲基噻二唑硫甲基引入3位侧链和将四氮唑基团引入7位侧链的头孢菌素。它为一注射用抗生素。临床上使用显示其对革兰氏阴性菌的活性明显地优于头孢噻吩和头孢噻啶。它的杀菌活性、组织分布和尿排泄都很好，在临床上应用十分广泛。

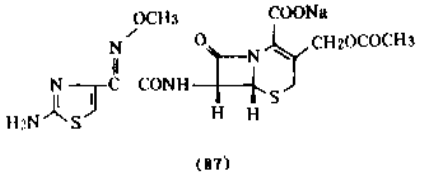
(17) 头孢唑肟钠 头孢唑肟钠(ceftizoxime sodium) [68401-82-1] (86)，$C_{13}H_{12}N_5NaO_5S_2$，分子量405.39。



(86)

头孢唑肟是由日本藤泽公司于1979年合成的[161]。它在头孢烯母核的7位上引入一个氨基噻唑甲氧基肟甲基结构的侧链，但在3位上它是没有侧链的。该化合物对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有很好的活性，同头孢噻肟相类似。但所不同的是，它在体内不代谢。

(18) 头孢噻肟钠 头孢噻肟钠 (cefotaxime sodium) [64485-93-4] (87)，$C_{16}H_{16}N_5NaO_7S_2$，分子量477.45。

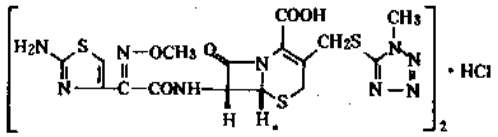


(87)

头孢噻肟钠是由联邦德国 Hoechst 公司和法国 Roussel-Uclaf公司于1977年合成[162]。它是第一个在7-ACA母核的7位上引入氨基噻肟基团。对革兰氏阳性菌及阴性菌不仅谱广且有极好的活性，包括沙雷氏菌属、肠杆菌属、柠檬酸细菌属和厌氧菌属等。它的开发成功，提示了一个新的合成头孢菌素类的研究和开发途径，通常

将它称为第三代头孢菌素。

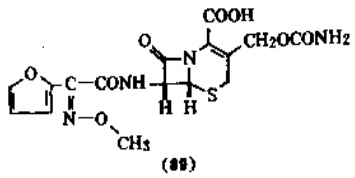
(19) 头孢甲肟盐酸盐　头孢甲肟盐酸盐 (cefmenoxime hydrochloride)[75738-58-8](**88**), $(C_{16}H_{17}N_9O_5S_3)_2 \cdot HCl$, 分子量 1059.59。



(**88**)

头孢甲肟是由日本明治制果公司在 1978 年合成的[163]。在头孢烯母核的 7 位上有一氨基噻吩和甲氧亚胺基团，其 3 位上具有甲基四氮唑基团。头孢甲肟为一广谱抗生素，对革兰氏阳性及阴性菌包括厌氧菌属、除金黄色葡萄球菌属外均有活性。头孢甲肟也是第三代头孢菌素类，是近年来进入临床应用的一个重要抗生素。

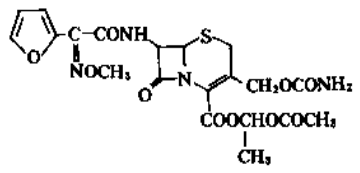
(20) 头孢呋辛　头孢呋辛 (cefuroxime) [55268-75-2] (**89**), $C_{16}H_{16}N_4O_8S$, 分子量 424.39。



(**89**)

是英国格拉克索公司在 1975 年首先合成的。也是在头孢烯母核 7 位上具有甲氧亚胺基团的头孢菌素[164,165]。它对头孢菌素酶高度稳定，对各种革兰氏阴性菌均有活性，包括吲哚阳性变形杆菌属，肠杆菌属及柠檬酸细菌属等。头孢呋辛一般被称作是第二代头孢菌素药物。

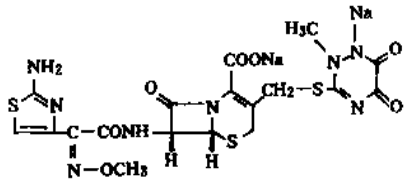
其后格拉克索公司又开发了头孢呋辛的酯类衍生物 (cefuroxime axetil) [64549-07-6][166] (**90**), $C_{20}H_{22}N_4O_{10}S$, 分子量 570.47。



(**90**)

它是一个口服广谱抗生素，它的化学结构是在头孢呋辛的 4 位上引入一个亲脂性基团，使其口服后在胃肠道得以迅速吸收，在肠粘膜和门静脉血液中通过非特异性脂酶水解得到头孢呋辛。由于其酯的水解是在口服吸收之后发生，因而口服有效。其抗菌谱与头孢呋辛相似，目前已被临床广泛应用。

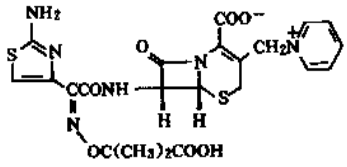
(21) 头孢曲松钠　头孢曲松钠(头孢三嗪钠, ceftriaxone sodium) [104376-79-6] (**91**), $C_{18}H_{16}N_8Na_2O_7S_3$, 分子量 598.55。



(**91**)

头孢曲松钠由瑞士罗氏公司于 1981 年合成[161]。其三嗪基团连接在头孢烯母核的 3 位。7 位上的侧链和头孢噻肟的侧链相同。头孢曲松的体外抗菌活性几乎与头孢噻肟相同，但其在体内的活性比头孢噻肟高 10～100 倍。它最大的特点是在血浆中的半衰期可达 7～8h 之久，因此它是一个长效的头孢菌素类抗生素。

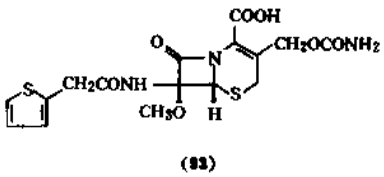
(22) 头孢他啶　头孢他啶 (ceftazidime) [72558-82-8] (**92**), $C_{22}H_{22}N_6O_7S_2$, 分子量 546.58。



(**92**)

头孢他啶由英国格拉克索公司于 1979 年合成[168]。其头孢烯母核 7 位上的侧链，除有氨基噻唑基团外，在其亚胺基上还接有一新的羧异丙基氧基团。该药物显示对绿脓杆菌、吲哚阳性变形杆菌属、阴沟肠杆菌属和沙雷氏菌属等均有很好的活性。它对从临床分离到的绿脓杆菌株的活性比头孢磺啶高两倍。

(23) 头孢西丁　头孢西丁 (cefoxitin) [35607-66-0] (**93**), $C_{16}H_{17}N_3O_7S_2$, 分子量 427.46。

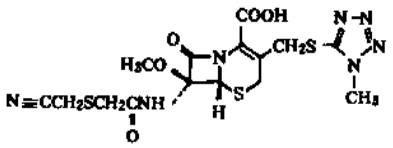


(**93**)

头孢西丁是由默克公司在 1972 年合成，为第一个在 7-α 位具有甲氧基的头霉素类抗生素，且应用于临床治疗。它是从乳酸链霉菌属得到的头霉素的衍生物[169]。它对 β-内酰胺酶稳定，对革兰氏阴性菌和厌氧菌显示出强大的活性。

(24) 头孢美唑　头孢美唑 (cefmetazole) [56796-

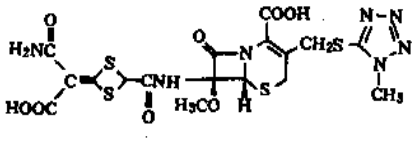
20-4]（94），$C_{15}H_{17}N_7O_5S_3$，分子量 471.54。



(94)

头孢美唑是日本三共公司在 1976 年用头霉素进行半合成得到的[170]。它显示出对头孢唑林耐药的沙雷氏菌及变形杆菌属有极好的活性，且具有比头孢西丁及其它头霉素衍生物更强的活性。头孢美唑对厌氧菌有活性，对 β-内酰胺酶稳定，但它对绿脓杆菌却没有活性。

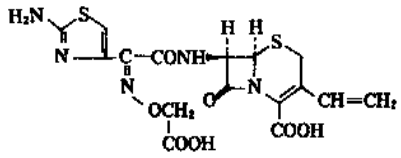
(25) 头孢替坦 头孢替坦 (cefotetan) [69712-56-7]（95），$C_{17}H_{17}N_7O_8S_4$，分子量 575.62。



(95)

头孢替坦是日本山之内公司在 1979 年从 *Streptomyces ogmoensis* YG 19Z 菌株产生的头霉素类 oganomycin 作为起始原料进行合成的[171]。它的 7β-位上侧链具有独一无二的 1,3-二硫代褐基团，显示出对革兰氏阴性菌有巨大的活性，包括沙雷氏菌属、柠檬酸杆菌属、肠杆菌属、吲哚阳性变形杆菌及厌氧菌等。它在血浆中的半衰期为 3h，约有 90%从尿中排出。

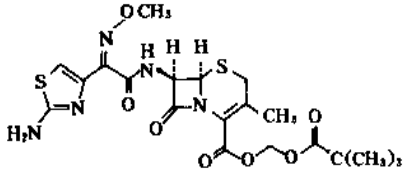
(26) 头孢克肟 头孢克肟 (cefixime) [79350-37-1]（96），$C_{16}H_{15}N_5O_7S_2$，分子量 453.44。



(96)

头孢克肟是日本藤泽公司 1983 年合成[172]，于 1987 年 9 月上市。头孢克肟系长效、高效、口服的第三代头孢菌素。该药在临床应用时，剂量小(给药量 50～200mg/d)、疗效高且长效（一天给药一次）。抗菌谱广，且具有杀菌作用，对其它口服头孢菌素如头孢氨苄、头孢克洛、头孢羟氨苄等耐药菌亦有效。

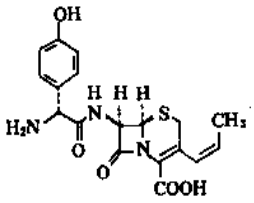
(27) 头孢他美新戊酯 头孢他美新戊酯 (ceftamet pivoxil, RO-15-8075) [65243-33-6]（97），$C_{20}H_{25}N_5O_7S_2$，分子量 511.17。



(97)

头孢他美新戊酯由日本武田公司于 1985 年合成[173]，为头孢他美的前体药物。本品属第三代口服头孢菌素。头孢他美对经临床分离所得 7000 多株菌株体外试验，显示其广谱且抗菌活性高。对革兰氏阳性及阴性菌均有活性，包括大肠杆菌属、克雷白氏菌属、变形杆菌属等。但它对绿脓杆菌无效，而对类马鼻疽假单孢菌和不动杆菌属却敏感。

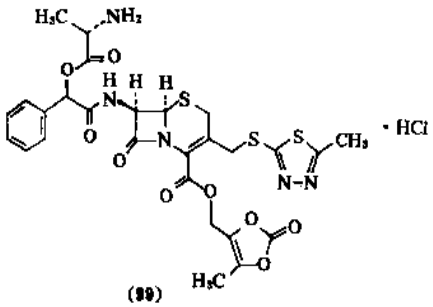
(28) 头孢普齐 头孢普齐 (cefprozil, BMY-28100) [92665-29-7]（98），$C_{18}H_{19}N_3O_5S$，分子量 389.43。



(98)

头孢普齐是美国 Bristol-Myer 公司于 1986 年开发，属第三代口服头孢菌素[174]。其 7β-位侧链和头孢氨苄相同，而其 3 位取代基又和头孢克肟的取代基相近。这些结构的变化，使其抗菌活性和头孢克洛相似。它对金黄色葡萄球菌、溶血性链球菌、肺炎链球菌、β-内酰胺酶产生菌、流感嗜血杆菌、淋球菌、大肠杆菌、克雷白氏菌、奇异变形杆菌及一些肠病原体如沙门氏菌属和志贺氏菌属等均具活性。

(29) 头孢开奈酯 头孢开奈酯 (cefcanel doloxate, KY-109) [92602-21-6]（99），$C_{27}H_{27}N_6O_9S_3 \cdot HCl$，分子量 698.18。

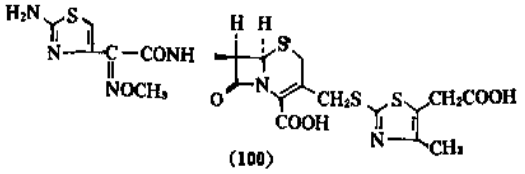


(99)

头孢开奈酯是日本京都公司开发的第三代口服广谱

头孢菌素[175]。它同阿莫西林、头孢氨苄、头孢克洛等的体外试验比较表明，前者抗菌谱较广，且对大多数菌株活性较高，但对肠杆菌、沙雷氏菌和绿脓杆菌活性较低。对革兰氏阴性菌的活性比头孢氨苄及头孢克洛高，但对革兰氏阳性菌的活性较差。

(30) 头孢地秦　头孢地秦 (cefodizime) [69739-16-8] (**100**)，$C_{20}H_{20}N_6O_7S_4$，分子量 584.65。

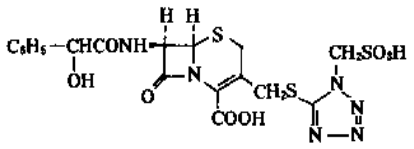


(100)

头孢地秦是联邦德国 Hoechst 公司和法国 Roussel-Uclaf 公司联合研制成功，于 1990 年 7 月在日本首次上市[176]。该药物为注射用，属第三代头孢菌素。

头孢地秦是一广谱抗生素，对革兰氏阳性及阴性菌均有很强的活性，对 β-内酰胺酶稳定。临床报告证实头孢地秦对各种感染有效。本品易透入体液和组织，且浓度持久。它对泌尿生殖系统感染及淋病奈瑟氏菌感染有特效。

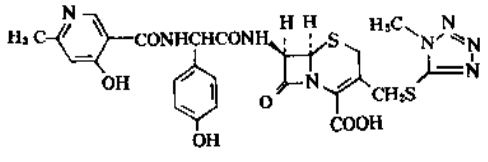
(31) 头孢尼西　头孢尼西 (cefonicid) [61270-58-4] (**101**)，$C_{18}H_{18}N_6O_9S_3$，分子量 542.56。



(101)

头孢尼西是美国史克公司于 1978 年合成[177]，于 1984 年上市。该药为一广谱、长效、对 β-内酰胺酶稳定、疗效好的注射用头孢菌素。每天给药一次，可节约治疗费用。

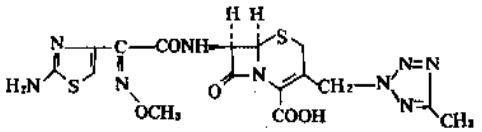
(32) 头孢匹胺　头孢匹胺 (cefpiramide) [70797-11-4] (**102**)，$C_{25}H_{24}N_8O_7S_2$，分子量 612.63。



(102)

头孢匹胺是日本住友公司和山之内公司于 1980 年共同开发成功[178]，1985 年首次上市。该药物为一广谱抗生素，对绿脓杆菌高效，比其它很多的第三代头孢菌素作用强 2～8 倍。半衰期长 (4.38～5.1h)，血浓度高而持久，体内分布广。

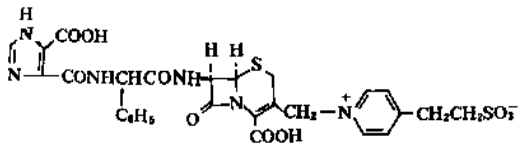
(33) 头孢特仑　头孢特仑 (cefteram) [82547-58-8] (**103**)，$C_{16}H_{17}N_9O_5S_2$，分子量 479.49。



(103)

头孢特仑是日本富山公司和美国罗氏公司共同开发[179]，并将它制成新戊酯。其酯为一高效的口服前体药物。体外试验表明，其对 90%的试验菌株最低抑菌浓度 (MIC_{90}) 为 0.006～0.38μg/ml。头孢特仑为一广谱抗生素，但对肺炎链球菌无效，而对肠杆菌、柠檬酸细菌属、金黄色葡萄球菌等均只有中等活性。

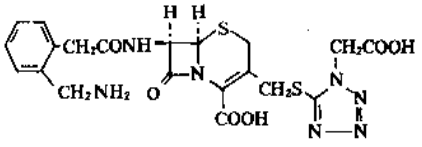
(34) 头孢咪唑　头孢咪唑 (cefpimizole) [84880-03-5] (**104**)，$C_{28}H_{26}N_6O_{10}S_2$，分子量 670.67。



(104)

头孢咪唑是日本味之素公司于 1981 年合成[180]，属第三代注射用头孢菌素。该药物对绿脓杆菌有高效，且在体内作用大于体外作用。比头孢噻肟、拉氧头孢等的血浓度高且持久。对肾脏毒性较低。

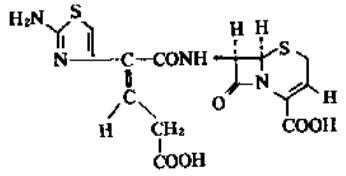
(35) 头孢雷特　头孢雷特 (ceforanide) [60925-61-3] (**105**)，$C_{20}H_{21}N_7O_6S_2$，分子量 519.56。



(105)

头孢雷特是美国 Bristol-Myer 公司于 1976 年合成[181]。它属第三代注射用头孢菌素。头孢雷特在体外试验表明，对肠杆菌科的活性同头孢孟多、头孢尼西及第一代头孢菌素相似，但对葡萄球菌的活性比它们弱，对流感嗜血杆菌也有活性。头孢雷特有较长的半衰期，治疗一般炎症时为一天给药两次。

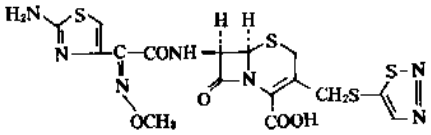
(36) 头孢替勃坦　头孢替勃坦 (ceftibuten, 7432-S) [97519-40-9] (**106**)，$C_{15}H_{14}N_4O_6S_2$，分子量 410.42。



(106)

头孢替勃坦由日本盐野义公司于1985年开发[182]。它对一些耐阿莫西林、复方新诺明(cotrimoxazole)及红霉素的肠道病原菌有效，其MIC_{50}及MIC_{90}分别为0.097及0.195μg/ml，它对弯曲杆菌属产生的β-内酰胺酶稳定，但对肠球菌和绿脓杆菌无效。它对大肠杆菌、肺炎杆菌、变形杆菌及产生青霉素酶的淋球菌较头孢氨苄、头孢克肟、头孢特仑、阿莫西林更有效。

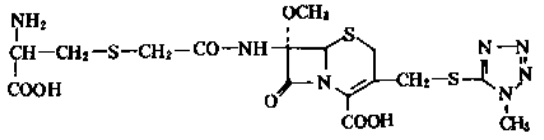
(37) 头孢唑南 头孢唑南(cefuzonam)[82219-78-1](107)，$C_{16}H_{15}N_7O_5S_4$，分子量531.58。



(107)

头孢唑南是日本武田公司和意大利公司共同开发的[183]。该药物具有广谱和强的杀菌作用，对β-内酰胺酶稳定，在体液组织内移行良好。临床用于呼吸系统感染、外科和整形科感染、肝胆感染、泌尿系统感染、妇科感染、败血症、髓膜炎等症。该品于1987年上市，属注射用第三代头孢菌素。

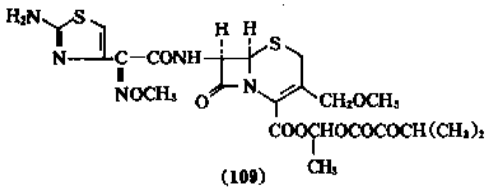
(38) 头孢米诺 头孢米诺(cefminox)[84305-41-9](108)，$C_{16}H_{21}N_7O_7S_3$，分子量519.57。



(108)

头孢米诺是日本明治制果公司开发的注射用头孢菌素[184]。该药物具有广谱特性，对革兰氏阴性菌、厌氧菌作用强，且在低浓度时即显示杀菌作用，在体液和组织内移行良好。临床用于败血症、呼吸系统感染、尿路感染、胆道感染、腹腔感染等。

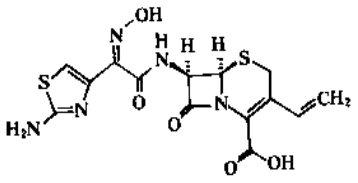
(39) 头孢丙戊酯 头孢丙戊酯(cefpodoxime proxetil, CS-807, U-76252)[87239-81-4](109)，$C_{21}H_{27}N_5O_9S_2$，分子量557.59。



(109)

头孢丙戊酯是日本三共公司开发。属第三代口服头孢菌素[185]，长效，每天给药两次即可。比头孢克肟和头孢氨苄有效。空腹给药所得的血浓度较高，未发现引起伪膜性结肠炎。

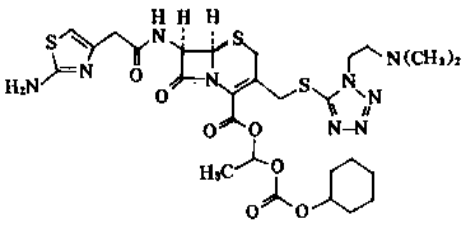
(40) 头孢替尼 头孢替尼(cefdinir, FK-482)[91832-40-5](110)，$C_{14}H_{13}N_5O_5S_2$，分子量395。



(110)

头孢替尼是日本藤泽公司1986年开发的口服头孢菌素，1991年12月在日本首次上市[186]。本品抗菌谱广，活性强，对β-内酰胺酶的稳定性较高，口服生物利用度大。它优于已上市的口服头孢菌素在于抗革兰氏阳性菌(特别是葡萄球菌)的活性较强。临床验证有效率84.3%，不良反应率为3.4%。

(41) 头孢替安己乙酯 头孢替安己乙酯(cefotiam hexetil, SCE-2174)[95761-91-4](111)，$C_{27}H_{37}N_9O_7S_3$，分子量695。



(111)

头孢替安己乙酯是日本武田公司开发的第二代口服酯型头孢菌素，于1991年6月在日本上市[187]。本品为头孢替安注射剂的酯化前体药物，在肠道里的吸收率高达70%。其特点为抗菌谱广，对革兰氏阳性菌及阴性菌均有效，且抗菌活性强，尤其是对葡萄球菌，是目前在口服头孢菌素中最强的。它的适应症广，对各种感染均有显著疗效，临床有效率78.2%。对胃肠道副作用发生率仅为3.5%。

2.2.10. 非典型 β-内酰胺抗生素类

2.2.10.1. 氧杂青霉烷类　1976年从链霉菌（*S. clavuligerus*）的代谢产物中分离得到一种抗生素，定名为克拉维酸[188~190]（clavulanic acid）［58001-44-8］（5），$C_8H_9NO_5$，分子量199.16。它的结构独特之处在于以氧原子代替了青霉烷中的硫原子。它也可以从 *S. jimenjinensis* 和 *S. katsurahamanus* 的代谢产物中分离得到。

克拉维酸的抗菌谱广，但活性很弱。它的特点是能抑制由革兰氏阳性菌及阴性菌产生的许多 β-内酰胺酶[191]。

它是第一个被用于临床的 β-内酰胺酶抑制剂，和对 β-内酰胺酶敏感的青霉素以及头孢菌素类均能起协同作用。它与阿莫西林（羟氨苄青霉素）合用有很好的协同作用，此复方称阿莫西林-克拉维酸复合片（augmentin），对耐阿莫西林的菌株有效，主要是口服给药。与替卡西林的复方称为阿莫西林-克拉维酸复合剂（timentin），系注射用药。

克拉维酸在抑制 β-内酰胺酶的过程中，既为酶的底物，又为酶的钝化剂。根据实验结果表明，克拉维酸和酶产生的钝化酶中间体向两方面演化，一部分分解后能再放出游离活性酶，另一部分结合酶不可逆地被钝化为失活酶和被抑制的酶[192~195]。克拉维酸对 β-内酰胺酶的抑制作用如图22所示。

每一个酶分子不可逆地钝化，约有115个克拉维酸分子作为底物被破坏。

目前克拉维酸只能从微生物发酵获得，化学合成途径至今尚未能达到工业化生产[196]。

2.2.10.2. 青霉烷砜酸类　随着克拉维酸的发现，尤其是通过对其作用机制的探讨，开辟了新的寻找 β-内

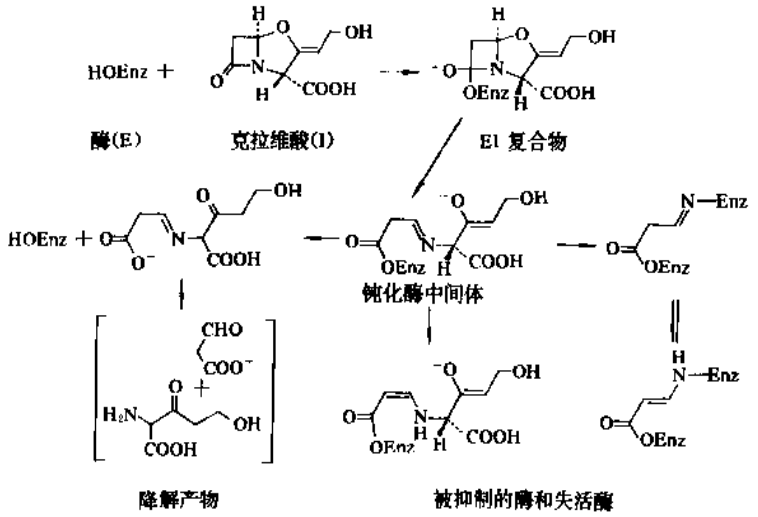


图22　克拉维酸对 β-内酰胺酶的抑制作用

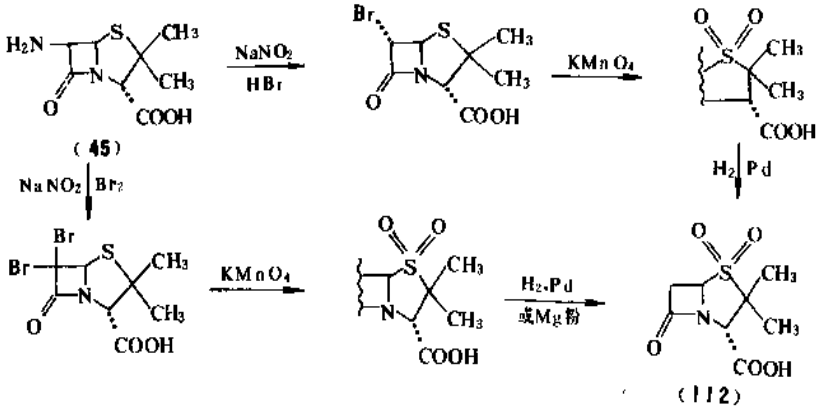
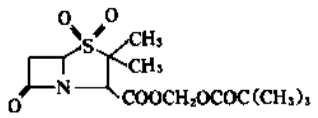


图23　舒巴坦的合成反应

酰胺酶抑制剂的途径。1978年English等报道了青霉烷砜类抑制剂[197]。舒巴坦（青霉烷砜酸，sulbactam，CP-45899）[68373-14-8]（112），$C_8H_{11}NO_5S$，分子量233.24，在这类衍生物中第一个被用于临床。它的合成方法是6-APA经重氮化、溴化脱氨后再氧化、氢解脱溴制得，但收率较低，仅有30～40%。以后改进为6-APA经重氮化、溴化制得双溴衍生物后氧化、氢解脱溴制得，总收率54～65%，见图23。也可从青霉素G钾盐作为起始原料，合成方法类似。

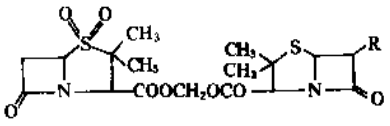
舒巴坦和多种β-内酰胺抗生素联合使用，在较低浓度下就可产生明显协同作用，从而使对这些β-内酰胺抗生素大部分耐药菌的最低抑菌浓度（MIC）降至其敏感范围之内。

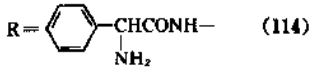
舒巴坦的作用机理是：对β-内酰胺酶的抑制作用最初为竞争性的，它和β-内酰胺酶形成一个可逆的复合物，然后二者进一步反应形成一个无活性的酶和抑制剂的复合物，从而对β-内酰胺酶产生不可逆的抑制作用[198]。舒巴坦的缺点是口服吸收不良，因而1977年美国Pfizer公司又合成了它的新戊酸酯衍生物（CP-47904，sulbactam pivoxil）（113），以增加口服给药后的生物利用



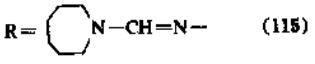
（113）

度。经动物和志愿者的实验表明，口服吸收良好，血药浓度高。为了克服舒巴坦和β-内酰胺抗生素联合应用时两者在吸收速率、体内分布和有效作用时间等方面的差异，丹麦Leo公司的Baltzer等人[119,200]利用互为前体药物的原理，将舒巴坦分别与氨苄西林或美西林缩合成一种双羧酸酯化合物VD-1827 [76497-13-7]（114）和VD-1825 [79376-46-0]（115）。此药物进入胃肠道中，随着





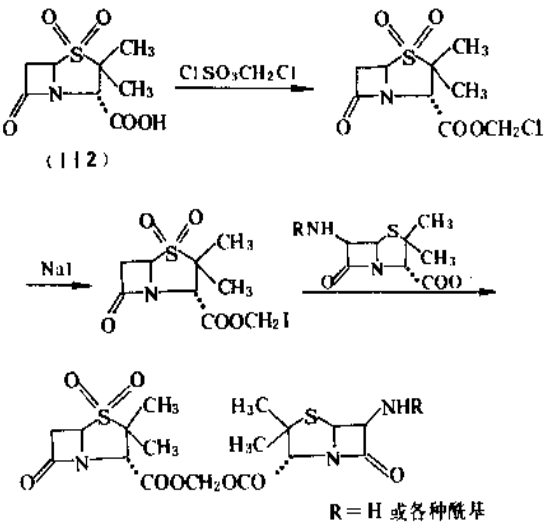
（114）



（115）

吸收，很快分解成氨苄西林或美西林和舒巴坦。这种药物被称为互为前体药物（mutual prodrugs），它克服了舒巴坦、氨苄西林和美西林口服吸收较差的缺点，并可使舒巴坦和β-内酰胺抗生素在相同的时间，以相同的速度吸收，且有相似的血清半衰期，保证舒巴坦和β-内酰胺类抗生素始终存在适当的比例，发挥最佳的保护作用。

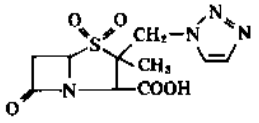
互为前体药物的合成方法见图24。



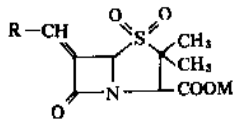
（112）

图24 互为前体药的合成路线

通过青霉烷砜酸类的结构改造，发现了许多衍生物都有较好的β-内酰胺酶抑制作用，如6β-卤代青霉烷酸的抑酶活性就很显著，对β-内酰胺酶Ⅰ、芽孢杆菌及金黄色葡萄球菌等产生的酶都有明显的不可逆的抑制作用[201,202]。结构改造的深入研究，找到了一些很有效的衍生物，如化合物（116）及（117）。



（116）



（117） R＝乙酰基，杂环
M＝H，Na，K

青霉烷砜类，青霉烷酸及其砜类是目前比较实用的酶抑制剂。它们能从青霉素或6-APA半合成而得，原料易得，价格相对便宜，这是其它酶抑制剂所无法比拟的。它们与一些濒临淘汰的β-内酰胺抗生素合用，使之又重新恢复了活力。

2.2.10.3. 青霉烯类 Sch 29482 [77646-84-5]（125）是第一个进行深入评价的口服吸收广谱抗菌的青霉烯抗生素。它的抗菌谱不同于一般新型头孢菌素类，也

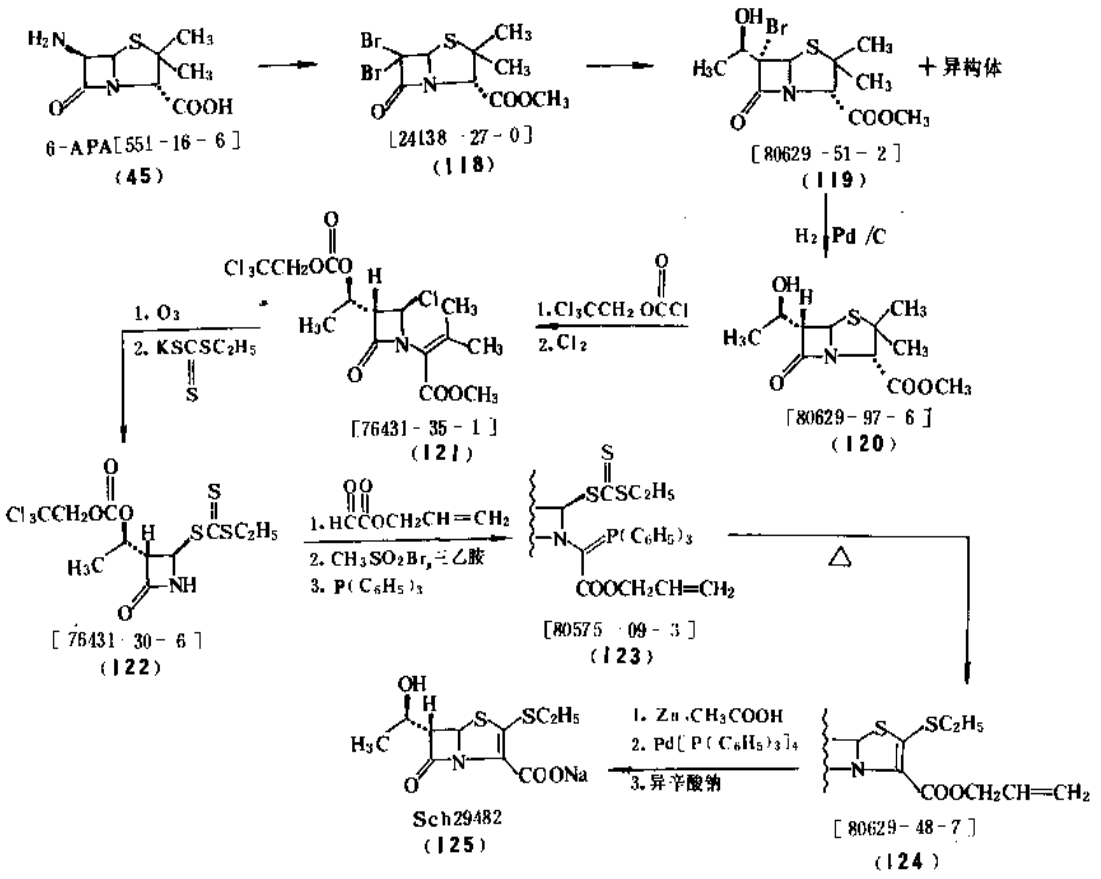
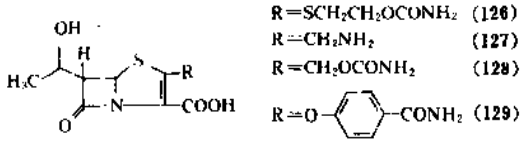


图 25　抗生素 Sch 29482 的合成途径

不同于可口服吸收的头孢菌素类。它对金黄色葡萄球菌具有较高的抗菌活性，对嗜血流感杆菌，奈瑟氏菌属的抗菌活性类同于头孢氨噻；它具有其它头孢类抗生素所不具有的抗粪链球菌的活性，对大多数革兰氏阴性菌（包括绿脓杆菌）有效，对厌氧菌也具有抗菌活性。它对大部分 β-内酰胺酶稳定，其稳定性可与氧杂头孢、头孢西丁相比；该化合物能口服吸收，它的抗菌活性超过任何一个口服头孢类抗生素。口服 1g 后血药高峰达 25μg/ml，血药半衰期为 1.3h，服药后 4h 大部分从尿中排出。其合成方法见图 25。

这类化合物尚有 Sch 34343 (126)[203,204]，FCE 22101 (128)[205,206]，CGP 31608 (127)[207]及 HRE 664 (129)[208]。

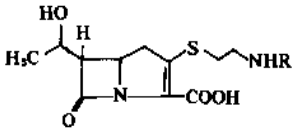


Sch 34343 具广谱抗菌作用，对由金黄色葡萄球菌以及革兰氏阴性菌产生的 β-内酰胺酶稳定，对绿脓杆菌无效。CGP31608 对绿脓杆菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌有效。所合成的青霉烯类都具有非常优良的广谱抗菌活性，而且它们（包括碳杂青霉烯类）能杀灭生长期细菌的细胞，这是在一般的青霉素和头孢菌素类中所未见的。

2.2.10.4.　碳杂青霉烯类　从链霉菌 *S. cattleya* 产生具有 1-碳杂青霉烯结构的新型 β-内酰胺类抗生素硫霉素 (thienamycin)[59995-64-1] (130)，$C_{11}H_{16}N_2O_4S$，分子量 272.32。是最早报道的天然产生的碳杂青霉烯系列中具有优良广谱抗菌作用的衍生物，它的体外抗革兰氏阳性球菌以及抗革兰氏阴性杆菌活性均超过已有的青霉素类及头孢菌素类衍生物，类似于氨基糖苷类抗生素的妥布霉素，且对多种耐药菌株有效（包括绿脓杆菌）。对许多细菌感染的实验动物具有保护作用，但口服不吸收[209,210]。深入研究表明，它极易被肾二肽酶（脱氢肽酶-Ⅰ，DHP-Ⅰ）破坏。其水溶液的 pH 值为 6～7 时最稳定，pH 值超过 7 或低于 6 均会迅速降解[211,212]。为克服硫霉素的不稳定性，对它进行了结构改造工作。

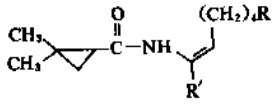
亚胺硫霉素 (MK 0787) (131)，$C_{12}H_{17}N_3O_4S \cdot H_2O$，分子量 317.36。是硫霉素的甲烯亚胺衍生物，它不仅改

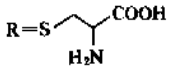
善了硫霉素的稳定性，且保留了其优良的抗菌活性（包括绿脓杆菌），但它仍会被 DHP-Ⅰ破坏。



R=H (130)
R=—CH=NH (131)

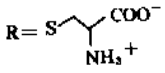
为改善硫霉素易被肾二肽酶破坏的缺陷，Merck 公司[213~215]开发了酰氨基丙烯酸衍生物 MK 0791 [78852-98-9] (132)、MK 0789 [74589-65-4] (133) 和 cilastatin [82009-34-5] (134)。





R′=CH₃ (132)

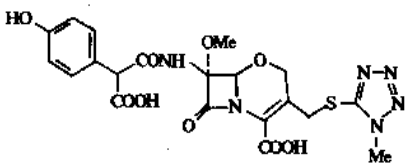
R=CH₃ R′=COOH (133)



R′=COOH (134)

它们作为肾二肽酶（DHP-Ⅰ）的抑制剂，与硫霉素合用以提高它的疗效，亚胺硫霉素和肾二肽酶抑制剂 cilastatin·Na合用，已成为临床有效的抗生素。

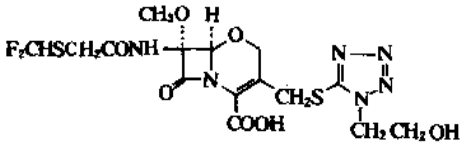
2.2.10.5. 氧杂头孢菌素类 日本盐野义制药公司在对氧杂头孢菌素的结构和活性关系进行研究后，开发了具有商品价值的化合物——拉氧头孢（latamoxef，moxalactam）[64952-97-2] (135)，$C_{20}H_{20}N_6O_9S$，分子量 520.48。合成途径可参阅文献 [216]。



(135)

拉氧头孢具有对 β-内酰胺酶的高度稳定性，同时又有极好的广谱抗菌活性。但是，它具有两个结构特征（7β-位和 3 位），很可能增加血液方面的副作用，在使用过程中已偶然发现伴随出血事件[217]。

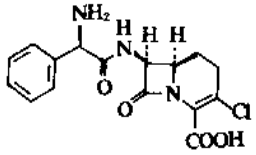
继拉氧头孢之后，日本盐野义公司又合成了另一个氧杂头孢菌素——氟氧头孢（flomoxef）[216] [92823-00-2] (136)。



(136)

氟氧头孢 7β-位具有二氟甲基硫乙酰氨基的侧链，其 3 位又有一个四氮唑结构的侧链。因此，氟氧头孢比拉氧头孢对革兰氏阳性菌的活性有较大增加，如对金黄色葡萄球菌及链球菌等。另外，它还对厌氧菌有极好的活性，但对绿脓杆菌却无活性。化学结构的改变，使氟氧头孢对肠杆菌所产生的 β-内酰胺酶起不到抑制作用。同样，它对头孢噻肟或拉氧头孢的耐药菌株也无活性。

2.2.10.6. 碳杂头孢菌素类 除上述氧杂头孢菌素外，各国对碳杂头孢衍生物的研究也发生兴趣。日本协和发酵公司和美国礼来公司对此衍生物系列研究后，开发了 loracarbef (carbacephem，LY-163892，KT-3777) [76470-66-1] (137)。



(137)

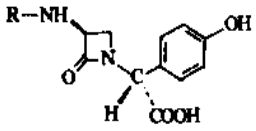
loracarbef 为一个全合成头孢菌素，以 L-(+)-苯甘氨酸及氯甲酸乙酯为起始原料。其合成路线可见参考文献 [219]。

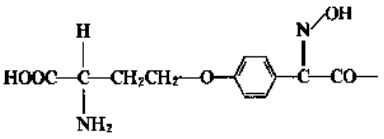
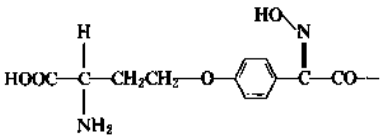
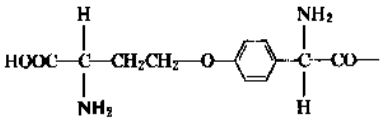
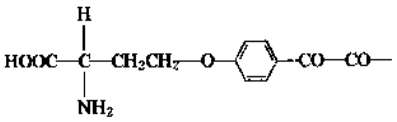
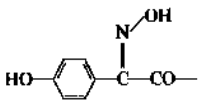
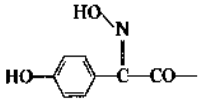
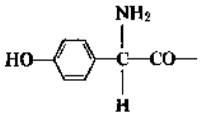
loracarbef 的化学结构和头孢克洛相似（仅母核不一样）。它对 β-内酰胺酶很稳定，可以口服。它是一个广谱抗生素，对临床分离的革兰氏阳性菌和阴性菌比头孢氨苄和头孢克洛更有效[220]。它抑制化脓链球菌、肺炎球菌、变形杆菌等均很有效。除了对脆性拟杆菌 *B. fragilis* 无效以外，对其它厌氧菌均有效。

2.2.10.7. 单环 β-内酰胺类 1976 年 Aoki[221]报道，采用大肠杆菌突变株，从诺卡氏菌（*Nocardia uniformis tsuyamenensis*）分离得到了具有单环 β-内酰胺结构的诺卡菌素（nocardicin A～G，见表 7）。其多种成分中以 A 的活性最高，在体外它对革兰氏阴性菌包括变形杆菌、绿脓杆菌等具有中等强度作用，但在体内却没有什么效果。

美国施贵宝公司开发的氨曲南（Aztreonam，SQ26776）[78110-38-0][222,223] (145)，$C_{13}H_{17}N_5O_8S_2$，分

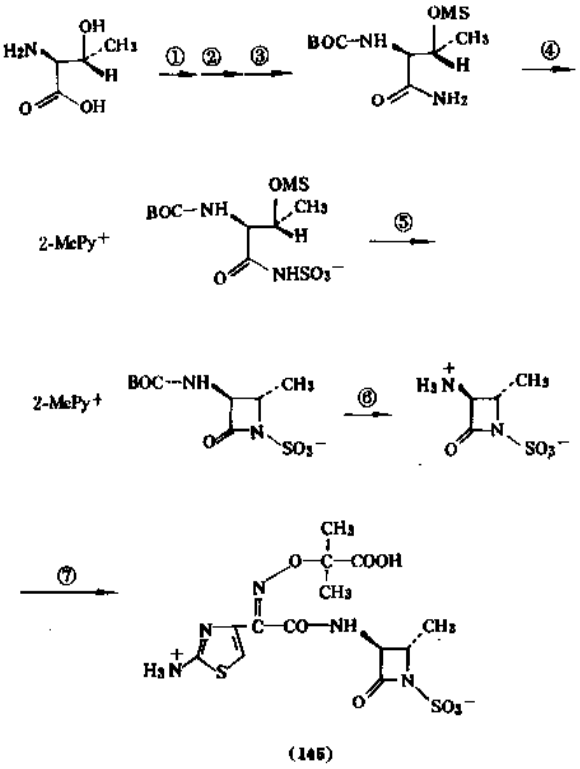
表 7　诺卡菌素品种



诺卡菌素	R	结构式编号
A		(138)
B		(139)
C		(140)
D		(141)
E		(142)
F		(143)
G		(144)

子量 435.44。是一种临床有效的抗生素，它对革兰氏阴性菌和绿脓杆菌具有高度活性，可与第三代头孢菌素媲美。但它对革兰氏阳性菌的抗菌作用微弱。它对质粒介导和染色体介导的 β-内酰胺酶都有高度稳定性，毒性低，耐受性好。

氨曲南采用全合成途径，以 L-苏氨酸为起始原料经多步反应制取（图 26）。



(145)

图 26　氨曲南的合成途径

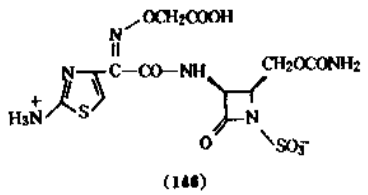
① $SOCl_2/CH_3OH$；② $NH_3 \cdot H_2O$；

③ $(t\text{-}BuOCO)_2O[(BOC)_2O]$，$MeSO_2Cl$ (MSCl)；

④ 2-MePy/SO_3，$Bu_4N^+ \cdot HSO_4^-$；

⑤ $KHCO_3$；⑥ 97%HCOOH；⑦ 酰化

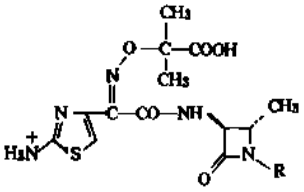
此外，由武田公司和罗氏公司开发的卡芦莫南 (carumonam, Ro 17-2301)[87638-04-8](146)，$C_{12}H_{14}N_6O_{10}S_2$，分子量 466.4，也是临床有效的单环 β-内酰胺抗生素，它的抗菌活性、药理学性质可与氨曲南相比。

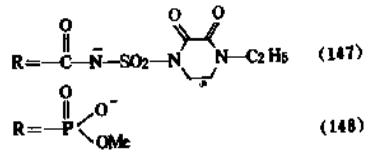


(146)

卡芦莫南以 L-抗坏血酸作为起始原料，经多步反应制取[224]。通过全合成途径还可制得一系列氮原子上有吸电子基取代的衍生物[225~229]，如 SQ82228 (147) 和 SQ27327 (148)。它们对 β-内酰胺酶的稳定性增加，但抗菌活性似有减弱。而衍生物 SQ82531 (149) 口服能吸收，

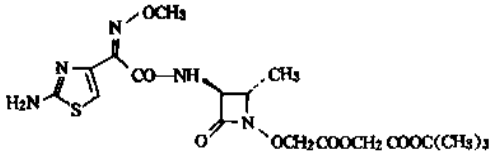
并在动物体内有高的血药浓度。





(147)

(148)



(149)

2.2.11. 技经概况及发展前景

自从1940年第一个青霉素品种用于临床以来，已有50余年的历史，它非但经久不衰，而且随着半合成青霉素的开发，应用范围不断开拓，从直接医用发展到用作半合成原料，并且进一步作为一部分半合成头孢菌素母核7-ADCA的原料。随着生产水平的不断提高、品种的逐渐增多，1985～1990年已占世界抗生素总产量的2/3。

中国1990年青霉素产量，青霉素G钾原料药为300t，青霉素G钠原料药850t，普鲁卡因青霉素原料药100t，半合成青霉素为200t，合计青霉素原药产量为1450t。至1993年总产量已达2300t。由于生产水平的提高，成本逐步下降。

另一方面，由于半合成青霉素的不断发展，以及医疗上耐药菌株的蔓延，对新品种的需求也不断增加。据现有资料分析，青霉素还是有着强大的生命力，产量销售还存在着兴旺的势头，今后还会有一定的发展前途。

尽管头孢菌素早在1945年就被发现，但是直到1964年头孢噻吩上市后，才大量发展起来，其后10年间，发展更为迅速，特别是在许多医院内，将可供注射的头孢菌素药物作为首选和重要的治疗药物。80年代初期，尽管这时已有十几个头孢菌素品种，但占重要位置的还是头孢噻吩及头孢唑林。1983年头孢菌素的产量已达11.4t。紧接着第一个耐β-内酰胺酶的头孢西丁的上市和头孢呋辛的问世，使头孢菌素类药物的研究和开发进入了一个新的阶段，很快又有头孢噻肟，头孢哌酮和拉氧头孢等品种的开发成功，使头孢菌素药物的年销售额超过10亿美元。

1964年开发了第一个口服头孢菌素——头孢来星后，同年年底，成功地开发了头孢氨苄。而后，其类似物头孢拉定、头孢羟氨苄及头孢曲秦相继开发成功。特别是在1979年头孢克洛的上市，使口服头孢菌素的销售额日益上升，至80年代初已达9亿美元左右。近10年来头孢菌素类抗生素在β-内酰胺抗生素中仍占有优势地位[229]。

头孢菌素的品种也在不断更新，从近10年已上市的头孢菌素来看，评价较好的是头孢他啶，目前已在英国、美国、日本及其它许多国家上市。美国FDA批准该药品是1-A类药物，认为头孢他定引入临床为治疗提供了一个重要的药物，它是近10年来名列第一的一个供注射的头孢菌素。

口服头孢菌素仍是发展方向之一，口服抗生素不仅方便，而且可节约治疗费用，颇受病人和医务人员的欢迎。特别是头孢克洛，目前在日本和美国最畅销，从1985年到1990年增加了42～43%。美国1985～1990年注射用头孢菌素增加2%，而口服头孢菌素增长6%。β-内酰胺抗生素占抗生素总销售额的65%以上。另据报道在欧洲占50%，而在日本达83%。

中国头孢菌素的生产起步较晚，最早开发的品种是70年代由上海第三制药厂生产的头孢噻吩。至今已形成生产能力的品种仅6种，即头孢噻吩、头孢氨苄、头孢唑林、头孢孟多、头孢噻肟和头孢哌酮，年产量在2～8t之间，在抗生素总产量中所占比例还不到0.5%。

随着各种耐药菌株的相继出现，进一步研究和开发新的高效、低毒、广谱的头孢菌素类抗生素始终是医药工作者的一项繁重任务。前述的具氨基噻唑烷肟侧链的头孢菌素虽然抗菌谱广且对绿脓杆菌也有较好活性，但寻找对绿脓杆菌更具活性和对甲氧西林(meticillin)耐药的金黄色葡萄球菌(MRSA)有效的以及对β-内酰胺酶高度稳定的头孢菌素类化合物仍为其方向之一。此外，通过化学结构的改造，使其药代动力学改变，达到长效的目的，也是值得重视的方向之一。

已经知道，一些耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌所产生的青霉素结合蛋白(PBPs)对β-内酰胺酶的亲和力较低。一些特殊的青霉烯和头孢烯及氧代头霉素化合物如氟氧头孢(flomoxef)、Ao1100等证明对耐甲氧西林的金黄色葡萄球菌具有较高的活性，这可能预示它们能提高与青霉素结合蛋白的亲和力。

随着青霉素类、头孢菌素类的β-内酰胺抗生素的大量发展，根据其构效关系及化学合成技术的进展，已设计并开发出一些新的非典型β-内酰胺抗生素，正在向市场过渡中。例如非典型β-内酰胺抗生素中的克拉维酸和阿莫西林组成的复合物(商品名奥格门丁)，青霉烷砜酸(舒巴坦)与氨苄西林组成的复合制剂(商品名优立新)均已列入美国或其他国家的药典，预计产量会不断增长。此外青霉烷砜酸与头孢哌酮组成的复合制剂也是深受欢迎的一种新药。

2.3. 氨基糖苷类抗生素

2.3.1. 概 述

氨基糖苷类抗生素是在分子中含有氨基糖苷结构的一类抗生素，由于大多数这类抗生素是由氨基环醇和氨基糖（或中性糖）缩合而成，所以又称氨基环醇类抗生素或氨基糖苷-氨基环醇类抗生素。

大多数氨基糖苷类抗生素是由链霉菌产生的，也有一类重要的抗生素庆大霉素和西索米星及其相关的衍生物是在小单孢菌（*Micromonospora*）培养液中发现的，另外还有一些抗生素由细菌产生。自 1944 年 Waksman 发现链霉素以来，至今已有数百个氨基糖苷类抗生素问世。其中链霉素、新霉素、卡那霉素、巴龙霉素、庆大霉素、妥布霉素、福提霉素等天然抗生素和地贝卡星、阿米卡星、乙基西索米星、异帕霉素等半合成抗生素用于治疗包括耐药菌在内的革兰氏阳性和阴性菌所致各种感染。此外，春日霉素、有效霉素、潮霉素、越霉素等也广泛应用于农业和畜牧业中。

氨基糖苷类抗生素主要通过作用于细菌核糖核蛋白体 30S 或 50S 亚基，从而抑制蛋白质合成，最终导致细菌的死亡。

这类抗生素稳定性好，易溶于水，脂溶性差，口服几乎不吸收。肌注后大部分以原化合物形式经肾排泄。这类抗生素的毒性普遍较大，主要是损害第八对颅神经及肾脏。

（1）历史沿革　1944 年 Waksman 从灰色链霉菌培养液中提取出第一个用于临床的氨基糖苷类抗生素——链霉素，1949 年他又与 Lechevaliar 一起发现了新霉素。随着青霉素、链霉素、四环素等抗生素的广泛应用，耐药菌不断出现，1957 年梅泽滨夫发现了卡那霉素并很快应用于耐药菌所致疾病的治疗。随后又陆续发现了巴龙霉素、庆大霉素、越霉素和春日霉素。1965 年，发现了卡那霉素耐药菌株。1967 年梅泽滨夫提出卡那霉素耐药菌中存在 3′-磷酸转移酶和 6′-乙酰转移酶，并对耐药机理进行深入的研究。根据耐药机理，合成了 3′-去氧卡那霉素 A、3′，4′-双去氧卡那霉素 B、阿米卡星等抗生素，它们能有效地抑制耐药菌和绿脓杆菌产生 3′-磷酸转移酶的作用。在天然抗生素的筛选分离中又先后发现了妥布霉素、核糖霉素、西索米星、相模霉素和利维霉素。1977 年，Nara 从 *M. olivoasterospora* 发酵产物中发现了福提霉素。

（2）结构类别　根据分子中环己醇衍生物的结构和被取代的方式，将氨基糖苷类抗生素分为以下 5 组。

a. 链霉胺衍生物　包括链霉素、布鲁霉素、大观霉素等（见表 8）。

b. 2-去氧链霉胺衍生物　有以下 3 种衍生物。

（a）4,5-双取代衍生物。包括新霉素、巴龙霉素、利维霉素、杂交霉素、核糖霉素、布替罗星等（见表 9）。

（b）4,6-双取代衍生物。包括卡那霉素、暗霉素、西索米星、突变霉素、庆大霉素、稀少霉素等（见表 10）。

（c）单取代衍生物。包括安普霉素、新霉胺、利维霉胺、巴龙霉胺、越霉素、潮霉素等（见表 11）。

c. 肌醇-肌醇胺衍生物　包括春日霉素、肌醇胺霉素、有效霉素等（见表 12）。

d. 其它环己醇衍生物　福提霉素等（见表 12）。

e. 氨基己醇衍生物　山梨醇菌素等（见表 12）。

2.3.2. 物理性质

氨基糖苷类抗生素都是无色、含有多羟基、多氨基的化合物，溶于水而不溶于除甲醇外的其它有机溶剂，呈碱性。分子量在 300～800 之间，大部分抗生素的游离碱或盐为无定形粉末，无固定熔点。

这类抗生素都具有旋光活性，除链霉素族为左旋外，其余均为右旋，$[\alpha]_D$＝＋40～＋180°，潮霉素 B 型的抗生素旋光度较低，$[\alpha]_D$＝＋6～＋20°。由于分子中存在多羟基和多氨基，在 3200～3600cm^{-1}处有强的红外吸收。这类抗生素分子中没有发色团存在，无特征的紫外-可见吸收光谱。在气相色谱上，由于组成分子的糖的种类和数量不同，保留时间有明显差异，而在核磁共振谱上出现糖类半缩醛碳特征的异头质子共振吸收峰。

2.3.3. 化学性质

氨基糖苷类抗生素通常对热、酸和碱稳定。含 2-去氧链霉胺的衍生物，在 pH 值 2～9 的条件下加热 0.5h 也不影响其活性。庆大霉素、卡那霉素 120℃高压灭菌 1h，活力耗损不超过 10%。

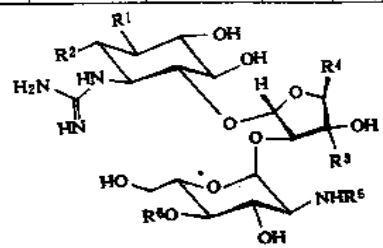
这类抗生素可与无机酸或有机酸形成结晶性的盐，具有亲水性，但含多个氨基的抗生素与磷钨酸、磷钼酸形成的盐不溶于水。游离碱常具有不同程度的吸收二氧化碳的能力。

这类抗生素有共同的呈色反应，对茚三酮、莫里氏、Fehling、Elson-Morgan 等试剂呈阳性反应。

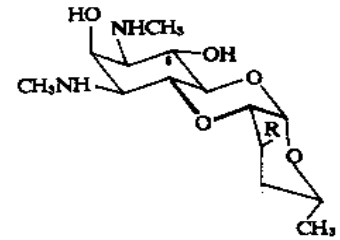
2.3.4. 生物学性质

（1）构效关系　氨基糖苷类抗生素是由氨基环醇和氨基糖（或中性糖）缩合而成，1，3-二氨基环己醇是它们结构的中心部分。其中，两个氨基以顺式构型存在，通常 C-2 位无氧原子取代（即 2-去氧链霉胺）的抗生素的抗菌活性较强。如果 C-1 位氨基被酰化后，由于它能避免受钝化酶的作用，而使抗生素的活性增强。将 L-γ-氨基-α-羟基丁酰基（L-AHB）引入卡那霉素的 C-1 位氨基，能使卡那霉素的抗菌活性显著提高。当将 C-1 位氨基去除，则抗生素活性下降。如 1-去氨庆大霉素 C_2，它的抗

表 8 链霉胺衍生物

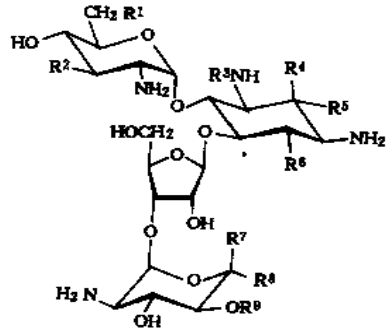


结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	参考文献
(150)	链霉素	streptomycin	[59-92-1]	*Streptomyces griseus*	NHCNHNH$_2$	OH	CHO	CH_3	CH_3	H	[230,231]
(151)	双氢链霉素	dihydrostreptomycin	[128-46-1]	*S. lumidus*	NHCNHNH$_2$	OH	CH_2OH	CH_3	CH_3	H	[232]
(152)	甘露糖基链霉素	mannosidostreptomycin	[128-45-0]	*S. griseus*	NHCNHNH$_2$	OH	CHO	CH_3	CH_3	*α*-D-甘露糖基	[233]
(153)	甘露糖羟基链霉素	mannosidohydroxystreptomycin	[28979-71-7]	*S. flavovirens*, Noc, sp.	NHCNHNH$_2$	OH	CHO	CH_2OH	CH_3	*α*-D-甘露糖基	[234]
(154)	羟基链霉素	hydroxystreptomycin	[6835-00-3]	*S. griseocarneus*	NHCNHNH$_2$	OH	CHO	CH_2OH	CH_3	H	[235]
(155)	*N*-去甲基链霉素	*N*-demethylstreptomycin	[19022-67-4]	*S. griseus*+ethionine	NHCNHNH$_2$	OH	CHO	CH_3	H	H	[236]
(156)	布鲁霉素	bluensomycin	[11011-72-6]	*S. bluensis*	$OCONH_2$	OH	CH_2OH	CH_3	CH_3	H	[237,238]
(157)	2-去氧链霉素	2-deoxystreptomycin	[58194-40-4]	*S. griseus*+2-deoxystreptamine	NHCNHNH$_2$	H	CHO	CH_3	CH_3	H	[239]



(158)	大观霉素	spectinomycin	[1695-77-8]	*S. spectabilis*	=O						[240,241]
(159)	双氢大观霉素	dihydrospectinomycin	[28048-39-7]	*S. spectabilis*	OH						[241]

表 9　4,5-双取代-2-去氧链霉胺衍生物

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	参考文献
														
(160)	新霉素 B	neomycin B	[119-04-0]	*Streptomyces fradiae*, *Mic.* sp.	NH_2	OH	H	H	H	OH	CH_2NH_2	H	H	[242]
(161)	新霉素 C	neomycin C	[66-86-4]	*S. fradiae*	NH_2	OH	H	H	H	OH	H	CH_2NH_2	H	[243]
(162)	新霉素 LP-B	neomycin LP-B	[54631-94-6]	*S. fradiae*	NH_2	OH	CH_3CO	H	H	OH	CH_2NH_2	H	H	[244]
(163)	新霉素 LP-C	neomycin LP-C	[54617-40-2]	*S. fradiae*	NH_2	OH	CH_3CO	H	H	OH	H	CH_2NH_2	H	[244]
(164)	6-去氧新霉素 B	6-deoxyneomycin B	[61430-98-6]	*S. fradiae*+2,6-dideoxystreptamine	NH_2	OH	H	H	H	H	CH_2NH_2	H	H	[245]
(165)	6-去氧新霉素 C	6-deoxyneomycin C	[61476-27-5]	*S. fradiae*+2,6-dideoxystreptamine	NH_2	OH	H	H	H	H	H	CH_2NH_2	H	[245]
(166)	杂交霉素 A_1	hybrimycin A_1	[22332-07-6]	*S. fradiae*+streptamine	NH_2	OH	H	H	OH	OH	CH_2NH_2	H	H	[246]
(167)	杂交霉素 A_2	hybrimycin A_2	[22400-60-8]	*S. fradiae*+streptamine	NH_2	OH	H	H	OH	OH	H	CH_2NH_2	H	[246]
(168)	杂交霉素 B_1	hybrimycin B_1	[22332-08-7]	*S. fradiae*+2-epistreptamine	NH_2	OH	H	OH	H	OH	CH_2NH_2	H	H	[246]
(169)	杂交霉素 B_2	hybrimycin B_2	[274525-78-1]	*S. fradiae*+2-epistreptamine	NH_2	OH	H	OH	H	OH	H	CH_2NH_2	H	[246]
(170)	杂交霉素 C_1	hybrimycin C_1	[38965-79-6]	*S. rimosus*+streptamine	OH	OH	H	H	OH	OH	CH_2NH_2	H	H	[247]
(171)	杂交霉素 C_2	hybrimycin C_2	[39004-63-2]	*S. rimosus-paromomycinus*+streptamine	OH	OH	H	H	OH	OH	H	CH_2NH_2	H	[247]
(172)	巴龙霉素 I	paromomycin I	[7542-37-2]	*S. rimosus-paromomycetecus*, *S. pulveraceus*	OH	OH	H	H	H	OH	CH_2NH_2	H	H	[248]
(173)	巴龙霉素 II	paromomycin II	[51795-47-2]	*S. rimosus-paromomycetecus*, *S. pulveraceus*	OH	OH	H	H	H	OH	H	CH_2NH_2	H	[243]
(174)	6-去氧巴龙霉素 I	6-deoxyparomomycin I	[61430-99-7]	*S. rimosus-paromomycinus*+2,6-dideoxystreptamine	OH	OH	H	H	H	H	CH_2NH_2	H	H	[245]
(175)	6-去氧巴龙霉素 II	6-deoxyparomomycin II	[61476-28-6]	*S. rimosus-paromomycinus*+2,6-dideoxystreptamine	OH	OH	H	H	H	H	H	CH_2NH_2	H	[245]
(176)	利维霉素 A	lividomycin A	[36441-41-5]	*S. lividus*	OH	H	H	H	H	OH	CH_2NH_2	H	α-D-甘露糖基	[249]
(177)	利维霉素 B	lividomycin B	[37636-51-4]	*S. lividus*	OH	H	H	H	H	OH	CH_2NH_2	H	H	[250]
(178)	抗生素 2230-C	2230-C	[36019-37-1]	*S. lividus*	OH	OH	H	H	H	OH	CH_2NH_2	H	α-D-甘露糖基	[251]

续表

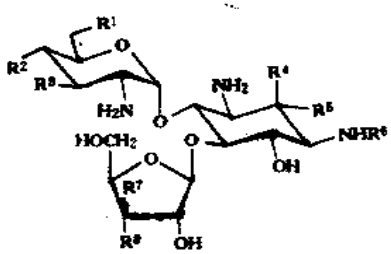
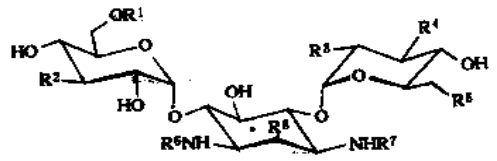
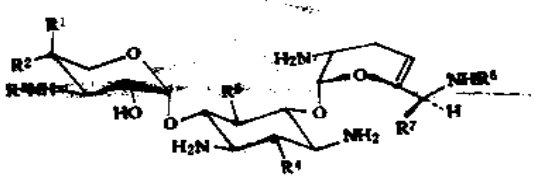
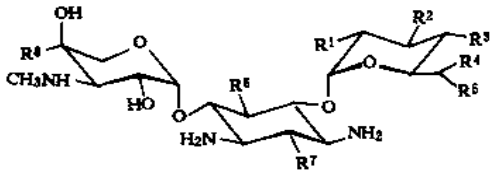
结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	参考文献
													
(179)	核糖霉素	ribostamycin	[25546-65-0]	*S. ribosidificus*	NH_2	OH	OH	H	H	H	H	OH	[252]
(180)	2-羟基核糖霉素	2-hydroxyribostamycin	[52198-59-1]	*S. ribosidificus*+streptamine	NH_2	OH	OH	H	OH	H	H	OH	[253]
(181)	2-表羟基核糖霉素	2-epihydroxyribostamycin	[52248-05-2]	*S. ribosidificus*+epistreptamine	NH_2	OH	OH	OH	H	H	H	OH	[253]
(182)	1-*N*-甲基核糖霉素	1-*N*-methylribostamycin	[52275-05-5]	*S. ribosidificus*+1-*N*-methyl-deoxystreptamine	NH_2	OH	OH	H	H	CH_3	H	OH	[253]
(183)	3′,4′-双去氧核糖霉素	3′,4′-dideoxyribostamycin	[39535-80-3]	*S. ribosidificus*+3′,4′-dideoxy-neamine	NH_2	H	H	H	H	H	H	OH	[253]
(184)	木糖霉素	xylostacin	[50474-67-4]	*Bacillus* sp. Y-399	NH_2	OH	OH	H	H	H	OH	H	[254]
(185)	布替罗星(丁酰苷菌素)A	butirosin A	[34291-02-6]	*B. circulans*	NH_2	OH	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	OH	H	[255]
(186)	布替罗星(丁酰苷菌素)B	butirosin B	[34291-03-7]	*B. circulans*	NH_2	OH	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	H	OH	[255]
(187)	2-羟基布替罗星 A	2-hydroxybutirosin A	[59867-75-3]	*B. circulans*	NH_2	OH	OH	H	OH	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	OH	H	[256]
(188)	2-羟基布替罗星 B	2-hydroxybutirosin B	[59905-78-1]	*B. circulans*	NH_2	OH	OH	H	OH	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	H	OH	[256]
(189)	4′-去氧布替罗星 A	4′-deoxybutirosin A	[52760-38-0]	*B. circulans*	NH_2	H	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	OH	H	[257]
(190)	4′-去氧布替罗星 B	4′-deoxybutirosin B	[53185-10-7]	*B. circulans*	NH_2	H	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	H	OH	[257]
(191)	抗生素 BU-1709 E_1	BU-1709 E_1	[39471-56-2]	*B. circulans*	OH	OH	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	OH	H	[258]
(192)	抗生素 BU-1709 E_2	BU-1709 E_2	[39471-57-3]	*B. circulans*	OH	OH	OH	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	H	OH	[258]
(193)	抗生素 LL-BM-408$_\alpha$	LL-BM-408$_\alpha$	[55781-25-4]	*S. canus*	OH	OH	OH	H	H	H	H	OH	[259]

表 10　4,6-双取代-2-去氧链霉胺衍生物

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	参考文献
													
(194)	卡那霉素 A	kanamycin A	[59-01-8]	*Streptomyces kanamyceticus*	H	NH_2	OH	OH	NH_2	H	H	H	[260]
(195)	卡那霉素 B	kanamycin B	[4696-76-8]	*S. kanamyceticus*	H	NH_2	NH_2	OH	NH_2	H	H	H	[261]
(196)	卡那霉素 C	kanamycin C	[2280-32-2]	*S. kanamyceticus*	H	NH_2	NH_2	OH	OH	H	H	H	[262]
(197)	抗生素 NK-1001	NK-1001	[31077-69-7]	*S. kanamyceticus*	H	OH	OH	OH	NH_2	H	H	H	[263]
(198)	抗生素 NK-1012-1	NK-1012-1	[31077-70-0]	*S. kanamyceticus*	H	OH	NH_2	OH	NH_2	H	H	H	[263]
(199)	抗生素 NK-1013-1	NK-1013-1	[31156-79-3]	*S. kanamyceticus*	H	$NHCOCH_3$	NH_2	OH	NH_2	H,$COCH_3$	$COCH_3$	H	[263]
(200)	抗生素 NK-1013-2	NK-1013-2	[31156-80-6]	*S. kanamyceticus*	H	NH_2	NH_2	OH	NH_2	H,$COCH_3$	$COCH_3$	H	[263]
(201)	6′-去氨基-6′-羟基-2-表羟基卡那霉素	6′-deamino-6′-hydroxy-2-epihydroxykanamycin		*S. kanamyceticus*+epistreptamine	H	NH_2	OH	OH	OH	H	H	OH	[253]
(202)	尼拉霉素-4	nebramycin-4	[37321-10-1]	*S. tenebrarius*	$CONH_2$	NH_2	NH_2	OH	NH_2	H	H	H	[264]
(203)	尼拉霉素-5′	nebramycin-5′	[37321-12-3]	*S. tenebrarius*	$CONH_2$	NH_2	NH_2	H	NH_2	H	H	H	[264]
(204)	妥布霉素	tobramycin	[32986-56-4]	*S. tenebrarius*	H	NH_2	NH_2	H	NH_2	H	H	H	[265]
													
(205)	西索米星	sisomicin	[32385-11-8]	*Micromonospora inyoensis*	OH	CH_3	CH_3	H	OH	H	H		[266]
(206)	6′-甲基西索米星	verdamicin	[49863-48-1]	*M. grisea*	OH	CH_3	CH_3	H	OH	H	CH_3		[267]
(207)	抗生素 G-52	G-52	[51909-61-6]	*M. zionensis*	OH	CH_3	CH_3	H	OH	CH_3	H		[268]
(208)	抗生素 66-40B	66-40B	[53797-16-3]	*M. inyoensis*	H	OH	CH_3	H	OH	H	H		[269]

续表

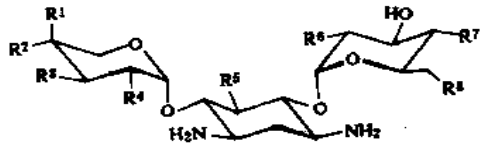
结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	参考文献
(209)	抗生素 66-40D	66-40D	[53759-50-5]	*M. inyoensis*	OH	H	CH_3	H	OH	H	H		[269]
(210)	突变霉素-1	Mu-1	[54830-49-8]	*M. inyoensis*+streptamine	OH	CH_3	CH_3	OH	OH	H	H		[270]
(211)	突变霉素-1a	Mu-1a	[54830-50-1]	*M. inyoensis*+streptamine	OH	CH_3	$COCH_3$	OH	OH	H	H		[270]
(212)	突变霉素-1b	Mu-1b	[54830-51-2]	*M. inyoensis*+streptamine	OH	CH_3	H	OH	OH	H	H		[270]
(213)	突变霉素-2	Mu-2	[54830-48-7]	*M. inyoensis*+2,5-dideoxystreptamine	OH	CH_3	CH_3	H	H	H	H		[270]
(214)	突变霉素-5	Mu-5	[55750-88-4]	*M. inyoensis*+5-amino-deoxystreptamine	OH	CH_3	CH_3	H	NH_2	H	H		[270]



(215)	庆大霉素 C_1	gentamicin C_1	[25876-10-2]	*M. purpurea*	NH_2	H	H	CH_3	$NHCH_3$	OH	H	CH_3	[271,272]
(216)	庆大霉素 C_2	gentamicin C_2	[25876-11-3]	*M. purpurea*	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	OH	H	CH_3	[271,272]
(217)	庆大霉素 C_{1a}	gentamicin C_{1a}	[26098-04-4]	*M. purpurea*	NH_2	H	H	H	NH_2	OH	H	CH_3	[271,272]
(218)	2-羟基庆大霉素 C_1	2-hydroxygentamicin C_1	[60802-56-4]	*M. purpurea*+streptamine	NH_2	H	H	CH_3	$NHCH_3$	OH	OH	CH_3	[273,274]
(219)	2-羟基庆大霉素 C_2	2-hydroxygentamicin C_2	[60768-15-2]	*M. purpurea*+streptamine	NH_2	H	OH	CH_3	NH_2	OH	OH	CH_3	[273,274]
(220)	5-去氧庆大霉素 C_1	5-deoxygentamicin C_1	[60768-21-0]	*M. purpurea*+2,5-dideoxystreptamine	NH_2	H	H	CH_3	$NHCH_3$	H	H	CH_3	[273,274]
(221)	5-去氧庆大霉素 C_2	5-deoxygentamicin C_2	[60768-22-1]	*M. purpurea*+2,5-dideoxystreptamine	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	H	H	CH_3	[273,274]
(222)	5-去氧庆大霉素 C_{1a}	5-deoxygentamicin C_{1a}	[60768-20-9]	*M. purpurea*+2,5-dideoxystreptamine	NH_2	H	H	H	NH_2	H	H	CH_3	[273,274]
(223)	庆大霉素 C_{2a}	gentamicin C_{2a}	[59751-72-3]	*M. purpurea*, *M. echinospora*	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	OH	H	CH_3	[275]
(224)	相模霉素	sagamicin(gentamicin C_{2b})	[52093-21-7]	*M. purpurea*-var.	NH_2	H	H	H	$NHCH_3$	OH	H	CH_3	[275]
(225)	4″-去甲基庆大霉素 C_1	4″-demethylgentamicin C_1	[66322-28-9]	*M. purpurea-nigrescens*	NH_2	H	H	CH_3	$NHCH_3$	OH	H	H	[276]
(226)	4″-去甲基庆大霉素 C_2	4″-demethylgentamicin C_2	[66277-10-9]	*M. purpurea-nigrescens*	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	OH	H	H	[276]
(227)	4″-去甲基庆大霉素 C_{1a}	4″-demethylgentamicin C_{1a}	[61769-70-3]	*M. purpurea-nigrescens*	NH_2	H	H	H	NH_2	OH	H	H	[276]

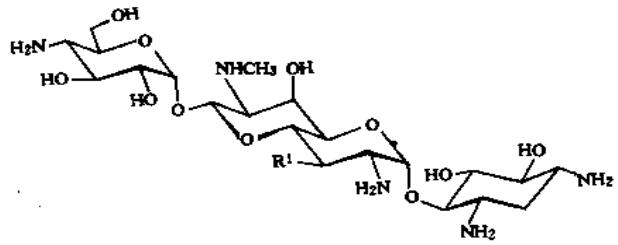
续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号	主要产生菌和前体化合物	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	参考文献
(228)	5-去氧-5-氟庆大霉素 C_2	5-deoxy-5-fluorogentamicin C_2		*M. purpurea*+2,5-dideoxy-5-fluorostreptamine	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	F	H	CH_3	[273]
(229)	5-去氧-5-碘庆大霉素 C_2	5-deoxy-5-iodogentamicin C_2		*M. purpurea*+2,5-dideoxy-5-iodostreptamine	NH_2	H	H	CH_3	NH_2	I	H	CH_3	[273]
(230)	庆大霉素 X_2	gentamicin X_2	[36889-17-5]	*M. purpurea*	NH_2	OH	OH	H	OH	OH	H	CH_3	[276]
(231)	庆大霉素 B	gentamicin B	[36889-15-3]	*M. purpurea*	OH	OH	OH	H	NH_2	OH	H	CH_3	[277]
(232)	庆大霉素 B_1	gentamicin B_1	[36889-16-4]	*M. purpurea*	OH	OH	OH	CH_3	NH_2	OH	H	CH_3	[277]
(233)	抗生素 G-418	G-418	[49863-47-0]	*M. rhodorangea*	NH_2	OH	OH	CH_3	OH	OH	H	CH_3	[276]
(234)	抗生素 JI-20A	JI-20A	[51846-97-0]	*M. purpurea* JI-20	NH_2	OH	OH	H	NH_2	OH	H	CH_3	[276]
(235)	抗生素 JI-20B	JI-20B	[51846-98-1]	*M. purpurea* JI-20	NH_2	OH	OH	CH_3	NH_2	OH	H	CH_3	[276]

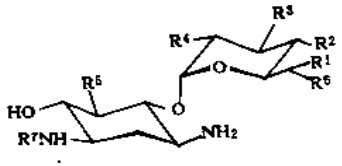


(236)	庆大霉素 A	gentamicin A	[13291-74-2]	*M. purpurea*	H	OH	$NHCH_3$	OH	OH	NH_2	OH	OH	[278]
(237)	庆大霉素 A_1	gentamicin A_1	[55925-13-8]	*M. purpurea*	OH	H	$NHCH_3$	OH	OH	NH_2	OH	OH	[279]
(238)	庆大霉素 A_2	gentamicin A_2	[55715-66-7]	*M. purpurea*	H	OH	OH	OH	OH	NH_2	OH	OH	[280]
(239)	庆大霉素 A_3	gentamicin A_3	[55715-67-8]	*M. purpurea*	OH	H	$NHCH_3$	OH	OH	OH	OH	NH_2	[279]
(240)	庆大霉素 A_4	gentamicin A_4	[55904-33-1]	*M. purpurea*	H	OH	$N(CHO)CH_3$	OH	OH	NH_2	OH	OH	[279]
(241)	稀少霉素-1	seldomycin-1	[56276-04-1]	*S. hofunensis*	H	OH	OH	NH_2	OH	NH_2	OH	OH	[281,282]
(242)	稀少霉素-3	seldomycin-3	[56276-05-2]	*S. hofunensis*	H	OH	OH	NH_2	OH	NH_2	OH	NH_2	[281,282]
(243)	稀少霉素-5	seldomycin-5	[56276-26-7]	*S. hofunensis*	H	OCH_3	NH_2	NH_2	OH	NH_2	H	NH_2	[281,283]
(244)	突变霉素-2a	Mu-2a	[54797-14-7]	*M. purpurea*	H	OH	$NHCH_3$	OH	H	NH_2	OH	OH	[270]

表 11 单取代-2-去氧链霉胺衍生物

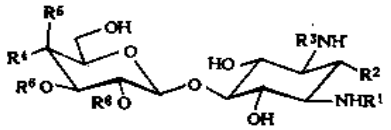


结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	参考文献
(245)	安普霉素	apramycin	[37321-09-8]	*Streptomyces tenebrarius*	H							[284]
(246)	氧安普霉素	oxyapramycin	[56283-52-4]	*S. tenebrarius*	OH							[285]



(247)	新霉胺	neamine	[3947-65-7]	*S. fradiae*, *S. tenebrarius*, *S. kanamyceticus*	NH_2	OH	OH	NH_2	OH	H	H	[286]
(248)	尼拉霉胺	nebramine	[34051-04-2]	*S. hofunensis*	NH_2	OH	H	NH_2	OH	H	H	[285]
(249)	利维霉胺	lividamine	[36019-33-7]	*S. tenebrarius*	OH	OH	H	NH_2	OH	H	H	[285]
(250)	巴龙霉胺	paromamine	[534-47-4]	*S. kanamyceticus*, *Micromonospora purpurea*, *S. tenebrarius*	OH	OH	OH	NH_2	OH	H	H	[247]
(251)	庆大霉胺 C_1	gentamine C_1	[51053-37-3]	*M. purpurea-nigrescens*	$NHCH_3$	H	H	NH_2	OH	CH_3	H	[276]
(252)	庆大霉胺 C_2	gentamine C_2	[51053-38-4]	*M. purpurea-nigrescens*	NH_2	H	H	NH_2	OH	CH_3	H	[276]
(253)	庆大霉胺 C_{1a}	gentamine C_{1a}	[35025-95-7]	*M. purpurea-nigrescens*	NH_2	H	H	NH_2	OH	H	H	[276]
(254)	抗生素 NK-1003	NK-1003	[31077-71-1]	*S. kanamyceticus*	NH_2	OH	OH	OH	OH	H	H	[287]
(255)	抗生素 NK-1012-2	NK-1012-2	[20744-51-8]	*S. kanamyceticus*	OH	OH	NH_2	OH	OH	H	H	[287]
(256)	5-去氧布替罗胺	5-deoxybutirosamine	[59867-74-2]	*Bacillus circulans*	NH_2	OH	OH	NH_2	H	H	$COCH(OH)CH_2CH_2NH_2$	[256]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号	主要产生菌	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	参考文献
												
(257)	越霉素A	destomycin A	[14918-35-5]	*S. rimofaciens*	CH_3	H	H	H	OH	DAOE①		[288]
(258)	越霉素B	destomycin B	[11005-98-4]	*S. rimofaciens*	CH_3	H	CH_3	OH	H	EDOE②		[288]
(259)	越霉素C	destomycin C	[55651-94-0]	*S. rimofaciens*	CH_3	H	CH_3	H	OH	DAOE①		[289]
(260)	潮霉素B	hygromycin B	[31282-04-9]	*S. hygroscopicus*	H	H	CH_3	H	OH	DAOE①		[290]
(261)	抗生素A-396-I	A-396-I	[31357-30-9]	*Streptoverticillium eurocidicus*	H	H	H	H	OH	DAOE①		[291]
(262)	抗生素SS-56C	SS-56C	[39471-55-1]	*S. eurocidicus*	H	OH	H	H	OH	DAOE①		[292]

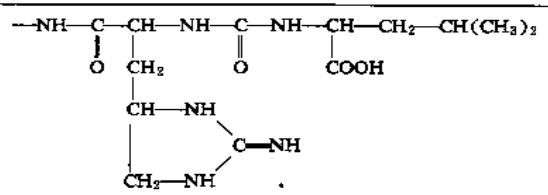
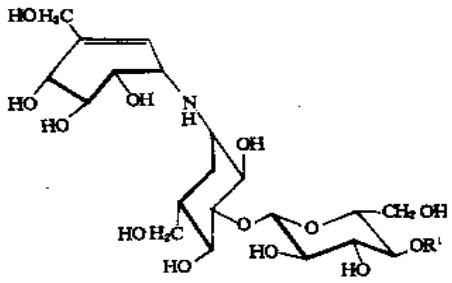
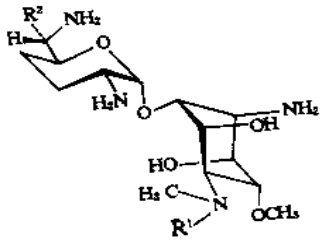
① DAOE=destomic acid ortho ester.

② EDOE=4-epidestomic acid ortho ester.

表12 其它氨基糖苷类抗生素

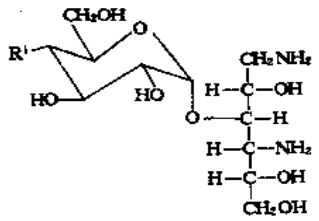
结构式编号	中文名称	英文名称	CAS登录号	主要产生菌	R^1	R^2	R^3	参考文献
(263)	春日霉素	kasugamycin	[6980-18-3]	*Streptomyces kasugaensis*	C(=NH)—COOH	OH	H	[293]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌	R^1	R^2	R^3	参考文献
(264)	肌醇胺霉素	minosaminomycin	[51746-09-9]	*Streptomyces no.* MA514-A_1	H	H		[294]
(265)	有效霉素 A	validamycin A	[37248-47-8]	*S. hygroscopicus*	H			[295]
(266)	有效霉素 E	validamycin E	[12650-71-4]	*S. hygroscopicus*	α-D-glucopyranosyl			[295]
(267)	福提霉素 A(阿司米星)	fortimicin A (astromicin)	[55779-06-1]	*Micromonospora olivoasterospora*	$COCH_2NH_2$	CH_3		[296]

续表

结构式编号	中文名称	英文名称	CAS 登录号	主要产生菌	R^1	R^2	R^3	参考文献
(268)	福提霉素 B	fortimicin B	[54783-95-8]	*M. olivoasterospora*	H	CH_3		[296]
(269)	福提霉素 C	fortimicin C	[62874-51-5]	*M. olivoasterospora*	$COCH_2NHCONH_2$	H		
(270)	福提霉素 D	fortimicin D	[67330-20-5]	*M. olivoasterospora*	$COCH_2NH_2$	H		
(271)	福提霉素 KE	fortimicin KE	[67330-21-6]	*M. olivoasterospora*	H	H		



(272)	山梨醇菌素 A_1	sorbistin A_1	[60534-70-5]	*Pseudomonas sorbicini*	$NHCOC_2H_5$			[297]
(273)	山梨醇菌素 A_2	sorbistin A_2	[60534-69-2]	*Ps. sorbicini*	$NHCOCH_2CH_2CH_3$			[297]
(274)	山梨醇菌素 B	sorbistin B	[60502-99-0]	*Ps. sorbicini*	$NHCOCH_3$			[297]
(275)	山梨醇菌素 D	sorbistin D	[60502-98-9]	*Ps. sorbicini*	OH			[297]

菌活性随试验菌种的不同比庆大霉素 C_2 差几十倍或上百倍。

氨基糖也是分子中重要的组成部分，它们以糖苷键结合于氨基环醇的 C-4、C-5 或 C-6 位，其中一个氨基糖通常连接在氨基环醇的 C-4 位。连接在 C-4 位上的糖必须至少有一个氨基才有抗菌活性，作用的强度依下列顺序递减：2′,6′-二氨基>6′-氨基>2′-氨基>羟基。

氨基糖部分的脱氧产物比它们相应的羟基化合物的活性高，妥布霉素和地贝卡星(dibekacin)分别是 3′-去氧和 3′,4′-双去氧卡那霉素 B，它们的抗菌活性都明显提高。但如果用甲氧基或氨基来取代 3′-和 4′-羟基，往往导致活性下降。用双键取代 3′,4′-羟基也会使活性下降，但 4′,5′-位引入双键却能增强活性。梅泽滨夫等合成了 5,3′,4′,4″,6″-五去氧卡那霉素 B 和 5,2′,3′,4′,4″,6″-六去氧卡那霉素，它们仍有强抗菌和抑制蛋白质合成的能力。若将 2″位羟基进一步脱去，生成相应的七去氧衍生物，则它的抗菌活力仅为卡那霉素 B 的1/5～1/3。

分子中增加一个或几个糖能使抗生素的抗菌活性显著提高。新霉素比核糖霉素多一个糖，而前者的抗菌活性就比后者强得多。

(2) 生物活性 氨基糖苷类抗生素的抗菌谱主要含革兰氏阴性菌，其中包括大肠杆菌、克雷白菌属、肠杆菌属、沙雷氏菌属、变形杆菌属、产碱杆菌属、不动杆菌属、志贺菌属、沙门菌属、枸橼酸杆菌等。有的品种对绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌、结核杆菌有很强的抗菌作用。本类抗生素对奈瑟菌属、链球菌属和厌氧菌常无效。

一些氨基糖苷类抗生素对螺旋体有活性，另外也有一些抗生素对寄生虫、原生动物和部分真菌有相当程度的作用。

这类抗生素的抗菌活性在碱性介质中较强。根据对一些敏感菌的最低抑菌浓度，可以将它们分为二组[298]：最低抑菌浓度范围在 0.1～1.0μg/ml 的为一组，包括庆大霉素、西索米星、乙基西索米星、妥布霉素；另一组为 1～16μg/ml，包括链霉素、新霉素、卡那霉素、双去氧卡那霉素、阿米卡星。

耐药菌株的不断出现，严重影响了氨基糖苷类抗生素的应用。目前认为细菌产生耐此类药物的机制主要有三种，即细菌突变而致使核糖体不结合药物、改变细菌对药物的通透性及产生钝化酶。其中最后一个机制最为重要，已发现数十种耐药菌钝化酶，主要是乙酰转移酶(AAC)、磷酸转移酶(APH)及腺苷转移酶(AAD)3 类。表 13 列出各钝化酶及它们所作用的底物[296]。

2.3.5. 毒副作用

本类抗生素的毒副作用主要有以下几种。

(1) 耳毒性 氨基糖苷类抗生素主要损害第八对颅(侧)神经，对听觉和前庭机能产生影响。听觉机能障碍首先表现在对高频(400～800Hz)听力的影响，如果产生严重耳毒性，则也表现在对低频听觉的影响，从而影响日常听力。这种影响特别对于婴幼儿是不可逆的和永久的。前庭机能障碍主要表现在头晕、耳鸣及眼球震颤等方面，严重的可产生共济失调和梅尼埃尔氏综合症。

表 13 氨基糖苷类抗生素耐药菌中的钝化酶

钝化酶及其作用部位	主要作用底物	耐药菌
N-乙酰转移酶		
6′-乙酰转移酶 AAC(6′)	卡那霉素、庆大霉素	大肠杆菌、莫拉氏菌、绿脓杆菌、金葡菌
3-乙酰转移酶 AAC(3)	庆大霉素、卡那霉素	大肠杆菌、绿脓杆菌、克雷白菌
2′-乙酰转移酶 AAC(2′)	庆大霉素、卡那霉素 B	普罗威登斯菌
O-磷酸转移酶		
3′-磷酸转移酶 APH(3′)	卡那霉素、核糖霉素	大肠杆菌、绿脓杆菌、金葡菌、表葡菌、乙酸钙不动杆菌
5″-磷酸转移酶 APH(5″)	核糖霉素	绿脓杆菌
2″-磷酸转移酶 APH(2″)	庆大霉素、卡那霉素	金葡菌
3″-磷酸转移酶 APH(3″)	链霉素	大肠杆菌、绿脓杆菌、流泪假单胞菌、胡罗卜软腐欧文氏菌
6-磷酸转移酶 APH(6)	链霉素	绿脓杆菌
O-腺苷转移酶		
2″-腺苷转移酶 AAD(2″)	庆大霉素、卡那霉素	大肠杆菌
4′-腺苷转移酶 AAD(4′)	妥布霉素、卡那霉素	金葡菌、表葡菌
3″-腺苷转移酶 AAD(3″)	链霉素、大观霉素(9-OH)	大肠杆菌、金葡菌
6-腺苷转移酶 AAD(6)	链霉素	金葡菌

(2) 肾毒性 氨基糖苷类抗生素在肾小管细胞中沉积，引起组织变化(严重的会导致坏死)，降低肾小球过滤率，产生蛋白尿、糖尿等。由氨基糖苷类抗生素引起的肾功能变化可以通过暂停用药等方法而很快得到恢复。肾毒性的大小次序为：新霉素>卡那霉素=西索米星>庆大霉素=阿米卡星>妥布霉素>链霉素。该毒性

的产生还与许多因素有关（见表14）。

表14　氨基糖苷类肾毒性的潜在危险因素

与药物有关的因素	与病人有关的因素
剂量	年龄
疗程（延续时间）	肾功能
给药方案	肝功能
以往的氨基糖苷类治疗史	病情轻重
药物的选择	钠容量
联合用药	其它体质因素
利尿剂	
环孢素	
顺氯氨铂	
两性霉素	

（3）神经肌肉阻滞　使用本类抗生素可能会出现箭毒样作用。大剂量肌注或快速静注可引起心肌抑制、呼吸衰竭等，可用新斯的明或钙剂（静注）对抗。

（4）其它　有血象变化、肝酶增高、周围神经炎、视力模糊等反应。本类抗生素也可引起过敏反应。

2.3.6. 制备方法

（1）发酵法　氨基糖苷类抗生素的产生菌大多为链霉菌或小单孢菌，少数来自假单孢菌或细菌等。工业生产上为了获得高产菌株，通常使用经过诱变改良的菌种。

发酵培养基通常含有黄豆饼粉等有机氮源、无机氮源，以及糊精、淀粉、葡萄糖等碳源，还有碳酸钙、微量元素等。此外，不同的氨基糖苷类抗生素产生菌对营养成分的要求也各不相同，有些菌种在种子培养或发酵培养过程中，还需加入酵母或牛肉浸膏、氨基酸等。

发酵温度一般在25～28℃之间，生产中常采用间歇补料和流加补料工艺。

经过5～7天的发酵，通常用酸处理发酵液将抗生素释放出来，过滤或离心分离。这类抗生素一般都以离子交换法提炼精制。滤液以不同型号的离子交换树脂分别进行交换、脱盐、脱色，最后经无菌过滤后以喷雾干燥或冷冻干燥制得成品。由于氨基糖苷类抗生素的产生菌绝大多数能产生结构相似的多种组分，产品分离纯化比较困难。

发酵法生产氨基糖苷类抗生素的工艺流程简示如下：

菌种 —[斜面培养]→ 斜面种子 —[摇瓶培养]→ 摇瓶种子

摇瓶种子 —[种子罐培养]（2～3级）→ 种子培养液 —[发酵罐培养]→ 发酵液 —[过滤]→ 滤液

滤液 —[吸附]（阳离子交换树脂）→ 饱和树脂 —[洗脱]→ 洗脱液 —[脱盐、脱色、浓缩]→ 成品浓缩液 —[无菌过滤、干燥]→ 成品

（2）半合成法　根据这类抗生素分子中羟基、氨基能被耐药菌中钝化酶磷酸化、腺苷化及乙酰化的耐药机理，通常在这些钝化酶的作用部位对抗生素的化学结构进行改变，从而以半合成手段获得药效更佳的氨基糖苷类化合物。采取的主要方法有去羟基、*N*-烷基化及*N*-烷酰基化等等。

a. 去羟基　氨基糖苷类抗生素结构中的羟基是耐药菌磷酸转移酶和腺苷转移酶的作用部位。去除羟基，特别是去除C-3′和C-4′羟基是通过结构改造扩大本类抗生素抗菌谱、增强抗菌活力的有效方法。梅泽滨夫合成了3′-去氧卡那霉素，它对卡那霉素敏感菌具有与卡那霉素同样的抗菌活性，并对卡那霉素耐药菌，如带R-因子的大肠杆菌、耐药的葡萄球菌等也有很好的抑制作用。地贝卡星是在卡那霉素B受钝化酶作用部位C-3′和C-4′去氧而合成的，它对许多卡那霉素耐药菌有很强的活性而且对绿脓杆菌也有效。3′-去氧卡那霉素B又称妥布霉素是微生物 *S. tenebrarius* 产生的一种天然抗生素，它对耐药菌包括绿脓杆菌均有很强的活性。除了以发酵法获得外，还可通过卡那霉素B经C-3′选择性去氧来获得。

Sato等合成了3″-去氧双氢链霉素，它对产生钝化酶的大肠杆菌和伤寒沙门氏菌的最低抑菌浓度分别为1.56和0.78μg/ml，而双氢链霉素对此二菌的最低抑菌浓度分别为大于25.0及25.0μg/ml。

此外，还合成了3′-去氧核糖霉素、3′-去氧布替罗星、3′-去氧新霉素B、3′,4′-双去氧核糖霉素、3′,4′-双去氧布替罗星B、3′,4′-双去氧新霉素、4′-去氧、3′,4′-双去氧及4′,4″-双去氧巴龙霉素等。它们的抗菌活性比母体稍强或相当，但能抵制有关磷酸转移酶及腺苷转移酶的进攻。

但并不是任何位置上去羟基都能奏效。卡那霉素的C-2″羟基对该抗生素的抗菌作用起着重要作用，如将它去除则抗菌活性会明显下降。卡那霉素C的C-6′位羟基是保持抗菌活性所必需的基团，羟基一旦被去除则活性消失。布替罗星A及核糖霉素的C-5″羟基若被去除，抗菌活性将急剧下降，3′,4′,5″-三去氧核糖霉素的抗菌活性低于或等于母体。这可能是由于C-5″羟基与C-2′位上的氨基能形成稳定的分子内氢键，阻碍了核糖部分的自由旋转以保持整个分子的立体构型，发挥其抗菌作用。此外，4″-去氧庆大霉素C_1、2″-去氧庆大霉素C_2和4′-去氧阿米卡星的活性均比母体弱。

b. *N*-烷基化　氨基是赋予这类抗生素抗菌活性的重要基团，但也是乙酰转移酶的作用部位。将氨基去除或引入取代基能有效地抑制酶的进攻，但氨基的消除会引起抗生素的抗菌活性下降而失去结构改造的意义。乙基西索米星是在西索米星C 1位氨基上引入乙基的化合物，它的抗菌谱与母体抗生素相似，但抗菌能力比母体

强而且对耐庆大霉素、西索米星的病原菌均有作用，另外它的慢性毒性低、听觉损伤轻。Nakagawa 合成了 4 个 *N*-乙基卡那霉素衍生物及 5 个 *N*-乙基卡那霉素 B 的衍生物，但它们的抗菌活性均比母体差。6′-*N*-甲基卡那霉素和 6′-*N*-甲基-3′，4′-双去氧卡那霉素 B 的体外抗菌活性却均比母体为强。其中 6′-*N*-甲基卡那霉素对耐卡那霉素的大肠杆菌有效，但对绿脓杆菌无活性；而 6′-*N*-甲基-3′,4′-双去氧卡那霉素 B 不仅对耐卡那霉素的大肠杆菌有效，而且对绿脓杆菌也有抑制作用。

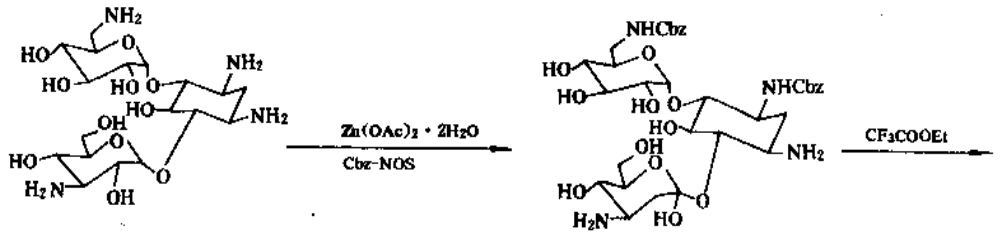
1-*N*-(1,3-二羟基-2-丙基)卡那霉素 B(UK-31214)是以卡那霉素 B 为原料，先将 4 个氨基甲酰化，再用1,3-二羟基丙酮和氰基硼氢化钠进行烷基化，以后水解去除保护基而获得。它的抗菌作用和阿米卡星相似，对耐药性的绿脓杆菌和大肠杆菌比庆大霉素强 4 倍，比卡那霉素分别强 8 和 10 倍以上，且耳肾毒性也较低。此外，还合成了 1-*N*-［(S)-3-氨基-2-羟基丙基］庆大霉素，它具有抗菌谱广和不被许多耐药菌失活的特点。

c. 烷酰基化　核糖霉素与布替罗星结构、抗菌活性的比较，启发人们将 L-γ-氨基-α-羟基丁酰基(L-AHB)引入其它氨基糖苷类抗生素中，Nakagawa 将 L-AHB 分别引入到卡那霉素的各个氨基上，合成了 BB-K_8（阿米卡星，amikacin）(276)、BB-K_6、BB-K_{29}、BB-K_{11}，结果表明阿米卡星的抗菌活性最高，对各种含 3′-磷酸转移酶、2″-腺苷转移酶的耐药菌包括绿脓杆菌均有很强的抑制作用。另外，它具有血浓度高、毒性较低等优点，从而成为半合成氨基糖苷类抗生素中典型的化合物之一，并被广泛地应用于临床。现在生产阿米卡星的半合成反应见图 27[300]，以该方法制备阿米卡星总收率在 60%以上，比以往的老工艺（收率一般低于 30%）提高很多。

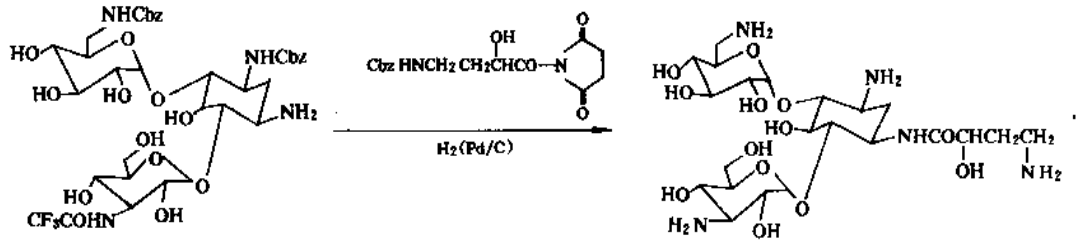
若将 AHB 侧链的构型由 L 型改为 D 型，则化合物的抗菌活性降为 1/10～1/8；侧链的构型改为 DL 型，则抗菌活性为阿米卡星的一半。以异丝氨酰基代替 L-AHB 合成了一系列衍生物，尽管其中有些化合物的抗菌谱与阿米卡星相似，但它们的抗菌活性均不如阿米卡星。异帕米星 (isepamicin) 是 1-*N*-［(*S*)-3-氨基-2-羟基丙酰基］庆大霉素 B，它不被使庆大霉素失活的腺苷转移酶或乙酰转移酶所修饰，其肾毒性也较庆大霉素和阿米卡星低。

为了寻找对耐药菌有效的抗生素，往往在抗生素结构上的两个或两个以上部位进行化学修饰。将 3′,4′-双去氧卡那霉素 B（地贝卡星，dibekacin）的 C-1 位 NH_2 上接 L-AHB 侧链，即可合成丁胺双去氧卡那霉素 B（阿贝卡星，arbekacin），它对各种耐药菌的作用比母体化合物更要强得多。5-去氧-6′-*N*-甲基丁胺卡那霉素 B 则是对卡那霉素 B 进行去羟基、*N*-烷基化和 *N*-酰基化的结果，它对各种耐药菌及绿脓杆菌有很强的抑制作用。

另外，除了上述 3 种常用的方法外还有一些结构改造的途径可增强抗生素的抗菌活性，如 5″-去氧-5″-氨基布替罗星 A 就是在 C-5″位用氨基取代羟基而获得，它对沙雷氏菌及绿脓杆菌的活性比母体抗生素更强。



卡那霉素 A (194)



阿米卡星 (276)

Cbz：—OCOCH₂C₆H₅

NOS：*N*-羟基丁二酰亚胺

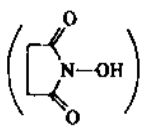


图 27　阿米卡星的半合成反应

2.3.7. 分析与鉴别

(1) 定性分析及一般鉴别方法

a. 显色反应　取少量本类抗生素的水溶液，加入茚三酮的吡啶水溶液，摇匀，水浴中加热几分钟，即显紫蓝色。

b. 薄层层析　取供试品与标准品各配成一定浓度的水溶液，分别点样于同一硅胶薄板上，用相应的展开剂层析后晾干，喷以茚三酮的吡啶水溶液，100℃加热几分钟，供试品所显主斑点的显色和位置应与标准品的主斑点相同。

(2) 生物检定法　氨基糖苷类抗生素的生物检定参照《中华人民共和国药典》1990版中的抗生素微生物检定法测定。生产中，通常采用二剂量法进行测定，检定菌有枯草芽孢杆菌、短小芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌等。

(3) 化学检定法[301,302]

a. 分光光度法　氨基糖苷类抗生素与显色剂反应生成衍生物，用分光光度计在紫外及可见光区测定其吸收度，并根据标准曲线计算它们的效价（含量）。常用的显色剂有五氰亚硝酰铁酸二钠、2,4-二硝基氟苯、Hantzch试剂、碱式酒石酸铜、2,3,5,6-四氯醌、邻苯二酚、丹磺酰氯等。

b. 高效液相色谱法　随着高效液相色谱(HPLC)技术的不断发展，越来越多的氨基糖苷类抗生素采用HPLC法进行测定（见表15）。由于这类抗生素不含发色基团，目前主要是采用荧光试剂进行柱前衍生化，并用荧光或紫外检测器进行检测。

表15　氨基糖苷类抗生素的HPLC测定

抗生素	衍生化试剂	色谱柱	流动相	检测波长	参考文献
新霉素	FDNB	Zorbax SIL 250×4.6mm	二氯乙烷　790ml 庚烷　150ml 甲醇　55ml 水　3.6ml 三乙胺　1.5ml	UV 350nm	[303]
卡那霉素	OPA	ODS-18 300×4.0 mm	甲醇　70% 0.2%EDTA三钾水溶液　30%	激发 330nm 发射 425nm	[304]
阿米卡星	OPA				
妥布霉素	FDNB	RP-18(Merck) 300×3.9mm	水　30 丙酮　70 乙酸　0.1	UV 365nm	[305]
庆大霉素	OPA-MAA	ODS-Hypersil 100×4.6mm	庚基磺酸钠　5g 水　280ml 冰醋酸　50ml	UV 350nm	[306]
福提霉素A (阿司米星)	DNB	Du Pont Zorbax C-8 250×4.6mm	甲醇　26 水　32 四氢呋喃　42	UV 254nm	[307]
卡那霉素B (卡那霉素中)	OPA	Zorbax ODS 250×4.6mm YWG-C_{18} 250×4mm	乙腈　26% 甲醇　28% 冰醋酸　5% 已基磺酸钠　0.02mol/L	UV 335nm	[308]
相模霉素	OPA	Radial-Pak C_{18}	乙腈 无水甲醇 0.1%三羟甲基氨基甲烷	激发 338nm 发射 425nm	[309]
越霉素	OPA	Waters-C_{18} 250×4.6mm	甲醇　53 0.01mol/L磷酸缓冲液　47 (pH值7.0)	UV 333nm	[310]

注：DNB=3,5-dinitrobenzoyl chloride,3,5-二硝苯甲酰氯；FDNB=1-fluoro-2,4-dinitrobenzene,1-氟-2,4-二硝基苯；MAA=mercaptoacetic acid,巯基乙酸；OPA=*o*-phthalaldehyde,邻苯二醛。

2.3.8. 主要品种

2.3.8.1. 链霉素 链霉素是由 Waksman 于 1944 年发现的第一个应用于临床的氨基糖苷类抗生素，其产生菌为灰色链霉菌（*S. griseus*），CAS 登录号、结构式见表 8（**150**），$C_{21}H_{39}O_{12}N_7$，分子量 581.6。游离碱为白色粉末；硫酸盐为白色或类白色粉末。$[\alpha]_D^{20}$ 为 −83.2°（水），无臭、味苦，易溶于水，微溶于乙醇，不溶于丙酮和乙醚中。链霉素在 pH 值 3～7 的水溶液中较稳定，遇强酸、强碱、脲或其它羰基化合物、半胱氨酸或其它巯基化合物易失活。

据《中华人民共和国药典》（1990 版）记载，硫酸链霉素按干燥品计，每 mg 的效价不得少于 720 链霉素单位；每 ml 含 20 万单位的溶液的 pH 值为 4.5～7.0；干燥失重不得超过 6.0%。制剂为注射用硫酸链霉素，供肌内注射。

链霉素是一种广谱抗生素，它对结核杆菌、布氏杆菌、流感杆菌、大肠杆菌、沙门菌属、痢疾杆菌、克雷白杆菌有良好的抗菌作用，对一些革兰氏阳性菌，如炭疽杆菌、葡萄球菌也有一定抗菌作用。临床上主要用于治疗结核杆菌感染，也常与其它抗生素联合用于布氏杆菌病、鼠疫、细菌性心内膜炎、败血症以及其它敏感菌所致的感染。

链霉素的主要副作用是过敏反应及毒性反应，它能引起荨麻疹、药物热、关节痛、肌肉痛、嗜酸性细胞增多综合症、接触性皮炎等过敏症状，也可导致过敏性休克。严重的不良反应为对第八对颅神经的损害，可引起前庭功能障碍和听觉丧失。链霉素对肾脏有轻度损害，但停药后即可恢复。

中国自 1958 年开始大量生产链霉素。目前主要由上海第四制药厂、山东济宁抗生素厂、华北制药厂等厂家生产。

2.3.8.2. 卡那霉素 卡那霉素发现于 1957 年，由 *S. kanamyceticus* 产生，含有 A，B，C 3 种组分。其中 A 组分的 CAS 登录号、结构式见表 10（**194**），$C_{18}H_{36}O_{11}N_4$，分子量 484，游离碱熔点 263～268℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$ 为 +146°（0.05mol/L 硫酸）。临床使用的是以 A 组分为主的硫酸盐，为白色或类白色结晶性粉末，易溶于水，不溶于乙醇、乙酸乙酯、氯仿、丙酮和苯中。在室温、pH 值 2～11 的溶液中相当稳定。据《中华人民共和国药典》（1990 版）记载，硫酸卡那霉素按干燥品计，每 mg 的效价不得少于 670 卡那霉素单位；含本品 50mg/ml 的水溶液 $[\alpha]_D$ 为 +102～+110°；含本品 30mg/ml 的水溶液 pH 值为 6.0～8.0；干燥失重不得超过 4.0%，炽灼残渣不超过 0.5%。制剂有注射用硫酸卡那霉素和硫酸卡那霉素滴眼液。

卡那霉素是广谱抗生素，对大肠杆菌、产气杆菌、克雷白杆菌、肠杆菌属、变形杆菌、结核杆菌等有很强的抗菌作用，对金黄色葡萄球菌和耐药性金黄色葡萄球菌也有效，另外布氏杆菌、流感杆菌等对卡那霉素也有一定程度的敏感。绿脓杆菌、革兰氏阳性菌（除金黄色葡萄球菌外）、厌氧菌、真菌、病毒等对该抗生素均耐药。

临床上，卡那霉素用于治疗敏感细菌所致的各种感染，如败血症、心内膜炎、呼吸道感染。也用作抗结核的第二线药物。口服卡那霉素可控制肠道感染及用作肠道手术前准备。此外，卡那霉素还被用作一些半合成品种的起始原料。

卡那霉素的主要副反应是对肾脏和听觉神经的毒性，引起肾脏病变、听觉神经损害和听力丧失。其它副作用有头晕、手足发麻、荨麻疹、嗜酸粒细胞增多等。

中国于 1965 年从云南西双版纳土壤中分离到卡那霉素链霉菌，进而研制成功国产卡那霉素。现有上海第四制药厂、湖南岳阳第一制药厂等 20 多个厂家生产。

2.3.8.3. 阿米卡星 阿米卡星（丁胺卡那霉素，amikacin）[37517-28-5]（**276**），$C_{22}O_{43}O_{13}N_5$，分子量 585.6，熔点 203～204℃，为半合成氨基糖苷类抗生素，诞生于 1972 年。它是通过将氨基羟丁酰链引入卡那霉素 A 分子的链霉胺部分而得。本品为白色结晶性粉末，无臭，无味，极易溶于水，几乎不溶于甲醇、丙酮或氯仿中。

据《中华人民共和国药典》（1990 版）记载，硫酸阿米卡星按干燥品计，每 mg 的效价不得少于 690 阿米卡星单位；外观为白色或类白色结晶性粉末，无臭无味；含本品 10mg/ml 的溶液 $[\alpha]_D$ 为 +72～+85°，pH 值为 6.0～7.5；干燥失重不得超过 5.0%。制剂为注射用硫酸阿米卡星。

阿米卡星的抗菌谱与庆大霉素相似，但它对钝化酶的敏感性比庆大霉素和妥布霉素差，因此对一些耐药菌感染仍有效。很多革兰氏阴性杆菌，如变形杆菌、大肠杆菌、绿脓杆菌、克雷白杆菌、沙雷杆菌，对阿米卡星敏感。另外，本品对结核杆菌、非典型性分支杆菌和金黄色葡萄球菌也有良好抗菌作用。其它革兰氏阳性球菌（包括粪链球菌）、厌氧菌、立克次体、真菌和病毒均对本品不敏感。

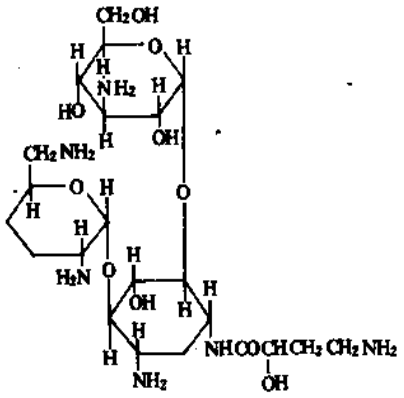
临床上主要用于对卡那霉素或庆大霉素耐药的革兰氏阴性杆菌所致的尿路、生殖系统、腹腔、软组织、骨和关节等部位的感染，也用于败血症的治疗。

本品的耳毒性与肾毒性与卡那霉素近似，对第八对颅神经有损害，肾功能减退、应用利尿药的患者应谨慎使用。

中国从 1975 年开始研制阿米卡星，1981 年试制成功并通过技术鉴定，继而投产。现主要有成都第四制药厂、上海第四制药厂、金华制药厂等厂家生产。

2.3.8.4. 阿贝卡星 阿贝卡星（丁胺双去氧卡那

霉素 B，arbekacin）出现于 1973 年。它是由梅沢滨夫等人针对细菌对于抗生素钝化作用的耐药机制而研究出来的半合成氨基糖苷类抗生素。阿贝卡星［51025-84-5］(277)，$C_{22}H_{44}O_{10}N_8$，分子量 553。临床上使用的硫酸盐为白色粉末，无味，易溶于水，几乎不溶于乙醇或乙醚。



(277)

阿贝卡星为广谱抗生素，对革兰氏阳性、阴性菌均有抗菌作用，特别是对近年来有增多趋势的耐甲氧西林金葡菌（MRSA）有效，故临床上主要用于由 MRSA 感染引起的败血症、肺炎的治疗。

本品的耳毒性低于阿米卡星，肾毒性低于其母体化合物 3′,4′-双去氧卡那霉素 B（地贝卡星）。临床使用可能出现的不良反应有皮疹等过敏症状、腹泻、耳鸣、眩晕、听觉障碍等。

该品种目前中国尚未开发。

2.3.8.5.　庆大霉素　又名艮他霉素，发现于 1963 年，由 *Mic. purpurea* 产生。主要由庆大霉素 C_1，C_2 和 C_{1a} 3 种组分组成，其中 C_1 一般占 40%，C_2 占 35%，C_{1a}占 25%，相应的 CAS 登录号、结构式见表 10 (215)，(216)，(217)。常用的硫酸盐为白色或类白色结晶性粉末，易溶于水，不溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。据《中华人民共和国药典》(1990 版）记载，硫酸庆大霉素按干燥品计，每 mg 的效价不得少于 590 庆大霉素单位；含本品 50mg/ml 的水溶液 $[\alpha]_D$ 为＋107～＋121°；含本品 40mg/ml 的水溶液 pH 值为 4.0～6.0；干燥失重不得超过 8.0%，炽灼残渣不超过 0.5%。其制剂为硫酸庆大霉素注射液和硫酸庆大霉素滴眼液。

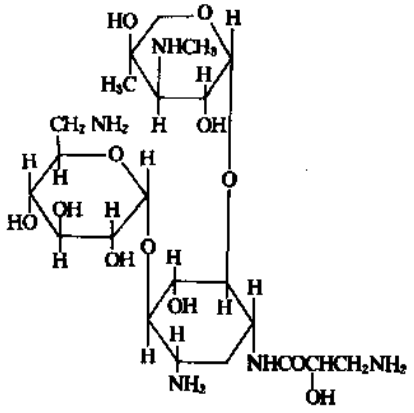
庆大霉素为广谱抗生素，几乎对所有细菌都有作用。在革兰氏阴性细菌中庆大霉素对大肠杆菌、肺炎杆菌、绿脓杆菌、克雷白杆菌、变形杆菌、痢疾杆菌等有良好抗菌作用。对布氏杆菌、鼠疫杆菌、拟杆菌属等也有抗菌作用。革兰氏阳性球菌中，金黄色葡萄球菌对本品敏感，链球菌（包括化脓性链球菌、肺炎球菌、粪链球菌等）均对本品耐药。革兰氏阳性杆菌如炭疽杆菌、白喉杆菌等对庆大霉素都敏感。体外试验结核杆菌、支原体对庆大霉素敏感，但真菌、阿米巴原虫等则多耐药。

庆大霉素主要用于大肠杆菌、产气杆菌、绿脓杆菌、变形杆菌、肺炎杆菌等引起的严重感染，如脑膜炎、败血症、肺炎、严重烧伤及泌尿系统感染等。

本品的主要副作用是对第八对颅神经的损害，对耳前庭的影响较大，对耳蜗的损害较小。有导致听力减退、重听及耳聋的可能。庆大霉素还可引起急性肾功能衰竭和肢体麻木、恶心、呕吐、血尿等不良反应。

中国于 1965 年由福建微生物研究所从福州湖泥中分离得到庆大霉素产生菌小单孢菌（*Mic. echinospora*），经研究试制获得成功后首先在上海第四制药厂投入生产，目前生产厂已达数十家。

2.3.8.6.　异帕米星　异帕米星(isepamicin)出现于 1977 年。它是以庆大霉素 B 为母体经过对其 1 位上的氨基进行化学改造而获得的半合成氨基糖苷类抗生素。异帕米星［58152-03-7］(278)，$C_{22}H_{43}O_{12}N_5$，分子量 570。临床上用的硫酸盐为白色到微黄色粉末，无味，具吸湿性，易溶于水，几乎不溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、氯仿等。



(278)

异帕米星显示广谱的抗菌作用，对革兰氏阳性、阴性菌均有效，特别对大肠杆菌、枸橼酸杆菌、克雷白杆菌、肠杆菌属、沙雷杆菌、变形杆菌、绿脓杆菌等有很强抑杀作用，而交叉耐药性小，对庆大霉素和阿米卡星耐药菌有效。临床上多用于庆大霉素耐药菌引起的感染症，如败血症、外伤、烫伤及手术伤口表面的二次感染、慢性支气管炎、支气管扩张、肺炎、肾盂肾炎、膀胱炎、腹膜炎等。

该品种的肾毒性、耳毒性及神经阻断作用比庆大霉素、阿米卡星小。可能出现的不良反应有皮疹、搔痒或发热等过敏症状，亦可能引起食欲下降、耳鸣、四肢麻木无力等。

2.3.8.7.　巴龙霉素　发现于 1957 年，是从 *S. rimosus-paromomycinus* 培养液中分离到的抗生素，含巴龙霉素 I、II 两种组分，CAS 登录号、结构式分别见表 9 (172)，(173)，$C_{23}H_{45}O_{14}N_5$，分子量 615。其硫酸盐为白

色粉末，无臭，遇光易变色，吸湿性强，易溶于水，不溶于乙醇、丙酮、氯仿及乙醚。水溶液稳定。据《中华人民共和国药典》(1990版)记载，硫酸巴龙霉素按干燥品计，每mg效价不得少于700巴龙霉素单位；含本品50mg/ml的水溶液$[\alpha]_D$为+50～+55°，pH值5.0～7.5；干燥失重不得超过7.0%。制剂为硫酸巴龙霉素片。

巴龙霉素的抗菌谱较广，对大多数革兰氏阳性和革兰氏阴性菌皆有抗菌作用，特别是对痢疾杆菌和金黄色葡萄球菌的作用较突出，对抗酸杆菌也有抑制作用，但对绿脓杆菌无作用。另外，它对阿米巴原虫有较强的抑制作用。

临床上口服用于治疗阿米巴痢疾、细菌性痢疾、婴儿腹泻、沙门菌肠炎等。巴龙霉素对牛肉绦虫病和短膜壳绦虫病也有一定疗效。

巴龙霉素口服后几乎不吸收，副作用较轻，常见者有头晕、食欲减退、恶心、呕吐及腹泻，停药后即消失。长期口服也有可能引起听力损害。肌内注射后的毒性则很强，可引起肾及听觉神经损害。

中国于1963年在福建土壤中找到了巴龙霉素的产生菌龟裂链霉菌巴龙霉素变种，于1968年试制成功，1969年投产。目前主要由无锡第一制药厂、广西梧州制药厂、开封制药厂生产。

2.3.8.8. 新霉素 发现于1949年，由*S. fradiae*产生，含A，B，C 3种组分。A组分即新霉胺(neamine)[3947-65-7] (**247**)，$C_{12}H_{26}O_6N_4$，分子量322；B组分(neomycin B) [119-04-0] (**160**)和C组分(neomycin C)[66-86-4](**161**)分子式同为$C_{23}H_{46}O_{13}N_6$，分子量614。临床主要用新霉素B的硫酸盐，为白色粉末，无臭，极具引湿性，易溶于水，水溶液呈右旋，微溶于乙醇，不溶于丙酮、氯仿和乙醚。新霉素在碱性溶液中很稳定，抗菌作用也较强。

据《中华人民共和国药典》(1990版)记载，硫酸新霉素按干燥品计，每mg的效价不得少于650新霉素单位；含本品0.1g/ml的溶液pH值为5.0～7.0；干燥失重不得超过6.0%，炽灼残渣不得超过1.0%。制剂为硫酸新霉素片和复方新霉素软膏。

新霉素是一种广谱抗生素，对包括结核杆菌在内的许多革兰氏阳性和阴性细菌皆有抗菌作用。在革兰氏阳性菌中，新霉素对葡萄球菌、炭疽杆菌和白喉杆菌有很强的抑制作用，而溶血性链球菌、肺炎球菌和梭状芽孢杆菌属对它不敏感。在革兰氏阴性细菌中敏感菌包括大肠杆菌、产气杆菌、肺炎杆菌、痢疾杆菌、沙门菌等。新霉素对结核杆菌也有一定的抗菌作用，但对绿脓杆菌及变形杆菌作用能力差，对真菌、原虫、病毒无效。

本品口服不易吸收，主要局部应用作腹部或肠道手术前的消毒，防止皮肤、粘膜的各种感染，如烧伤、创伤、化脓性皮肤病等。也用于治疗致病性大肠杆菌所引起的婴儿腹泻、细菌性痢疾和阿米巴痢疾。

新霉素毒性较大，肌内注射可引起永久性听力减退及肾功能损害，故现已停止注射给药。口服后易引起胃肠道反应，如食欲不振和恶心等。局部用药可引起过敏性皮炎。

中国早年由中国科学院上海药物研究所从土壤分离出新霉素产生菌(*S. fradiae*)，经研究开发于1959年正式投产。现主要有上海第三制药厂等厂家生产。

2.3.8.9. 妥布霉素 发现于1967年，是由*S. tenebrarius*产生的尼拉霉素(nebramycin)多组分复合物中的"因子6"组分。妥布霉素(tobramycin)[32986-56-4](**204**)，$C_{18}H_{37}O_9N_5$，分子量467.5，游离碱为白色或类白色粉末，有吸湿性，易溶于水，不溶于氯仿和乙醚。pH值3～11时稳定。

据"美国药典"XXII版记载，妥布霉素按干燥品计，每mg的效价不得少于900妥布霉素单位；10%溶液的pH值为9～11；水分≤8.0%；炽灼残渣不超过1.0%；重金属不超过0.003%。制剂为妥布霉素眼膏、妥布霉素滴眼液、硫酸妥布霉素注射液和无菌硫酸妥布霉素粉。

妥布霉素的抗菌谱与庆大霉素相似，对绿脓杆菌、大肠杆菌、肠杆菌属、克雷白杆菌、枸橼酸杆菌、奇异变形杆菌、不动杆菌、肺炎杆菌等有很强的抗菌活性。其中妥布霉素对绿脓杆菌的作用比其它氨基糖苷类抗生素强，对庆大霉素耐药的绿脓杆菌部分菌株对妥布霉素仍敏感。妥布霉素对葡萄球菌包括产生β-内酰胺酶、耐甲氧西林和凝固酶阴性菌株也有很强的抑制作用。对链球菌的抗菌作用较弱。

临床上主要用以治疗绿脓杆菌及其它革兰氏阴性菌所致的严重感染，如败血症、烧伤感染、呼吸道感染、脑膜炎、骨髓炎等。

妥布霉素对听觉神经及肾脏有一定毒性，此外还可能引起皮疹、转氨酶增高等反应。

中国从1987年开始生产妥布霉素，目前主要由湖南制药厂、天津河北制药厂等厂家生产。

2.3.8.10. 西索米星和乙基西索米星

(1) 西索米星 西索米星(西梭霉素，sisomicin)[32385-11-8] (**205**)，$C_{19}H_{37}O_7N_5$，分子量447。发现于1970年，由*M. inyoensis*产生。其结构与庆大霉素C_{1a}近似，主要区别在于紫霉胺C-4′和C-5′间为双键。西索米星硫酸盐为白色粉末，易溶于水，难溶于丙酮等有机溶剂。

据"美国药典"XXII版记载，硫酸西索米星按干燥品计，每mg的效价不得少于580西索米星单位；含本品10mg/ml的水溶液$[\alpha]_D$为+100～+110°；含本品40mg/ml的水溶液pH值为3.5～5.5；干燥失重不得超过15.0%；炽灼残渣不超过1.0%。制剂为硫酸西索米星注射液。

西索米星的抗菌谱和庆大霉素相似，对肺炎杆菌、大

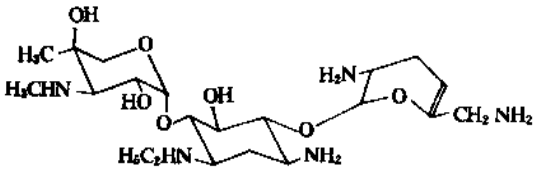
肠杆菌、肠杆菌属、克雷白杆菌、变形杆菌、绿脓杆菌、痢疾杆菌及溶血性链球菌等有效。对某些耐青霉素的金葡菌也有效。对绿脓杆菌的抗菌作用与妥布霉素相近。

临床主要用于大肠杆菌、痢疾杆菌、克雷白杆菌、变形杆菌等革兰氏阴性菌引起的感染，对尿路感染作用尤佳。

本品对肾功能有轻度的或可逆的损伤，耳毒性主要影响前庭功能。

中国福建微生物研究所自云南土壤中分离到一株与 *M. inyoensis* 相似的小单孢菌，以其为产生菌，本品种目前在中国主要由上海第四制药厂小量生产。

(2) 乙基西索米星　乙基西索米星（奈替米星，netilmicin）[56391-56-1]（279），$C_{21}H_{41}O_7N_5$，分子量 475，为西索米星乙基化衍生物，于 1976 年问世。



(279)

据“美国药典”XIII 版记载，硫酸奈替米星按干燥品计，每 mg 效价不少于 595 奈替米星单位；3.0%溶液的 $[\alpha]_D$ 为 +88～+96°；4.0%的溶液 pH 值为 3.5～5.5；干燥失重不超过 15.0%；炽灼残渣不超过 1.0%。制剂为注射用硫酸奈替米星。

本品抗菌谱与庆大霉素相似，对葡萄球菌包括 β-内酰胺酶产生菌、甲氧西林耐药菌和凝固酶阴性菌株有抗菌活性，对肠道杆菌菌株的作用强于庆大霉素。本品的特点是对 3-乙酰转移酶稳定，由于产生该酶而耐卡那霉素、庆大霉素、妥布霉素等药的菌株对本品可敏感。

临床上用于革兰氏阴性菌所致呼吸道、消化道、泌尿生殖系统、皮肤和软组织、腹腔、创伤等部位感染，也适用于败血症。

奈替米星的耳、肾毒性较低。有些患者出现转氨酶和碱性磷酸酶血清浓度增加。

这一品种中国尚处于研制阶段。

2.3.8.11.　福提霉素　发现于 1977 年，是从 *M. olivoasterospora* 培养液中分离到的。临床使用的是福提霉素 A（阿司米星，astromicin）[55779-06-1]（287）$C_{17}H_{35}O_6N_5$，分子量 405。其硫酸盐为类白色结晶性粉末，易溶于水，不溶于常见的有机溶剂。

福提霉素结构上虽属拟二糖，但抗菌活性接近于拟三糖卡那霉素，对包括耐酸性菌在内的革兰氏阴性和阳性细菌均有强的抑杀作用。由于福提霉素结构特殊，对产生 3′-磷酸转移酶 I 和 II、2′-及 4′-核苷转移酶、2′-及 6′-乙酰转移酶的细菌皆敏感。

临床上主要用于革兰氏阴性菌引起的泌尿道、腹腔以及外伤感染。对呼吸道感染，如肺炎、支气管炎以及胆道感染等也有效。

不良反应有耳毒性、肾毒性、神经肌肉阻滞、血象变化、胃肠道反应等。

该品种中国正处于研制阶段。

2.3.8.12.　相模霉素　即庆大霉素 C_{2b} 组分，发现于 1974 年，又名小诺米星（micronomicin），是由 *M. sagamiensis* 及其变异株所产生的。相模霉素（sagamicin）[52093-21-7]（224），$C_{20}H_{41}O_7N_5$，分子量 463。常用的硫酸盐为白色粉末，无臭无味，易溶于水，不溶于常见的有机溶剂，水溶液的 pH 值约 6.5。该品在“日本药典”（第 12 版）上有记载。主要供肌内注射。

相模霉素对革兰氏阴性菌和阳性菌有广谱抗菌作用，特别对大肠杆菌、沙雷氏菌、变形杆菌、绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌等有很强的抗菌活性，对链球菌、肺炎球菌抗菌作用较弱。

临床上主要用于绿脓杆菌、大肠杆菌、痢疾杆菌、变形杆菌、葡萄球菌等引起的支气管炎、腹膜炎、呼吸道感染、眼耳鼻喉感染及外伤感染，也可用于败血症。

其毒性较庆大霉素稍低，不良反应主要是对第八对颅神经损害，发生耳鸣、听觉不良、发热等，对肝肾功能也有一定影响。

中国于 1982 年由江苏微生物研究所分离到一株棘孢小单孢菌 JIM-401 变异株，可产生相模霉素。1983 年研制成功后，由无锡第一制药厂首家投产。目前除该厂外，另有江西制药厂、青岛第二制药厂等厂生产。

2.3.8.13.　核糖霉素　发现于 1970 年，又称威他霉素（vistamycin），由 *S. ribosidificus* 产生。CAS 登录号、结构式见表 9（179），$C_{17}H_{34}O_{10}N_4$，分子量 454。常用的硫酸盐为白色粉末，味微苦，熔点 195～250℃（缓慢分解）；易溶于水，难溶于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿及苯；水溶液稳定，煮沸 0.5h 活性不损失；含本品 50mg/ml 水溶液 pH 值 6.0～7.5。本品在“日本药典”（第 12 版）上有记载。主要供肌内注射。

核糖霉素的抗菌谱与卡那霉素相似，但抗菌作用较后者稍弱。对葡萄球菌、链球菌、肺炎球菌、肺炎杆菌、大肠杆菌等有效，对结核杆菌、绿脓杆菌的作用较差。

临床上主要用于敏感的革兰氏阴性杆菌所致急性尿路感染，呼吸道感染，肠道感染，腹腔、软组织、骨和关节等部位的感染，也用于治疗败血症。

核糖霉素的毒性较卡那霉素及其它氨基糖苷类抗生素低，特别是对听觉神经的毒性较小。常见的不良反应为皮疹、肌注处疼痛、转氨酶升高等。

中国于 1975 年从广东土壤中分离到链霉菌 3719，并从其培养液中分离提取到核糖霉素，经过研制于 1984 年通过鉴定并正式投产。目前由上海第四制药厂、无锡

第二制药厂等10多个厂家生产。

2.3.9. 经济概况[311]

中国自1958年首次生产第一个氨基糖苷类品种——链霉素以来，发展至今这一类药物的发酵生产在抗生素发酵行业中已占相当规模，目前已有十多个品种投入工业化生产。表16列出了1990年部分氨基糖苷类抗生素品种的产量与出口量概况。

表16 中国1990年部分氨基糖苷类抗生素的产量及出口量，t

品 名	生产量	出口量
链霉素	1208.56	252.30
双氢链霉素	221.10	190.64
卡那霉素	245.42	44.48
阿米卡星	4.15	0.17
庆大霉素	573.38	84.32
新霉素	30.23	18.44

2.4. 四环类抗生素

2.4.1. 概 述

四环类抗生素（tetracyclines）是四环素、土霉素、金霉素、地美环素、美他环素、多西环素（强力霉素）、米诺环素等天然和半合成抗生素的总称。自40年代末这一类抗生素的第一个成员金霉素问世以来，由于它具有抗菌谱广、毒性低、口服吸收良好以及价格低廉等优点，很快成为继青霉素之后的又一类最广泛应用的抗生素。除了主要用于人类的疾病医疗外，在畜牧业上还用于防治牲畜疾病和作为饲料添加剂促进家禽家畜的生长。

(1) 历史沿革 金霉素是在1948年由Duggar等人自金色链霉菌（*Str. aureofaciens*）中分离的第一个天然四环类抗生素[312]，1950年Findlay等人分离了这类抗生素中的第二个成员土霉素[313]，1953年Boothe等人又发现了四环素并很快成为医学界的宠物[314,315]，与此同时还发现四环素存在于金霉素还原脱氯反应的产物中以及某些链霉菌菌株的发酵产物中[316]。随后在提高发酵单位的过程中，于1957年发现某些突变株能产生临床上有用的长效抗生素地美环素（去甲基金霉素）[317]。由于四环类抗生素的长期使用，不可避免地出现了一些耐药菌。因此，一些疗效更好的对耐药菌有效的半合成抗生素相继问世。其中包括美他环素（甲烯土霉素）[318]、多西环素（去氧土霉素）[319]、米诺环素（二甲胺四环素）[320]和罗利环素（氢吡四环素）[321]，这些都是各种天然四环类抗生素经化学修饰而产生的。它们在疗效、血清半衰期以及在抗菌谱方面都有不同程度的改进。

中国四环类抗生素的工业生产较国外起步稍晚，1953年上海第三制药厂开始小批量试生产金霉素，1957年6月起投入大量生产，这是在中国工业化生产的第一个四环类抗生素。随后土霉素和四环素分别于1959年和1960年在华北制药厂和上海第三制药厂投入大量生产。上海第三制药厂生产的四环素盐酸盐由于质量好，在国际上享有“中国黄”的殊荣。

(2) 结构与命名 四环类抗生素是一族具有并四苯结构的抗生素，这类抗生素中各成员之间的结构差别仅在于几个取代基的不同，目前临床上常用的几种四环类抗生素结构见图28和表17。

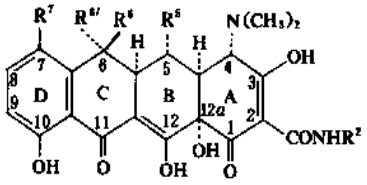


图28 四环类抗生素的化学结构式

表17 四环类抗生素的分子结构

结构式编号	品名 中文	品名 英文	CAS登录号	分子结构 R^2	R^5	R^6	$R^{6'}$	R^7	参考文献
(280)	金霉素	chlortetracycline	[57-62-5]	H	H	OH	CH_3	Cl	[312]
(281)	土霉素	oxytetracycline	[79-57-2]	H	OH	OH	CH_3	H	[313]
(282)	四环素	tetracycline	[60-54-8]	H	H	OH	CH_3	H	[314~316]
(283)	地美环素(去甲基金霉素)	demeclocycline	[127-33-3]	H	H	OH	H	Cl	[317]
(284)	美他环素(甲烯土霉素)	methacycline	[914-00-1]	H	OH	$=CH_2$		H	[318]
(285)	多西环素(去氧土霉素)	doxycycline	[564-25-0]	H	OH	H	CH_3	H	[319]
(286)	米诺环素(二甲胺四环素)	minocycline	[10118-90-8]	H	H	H	H	$N(CH_3)_2$	[320]
(287)	罗利环素(氢吡四环素)	rolitetracycline	[751-97-3]	吡咯烷甲基	H	OH	CH_3	H	[321]

由于有机化学系统命名法冗长难记，因此根据母体化合物的4个环状结构特征，将其命名为四环素。这一类抗生素的其它成员结构差异仅分别发生在C-2,5,6,7位的取代基上。据此将C-7位上氯取代的抗生素命名为7-氯四环素，即金霉素；将C-5位上增加一个氧原子的抗生素称为5-羟基四环素，即土霉素；将C-6位去甲基的金霉素称为7-氯-6-去甲基四环素，简称去甲基金霉素，即地美环素；将C-6位失去一分子水的土霉素称为6-亚甲基土霉素，简称甲烯土霉素，即美他环素；将C-6位脱去一个氧原子的土霉素称为6-去氧-5-羟基四环素，简称去氧土霉素，即多西环素等等。

2.4.2. 理化性质

四环类抗生素具有共同的母核，因此它们的物理性质相近，均是具有两性特征的黄色结晶粉末，在紫外线辐射下可产生黄色荧光，在中性和酸性溶液中于265～275nm和360～370nm显示强吸收。所有天然的四环类抗生素都具有左旋光性，$[\alpha]_D^{25}=-200\sim-250°$，在水中结晶。它们都是两性化合物，等电点在pH值4～6之间，它们都能溶解于稀酸和稀碱溶液，微溶于水，略溶于乙醇，不溶于氯仿和乙醚。它们的主要理化性质见表18。

四环类抗生素在中性或微酸性溶液中稳定，过酸或

表18　四环类抗生素的理化性质

项　目	金霉素	土霉素	四环素	地美环素
分子式	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8$	$C_{22}H_{24}N_2O_9$	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	$C_{21}H_{21}ClN_2O_8$
分子量	478.88	460.44	444.44	464.9
熔点，℃	168～169(分解)	181～183(分解)	170～175 无水物160～168	174～178(分解)
比旋度$[\alpha]_D^{25}$，°	−275(c=1%，甲醇)	−203～−216(c=1%，0.1mol/L HCl)	−245(c=1%，甲醇)	−258(c=0.5%，0.05mol/L H_2SO_4)
最大紫外吸收值，nm	230,262.5,367.5 (0.1mol/L HCl)	249,276,353(0.1mol/L pH值4.5磷酸盐缓冲液)	220,268,355、 (0.1mol/L HCl)	227,268,388 (0.05mol/L H_2SO_4)
性状及稳定性	黄色或金黄色结晶，露光色变深，pH值2～5较稳定，pH值7以上或在热的强酸、强碱中不稳定	黄色结晶性粉末，有吸水性，在日光下颜色变暗，在碱性溶液中易破坏失效	黄色结晶性粉末，露光变深色，在碱性溶液中易破坏失效	黄色结晶性粉末，在较宽pH值范围内均稳定
溶解度	易溶于稀酸、稀碱(pH值8.5以上)、吡啶、二氧六环、乙二醇乙醚，微溶于低级醇、丙酮、醋酸乙酯、苯，不溶于乙醚、石油醚	极微溶于水，微溶于乙醇，溶于甲醇、丙酮，不溶于乙醚、石油醚	极微溶于水，微溶于乙醇，不溶于氯仿、乙醚	极微溶于水，微溶于甲醇、乙醇，易溶于3mol/L盐酸和碱性溶液中
pH值	2.3～3.3 (0.5%水溶液)	2.5 (1%水溶液)	3.0～7.0 (饱和水溶液)	4～5.5 (1%水溶液)

项　目	美他环素 盐酸盐	多西环素	米诺环素	罗利环素
分子式	$C_{22}H_{22}N_2O_8\cdot HCl$	$C_{22}H_{24}N_2O_8\cdot H_2O$	$C_{23}H_{27}N_3O_7$	$C_{27}H_{38}N_3O_8$
分子量	478.88	462.46	457.49	527.6
熔点，℃	225(分解)		盐酸盐200～216(分解)	158～165(分解)
比旋度$[\alpha]_D^{25}$，°		−110(c=1%，0.01mol/L甲醇盐酸)	−166(c=0.524%)	
最大紫外吸收值，nm	253,345 (0.01mol/L甲醇盐酸)	267,351 (0.01mol/L甲醇盐酸)	352,263 (0.1mol/L NaOH)	
性状及稳定性	黄色或灰黄色结晶性粉末，对光不稳定，室温稳定	黄色吸水性、结晶性粉末，遇光不稳定	黄色结晶(盐酸盐)，水溶液中稳定性较差，干燥状态可稳定3～4年	淡黄色结晶性粉末，带有胶样霉臭味
溶解度	溶于水、稀盐酸及甲醇，几乎不溶于其它有机溶剂	盐酸盐易溶于强碱，溶于水(1∶3)和甲醇(1∶4)，几乎不溶于乙醇，不溶于氯仿和乙醚	盐酸盐溶于水，微溶于有机溶剂	易溶于水、丙酮，略溶于乙醇，微溶于无水乙醇，极微溶于乙醚
pH值	2.0～3.5 (1%水溶液)	2.0～3.0 (1%水溶液)	3.5～4.5 (1%水溶液)	7.0～9.0 (1%水溶液)

过碱易失活。它们对包括空气中的氧在内的各种氧化剂都是不稳定的，其碱性水溶液特别容易氧化，颜色很快变深。

四环素、金霉素和地美环素很容易发生差向异构化，而土霉素较稳定。差向异构体抗菌活性大大降低，在水中溶解度增大，毒性也大，因此应尽量避免其形成。

2.4.3. 生物学性质

四环类抗生素为广谱抗生素，对多种革兰氏阳性球菌、杆菌，革兰氏阴性球菌、肠道革兰氏阴性杆菌以及布鲁氏菌、霍乱弧菌等都有抗菌作用。对螺旋体、立克次体和一些原虫以及大型病毒也有作用。四环类抗生素体外抗菌活力的特点是在pH值6时大于pH值7时，各个品种的最适pH值稍有不同，2价金属离子能影响其抗菌活力，四环类抗生素间有不完全的交叉耐药性。

经过多年的研究表明，四环类抗生素的结构可进行多种基团的取代和改造，形成各种半合成四环素，其中有的能增加它的抗微生物活性和拓宽它的抗菌谱，有的则降低了活力。各种化学修饰对药物性能造成的影响简介如下。

(1) C-1和C-3位的修饰　C-1和C-3位的羟基官能团对维持四环类抗生素的活力是必不可少的，事实上至今还未见在C-1和C-3位修饰的报道。四环类抗生素的非离子化和离子化之间的平衡对生物活性是十分重要的，这种平衡取决于溶剂的性质，水趋向于生成有利于离子化的酮式。A环的酮-烯醇的互变是所有具有生物活性的四环类抗生素的共有特征，在C-1和C-3位进行的任何修饰均会破坏这种互变而导致抗菌活性的丧失[322]。所以C-1和C-3位的改造是不可取的。

(2) C 2位的修饰　C-2位上的甲酰胺基对四环类抗生素的活性是必不可少的。如果以醛、醛亚胺或乙酰基取代甲酰胺将导致活性的丧失。C-2位的基团经取代后仍能维持相同活力的一个仅有的例外是吡咯烷甲基取代甲酰胺的一个氢而形成的罗利环素[323]。

(3) C-4位的修饰　C-4位的二甲基胺是维持四环类抗生素体内体外活性的最有用的组分，α-构型对生物活性是必需的，丧失二甲基胺将有利于A环形成烯醇结构，从而破坏了至关重要的离子化和非离子化结构的平衡，这种平衡对这类抗生素的生物活性是必不可少的[323]。

(4) C-5位的修饰　C-5位的羟基本身对生物活性没有什么影响，而仅对稳定性、吸收和药代动力学有影响。羟基能被其它基团取代，但不能构成活性更强的化合物[323]。

(5) C-6位的修饰　C-6位上的羟基使这类抗生素对酸碱不稳定，C-6位上的适当改造获得了比对应的四环素活力更高和抗菌谱更广的半合成抗生素美他环素和多西环素。在C-6位上引入较大的取代基将增加这类化合物的亲脂性，但降低它们抗革兰氏阴性菌的活力[323]。

(6) C-7和C-9位的修饰　C-7位上的取代基比C-9位的取代基对改进生物活性作用更大，而带有强电子排斥基团的化合物活性也大。因此，C-7位上的氮或二甲基氨基的取代均能改进这类抗生素的生物活性，经过这种修饰改造的抗生素中最重要的是米诺环素，它对许多细菌具有很好的抗菌活性，且许多四环素耐药菌也对之敏感[323]。

(7) C-11和C-12位的修饰　有关C-11和C-12位的修饰很少见报道，因为在这个β-二羟基系统的任何改变都将导致抗菌活性的消失[323]。

(8) C-11a位的修饰　尽管在化学上能对C-11a进行卤化然后制成多种衍生物，但由于这种结构的变化导致了它们与具有抗菌活性的四环类抗生素在离子化和非离子化的构型方面有很大的差异，结果使其失活[323]。

(9) C-12a位的修饰　C-12a位上的修饰仅限于12a-羟基的消除和复位以及酯化。由于C-12a位的羟基和立体化学结构对该化合物的活性是很重要的，因此，12a-的差向异构体的活性明显比天然四环素低，而12a-去氧四环素的体外活力仅是四环素的2%。[323]。

综上所述，可将这类抗生素的结构大致划分为可改造区和不可改造区(图29)。它们的主要构效关系可小结如下。

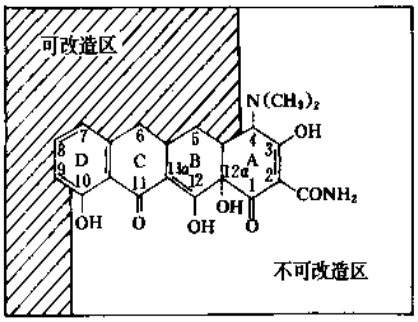


图29　四环类抗生素的结构改造和活性关系

a. 四环类抗生素具有两个紫外线吸收发色基，即分子A环及BCD环，是这类抗生素抗菌活性所必需的骨架。

b. A环上的基本基团不能更换。

c. C 6位的基团改变后，所获得的衍生物具有高效，如多西环素、美他环素及一些去氧四环素的衍生物。同时表明C-6上的甲基及羟基均不是活性部位。也发现6-去氧四环素类的α-构型比β-构型的抗菌作用强。

d. C-7，C-9位的改变获得了高效衍生物如米诺环素，一般C-7位进行取代比C-9位更有效。

e. C-12位和基本活性部位有关，因此该部位进行取代意义不大。

到目前为止，四环类抗生素的化学改造最有效的部位是分子结构C-2，6，7，9位的改变。此外发现取代基的负极性、亲脂性对抗菌活性均有影响，使得某些四环类抗生素的衍生物体内外活力不一致。因此，对这些衍生物而言，体外活性有时不能代表该抗生素的体内活性。

2.4.4. 毒副作用

四环类抗生素由于彼此结构相似，所以这类抗生素产生的副作用也基本相似，主要有以下几点[324~326]。

(1) 四环素大剂量长期口服可损害肝脏，引起肝功能不正常，包括血清谷-草转氨酶(SGOT)、血清谷-丙转氨酶(SGPT)和碱性磷酸酯酶的不正常，故不能与对肝脏有毒性的其它药物合用。四环素静脉给药治疗患肾盂肾炎的孕妇以及肾损伤的病人，或者高剂量给药，由于肝脏中的脂肪变化可能导致严重的、有时甚至是致命的肝中毒，因此妊娠后期的病人不宜使用此类抗生素。

(2) 肾功能失调病人使用本品，由于氮的排泄和钠损耗的增加，增加了尿毒症的严重性，并伴随酸中毒和高磷血症。这些副作用与用药的剂量和肾损害的严重性有关。所以肾功能失调病人应慎用。

(3) 胃肠道刺激，如上腹病、腹部不适、恶心、呕吐、腹泻。

(4) 由于四环类抗生素能和磷酸钙形成稳定的螯合物而沉积在牙齿和骨胳中，使牙齿变色和骨生长缓慢，因此怀孕后期的妇女及小于12岁的儿童要禁止服用此药。

(5) 光敏反应 四环素被集中在皮肤，一些在日光下有光敏感的人易发生显著的红斑和大泡，最常见于服用地美环素的病人中。

(6) 过敏反应 这类抗生素偶尔能引起麻疹样疹子、荨麻疹、剥脱性皮炎、药热、嗜酸性粒细胞增加等症状。

(7) 溶血性贫血、嗜酸细胞增多、中性白细胞和血小板减少症也偶见报道。服用过期或失效的四环类抗生素会产生一种可逆的Farconi型症状，其特征是带有恶心的多尿和烦渴、蛋白尿、糖尿、酸中毒、氨基酸尿、低磷血症和低钾血症，这些副作用归咎于这类抗生素降解物的存在。

2.4.5. 制备方法

(1) 发酵法

a. 菌种 迄今为止，已发现除金色链霉菌(*Streptomyces aureofaciens*)外，其它一些链霉菌菌种也能产生金霉素[327~330]和四环素[331~338]，其中有些已成功地应用于工业生产。但中国目前工业生产金霉素和四环素的生产菌仍是金色链霉菌。已发现的土霉素产生菌超过10个[331,339~347]，但中国仍使用龟裂链霉菌(*Streptomyces rimosus*)为工业生产菌种。地美环素的生产菌主要是金色链霉菌的变种S-604(*Streptomyces aureofaciens* S-604)等链霉菌菌种[348~350]。

b. 发酵 由于金霉素和四环素的发酵采用同一个产生菌——金色链霉菌，所以它们的发酵生产工艺相似，均采用2~3级发酵，其中最主要的区别在培养基的个别组分。由于金霉素的分子结构的C-7位是一个Cl，所以Cl^-有利于金霉素的生成，故金霉素发酵培养基中需添加氯化钠[351]。与此相反，为了使发酵产物有利于四环素的生成，在四环素的发酵培养基中需去除Cl^-，通常以溴化钠取代氯化钠作为竞争性抑氯剂，并加入M促进剂(2-巯基苯并噻唑)进一步与溴化钠协同作用，同时将发酵pH值控制在四环素生物合成的最佳值5.8~6.0，使最终发酵产物中金霉素低于总量的5%[352~356]。

土霉素的发酵生产除采用不同于四环素的培养基及3级发酵工艺外，其余发酵参数的控制与四环素相仿[353~356]。

c. 生物合成途径 四环类抗生素的生物合成途径研究始于50年代后期，采用同位素标记化合物来研究它的生源；采用分离阻断突变株的方法阐明其生物合成途径的中间产物及旁路代谢产物。60年代又采用共合成的技术研究中间产物最终转化成终产物的途径。

四环类抗生素生物合成的早期，具有与蒽环类抗生素和大环内酯类抗生素相似的聚酮体(polyketide)途径[353](见图30)，即从丙二酰辅酶A经多步酶促反应形成无环十酮化合物，随后经(1) C-6的甲基化；(2) BCD环闭合；(3) C-8经二步反应(氢化、脱水)脱氢；(4) A环环化；(5) C-4羟化；(6) A环氧化；(7) C-4a，C-12a水合作用；(8) C-7氯化；(9) C-4胺化；(10) *N*-双甲基化；(11) C-6羟化；(12) C-5a，C-11a氢化等反应，最终合成金霉素。四环素的生物合成与金霉素相似，唯一的不同是反应(7)后不经氯化[反应(8)]而直接胺化[反应(9)]。土霉素的生物合成与金霉素的主要区别是经反应(11)后生成去氯金霉素或去氧四环素后，需进一步经(13) C-5氧化；(14) C-5a，C-11a氢化生成土霉素。

d. 分离纯化 发酵时四环类抗生素能与Ca^{2+}，Mg^{2+}，某些有机胺、菌体蛋白质等形成不溶解化合物而积聚在菌丝体中，所以在分离纯化前一般需对发酵液进行预处理，以便使这些抗生素尽量溶解并释放于菌丝体外。通常用草酸和无机酸混合酸化发酵液到pH值1.5~2.0，使抗生素转入液体中，并加入硫酸锌和黄血盐凝固蛋白质，过滤后获得澄清的滤液。由于工业生产中金霉素、四环素和土霉素的发酵效价已达很高的水平，一般可用沉淀法获得粗品，然后用少量溶剂加以精制提纯获得相应的碱或盐酸盐成品[357~358]。

(2) 化学合成法 经过多年的研究，四环素、土霉素、金霉素等天然抗生素的化学全合成已有了许多成功

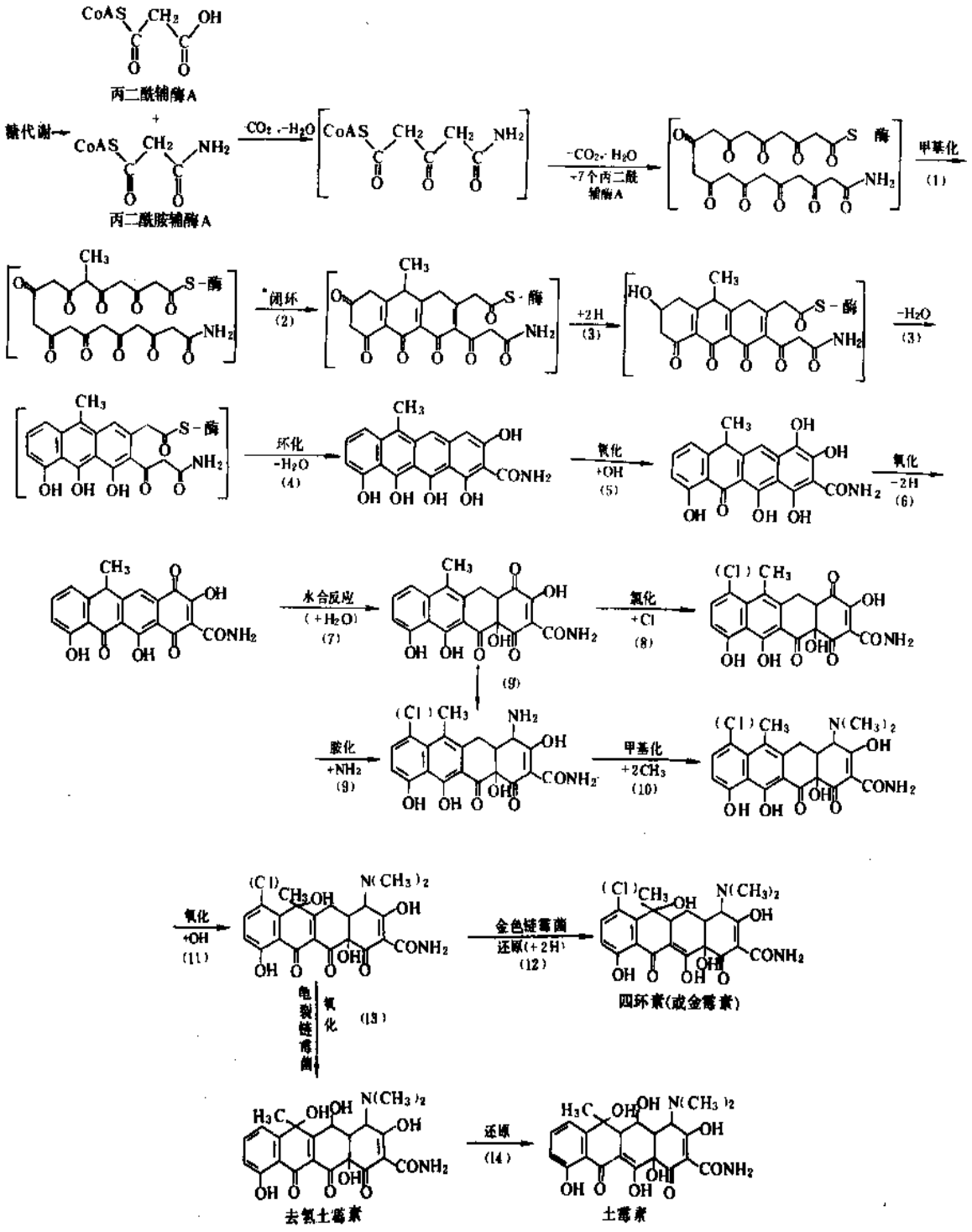


图 30 四环类抗生素生物合成的可能途径

的报道[357]，但从工业生产的经济效益看，化学合成法是无法与发酵法竞争的，因此工业生产中从未采用化学合成法来生产各种天然的四环类抗生素。但用化学方法进行结构改造而获得的半合成四环类抗生素却获得很好的成效。各部位经化学修饰后对性能的影响见 2.4.3. 节。具体品种的生产方法见 2.4.7. 节。

2.4.6. 分析与鉴别

(1) 生物方法 四环类抗生素的生物效价测定采用杯碟法，鉴定菌为藤黄八叠球菌 28001[358]。此法可测定发酵液中四环类抗生素的效价及成品中四环类抗生素的含量。

（2）理化方法　四环类抗生素的理化分析方法很多，例如比色法、荧光法、分光光度法、极谱法、色谱法和非水溶液滴定法等。它们都有一定的灵敏度，主要用于成品分析，有些方法也可用于发酵液样品或药物制剂中四环类抗生素的含量测定。

a. 比色法　比色法主要依据四环类抗生素能与盐酸或其它化合物在一定条件下反应生成一些显色化合物，根据这些显色化合物在可见光范围有一个最大吸收峰而达到定量测定的目的。例如四环类抗生素和硝酸钍能形成黄色螯合物，并分别在395nm和405nm处有最大吸收峰[359]；金霉素或四环素与盐酸共热生成黄色脱水金霉素或脱水四环素，可于440nm处进行定量测定[359]；地美环素与浓盐酸溶液作用生成黄色化合物，但在盐酸浓度2mol/L时不显色，而四环素、金霉素与任何一种浓度的盐酸作用均显现相同的颜色，从而可求得地美环素的含量[359]；土霉素与重氮化的对硝基苯胺反应或与对氨基苯磺酸在碱性条件下形成红色的偶氮基团，进行定量测定[358]；以曙红钠为染料，镓为金属离子，米诺环素在聚乙烯醇存在下能与镓离子在pH3.2的醋酸钠盐酸缓冲液中显色，其在545nm处的吸收值与二甲胺盐酸盐成正比[360]。

b. 荧光测定法　四环类抗生素与钙离子和巴比妥酸盐形成可被抽提的、有强荧光的络合物，而它们的分解产物不能形成此种络合物或不能被有机溶剂抽提，据此可建立一个荧光分析和络合抽提相结合的灵敏度高、专一性强的分析方法[359]。本法测定的结果与生物鉴定法获得的结果相符。

c. 紫外分光光度法　利用四环素在0.1mol/L盐酸溶液中于355nm处有最大吸收峰[359]；金霉素在0.1mol/L盐酸溶液中于367nm处有最大值，而在摩尔浓度硫酸溶液中，367nm处的最大值消失，但在274nm处有另一个最大吸收峰，利用这两个吸收度的差可定量测定金霉素[358]；利用土霉素在pH值1.7时，于353nm和270nm处有最大吸收峰，可进行定量测定[359]。

d. 极谱法　由于四环类抗生素在滴汞电极上可以被还原，在磷酸盐等缓冲系统中有一个较好的第二峰，扩散电流与浓度（mg/ml）之间成较好的线性关系，故可将极谱分析技术应用于四环类抗生素的含量测定。更为灵敏和快速的交流极谱法可用于制剂产品中天然四环类抗生素和地美环素、米诺环素和多西环素等半合成四环类抗生素的含量的控制和分析[359,361]。

e. 色谱法　基于四环类抗生素的化学性质，有时在贮藏过程中容易发生异构化或化学降解而产生各种杂质，如4-差向金霉素、差向四环素、差向去水金霉素及差向去水四环素等，这些杂质的产生不但降低了生物活性，而且还增加了毒性。由于这些杂质的理化性质与四环类抗生素非常相似，采用一般的分离方法很难达到纯化的目的，因而难免要影响四环类抗生素纯度测定的精确度。为此，需采取色谱分析的方法，实施质量分析和监控。几个常用的色谱方法如纸色谱、薄层色谱，柱色谱和高效液相色谱等均可用于这一目的[359]。

2.4.7.　主要品种

2.4.7.1.　金霉素　金霉素是1948年发现的第一个四环类抗生素，CAS登录号和结构式（280）见图28及表17。由于它的抗菌谱广，早期是继青霉素、链霉素之后的又一个重要的抗生素。但是，由于金霉素在临床上的长期使用而产生了大量的耐药菌以及它严重的胃肠道反应，在临床上已很少使用。目前主要作为畜牧业用药。

发酵法生产金霉素，一般按下述工艺流程：

冷冻管种子 —35～37℃ 5～7d→ 母瓶斜面孢子 —35～37℃ 5～7d→ 生产斜面孢子

生产斜面孢子 —种子培养；31±1℃，24～28h，通气量1∶1.5～2.0（体积比）min⁻¹→ 一级种子

一级种子 —发酵罐；30～32℃，155～180h，通气量1∶0.5～0.6（体积比）min⁻¹→ 发酵液

金霉素的分离纯化方法利用其两性化合物和酸碱及某些金属离子形成盐类的特性，根据其在不同溶剂中和不同pH值时溶解度的不同进行反复萃取、精制结晶和洗涤。酸化控制pH值1.2，温度25℃以下，以防止差向异构体的形成。萃取过程严格调节pH值6.7左右，高于6.8即有黄色沉淀析出，低于6.5则萃取不完全。金霉素的分离纯化工艺如下：

发酵液 —酸化，过滤；2%（重量/体积）草酸，盐酸调pH1.1～1.3，硫酸锌、黄血盐各0.1～0.2%（重量/体积）

成复盐（Mg^{++}，Ca^{++}）→ 金霉素钙镁复盐

金霉素钙镁复盐 —一次转盐酸盐；20%C_2H_5OH，11%HCl，47～49℃保温1h→ 溶解（$MgCl_2$，乙醇，氨水，pH6.7）

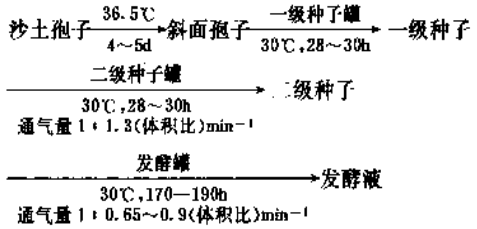
溶解 —二次转盐酸盐；20%HCl，40～45℃保温1h→ 分离洗涤（①40℃热水 ②乙醇）→ 气流干燥

气流干燥 → 金霉素盐酸盐成品

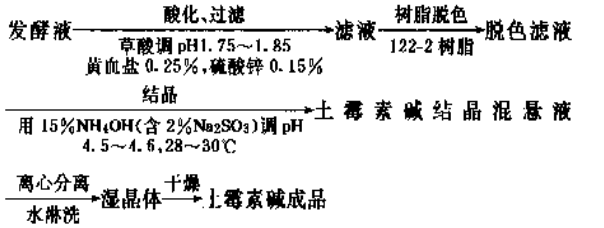
金霉素在临床上对很多球菌感染、泌尿系统感染、眼部感染、立克次氏体感染及Q热等有较好的疗效，特别对一些耐青霉素的金黄色葡萄球菌所引起的严重感染有相当疗效。由于它的毒性比四环素和土霉素都大，目前主要作为饲料添加剂而在畜牧业上广泛应用。

2.4.7.2.　土霉素　土霉素是继金霉素之后于1950年发现的又一个四环类抗生素，是中国大量生产的抗生素之一。土霉素的CAS登录号和结构式（281）见图28及表17。主要产生菌是龟裂链霉菌（*Str. rimosus*），目前工业上使用的生产菌株都是通过一系列的诱变处理和筛选获得的突变株。

生产土霉素通常采用三级发酵工艺，其流程如下：

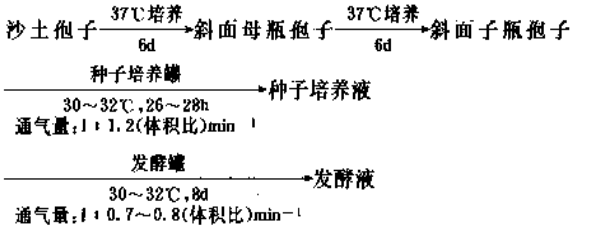


分离纯化主要是用草酸酸化发酵液，以去除 Mg^{2+}，Ca^{2+}，并从菌丝体中释放土霉素。



土霉素的抗菌谱、作用、用途等和四环素、金霉素相似，只是血清蛋白结合程度不同，在临床上用于阿米巴肠炎及肠道感染比四环素有效，它可除去阿米巴原虫的囊包幼虫级滋养体。另外可治疗立克次氏体病、沙眼等。土霉素在工业上还可用作合成多西环素和美他环素的原料。此外，它还作为饲料添加剂在畜牧业上应用。

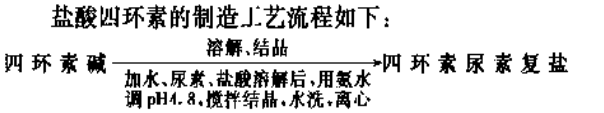
2.4.7.3. 四环素 CAS登录号和结构式(282)见图28及表17。工业生产上主要通过金色链霉菌的发酵来获得四环素。其发酵生产工艺流程如下：



在发酵过程中，根据糖、氮的浓度变化，采用中间补料的方法补充其消耗。

其分离纯化方法与土霉素大致相同，发酵结束后将发酵液预冷至10～15℃，用草酸调pH值至1.7～1.9；分别加入黄血盐、硫酸锌和硼砂至最终浓度各为0.2%；过滤，并用0.3%草酸水顶洗滤饼，获得的混浊滤液经第二次过滤；澄清滤液用含3%亚硫酸氢钠的20%氨水调pH值至4.8，于5℃放置2h，得四环素碱结晶。

盐酸四环素的制造工艺流程如下：



四环素是一广谱抗生素，对立克次氏体、若干革兰氏阳性菌和阴性菌、原虫、螺旋体、支原体均有效，低浓度抑菌，高浓度杀菌。对病毒、真菌和绿脓杆菌无效。临床上用为治疗慢性气管炎急性发作、支原体引起的肺炎及脑膜炎、Q热、鹦鹉热、普通痤疮、布氏杆菌病、性病性淋巴肉芽肿、非特异性泌尿系统感染、立克次氏体感染、沙眼等的首选药物，也用于治疗钩端螺旋体感染、梅毒、淋病、羊膜炎、放线菌病、斑疹伤寒及溶组织阿米巴病等。

2.4.7.4. 地美环素 又称去甲基金霉素，是于1956年由J. R. D. McCormick等人发现的由金色链霉菌的一个突变株产生的一个四环类抗生素。CAS登录号和结构式(283)见图28及表17。不久以后，J. J. Goodman等人发现只要在培养基中添加适量的甲基化反应抑制剂(如磺胺嘧啶钠)，采用生产金霉素的金色链霉菌菌株也能发酵获得地美环素。再稍后S. L. Neidleman等人[349]发现氨基喋呤及其盐、乙基硫氨酸亚砜和DL-乙基硫氨酸也有相同的效果。

发酵法生产地美环素与生产金霉素相同。根据McCormick等人的专利介绍，采用二级发酵法，发酵第一天的温度控制在28℃，随后降低到25℃，直到发酵结束，周期为135h。

发酵液用浓盐酸酸化至pH值1.5，加入助滤剂后过滤；滤饼用pH值1.5的温水(50℃)洗涤，过滤；二次滤液合并，加入氯化钠，用丁醇抽提4次；合并丁醇抽提液，过滤澄清；然后真空浓缩；经硅藻土柱层析分离后，合并含地美环素的洗脱液，最后结晶获得纯地美环素。

地美环素制成盐酸盐后，成为一个临床使用的广谱抗生素，其抗菌作用和金霉素相似，比四环素、土霉素作用强，但不如多西环素和美他环素。主要用于呼吸系统感染、泌尿系统感染、淋病和普通痤疮等。

在临床上本品不多用，主要用作米诺环素的合成原料。

2.4.7.5. 美他环素(甲烯土霉素) 本品是一个半合成四环类抗生素，1961年美国Pfizer公司获得了该产品的第一个专利[362]。CAS登录号和结构式(284)见图28及表17。其生产方法是以土霉素为原料，经氯化、缩水、氢化还原而制得。其反应过程如下：

本品用途和金霉素盐酸盐相似，其主要优点是长效，对四环素耐药菌的作用不及多西环素，对大肠杆菌及产气杆菌比多西环素稍好。此外，它还是半合成多西环素的中间体。

2.4.7.6. 多西环素（去氧土霉素） 又名强力霉素，CAS登录号和结构式(285)见图28及表17。美国氰胺公司(American Cyanamid Co.)于1964年获得了该药品的第一个生产专利[363]，1968年Pfizer公司获得了该药物的精制生产工艺专利[364]，1973年Villax等人申请了以无水四环素经微生物转化制备本品的专利[365]，1975年Anon等人公布了由龟裂链霉菌发酵直接制备该品的专利[366]。但是，由土霉素合成美他环素再经氢化和分离的生产工艺仍是工业生产多西环素的主要方法。

本品临床应用范围类似四环素，可用于呼吸系统感染、老年性慢性支气管炎、肺炎、麻疹肺炎、泌尿系统感染、生殖系统感染和胆道感染等。它的主要特点是抗菌作用强，比四环素强10倍，而且对四环素耐药菌有效；口服吸收良好，不受食物影响；药效持久，半衰期15～20h，可一天给药一次。因此，本品是一个集长效、高效、广谱、安全于一身的优良品种。

2.4.7.7. 米诺环素（二甲胺四环素） CAS登录号和结构式(286)见图28及表17。美国氰胺公司于1964年和1965年申请了该药品的制造专利[367,368]，Spencer[369]和Church[370]等人曾先后发表了改进米诺环素合成收率的方法。本品于1971年上市后，很快成为与多西环素并驾齐驱的一个重要的半合成四环类抗生素。

本品以发酵产物6-去甲基金霉素为原料，经氢化作用获得6-去甲基-6-去氧四环素后，可采用两条合成路线：硝化法和偶氮盐衍生物法。前者反应步骤长，收率低；后者反应较简捷，收率较高，其反应步骤见图31。

本品与多西环素的特性和用途很相似，临床主要用于耐药菌引起的泌尿系统、呼吸系统以及软组织感染，脑膜炎及带菌者，支气管炎、肺炎、中耳炎、胆囊炎、乳腺炎、淋病、慢性骨髓炎、性病性淋巴肉芽肿、皮肤软组织感染、肺奴卡氏菌病等，有效率在84%以上。

几种四环类抗生素抗菌作用大小的顺序为：米诺环素＞多西环素＞地美环素＞四环素。米诺环素口服吸收快，不受食物影响，在体内停留时间最长，甚至给药10h后尿中仍能发现其存在。

2.4.7.8. 罗利环素（氢吡四环素） CAS登录号和结构式(287)见图28及表17。本品是1958年由美国Lederle公司制造的唯一可供注射用的半合成四环类抗生素，曾用于临床。主要特点是水溶性好(1.25g/ml)。本品以四环素为原料，经吡咯烷和甲醛处理获得，其反应过程如下：

四环素 —吡咯烷，无水乙醇，甲醛，回流2h→ 反应液 —补加甲醛，继续回流2h→ 反应液 —滴加浓盐酸，析出结晶→ 罗利环素盐酸盐 —乙醚稀释→ 沉淀 —过滤→ 湿产品 —真空干燥→ 罗利环素盐酸盐

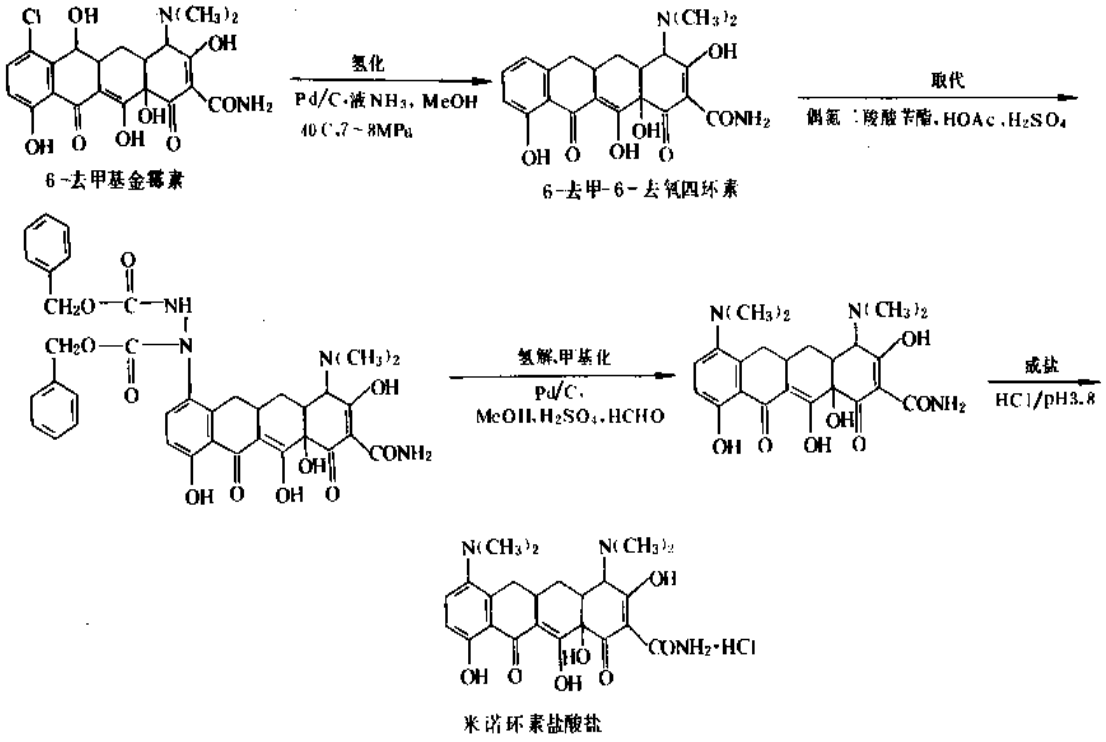


图31 偶氮盐法生产米诺环素反应步骤

本品作用与其它四环类相同，其水溶液几近中性，不刺激组织，宜于注射给药，临床用于需四环素治疗而又不能口服给药的患者。

2.4.8. 经济概况

自从1948年发现第一个四环类抗生素——金霉素后，迄今已报道的这类抗生素已超过3000多个，但临床上应用的只有8个，4个为直接发酵获得，4个为半合成产品。其中常用的仅四环素、多西环素和米诺环素。

四环类抗生素在世界抗生素总产量中曾一度占有较大的份额。据报道，1977年世界抗生素的总销售额是50亿美元，其中四环类抗生素排名第三，约9亿美元。美国在1977年生产的四环类抗生素达3kt，自1967年到1977年的年增长率为10%[371]。近年来由于耐药菌不断增加和可替代的新抗生素相继出现，其总产量所占比例急剧下降。但在中国生产量仍很大，成为世界四环类抗生素的生产大国。1990年中国各种四环类抗生素的产量超过12kt。

2.5. 大环内酯类抗生素

2.5.1. 概 述

(1) 历史沿革 第一个大环内酯类抗生素——苦霉素(pikromycin)是由Brockman等[372]于1950年从链霉菌(*Streptomyces*) 326的发酵液中分离获得的。自那时至今，已有近200种此类抗生素从土壤微生物中被分离得到，并确定了结构[373]。它们都含有一个大环内酯作配糖体，以苷键和1～3个分子的糖相连。所以在1957年由Woodward最早提出[374]，对这类抗生素命名为大环内酯类抗生素(macrolides antibiotics)。

大环内酯类抗生素包括的范围有广义和狭义之分，狭义的仅指化学结构为12～17元环的多氧大环内酯；广义者除狭义的大环内酯抗生素外还包括多烯类(polyene macrolides，含三、四、五、六、七个共轭双键的大环内酯)及安莎环类(ansamacrolides)抗生素。这里介绍的是狭义的。这类抗生素对革兰氏阳性菌和支原体类均有很高活性，对部分革兰氏阴性菌也有活性，口服有效，且与头孢菌素、青霉素一般无交叉耐药性，哺乳类用药后能特征地分布于肝、肺和脾且对呼吸道或胆道感染有效。近年来又陆续发现了一些具有20～40元以上的内酯环结构的天然产物，它们除了抗细菌作用外，还显示抗真菌、抗病毒、抗原虫以及其它多种生理活性，这类抗生素作为人用药物以及兽药而受到注意。自从50年代初期至今的40多年以来，临床使用较多的为十四、十六、十七元环的大环内酯抗生素，其中红霉素、竹桃霉素、吉他霉素、螺旋霉素、交沙霉素、麦白霉素都已工业化生产；还先后开发了一些抗菌谱广、活性高、生物利用度好，适于临床应用的半合成衍生物。有些已商品化并取得较好成效。因此有关医学专家曾预言，90年代的抗生素治疗，可能是大环内酯抗生素的年代。

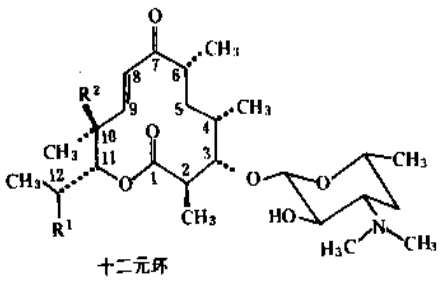
(2) 结构及类别 大环内酯类抗生素包括许多具有相同大环内酯骨架的生物活性化合物，其共同特征是具有一个高度地被取代的十二、十四、十六元大内酯环苷元的结构部分，中性糖或氨基糖通过糖苷键与苷元的羟基相连接，苷元部份除了具有烷基、羟基、环氧基、氧烷基、酮基和醛基之外，也可以含有一个或两个共轭的碳—碳双键。按分子中内酯环大小进行分类可分为十二元、十四元、十六元等大环内酯抗生素。其中各组的主

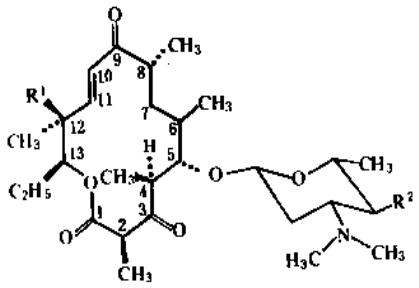
表19 主要的大环内酯类抗生素

环类	品 名	发现年代	产 生 菌	组 分
十二元环	酒霉素(methymycin)	1953	*Streptomyces* sp.	
	新酒霉素(neomethymycin)	1957	*Streptomyces* sp.	10-去氧-12-羟基酒霉素
十四元环	苦霉素(pikromycin)	1950	*Str. fradiae*, *Str. franciaromayenes*	
	红霉素(erythromycins)	1952	*Str. erythreus*	A,B,C,D
	竹桃霉素(oleandomycin)	1954	*Str. antibioticus*	
	那波霉素(narbomycin)	1955	*Str. fradiae*	12-去氧苦霉素
	兰卡霉素(lankamycin)	1960	*Str. violaceoniger*	久慈霉素B
	白环菌素(abocycline)	1967	*Streptomyces* spp.	
	美加米星(megalomicins)	1968	*M. megalomicea*	A,B,C_1,C_2
	久慈霉素(kujimycin)	1969	*Streptomyces* sp.	A,B A为去乙酰兰卡霉素

续表

环类	品　名	发现年代	产 生 菌	组　分
十六元环	卡波霉素(carbomycins)	1952	*Str. halstedii*	A,B
	螺旋霉素(spiramycins)	1952	*Str. ambofaciens*	Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ
	吉他霉素(柱晶白霉素,kitasamycins)	1953	*Str. kitasatoensis*	$A_{1\sim9}$U. V
				$B_{1\sim4}$
	泰洛星(tylosins)	1961	*Str. fradiae*	
	尼达霉素(niddamycin)	1962	*Str. djakartensis*	去乙酰卡波霉素 B
	交沙霉素(josamycin)	1967	*Str. narbonensis* var. *josamyceticus*	即吉他霉素 A_3
	针棘霉素(espinomycin)	1969	*Str. furdicidicus*	A_1,A_2,A_3
				A_1 即麦迪霉素
	卷须霉素(cirramycin)		*Str. cirratus*	$A_{1\sim5}$,$B_{1\sim3}$
	幼霉素(juvenimicins)	1971	*Micromonospora chalcea* var. *izumensis*	$A_{1\sim4}$,$B_{1\sim4}$
	麦迪霉素(midecamycins)	1971	*Str. mycarofaciens*	A_1,A_2,A_3,A_4
	马立霉素(maridomycins)	1972	*Str. hygroscopicus*	Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ
	罗沙米星(蔷薇霉素 rosamicin)	1972	*Micromonospora rosaria*	即幼霉素 A_1
	达他霉素(deltamycin)	1977	*Str. deltae*	A_1,A_2,A_3,A_4
十七元环	束霉素(bandlins)	1969	*Str. rochei*	A,B
	兰卡杀菌素(lankacidins)	1969	*Str. violaceoniger*	





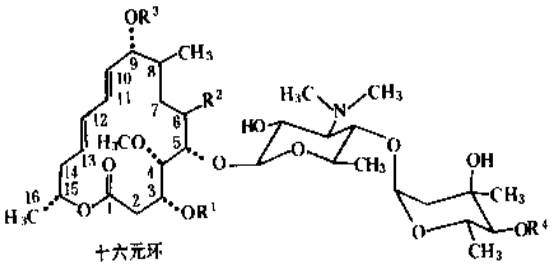


图 32　大内酯环的基本结构

要化合物见表 19，结构式见图 32。

2.5.2.　理化性质

大环内酯类的分子量范围是 500～900，它们的物理和化学性质极其相似。除了那些仅含中性糖的抗生素外，所有的大环内酯类抗生素因含氨基糖而呈碱性。它们都是无色的化合物，可溶于大多数的有机溶剂，在水里溶解度很低，但可溶于酸性水溶液。大多数的大环内酯类抗生素都具有特征性紫外吸收峰，反映了存在于苷元里产色团的类型，一般十二元的大环内酯族抗生素呈正的旋光活性而其它的大环内酯类抗生素则呈负的旋光活性。大环内酯抗生素的紫外吸收峰特征列于表 20。

表 20 大环内酯抗生素紫外吸收带[375]

组别	紫外吸收,nm	产色团	典型抗生素
1	280～290(弱)	饱和酮	红霉素,竹桃霉素
2	225(中等～强)	α,β-不饱和酮	酒霉素,苦霉素
3	230(强)	α,β,γ,δ-不饱和酮	吉他霉素
4	240(强)	α,β-不饱和酮	卡波霉素 A,卷须霉素
5	280(强)	α,β,γ,δ-不饱和酮	卡波霉素 B
6	末端吸收	烯醇	马立霉素

2.5.3. 生物学性质及毒副作用[376]

大环内酯类作用于细菌细胞核糖体 50S 亚基,阻碍细菌蛋白质合成,属于生长期抑菌剂。本类药物抗菌谱包括葡萄球菌、化脓性和草绿色链球菌、肺炎球菌、粪链球菌、白喉杆菌、炭疽杆菌、脑膜炎球菌,淋球菌、百日咳杆菌、产气梭状芽孢杆菌、布氏杆菌、军团菌,弯曲杆菌、钩端螺旋体,肺炎支原体,立克次氏体和衣原体等。主要抗革兰氏阳性球菌及部分革兰氏阴性球菌,与临床常用抗生素之间的交叉耐药性小,主要用于治疗金黄色葡萄球菌和溶血性链球菌等耐药性感染及青霉素过敏者。但是如果本类药物过度应用,会造成耐药菌株的日益增多,使大环内酯类抗生素之间有较密切的交叉耐药性。临床上使用的多为十四、十六、十七元环的碱性抗生素。

大环内酯类毒副作用主要表现在:(1)肝毒性,主要表现为胆汁淤积,肝肿大,转氨酶升高,肝功能障碍,一般停药后可恢复;(2)耳鸣和听觉障碍,静脉给药时可发生,停药后可恢复;(3)过敏主要表现为药物热、药疹、荨麻疹等;(4)局部刺激,注射给药可引起局部刺激,故不宜肌注,有时会有厌食、恶心、胃痛等胃肠道反应;(5)本类药物能抑制茶碱的正常代谢,两者联合应用时,可致茶碱血浓度异常升高而中毒,甚至死亡,因此联合用药必须随时监测茶碱的血浓度,以防止意外。

2.5.4. 生产方法

(1) 发酵法[377] 至今已发现能产生大环内酯类抗生素的微生物,绝大部分是链霉菌属,一部分是小单孢菌属。可从发酵培养液里,以溶剂萃取法提取出,并用逆流分溶法或层析法加以提纯。

a. 菌种 这类抗生素大都为多组分的混合物,因此选育出一株具有主要组分生产力高的菌株至关重要。一般采用调节代谢变株的筛选,耐药变株的筛选及原生质体转化的方法。如对吉他霉素、马立霉素等采用诱变剂处理和耐受性或氨基酸结构类似物的筛选相结合的方法选育获得高产菌株。另外,菌种的稳定性与保藏方法有关。生产实践表明,用冷冻干燥法保藏菌种稳定性较好,一般可保藏 27 个月仍保持生产力不降低。同时,其稳定性还与孢子培养基组分、培养温度、时间、孢子浓度、添加剂和保护剂有关。

b. 发酵 大环内酯类抗生素的发酵必须以纯菌种在具有通气、搅拌条件的培养基中和设备事前灭菌保持无杂菌感染的环境下进行。其有效组分产量的提高在很大程度上取决于发酵培养基成分、配比和菌种的稳定性。培养基组分除了必要的碳源,有机氮、无机氮源,无机磷酸盐外,金属离子和前体物质对大环内酯类抗生素的发酵过程也是非常重要的。使菌丝在发酵过程的生长期中快速生长,并有较高的酶活力,在抗生素产生期阶段才能获得较高水平的有效组分产量。其它,对培养基灭菌温度高低,培养基的 pH、浓度、粘度及 pH 值控制也是很重要的发酵参数。

c. 提取 大环内酯类抗生素在发酵液中绝大部分都存在于菌丝体外,因此必须用离心法或加助滤剂后再用压滤机或鼓式过滤机将菌体分离。这类抗生素发酵除了产生一个或两个主要组分外,通常同时产生一系列次要组分,一般以溶剂法萃取并用逆流分溶法或柱层析法加以提纯。它们也比较容易从有机溶剂里结晶出来。分离纯化的方法[378]主要有溶剂法和大孔树脂吸附法。前者常用,但需大量溶剂,操作繁复,精制收率不高,且对环境有污染。而后者被认为分离能力良好,收率也较高,国内外曾对该法进行过许多研究,但尚未用于生产。

(2) 半合成法 大环内酯类抗生素一般难溶于水,味苦,主要对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性球菌有效。缺点是对革兰氏阴性杆菌效果较差,且血药浓度低。针对其缺点,早在 50 年代中就开始进行对内酯环上的羟基和醛基的化学改造。近年以来在提高口服吸收率,减少苦味,扩大抗菌谱方面展开研究,并取得一定成果,应用化学及微生物转化的方法制取了许多结构经过改造的衍生物,如红霉素乳糖酸盐、乙酰螺旋霉素、乙酰吉他霉素、乙酰麦迪霉素等血药浓度持续时间长、生物利用度好并抗菌谱广的新半合成抗生素,将在主要品种中叙述。

2.5.5. 分析鉴定[379]

大环内酯抗生素含量分析测定通常采用微生物方法,主要以枯草杆菌为检定菌,使用琼脂扩散方法(杯碟法、纸片法或琼脂挖洞法)进行定量测定。在工业生产中则使用快速和精确的化学分析法测定,如泰洛星以氯仿从发酵液中提取,在 283nm 用分光光度法测定;红霉素的含量可用比色法测定;麦迪霉素用苦味酸的比色法能选择性地检测各组分含量;使用高压液相色谱法(HPLC)能以少量样品快速分析测定吉他霉素、泰洛星、螺旋霉素、红霉素等含量。

由于大环内酯类抗生素都具有多组分的性质,它们

的质量控制及其分析方法的研究多集中于有关组分的分离测定，常利用各组分结构上的差异以色谱法，特别是HPLC法进行分离测定，薄层色谱法(TLC)也有一定范围的应用，总含量测定应用光度法或微生物检定法。

2.5.6. 主要品种

属于大环内酯类的抗生素品种很多，但是目前在生产与医药兽药方面应用的只有红霉素、螺旋霉素、麦迪霉

表21　目前生产和应用的大环内酯类抗生素

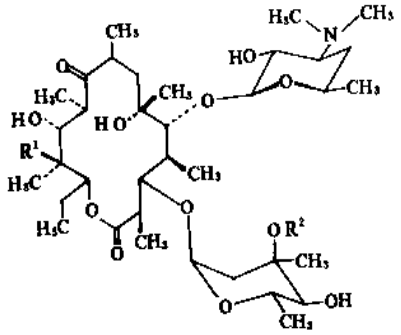
品种和衍生物名称	开发年代	生产国别及厂商	作　用　特　点
红霉素			
红霉素碱(erythromycin)	1952	Eli Lilly(美)	对酸不稳定，口服用肠溶片
红霉素乳糖酸盐(E. lactobionate)	1956	Abbott(美)	易溶于水，主要作静脉或肌内注射
琥乙红霉素(E. ethylsuccinate)	1957	Eli Lilly(美)	无苦味，对胃酸稳定，肝毒小，对组织刺激性小，适于作口服混悬剂，也可肌内注射
红霉素硫氰酸盐(E. thiocyanate)	1957	Eli Lilly(美)	为禽畜专用红霉素产品，可作兽药及饲料添加剂
红霉素葡庚酸盐(E. gluceptate)	1958	Eli Lilly(美)	易溶于水，味苦，主要用作静脉注射，可分布于脑脊液，也可透过胎盘
依托红霉素(E. estolate)	1959	Eli Lilly(美)	又称无味红霉素，口服吸收快，血浓度高而持久，半衰期较长，适于儿童用药
红霉素硬脂酸盐(E. stearate)	1959	Abbott(美)	对酸稳定，胃中不易破坏，适于口服给药
红霉素抗坏血酸盐(E. ascorbate)	1962	前苏联	水中溶解度大，毒性低，血浓度较高，前苏联用为静脉注射
竹桃霉素			
竹桃霉素(oleandomycin)	1956	Pfizer(美)	抗菌谱与红霉素相似，抗菌活力较低，与红霉素有不完全的交叉耐药性，口服不吸收，只能注射给药
三乙酰竹桃霉素(triacetyloleandomycin)	1957	Pfizer(美)	可口服，胃肠道吸收完全，因而作用时间较长，可减少给药次数，并在胃肠道中去乙酰基，游离出竹桃霉素
吉他霉素			
吉他霉素(kitasamycins)	1960	东洋酿造(日)	抗菌谱与红霉素相似，对耐药金葡菌比青霉素、红霉素、四环素、竹桃霉素有效，细菌产生耐药性较红霉素慢，血浓度持续时间6小时以上，脏器分布广，胆中浓度为血中的10倍，毒性低
乙酰吉他霉素(acetylkitasamycin)			作用与吉他霉素相同，特点为无苦味，可制成糖浆剂供儿科用药
螺旋霉素			
螺旋霉素(spiramycins)	1963	Rhône-Poulenc(法)	作用与红霉素相似，对支原体敏感性较红霉素及竹桃霉素高，其诱导耐药性较低，血浓度虽较红霉素低，但脏器及组织浓度较高
乙酰螺旋霉素(acetylspiramycin)	1964	协和发酵(日)	比螺旋霉素血浓度高，持续时间长，减少了苦味，疗效好，用量为螺旋霉素的⅓～½
交沙霉素			
交沙霉素(josamycin)	1969	山之内制药(日)	抗菌力、吸收与组织移行均较乙酰螺旋霉素好，且不易诱导葡萄球菌产生耐药性，胃肠道反应轻，对肝肾功能无影响
交沙霉素丙酸酯(josamycin propionate)	1975	山之内制药(日)	作用同交沙霉素，无苦味，可制成糖浆剂供儿童服用
麦迪霉素			
麦迪霉素(midecamycin)	1971	明治制果(日)	抗菌谱与红霉素相似，但作用较红霉素弱，对耐药菌有效，细菌对本品耐药性发展较慢，与红霉素、吉他霉素、竹桃霉素之间有交叉耐药性
乙酰麦迪霉素(acetylmidecamycin)	1982	明治制果(日)	即美优卡霉素(miocamycin)作用同麦迪霉素，无苦味，口服吸收好，作用时间较长

续表

品种和衍生物名称	开发年代	生产国别及厂商	作 用 特 点
马立霉素			
马立霉素(maridomycin)	1972	武田药品(日)	作用与林可霉素,交沙霉素相似,主要抗革兰氏阳性菌,不诱导耐药菌产生,临床多用其酯类衍生物
罗沙米星(rosamicin)	1972	Schering(美)	抗菌谱较广,对革兰氏阳性菌及阴性菌的活性均比红霉素强,对红霉素耐药菌也有作用,但毒性较红霉素大
泰洛星			
泰洛星(tylosin)	1960	Rhône Poulenc(法)	对支原体抗菌作用强,主要用为兽药及饲料添加剂,防治禽畜支原体疾病,并对禽畜生长有明显的促进作用

素、吉他霉素和交沙霉素等及其有关衍生物。这些抗生素的开发年代、生产厂商和作用特点列于表21。

2.5.6.1. 红霉素及其衍生物 红霉素(erythromycin,EM)是在1952年由McGuire等发现的,由红霉素链霉菌(*S. erythreus*) 2R-598产生[380]。红霉素是十四元大环内酯抗生素中主要品种,主要组分A(288),$C_{37}H_{67}NO_{13}$,分子量733.92。见图33。



组分	R^1	R^2	结构式编号	CAS登录号
A	OH	CH_3	(288)	[114-07-8]
B	H	CH_3	(289)	[527-75-3]
C	OH	H	(290)	[1675-02-1]
D	H	H	(291)	[33442-56-7]

图33 红霉素的化学结构

红霉素的游离碱为白色或微黄色结晶性粉末,几无臭,味苦,略有引湿性,水温升高时溶解度反而减少,其pK_a为8.9,水溶液pH值8.5~10。对于红霉素碱的晶型,过去许多文献报道过的有一水物、二水物、无水物和无定型。近年通过X射线衍射、差热扫描、热重量分析等技术的测试认为红霉素只存在分别由热水中和冷水中结晶出来的两种晶型,没有水合物[381]。

红霉素A和红霉素B的抗菌谱和抗菌活性相似,但红霉素B的毒性为A的两倍。红霉素对革兰氏阳性细菌有较强的抑菌作用,但只有部分阴性菌对红霉素敏感,某些分枝杆菌螺旋体、立克次氏体、巨大病毒和滴虫也对红霉素敏感,大多数对青霉素有耐药性的葡萄球菌菌株对红霉素敏感。

(1) 红霉素的生物合成[382] 红霉素是红霉内酯、碳霉糖和去氧氨基己糖3部分以苷键相连接构成的,而红霉内酯是21个碳原子组成的十四元内酯环,是由1分子的丙酰辅酶A和6分子的2-甲基丙二酰辅酶A重复缩合构成的。用标记化合物试验,证明碳霉糖和去氧氨基己糖是来自葡萄糖。

红霉素生物合成步骤,经采用一系列红霉菌的生物合成障碍突变株,分析中间产物和考察菌体的代谢机能等方法,已基本弄清。其合成步骤如图34所示。

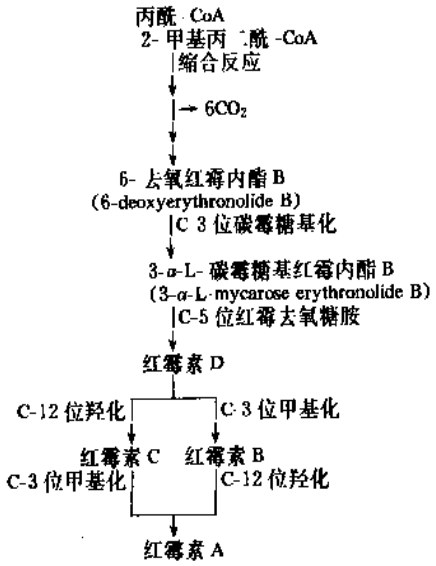


图34 红霉素的生物合成途径

(2) 红霉素的生产工艺 红霉素产生菌菌落在合成琼脂培养基上呈淡黄色后变为微带褐红色,其气生菌丝为白色,孢子丝呈螺旋状,孢子为球状。生产菌种以冷冻干燥法保存为好。斜面培养基以淀粉、玉米浆、硫酸铵及琼脂组成,在37℃培养7~10天,孢子生长成熟。红霉菌生产能力的提高以物理和化学因素诱变育种为主要手段,其它如原生质体转化、转导也可提高生产能力。在红霉素生产中,普遍存在噬菌体污染问题。因此,在菌

种选育上，要注重抗噬菌体菌株的选育[383]。近年来，报道红霉素链霉菌的高产菌株对正丙醇的利用率高，是因为其丙酸酯激酶活性高的缘故，对菌种选育有一定指导意义。

发酵一般采用二级或三级发酵。在培养基中有机氮源和无机氮源的代谢对红霉素合成是一个重要因素。所有4～5碳的饱和脂肪醇对红霉素生物合成都有刺激作用，但以正丙醇的刺激效果最为明显，用上述化合物作为红霉素内酯的前体和酰基辅酶A的诱导物，一般可提高产量50～60%。菌体在代谢过程中产生二氧化碳的分压增加时，对红霉素合成有明显的抑制作用[384]。在发酵过程中要调整好培养基中pH值，以6.6～7.5较为合适，防止有机酸积累。因此，适当控制糖氮比例、生理物质用量、必要需氧量，补充必要的营养物质和前体，都是红霉素发酵的关键。

红霉素是一个碱性有机化合物，在碱性时它易溶于有机溶剂，而在酸性时则易溶于水。红霉素发酵液可用乙酸戊酯提取，再转入pH值4.5酸水中，减压蒸发浓缩后以氢氧化钠溶液调至pH值10.0，红霉素即结晶出来。也可用大孔树脂吸附的方法进行提取。利用逆流分配或纤维素粉柱层析，可以分出红霉素的A，B，C，D等组分。A为主要组分，B，C，D则为次要组分。

(3) 红霉素衍生物　红霉素的化学结构改造主要是对碳霉糖基和内酯环的改造。为了抑制红霉素的酸降解，首先必须修饰这些参与降解反应的基团，即6位的OH基，8位的H，9位的C═O基和11，12位的二醇(diol)部位。针对上述这些部位的化学改造，世界各大医药集团纷纷开展研究，从中开发出一些高效、长效、酸稳定性好，对某些革兰氏阴性菌和耐药菌也有效的新衍生物，陆续上市一批更新换代的红霉素类产品（见表22）。这类品种中最引人注目的是氮红霉素(azithromycin)(**292**)，化学名9*a*-甲基-9-去氧-9*a*-氮杂同型红霉素A。其它如6位OH基改造的甲红霉素(clarithromycin)(**293**)、另一个9位酮基改造的罗红霉素(roxithromycin)(**294**)以及氟红霉素(flurithromycin)(**295**)，它们的治疗作用都有优于红霉素之处。

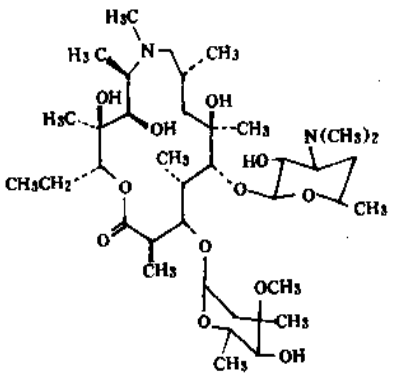
2.5.6.2.　螺旋霉素及其衍生物　螺旋霉素(spiramycin，SPM)为十六元多组分大环内酯抗生素，包含SPMⅠ，其内酯环第三位碳原子相连接的为羟基(3-OH)；SPMⅡ，其内酯环第三位碳原子被乙酰化(3-*O*-乙酰)；SPMⅢ，其内酯环第三位碳原子被丙酰化(3-*O*-丙酰)，为三种主要成分，其产生菌为生二素链霉菌(*Streptomyces ambofaciens*)[385]。

螺旋霉素产生菌在1953年于法国北部的Somme土壤中获得，1954年经法国Rhône-Poulenc公司的L. Ninet等人从其中分离培养获得螺旋霉素，于1963年开发上市。其结构式如图35所示。

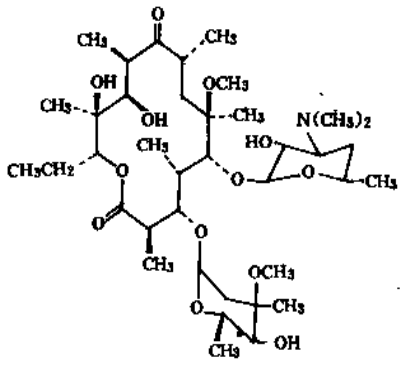
螺旋霉素显抑菌作用，高浓度时才呈杀菌作用。对

表22　半合成红霉素品种

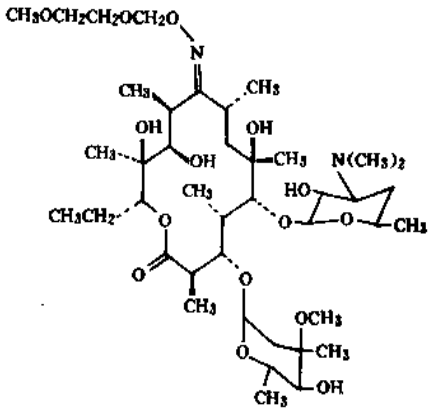
品　种	开发年代及厂商	商品名	作用特点
地红霉素(dirithromycin)	1979年 Boehringer Ingelheim(德)		体外活性与EM相似，组织浓度高，对EM及甲氧西林的耐药金葡菌也有效
罗红霉素(roxithromycin)	1981年 Russel-Uclaf(法)	Rulid，Forilin	抗菌作用比EM强6倍，组织分布广，半衰期为12h，不良反应率低
甲红霉素(clarithromycin)	1981年大正制药(日)	Klacid，Klaricid	增强对革兰氏阳性菌及军团菌活性，对酸和酶稳定，半衰期为EM的2倍
氮红霉素(azithromycin)	1982年 Pliva (前南斯拉夫)	Sunamed	增强对革兰氏阴性菌的活性，对酶稳定，对一些难控制的病原体活性比EM强2～4倍，具有长效作用
氟红霉素(flurithromycin)	1983 Pierrel (意大利)		不受胃酸破坏，血浓度较高，组织分布广，半衰期为8h，对肝脏无毒性
红霉素酯硬脂酸盐(erythromycin acistrate)	1966年 Orion (芬兰)	Erasis	口服吸收好，血浓度为EM硬脂酸盐的3倍，且持续时间长，无苦味，胃肠道反应轻，无肝脏毒性
红霉素丙酯巯基琥珀酸盐	1966年 Pierrel (意大利)	Zalig	活性较高，对肺及支气管分泌物有高的亲和力，口服血药浓度高，生物利用度好，无肝脏毒性



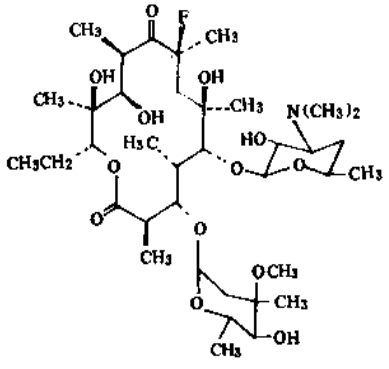
氮红霉素　[83905-01-5] (**292**) $C_{38}H_{72}N_2O_{12}$分子量748.99



甲红霉素 [81103-11-9]（283）$C_{38}H_{69}NO_{13}$分子量 747.96

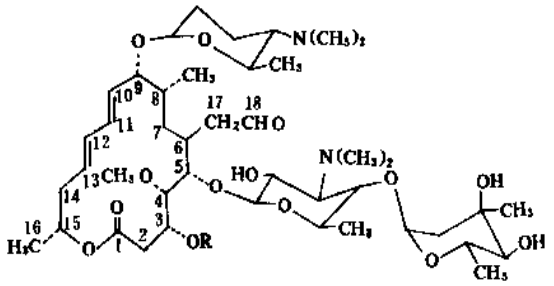


罗红霉素 [80214-83-1]（294）$C_{41}H_{76}N_2O_{16}$分子量 837.06



氟红霉素 [82664-20-8]（295）$C_{37}H_{66}FNO_{13}$分子量 751.92

革兰氏阳性菌支原体有效，对支原体的敏感度高于红霉素及竹桃霉素；对感染溶血性链球菌、肺炎球菌的小鼠保护作用强于红霉素；对于治疗肺炎球菌、支原体、军团菌肺炎等急性下呼吸道感染的疗效优于红霉素，且不良反应明显低于红霉素。它在组织细胞中浓度高，对肝脏无毒性，但大剂量时有胃肠道不适、口干、腹痛现象，停药后即消失。螺旋霉素除作为人用外，还广泛用作兽药和饲料添加剂，所以螺旋霉素在临床使用30余年后的今天，对于感染性疾病治疗，仍具有相当的应用价值。中国医学科学院在1974年从甘肃分离得到螺旋霉素产生菌，1984年投入生产。



组分	R	结构式编号	CAS登录号
Ⅰ	H	(296)	[24916-50-5]
Ⅱ	$COCH_3$	(297)	[24916-51-6]
Ⅲ	$COCH_2CH_3$	(298)	[24916-52-7]

图35 螺旋霉素的化学结构

(1) 螺旋霉素生产工艺

a. 菌种选育 螺旋霉素的产生菌种不稳定，常引起产量下降，这是由于在种群内其低产突变株比亲株生长快。要淘汰低产菌株，得到纯化高产菌株，基本途径是用化学诱变剂或紫外方法筛选、诱变获得高产突变株；或者通过原生质体再生手段改进产生菌生产能力，生二素链霉菌株经原生质体形成和再生的多次循环后，对存活的菌落进行螺旋霉素抗性筛选。如发现再生原生质体的菌落形态发生变化，其抗生素耐受性也提高，则可使产量提高。

b. 发酵生产[318] 螺旋霉素发酵产物为一混合组分，由SPMⅠ（63±10%），SPMⅡ（24±5%）和SPMⅢ（13±5%）所组成。其发酵温度为26～28℃，发酵周期6～7d，发酵pH值在6～7之间。种子生长较慢，需3～4d。螺旋霉素的发酵过程受碳氮代谢分解产物的阻遏和目标产物抑制，对发酵工艺条件很敏感，一般发酵效价低，发酵条件不易控制。解除阻遏和抑制（反馈调节）的途径除了通过菌种改造，提高菌种对自身产物的耐受力外，改进培养基配方，加强碳氮调节对提高发酵水平有很大关系。因螺旋霉素化学结构中的十六元内酯环的生物合成需要丙、丁酸等短链脂肪酸，所以采用混合碳源补加乙、丙、丁酸有利于螺旋霉素的生成。同时，培养基内氮源参与螺旋霉素合成的调节作用，一般采用鱼粉、黄豆粉、尿素等组分；但快速利用的无机氮源不利于螺旋霉素合成，并发现在发酵液中加入磷酸三镁、沸石等NH_3的捕捉剂（trapping agent）可提高螺旋霉素产量；其它如补入不同浓度的钙、铁、镍、锰等金属离子会影响产物中3个组分的比例；而在培养基中加入酰化剂后，可使Ⅰ与Ⅲ组分的比例增加2倍。

c. 分离纯化　以生二素链霉菌发酵，除生成螺旋霉素外还伴有杂质——刚果素(congocidine)，在提取过程中必须去除这种杂质。从发酵液中提取螺旋霉素，选用萃取法时采用的溶剂有酮、酯和脂肪族卤化烃等有机化合物。经反复2次萃取后，在浓缩的萃取液中加入低浓度硫酸，并加入乙醚促其沉析，即可得到硫酸螺旋霉素，提取收率为80%。然后将粗品溶于水中，以NaOH调pH值至9，以苯抽提、水洗后低温下浓缩至干，其效价可达2000u/mg以上。鲛岛广年等提出用大孔树脂提取螺旋霉素的工艺，使发酵滤液通过Amberlite-200型（H型）和Amberlite IRA-410型（OH型）的混合树脂塔，收集流出液，调pH值至5，再通过Amberlite 200型（NH_4^+型）树脂塔吸附螺旋霉素，用0.5mol/L的NH_4OH洗脱，再用5mol/L的H_2SO_4调pH值至6.5后，于35℃下减压蒸发浓缩，再以10mol/L NaOH调浓缩液至pH值为9，以苯萃取，浓缩后用0.5mol/L的H_2SO_4调pH值至5，加乙醚后置冷处沉淀析出，过滤，冷冻干燥得硫酸螺旋霉素白色结晶。此工艺现尚未工业化。

(2)螺旋霉素衍生物　螺旋霉素的十六元环上18位的醛基是抗菌活性基团，若被氧化，则将几乎全部丧失活性，而配糖体(mycarose)和大环上的共轭双键与抗菌活性关系不甚密切。日本学者采用先双乙酰化然后把2′位乙酰基水解或醇解的方法来制备乙酰螺旋霉素，它在抗菌活性、药理作用和临床效果上都优于螺旋霉素。乙酰螺旋霉素结构式见图36。乙酰螺旋霉素(Ac-SPM)与螺旋霉素(SPM)理化性质比较见表23。

表23　SPM与Ac-SPM理化性质比较

品名	性质	旋光度$[\alpha]_D^{20}$,°	熔点,℃	溶解情况
SPM	无定形，盐基性，白色至淡黄色粉末	Ⅰ −96 Ⅱ −98.4 Ⅲ −83	134～137 130～133 128～131	溶于大多数有机溶剂，微溶于水
Ac-SPM	盐基性，微黄色粉末，无臭，味苦	−79	117～119	易溶于甲、乙醇，丙酮

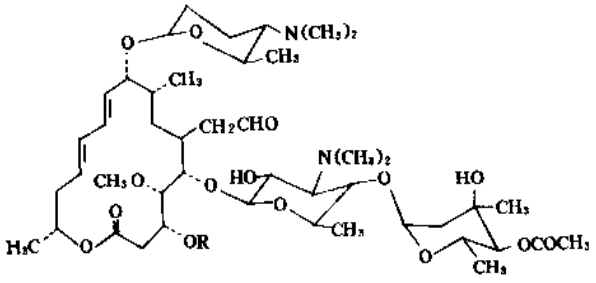
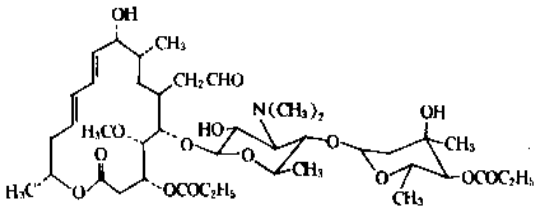


图36　乙酰螺旋霉素的化学结构

2.5.6.3.　麦迪霉素及其衍生物　麦迪霉素(midecamycin，MDM)于1973年上市，产生菌为生米加链霉菌(*Streptomyces mycarofaciens*)，共有4个组分A_1，A_2，A_3，A_4。其中A_1为主要组分[35457-80-8](**302**)[367]。



(302)

麦迪霉素抗菌谱和抗菌活性都略低于红霉素，对革兰氏阳性菌如葡萄球菌、链球菌、肺炎球菌、肺炎支原体和白喉杆菌等抗菌活性较强，对革兰氏阴性菌、真菌、酵母菌、分枝杆菌活性很低，不产生诱导耐药性，毒性低于红霉素和吉他霉素。

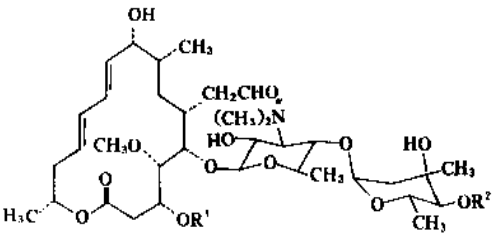
中国医学科学院和中国四川抗生素工业研究所于1974年在广东和四川土壤中找到类似的产生菌——生米加链霉菌1748和生米加链霉菌四川变种，1981年正式批准生产。日本产品A_1组分占80%以上，而中国产品A_1组分较低，且其中含有柱晶白霉素组分，因此中国药典委员会于1990年将国产麦迪霉素改名为麦白霉素。麦白霉素菌种发酵水平较低，主要组分麦迪霉素A_1含量也低，通过多次诱变筛选及抗自身代谢物突变和推理筛选方法，已使麦迪霉素A_1组分含量达40%左右[388]。

在工业生产中麦迪霉素的分离纯化一般采用溶剂萃取法，但由于过滤困难，萃取时发生乳化等问题，中国正在研究用大孔树脂吸附剂提取麦迪霉素的新方法。

对十六元大环内酯的化学改造目标主要是内酯环与中性糖分子羟基的酰化。实验证明，用酰化来提高十六元大环内酯抗生素的血药浓度及对耐药菌的抗菌活性是行之有效的方法。所以乙酰麦迪霉素，即美优卡霉素(miocamycin)具有口服吸收好，组织浓度高，对酶稳定的优点。

组分	R	结构式编号
Ⅰ	$COCH_3$	(**299**)
Ⅱ	$COCH_3$	(**300**)
Ⅲ	$COCH_2CH_3$	(**301**)

2.5.6.4. 吉他霉素及其衍生物[389,390] 吉他霉素(kitasamycin)又名柱晶白霉素(leucomycin, LM),是日本北里研究所1953年找到的十六元大环内酯抗生素,产生菌为北里链霉菌(*Str. kitasatoensis*),于1960年上市。CAS登录号和化学结构见图37,理化性质列于表24。



组分	R^1	R^2	结构式编号	CAS登录号
A_1	—H	$-COCH_2CH(CH_3)_2$	(303)	[16846-34-7]
A_3	$-COCH_3$	$-COCH_2CH(CH_3)_2$	(304)	[16846-24-5]
A_4	$-COCH_3$	$-COCH_2CH_2CH_3$	(305)	[18361-46-1]
A_5	—H	$-COCH_2CH_2CH_3$	(306)	[18361-45-0]
A_6	$-COCH_3$	$-COCH_2CH_3$	(307)	[18361-48-3]
A_7	—H	$-COCH_2CH_3$	(308)	[18361-47-2]
A_8	$-COCH_3$	$-COCH_3$	(309)	[18361-50-7]
A_9	—H	$-COCH_3$	(310)	[18361-49-4]

图37 吉他霉素的化学结构

表24 吉他霉素的一些理化性质

组分	pK_a (50%乙醇)	熔点 ℃	$[\alpha]_D^{25}$(氯仿),°
A_1	6.69		−66(C=1%)
A_2	7.1	142~144	
A_3	6.7	120~121	−55.4(C=1.8%)
A_4	6.7	126~127	−50(C=1%)
A_5	6.69	120~123	−52(C=1%)
A_6	6.72	135~137	−56(C=1%)
A_7	6.73		−65(C=1.3%)
A_8	6.75	147~149	−58.3(C=1.8%)
A_9	6.75		−65.1(C=1.3%)
B_1	6.6	214.5~216.5	
B_2	6.7	214~216	
B_3	6.7	216~217	
B_4	6.8	221~223.8	

吉他霉素的抗菌谱与红霉素相似,对革兰氏阳性菌、若干革兰氏阴性菌、螺旋体、支原体、立克次氏体有效,对耐药金葡菌比青霉素、红霉素、四环素有效,不产生诱导耐药,不引起肝功能障碍,毒性低,主要用于治疗耐药金黄色葡萄球菌及链球菌引起的感染和对青霉素过敏的病人。临床口服用游离碱,其酒石酸盐用于注射剂。

1981年中国医学科学院北京生物技术研究所从云南分离到吉他霉素产生菌(链轮生菌文山变种),目前产品已投放市场。

在吉他霉素发酵生产中,pH值、温度、粘度和溶解氧等参数是很重要的;金属离子对产率也具有重要作用,特别是高浓度的铵离子能抑制吉他霉素发酵产率,而磷酸镁可限制铵离子的抑制作用,使发酵单位上升;在培养基中加入亮氨酸可增加吉他霉素 A_3 的产量[389]。

吉他霉素结构中内酯环上的醛基和红霉糖胺上的二甲氨基是抗菌活性所必需的功能基团,但是将碳霉糖C-4″位上羟基酰化却能提高活性,乙酰吉他霉素和丙酰吉他霉素(罗他霉素)都具有无苦味、可供儿科用药,对溶血性链球菌活性较高的特点。

2.5.6.5. 交沙霉素[391] 交沙霉素(josamycin)是1967年日本微生物化学研究所及山之内制药公司共同开发的十六元大环内酯抗生素,产生菌为 *Str. narbonensis* 交沙霉素变种,经测定其化学结构与吉他霉素 A_3 同质。日本于1969年12月批准山之内公司生产,1970年上市,在临床上应用广泛。为了消除苦味,适于儿童用药,山之内公司又研制出其衍生物交沙霉素丙酸酯(josamycin propionate)。

交沙霉素的抗菌特点与红霉素相似,对呼吸道感染、各种皮肤软组织感染和口腔感染等疗效突出,组织浓度高,口服吸收快,不良反应少,胃肠道反应轻,对肝、肾功能基本无影响,抗菌活性与组织移行性均较乙酰螺旋霉素强。其最大特点是不易产生耐药性,颇受临床医生欢迎。

中国已分离到交沙霉素产生菌菌种,目前尚在开发研究中。

交沙霉素与吉他霉素 A_3 相同,故两者发酵生产工艺亦相似。采用黄豆粉、淀粉等培养基,通常通气培养五天发酵完毕。发酵液过滤后用乙酸乙酯提取,提取液浓缩后以pH值2.0盐酸水解,水溶液调节pH值7.5以上再用乙酸乙酯提取,浓缩至干后再用苯溶解,通过氧化铝柱后制取交沙霉素结晶,为无色针状,其 pK_a 为7.1(40%甲醇),呈弱碱性。

2.6. 肽类抗生素

2.6.1. 概 述

肽类抗生素(peptide antibiotics)亦称多肽类抗生素(polypeptide antibiotics),是氨基酸以肽键(—CO—NH—)

相互结合成线状、环状或带侧链的环状结构的一大类抗生素的总称。到目前为止，已发现的这类抗生素的总数已接近1000种，其中已在实际中应用或很有发展前途的品种达数十种。肽类抗生素大多数由细菌产生（主要是产芽孢的需氧杆菌），少数由链霉菌产生。

肽类抗生素虽然主要由氨基酸通过肽键连接组成，并具有肽类化合物的共同特性，但与高等动物或植物体内的多肽类化合物相比，还是有许多不同之处，表现为下列几个方面[392,393]。

(1) 分子量较低，一般在500～1500之间，而高等动植物的多肽类化合物的分子量却要大得多。

(2) 含有在高等动植物中不常见的氨基酸。在氨基酸的构型上，D-型的比例较高，且在同一分子中往往含有同一氨基酸的D-构型和L-构型。

(3) 常含非氨基酸的其它化合物，如脂肪酸、糖和杂环类。

(4) 不易被蛋白水解酶水解。

(5) 一般很少以长的直链形式存在，而往往结合成环状，且大环内有时再形成小环。

(6) 组分上往往不是单一的，而是多组分的。并且多组分的同系物之间差异极小，大多数只差一个氨基酸或在非氨基酸的其它部位只差1～2个基团。

由于毒性大，肽类抗生素在临床应用上受到很大限制。但是近年开发上市的得可霉素（teicomycin）是一种新型结构的糖肽类抗生素，它对革兰氏阳性需氧或厌氧菌都有效，抗菌作用强，临床上疗效良好，且毒性低。另外还有一批此类品种在研究开发中。这说明糖肽类化合物在肽类抗生素中很有发展前途[394]。

2.6.2. 结构特点及分类

虽然肽类抗生素按化学结构划分，可以分为纯肽、氨基酸衍生物或内酯的多肽、大分子肽和杂肽，但就其结构特点来说，主要是分成线状肽链抗生素[395,398]（如博来霉素，bleomycin）和环状肽链抗生素[397,398]（如多粘菌素，polymyxin）。如果按用途划分，可以分为人用肽类抗生素（如用作免疫抑制剂的环孢素，ciclosporin）[399～403]、兽用肽类抗生素（如硫链丝菌肽，thiostrepton）[404～406]和饲料添加剂用肽类抗生素（如杆菌肽，bacitracin）[407～410]。此外，在实际应用中还有用于食品保藏的乳链菌肽（nisin）[411]、作为生化研究工具的缬氨霉素（valinomycin）[412]等。

2.6.3. 理化性质及生物学性质

由于肽类抗生素主要是由氨基酸构成，所以这类抗生素的理化性质与氨基酸和蛋白质的理化性质十分相似，如紫外吸收特征，游离氨基和游离羧基的特征反应，两性化合物的性质（如等电点），在酸、碱存在下能发生水解反应等。肽类抗生素大多数呈碱性，一般溶于丙酮、甲醇、乙醇，少数溶于水，不溶于乙醚等有机溶剂。

不同的肽类抗生素其抗菌谱不一样，有的抗菌谱较广，有的较窄。总的来说除了可以抗革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌以外，有的品种还能抗绿脓杆菌、真菌、分枝杆菌、肿瘤细胞、病毒以及螺旋体和原虫。随着使用剂量从小到大，其抗菌性质由抑菌作用转变成杀菌作用。

肽类抗生素的作用机制因品种不同而差异很大。如抗肿瘤细胞的肽类抗生素，作用于细胞内的核酸代谢及相关的酶系统；杆菌肽作用于细胞壁和细胞质；维吉霉素（virginiamycin）[413]抑制蛋白质的合成；阿波霉素（albomycin）[414]则干扰呼吸系统中酶的正常功能的发挥。

肽类抗生素的毒性一般都很大，主要是对神经和肾脏的毒性，因而限制了它们在临床上的应用，但在兽用和饲料用方面仍有广泛用途。唯有近年来新找到的一些糖肽类抗生素毒性比较低。

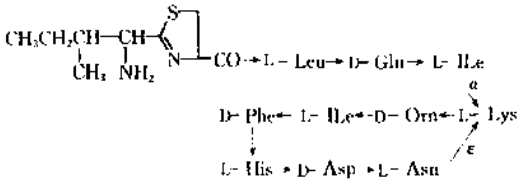
2.6.4. 生物合成机制和制备方法

肽类抗生素的生物合成类似于细胞体内蛋白质的生物合成，其基本合成机制是“蛋白质-硫模板机制”。一般认为，肽类抗生素的生物合成与蛋白质生物合成的区别在于参与合成的酶在空间排列上有微小的差异，导致两者对底物的特异性不一样。到目前为止，对肽类抗生素生物合成路线研究得比较清楚的例子之一是短杆菌肽[415]。

肽类抗生素的制备以微生物发酵法为主。产生菌在特定的培养条件下（合适的培养基配比，适当的通气量、搅拌转速、温度等），经深层培养就能产生一定量的肽类抗生素。过滤培养液，将菌丝体弃去，滤液用溶剂抽提法或树脂提取法提取，再经浓缩纯化和精制（如柱层析或结晶等）就可得到成品。

2.6.5. 主要品种

2.6.5.1. 杆菌肽[407]　杆菌肽（bacitracin）[1405-87-4]发现于1945年，产生菌为枯草杆菌（*B. subtilis*）或地衣芽孢杆菌（*B. licheniformis*）。它是一个多组分的碱性抗生素，到目前为止已发现其组分多达10个以上。其中杆菌肽A抗菌活性最强，为主要组分。杆菌肽A[22601-59-8] $C_{66}H_{103}N_{17}O_{16}S$，分子量1422.7。



(311)

Leu＝亮氨酸；Glu＝谷氨酸；ILe＝异亮氨酸；
Lys＝赖氨酸；Orn＝鸟氨酸；Phe＝苯丙氨酸；
His＝组氨酸；Asp＝天门冬氨酸；Asn＝天冬酰胺

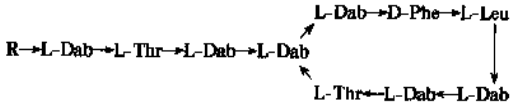
杆菌肽A为白色或淡黄色粉末，微臭，味苦，吸湿性强。易溶于水、甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸等，不溶于乙醚、丙酮、氯仿等。水溶液在常温下很不稳定，但在低温及中性偏酸条件下较稳定。

杆菌肽A对革兰氏阳性菌（如溶血性链球菌、肺炎球菌、白喉杆菌、破伤风芽孢梭菌等）作用较强，特别是对耐药的金黄色葡萄球菌也有作用。其作用机制是作用于细菌的细胞壁和细胞膜。临床上主要用于由金黄色葡萄球菌所引起的严重感染，如肺炎、败血症等，有时也作为外用药使用，效果较好。一般细菌对它不易产生耐药性，但杆菌肽A对肾脏毒性较大，因而在应用上受到了一定的限制。

中国于1969年试制成功并投入生产，发酵培养基以淀粉、黄豆饼粉为主，提炼精制用离子交换法。

近几年，杆菌肽A的锌盐作为饲料添加剂受到欢迎，具有很好的应用前景。

2.6.5.2. 多粘菌素B[416] 多粘菌素B (polymyxin B) [1406-11-7] 由多粘杆菌 (*B. polymyxa*) 产生，发现于1949年，它是两个组分的混合物：多粘菌素B_1和多粘菌素B_2。B_1[4135-11-9](**312**)，$C_{56}H_{98}N_{16}O_{13}$，分子量1203.5。B_2 [34503-87-2] (**313**) $C_{55}H_{96}N_{16}O_{13}$，分子量1189.5。



Dab=α，γ-二氨基丁酸；Thr=苏氨酸；Phe=苯丙氨酸；Leu=亮氨酸

多粘菌素B_1 (**312**) R=(+)-6-甲基辛酰

多粘菌素B_2 (**313**) R=6-甲基庚酰

多粘菌素B是碱性抗生素，其盐类易溶于水，微溶于甲醇、不溶于丙酮和乙醚等，在中性和微酸性条件下稳定，耐热。但在强酸、强碱条件下被水解而失去活性，在干燥及低温条件下可保持活力数年不变。

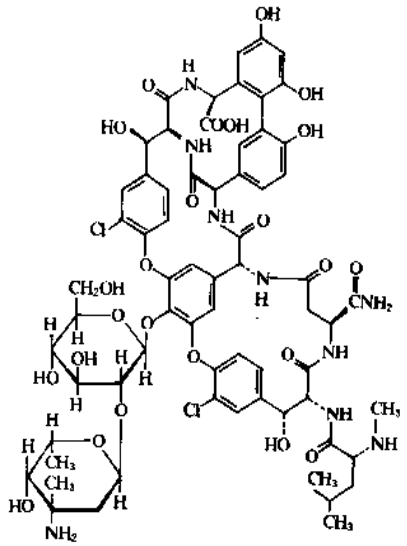
多粘菌素B对革兰氏阴性菌（如绿脓杆菌、大肠杆菌、沙门氏菌、痢疾杆菌、百日咳杆菌等）有较强的杀菌作用，其作用机制主要是改变细菌细胞膜的渗透性。但对革兰氏阳性菌、分枝杆菌、真菌的抗菌能力较弱。

临床上，多粘菌素B主要用于由绿脓杆菌引起的感染，也用于由大肠杆菌引起的败血症、急性肠炎、尿路感染等。由于多粘菌素B有肾脏毒性和神经毒性反应，因此临床应用有一定限制。

多粘菌素B的工业化生产发酵培养基以淀粉、花生饼粉为主，提炼精制用离子交换法。

除了多粘菌素B以外，还有多粘菌素A，C，D，E，M，多粘菌素E又可分为E_1和E_2二组分。这些组分之间的差异在于所含氨基酸的种类不同或脂肪酸基团不同。其中多粘菌素E（粘菌素，colistin）[1066-17-1]，用于治疗腹泻效果较好，日本有商品上市。

2.6.5.3. 万古霉素[417] 发现于1956年，产生菌为东方链霉菌 (*S. orientalis*)。万古霉素 (vancomycin) [1404-90-6] (**314**) $C_{66}H_{75}Cl_2N_9O_{24}$，分子量1449.3。



(**314**)

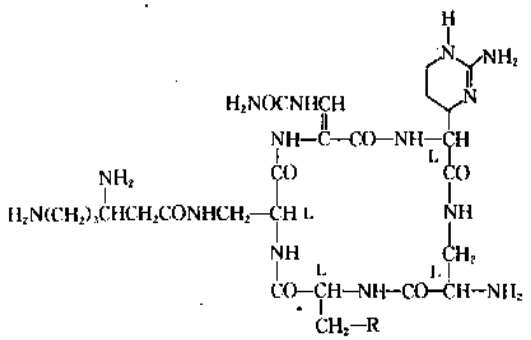
万古霉素为白色粉末，是两性化合物，但碱性略强，因此能和酸生成盐类。万古霉素的盐酸盐为淡黄色，易溶于水，微溶于醇，不溶于丙酮、乙醚等有机溶剂。在低温微酸性溶液中较稳定。

万古霉素对革兰氏阳性菌和厌气菌如溶血性链球菌、破伤风杆菌、白喉杆菌、肺炎球菌、金葡菌等的作用较强，其作用机制与青霉素类似，能抑制细菌细胞壁的合成。临床上主要用于化脓性感染以及胸膜炎、败血症等。万古霉素的特点是不易引起细菌的耐药性，且与其它抗生素无交叉耐药性。

中国于1968年用国内菌种试制成功去甲基万古霉素，并投入生产，其疗效与万古霉素基本相同。发酵培养基以淀粉、黄豆饼粉为主，提炼精制用离子交换法。

2.6.5.4. 卷曲霉素[418] 卷曲霉素（缠霉素，capreomycin）[11003-38-6]，发现于1962年，产生菌为缠绕链霉菌 (*S. capreolus*) 和链霉菌4-1009。它是一个4组分的肽类抗生素，其中ⅠA和ⅠB为主要成分，抗菌活性较强。卷曲霉素ⅠA [37280-35-6] (**315**)，$C_{25}H_{44}N_{14}O_8$，分子量668.7。卷曲霉素ⅠB [33490-33-4] (**316**)，$C_{25}H_{44}N_{14}O_7$，分子量652.7。由于卷曲霉素呈碱性，故常用其硫酸盐。

卷曲霉素硫酸盐为白至淡黄色的粉末，易溶于水，而不溶于醇类、氯仿、乙醚等溶剂。在弱酸性水溶液中较稳定。

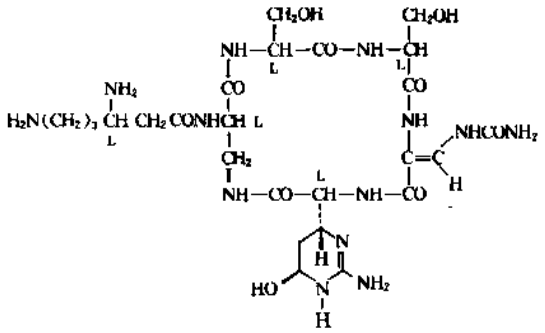


卷曲霉素 IA (315) R=OH；　卷曲霉素 IB (316) R=H

卷曲霉素的抗菌特点是对结核杆菌特别有效，且与链霉素无交叉耐药性，与紫霉素、卡那霉素、新霉素有部分交叉耐药性。临床上主要用于治疗耐药性结核杆菌引起的感染，其作用机制是阻碍细菌蛋白质的合成。

中国于 1977 年试制成功并投入生产。发酵培养基以淀粉、蛋白胨为主，提炼精制用离子交换法。

2.6.5.5.　紫霉素[419,420]　发现于 1951 年，产生菌为石榴链霉菌（*S. puniceus*）或佛罗里达链霉菌（*S. floridae*）。紫霉素（viomycin）[32988-50-4] (317)，$C_{25}H_{43}N_{13}O_{10}$，分子量 685.7。



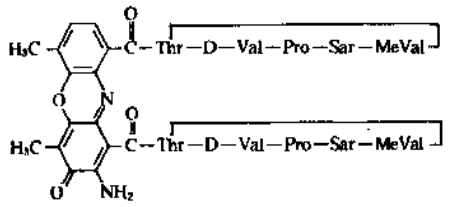
(317)

紫霉素是强碱性多肽抗生素，能与酸成盐，盐类为白色结晶性粉末，其中泛酸盐较常见。紫霉素盐类易溶于水，微溶于甲醇、丙酮等，不溶于乙醚。紫霉素硫酸盐在水溶液中很稳定。

紫霉素主要对各种类型的结核杆菌有效，耐药性发展缓慢。但紫霉素的毒性很大，主要是影响肾脏和颅神经，有时也会发生过敏反应，因而临床上较少应用。它的作用机制是抑制结核杆菌的蛋白质合成。

中国于 1969 年试制成功并投入生产，发酵培养基以多糖、黄豆饼粉为主，提炼精制用离子交换法。

2.6.5.6.　放线菌素 D[421]　发现于 1940 年，产生菌为抗生素链霉菌（*S. antibioticus*）或金羊毛链霉菌（*S. chrysomallus*）。放线菌素 D (actinomycin D, Dactinomycin) [50-76-0] (318)，$C_{62}H_{86}N_{12}O_{16}$，分子量 1255.5。



(318)

Thr＝苏氨酸；Val＝缬氨酸；Pro＝脯氨酸；Sar＝肌氨酸；MeVal＝*N*-甲基缬氨酸

放线菌素 D 为红色针状结晶，溶解于丙酮、苯、乙醇，微溶于水和乙醚，不溶于石油醚。对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有抗菌活性，但目前主要用其抗肿瘤的特性，虽然毒性很强，但在低浓度时对肿瘤细胞仍有杀死作用，可用于治疗淋巴肉瘤。

中国从 1956 年开始研制，1968 年投入生产，曾命名为更生霉素。在微生物发酵的代谢产物中，约有 50～60 种组分，其中放线菌素 D 为主要组分之一。

2.7.　安莎环类抗生素

2.7.1.　概　述

安莎环类（ansamacrolides）抗生素又名利福霉素类（rifamycins）抗生素。1957 年意大利 Leptit 公司 Sensi 等首先发现的利福霉素是这一类抗生素的第一个成员[422]。利福霉素是由地中海拟无枝酸菌（*Amycolatopsis mediterranei*）产生的。该菌株原名为地中海链霉菌（*Streptomyces mediterranei*），后又曾被广泛地称为地中海诺卡氏菌（*Nocardia mediterranei*），1987 年经分类学家进一步研究，更名为地中海拟无枝酸菌[423]。1957 年 Simioff 等发现了这类抗生素的第二个成员——链伐立星（曲张链丝菌素，streptovaricins）[424]。1962 年利福霉素 B 经由化学转化为利福霉素 SV 而首先用于临床[425]。1963 年 Prelog 等确定了利福霉素的化学结构，有力地推动了这类抗生素的研究和开发，并首先对这类抗生素命名[426]。1966 年 Maggi 成功地合成了具有可供口服特性的利福平（rifampicin）[427]，并广泛应用于结核病的临床治疗，与随后陆续上市的利福定（rifandin）[428]、利福喷汀（rifapentine）[429,430]等品种一起成为临床上广泛使用的重要抗生素。

安莎环类是由一类在化学结构上类似、以一个脂肪链连接着一个芳香核的两个不相邻碳原子的“安莎桥”结构为特征的抗生素所组成。它又可以根据化学结构中组

表 25 安莎环类抗生素的部分理化特性

结构式编号	中文名	英文名	来源	CAS 登录号	分子式	分子量	熔点，℃	$[\alpha]_D$，°	紫外吸收，nm	参考文献
	萘安莎环族									
	链伐立星 A	streptovaricin A	壮观链霉菌	[23344-16-3]	$C_{42}H_{53}NO_{16}$	827	233～243	+610	245,262(sh.),320,430	[431]
	链伐立星 B	streptovaricin B	(*Streptomyces spectabilis*)	[11031-82-6]	$C_{42}H_{53}NO_{15}$	811	187～189	+576	245,262(sh.),320,430	[431]
	链伐立星 C	streptovaricin C		[23344-17-4]	$C_{40}H_{51}NO_{14}$	769	189～191	+602	245,262(sh.),320,430	[431]
(320)	利福霉素 B	rifamycin B		[13929-35-6]	$C_{39}H_{49}NO_{14}$	755	160～164（分解）	−11	223,304,425	[432]
(321)	利福霉素 S	rifamycin S	地中海拟无枝酸菌	[13553-79-2]	$C_{37}H_{45}NO_{12}$	695	146～147	+462	227,330,390	[433]
	利福霉素 Y	rifamycin Y	(*Amycolatopsis mediterranei*)	[15271-73-5]	$C_{39}H_{47}NO_{15}$	769		+325		[434]
	利福霉素 L	rifamycin L		[26117-02-2]	$C_{39}H_{49}NO_{14}$	755	152～153（分解）		298,412	[435]
(319)	利福霉素 O	rifamycin O	地中海拟无枝酸菌 4107A_2 菌种	[14487-05-9]	$C_{39}H_{47}NO_{14}$	753	160（分解）	+71.5	226,273,370	[436]
(322)	利福霉素 SV	rifamycin SV	地中海拟无枝酸菌 ATCC21271 变种	[6998-60-3]	$C_{37}H_{47}NO_{12}$	697	140（分解）	−4	223,314,445	[437,438]
	颗粒霉素 Y	tolypomycin Y	颗粒链霉菌(*S. tolypoplorus*)	[23412-26-2]	$C_{48}H_{54}N_2O_{14}$	822	120	+326	232,290,337,370,430(sh.)	[436]
	卤霉素 B	halomicin B	嗜盐小单孢菌(*M. halophytica*)	[54356-09-1]	$C_{43}H_{58}N_2O_{12}$	794	178～182	+73.1	238,298,415	[439]
	萘霉素	naphthomycin	卷曲链霉素(*S. collinus*)	[55557-40-9]	$C_{40}H_{46}ClNO_9$	719.5	200	+432	235,281,360	[440]
	康乐霉素 A	kanglemycin A	地中海拟无枝酸菌康乐变种 (*A. mediterranei* var. *kanglensis*)	[114153-91-2]	$C_{50}H_{63}NO_{19}$	981	156（分解）	+315.4	232,275,304,397	[441]
	苯安莎环族									
	格尔德霉素	geldanamycin	吸水链霉菌格尔德变种 UC-5208 (*S. hygroscopicus* var. *geldanus*)	[30562-31-6]	$C_{29}H_{40}N_2O_9$	560	252～255	+55	255,304,400	[442]
	美登纳新	maytanacine	诺卡氏菌 ATCC31281(*Nocardia* sp.)	[57103-69-2]	$C_{30}H_{39}ClN_2O_9$	606.5	234～237	−119	233,242(sh.),252,281,289	[443,444]
	美登新醇	maytansinol	诺卡氏菌 ATCC31281(*Nocardia* sp.)	[57103-68-1]	$C_{28}H_{37}ClN_2O_9$	580.5	173～174.5	−309	232,244(sh.),252,281,288	[443,444]
(327)	柄型菌素 P-3	ansamitocin P-3	诺卡氏菌 C-15003(*Nocardia* sp.)		$C_{31}H_{39}ClN_2O_9$	618.5	190～192	−136	233,240(sh.),252,280,288	[445]
(329)	柄型菌素 P-4	ansamitocin P-4	诺卡氏菌 C-15003(*Nocardia* sp.)		$C_{32}H_{41}ClN_2O_9$	632.5	177～180	−142	233,240(sh.),252,280,288	[445]

成芳香核的不同而分为两族。如芳香核为苯环，则称为苯安莎霉素族（benzoquinoid），包括格尔德霉素（geldanamycin）、柄型菌素（ansamitocins）等。如芳香核为萘环，则为萘安莎霉素族（naphthoquinoid），包括利福霉素、链伐立星、卤霉素（halomicin）等。

2.7.2. 理化性质

安莎环类抗生素一般为脂溶性化合物，外观呈桔黄至暗红色不等，其部分理化性质见表25。

2.7.3. 生物学性质

不同的安莎环类抗生素具有不尽相同的生物学活性，表26列出了它们各自的生物学活性范围。值得指出的是柄型菌素（ansamitocins）具有很强的抗肿瘤活性。

表26 安莎环类抗生素的生物学活性范围

名称	生物学活性
链伐立星类	抗细菌（包括革兰氏阳性、阴性菌和分枝杆菌）
	抗病毒
	抑制逆转录酶
利福霉素类	抗细菌（包括革兰氏阳性、阴性菌和分枝杆菌）
	抗病毒
	抑制逆转录酶
康乐霉素	抗革兰氏阳性细菌
颗粒霉素	抗革兰氏阳性细菌
卤霉素	抗革兰氏阳性细菌
格尔德霉素	抗原虫
	抑制逆转录酶
萘霉素	抗革兰氏阳性细菌
	维生素K的拮抗剂
柄型菌素类	抗真菌
	抗原虫
	抗白血病、抗肿瘤

2.7.4. 制备方法

由微生物产生的天然安莎环类抗生素一般采用深层发酵法可大量制备。如利福霉素B、SV等就是用经过多次菌种选育的特定变异株，在含有碳、氮、无机盐的液体培养基中经二级或三级发酵而大量产生的。在利福霉素的发酵中如加入适量的二乙基巴比妥钠，则可明显改变发酵产物的组分而主要产生利福霉素B[446]。中国学者焦瑞身等研究表明：在利福霉素SV的发酵中加入0.45～0.8%的硝酸盐，可使SV的发酵单位比不加者提高150%[447]。生物合成机制研究结果表明：安莎环类抗生素的化学结构骨架的合成亦是经“聚酮体”途径（polyketide pathway）。如利福霉素S是由8个丙酸根和3个乙酸根缩合而成[448]。

从发酵液中提取利福霉素一般采用溶剂萃取法。中国生产利福霉素的典型提炼过程为发酵液经板框过滤后用乙酸丁酯提取，以碟片式离心机分离，溶剂相以赤血盐或三氯化铁作氧化剂在磷酸缓冲液中进行氧化，使发酵液中存在的SV氧化成S。经洗涤浓缩后以氢氧化钠中和结晶，晶体分离后干燥即得利福霉素S钠盐。

由发酵液提炼而得的利福霉素S、B、SV等均可作为起始原料，经化学修饰而获得一系列半合成的利福霉素类衍生物，其中利福平、利福定、利福喷汀已大量用于临床中。如：以利福霉素S或SV经与叔丁胺甲醛缩合成叔丁胺盐，再经水解而成3-甲酰基利福霉素SV，再与1-甲基-4-氨基哌嗪缩合而成甲哌利福霉素，亦即利福平（见图38）[422]。

2.7.5. 分析方法

分析化学中许多常用的方法可用来分析、鉴别安莎环类抗生素，如：生物检定法、凝胶电泳法、纸层析法、硅胶薄层层析法、萤光测定法等等。在生物检定法中，常用藤黄八叠球菌ATCC9341作为检定菌来测定利福霉素SV和利福平[449]；用枯草杆菌或藤黄八叠球菌作为检定菌测定利福霉素B，S和SV[450]。用萤光测定法来检测利福霉素B和利福平[451]。用硅胶薄层层析法鉴别链伐立星等[451]。1989年又报道了反相高压液相层析法（HPLC）不但可用于利福霉素发酵液中B，O，SV，S等不同组分的定量分析，而且能适用于研究利福霉素生物合成途径中的其它中间体[452]。

2.7.6. 主要品种

2.7.6.1. 利福霉素SV和B 利福霉素SV [6998-60-3]（**322**），$C_{37}H_{47}NO_{12}$，分子量697；利福霉素B[13929-35-6]（**320**），$C_{39}H_{49}NO_{14}$，分子量755。它们均是由地中海拟无枝酸菌的不同菌株发酵产生。由于抗菌活力不太强，因此目前这两个品种均未在临床上直接应用，而是分别作为一系列半合成利福霉素品种的起始原料。在一般利福霉素的产生菌的发酵液中，往往存在着利福霉素B、O、S、SV等多个组分，它们之间互相可转化。利福霉素B经氧化能转化成利福霉素O，进而水解成活力较强的利福霉素S，利福霉素S又能还原生成利福霉素SV（见图38）。

中国目前使用的生产菌种主要产生利福霉素SV，与意大利、瑞士等国正在使用的主要产生利福霉素B的生产菌种相比，发酵水平有明显差距。因此，正在积极地致力于提高菌种生产水平的工作。

2.7.6.2. 利福平 利福平 [13292-46-1]（**325**），$C_{43}H_{60}N_4O_{12}$，分子量823，又名甲哌利福霉素。它是一个

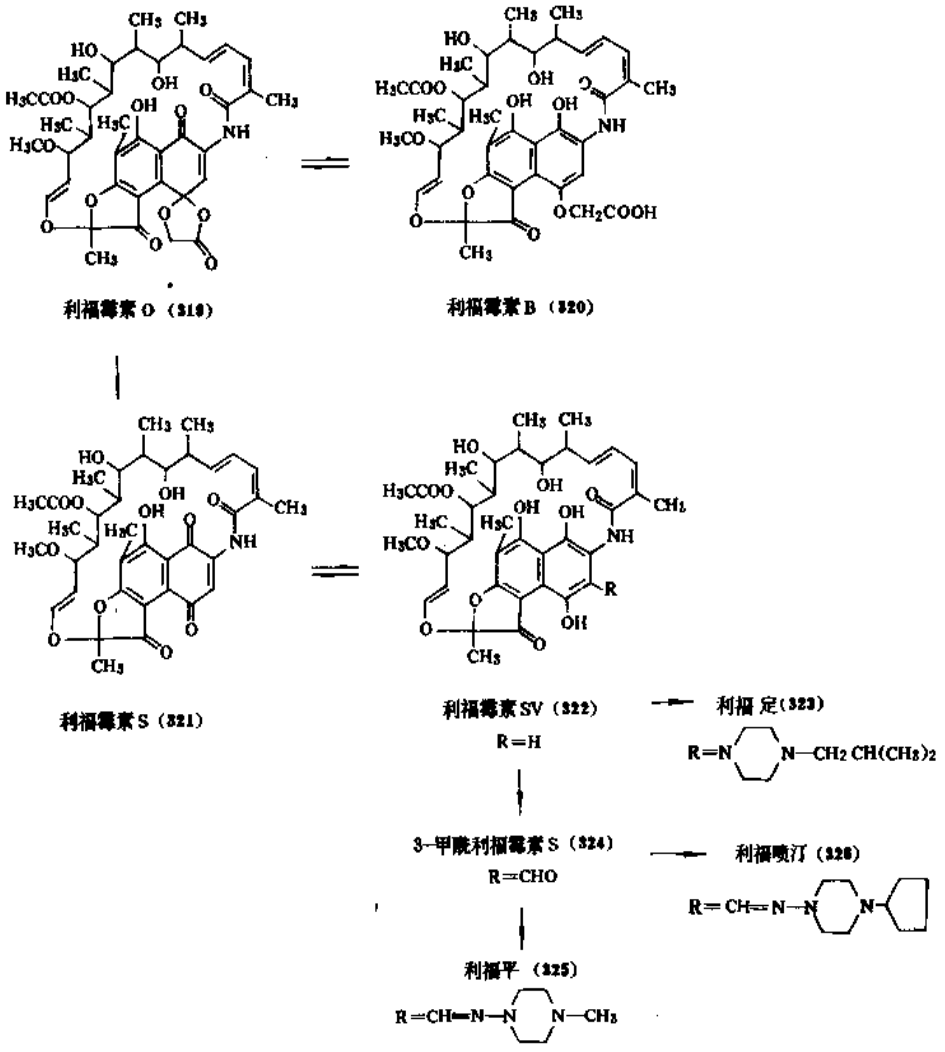


图 38　一些利福霉素类抗生素的衍生关系

正在临床上广泛使用的半合成利福霉素重要品种[453]。利福平对结核分枝杆菌、革兰氏阳性菌和部分革兰氏阴性菌有抑菌和杀菌作用。其作用机制主要为抑制细菌的DNA所依赖的RNA聚合酶而达到抑菌和杀菌的作用。它在体外对结核分枝杆菌的最低抑菌浓度为0.02μg/ml，对金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度为0.002μg/ml，并对一些病毒、沙眼衣原体和麻风杆菌有效。利福平在口服后体内吸收良好，血浓度在2h后达最高峰，有效浓度可维持8～12h，在组织和体液中分布良好。尿排出约占30%，其它主要由胆汁排泄。利福平及其代谢产物呈桔红色，因而尿和大便也带有这种颜色。

利福平适用于耐药结核杆菌、耐药金黄色葡萄球菌、链球菌、肺炎双球菌、肠球菌等引起的感染。如：肺结核、泌尿生殖系统结核、肺炎、淋巴结核、肺脓疡、麻风病等。其与异烟肼、乙胺丁醇合用有协同作用，可延缓耐药性的产生。

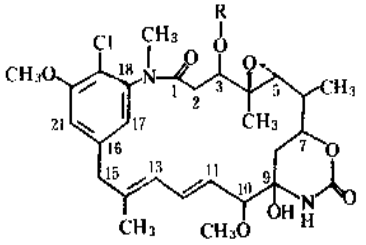
2.7.6.3.　利福定　利福定（323），$C_{45}H_{63}N_3O_{12}$，分子量837，又名异丁基哌嗪利福霉素，是已上临床应用的半合成利福霉素类抗生素。外观为桔黄色或桔红色结晶粉末，无臭、味略苦。动物实验和临床应用证明：其对结核病的药效为利福平的3倍以上，与乙胺丁醇、氨硫脲异烟肼、对氨基水杨酸、四环类抗生素、磺胺类等均有协同作用而无交叉耐药性，但与利福平有交叉耐药作用。

利福定口服后经胃肠道迅速吸收，各组织分布以肝脏和胆汁为最高，人体血浓度在服药2～4h达到高峰。因其副作用较小，对结核分枝杆菌有很强抑菌或杀菌作用，故主要用于耐药结核分枝杆菌感染。在治疗结核病时，应与其它抗结核药物合并使用，以防止耐药菌之产生并增强疗效。利福定的稳定性欠佳，容易因改变晶型而失效，

因此，在制备工艺中必须十分注意结晶工艺操作之要点，以防止无效的Ⅱ、Ⅲ型晶体产生，使产品晶型控制在疗效好的Ⅰ、Ⅳ型晶体。

2.7.6.4. 利福喷汀　利福喷汀 [61379-65-5] (**326**)，$C_{47}H_{64}N_4O_{12}$，分子量 877，它是一种疗效颇佳、临床正在应用的广谱利福霉素类半合成抗生素。其外观为砖红色或暗红色结晶性粉末，无臭无味，由中国于 1989 年首先开发上市。其抗菌活力是利福平的 2～10 倍，对结核分枝杆菌和麻风杆菌的作用尤为突出[454]。口服利福喷汀 6～9h 即达血浓度高峰，血中的半衰期较长，为 14.1～24.5h，因此它具有长效特点，每周只需服药 3 次，剂量为利福平的 1/7；利福喷汀的毒性低，LD_{50}为利福平的 2～5 倍；其生物利用度在用餐后给药可达 80%，而利福平的吸收却被食物延迟和减弱。它还具有诱导复合氧化酶活性的效应。该药口服后迅速吸收，能分布到全身组织和体液中，以肝脏浓度为最高。它在体内主要经胆道排泄，尿中原药排出量不多。利福喷汀与利福平、利福定之间有交叉耐药作用，但它对其它类型的抗结核药的耐药菌株仍有效。临床上它可用于结核病、麻风病、急性肺部感染、化脓性皮肤病、沙眼病等治疗。

2.7.6.5. 柄型菌素　柄型菌素又称安莎美登素、袢环丝裂霉素等 (maytansine) [35486-53-8] (**327**)、(**328**)、(**329**) (见图 39)。其由诺卡氏菌属的 C-15003 菌株发酵产生，是一类化学结构与植物来源的美登素相类似的化合物。其中柄型菌素 P-3，P-4 为主要组分，抗肿瘤活性也相对较高[443,444]. 柄型菌素 P-3，P-4 在体内对小鼠 P388 白血病有很强的抗瘤作用，有效剂量为 0.8～2.5μg/kg 水平。柄型菌素对丝状真菌和原虫也有较强的抗菌活性。



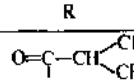
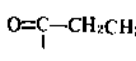
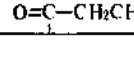
组分	R	结构编号
P-3		(**327**)
P-3′		(**328**)
P-4		(**329**)

图 39　柄型菌素的化学结构

2.7.7. 经济概况

在中国，这类药物的生产以利福平为主。至 1990 年底，有 10 个厂家生产利福平，其中大部分是经发酵生产利福霉素 SV (或转化为利福霉素 S)，再经半合成化学结构改造而获得利福平。表 27 列出了中国自 1985 年以来利福霉素类药物的产量[455]。

表 27　中国利福霉素类药物的产量，t

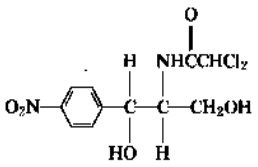
品　名	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年
利福平	73.85	125.65	93.90	95.75	128.89	231.02
利福定		8.74	24.33	22.55	17.01	34.81
利福喷汀					0.5	

2.8. 氯霉素类抗生素

氯霉素是第一个广谱抗生素，于 1947 年从委内瑞拉链霉菌发酵液中发现。由于它的化学结构比较简单，故于 1949 年使用化学合成方法制造成功。以后各国相继发表了各种合成工艺，并很快应用于生产而代替发酵法。由于氯霉素对治疗立克次氏体病、复发型流行性斑疹伤寒等具有特殊的疗效，因而一直具有相当的生命力[456,457]。

2.8.1. 结构及理化性质

氯霉素 (chloramphenicol) [56-75-7] (**330**)，$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$，分子量 323.14，其理化特性见表 28。



(**330**)

2.8.2. 制备方法

由于氯霉素的化学结构比较简单，且用微生物发酵法生产的效益低，故很早就被化学合成生产方法代替。生产氯霉素的合成工艺较多，现介绍目前世界上生产氯霉素的主要路线——乙苯-对硝基苯乙酮路线如图 40 所示。

这条由乙苯出发制备对硝基苯乙酮而后合成氯霉素的路线，也是中国正在使用的路线。经过近 30 年的不断革新和改进，如对硝基乙苯的氧化由高锰酸钾、氧气氧化改为现在的空气加压氧化；混旋氨基醇的拆分由酒石酸甲醇拆分改为盐酸诱导拆分等重大的工艺改进，使这条工艺路线更加完善。氯霉素总收率、单位成本以及原料单耗等各项经济技术指标都有很大进步。产品质量不断提高。从近几年的报道情况来看，中国的这条生产工艺路线产品的收得率及质量已处于国际先进水平。

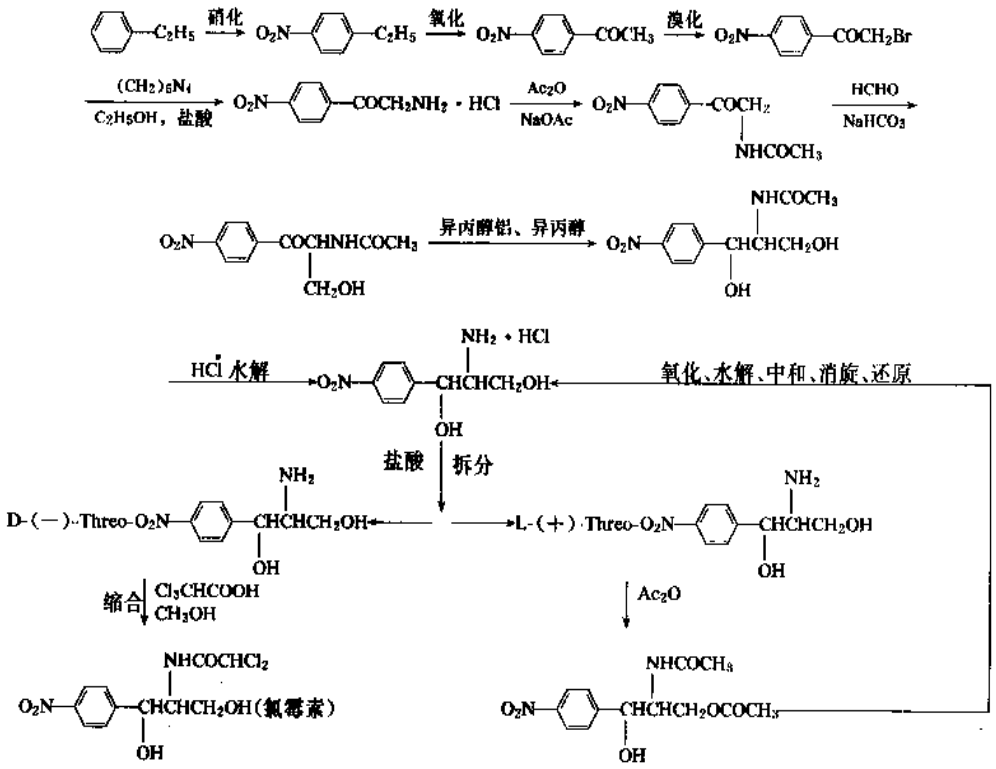


图 40 对硝基苯乙酮路线生产氯霉素的化学反应

表 28 氯霉素的理化特性

项　　目	数　　值
熔点，℃	150.5～151.5
比旋度$[\alpha]_D^{25}$	
5%，乙醇	＋19°
5%，乙酸乙酯	－25.0°
比旋光(5%乙醇)	
589nm	＋18.5±1.5°
578nm	＋19.8°
546nm	＋23.8°
436nm	＋59.7°
溶解度，mg/ml(25℃)	
水	2.5
丙二醇	150.8
甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮	易溶
乙醚	微溶
甲苯	不溶
紫外	
ε_{max}	278nm
ε_{min}	237nm
$E_{1cm}^{1\%}$(H_2O 中，278nm)	298
$E_{1cm}^{1\%}$(C_2H_5OH 中，274nm)	312
红外，cm^{-1}	3340，3260，1697，1568，1530，1358，1068

2.8.3. 抗菌活性和毒副作用

在医疗上氯霉素类药物主要用于抗革兰氏阳性菌的感染，其主要作用机制是与50S亚基作用而抑制肽转移酶催化肽键形成，它对革兰氏阴性菌和绿脓杆菌也有效。氯霉素的毒性主要表现是灰婴综合症和再生障碍贫血，一般情况是可逆的，少数不可逆的严重病例可造成死亡，多数引起这两种疾病是由于服用药物剂量过大或者是周期过长。

再生障碍贫血是氯霉素对造血系统的毒性，主要症状是红细胞、白细胞及血小板均减少，但发生率是极低的。由于氯霉素的毒性早就引起临床的重视，因而耐药菌株比较少见，这样就延长了它的使用寿命。

2.8.4. 氯霉素制剂及衍生物[458,459]

已经用于临床的氯霉素类药物有（1）氯霉素片剂、胶囊、针剂、口服悬浮液、耳丸、眼药水、药膏等；（2）氯霉素酸性琥珀酸酯；（3）无味氯霉素（即氯霉素棕榈酸酯）；（4）氯霉素琥珀酸酯钠盐；（5）氯霉素甘氨酸酯；（6）氯霉素硬脂酸酯；（7）氯霉素琥珀酸酯精氨酸盐；（8）甲砜霉素（thiamphenicol，以甲砜基取代氯霉素分子中硝基的化合物）；（9）甲砜霉素甘氨酸酯等。目前应用最广泛和最常用的是氯霉素、氯霉素棕榈酸酯、氯霉素琥珀酸酯钠盐及甲砜霉素。中国应用的有氯霉素、甲

砜霉素和氯霉素棕榈酸酯。

氯霉素类药物除用于医疗外，在农业上对莴苣、毒麦、稻田杂草、藻类等多种植物都有抑制或杀灭作用，它还可以防治水稻的白叶枯病，日本就有采用。还有报道说合成氯霉素的中间体 D-苏式-1-硝基苯基-2-氨基-1，3-丙二醇的硝酸盐可以用为植物生长调节剂。

最近几年国内外关于氯霉素的类似物的研究报道不少，合成的化合物有上百种。但从研究内容来看，主要方向是从增加药理活性和降低毒性两个方面考虑，而在氯霉素的基本骨架上进行改造。

中国生产氯霉素的厂家有上海第四制药厂、江苏南京第二制药厂等数家；生产氯霉素棕榈酸酯的是上海淮海制药厂、湖北武汉制药厂；生产氯霉素琥珀酸酯的是上海新亚制药厂；生产甲砜霉素的有上海第六制药厂、上海第十五制药厂等。

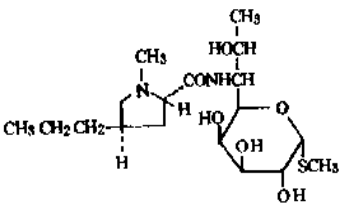
2.9. 林可霉素类抗生素

林可霉素是美国 1962 年首先报道的抗革兰氏阳性菌抗生素。经过 20 多年的研究开发，已发展成为林可霉素类抗生素。中国于 1975 年由北京制药工业研究所与华北制药厂协作研究开发投产，其后克林霉素（氯林可霉素）也相继投入生产。

已开发的林可霉素类抗生素有：（1）林可霉素；（2）林可霉素磷酸酯；（3）乙基林可霉素；（4）克林霉素；（5）克林霉素磷酸酯；（6）克林霉素棕榈酸酯；（7）乙基克林霉素；（8）去甲基克林霉素；（9）戊基克林霉素等。实际在临床上应用的仅为林可霉素、克林霉素、克林霉素磷酸酯和克林霉素棕榈酸酯等四种产品。其中克林霉素抗革兰氏阳性菌作用比林可霉素强 4～8 倍；克林霉素磷酸酯和克林霉素棕榈酸酯由于无苦味宜于口服，可作小儿用药[450～453]。

2.9.1. 结构及理化性质

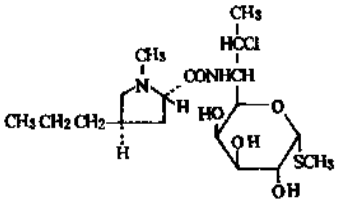
2.9.1.1. 林可霉素　林可霉素 (lincomycin) [154-21-2] (**331**)，$C_{18}H_{34}N_2O_6S$，分子量 406.55。



(331)

林可霉素盐酸盐为白色斜方晶体，pK_a 7.6；熔点 135～140℃；比旋度 $[\alpha]_D^{25}$ +137°（c=1%，水）；溶解性：盐酸盐易溶于水，溶于甲醇、乙醇，不溶于极性小的有机溶剂；稳定性：结晶或水溶液稳定，干燥的盐酸盐于 70℃贮存时活性可保持 6～18 个月，于 70℃的 0.1mol/L 盐酸溶液中保存 39h 活性降低 50%。

2.9.1.2　克林霉素　克林霉素（氯林可霉素，clindamycin）[18323-44-9] (**332**)，$C_{18}H_{33}ClN_2O_5S$，分子量 424.98。



(332)

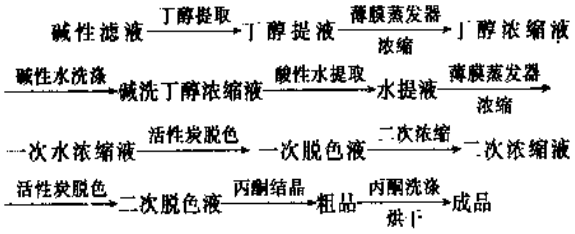
2.9.2. 产生菌形态及培养特征

林可霉素产生菌为林肯链霉菌林肯变种（*S. lincolnensis* var. *lincolnensis*），孢子丝柔曲，孢子表面光滑。在葡萄糖天冬素琼脂培养基上培养时，气生菌丝呈乳脂粉红色，基内菌丝呈苍黄色，可溶性色素呈极微的黄色。

2.9.3. 制备方法

（1）发酵法制备林可霉素　林可霉素发酵过程与其它抗生素发酵过程大致相同，其发酵水平除取决于产生菌的本身产生抗生素能力外，主要受通气搅拌、玉米浆、无机氮源、硫源、磷酸盐等的影响。尤其是磷酸盐的浓度对林可霉素生物合成是至关重要的。有研究表明，在发酵培养基中加入 0.025% KH_2PO_4 对林可霉素合成有利，而加入量在 0.05～0.104%，则林可霉素发酵单位显著下降。特别是高磷时的平均发酵单位仅为对照组的 46.7%，而其 DNA 和 NA（总核酸）、NA/DNA 比值都较高，说明这种条件有利于蛋白质的合成，延长了生长期，而对林可霉素合成不利。而低磷培养时，其 NA/DNA 值较低，菌丝量少，发酵单位为对照组的 89.7%。因此，NA/DNA 值在某一特定培养基中控制一定数值，对发酵控制似乎可作为一个参数对待[454～456]。

林可霉素的提取和精制可分别采用溶剂法、树脂法、有机油脂类带溶法等。中国主要采用溶剂法，其工艺路线如下：



在此提取过程中大量使用丁醇和丙酮，常用瓷环填

料蒸馏塔或泡罩蒸馏塔来回收丁醇，用不锈钢筛孔板波纹填料蒸馏塔来回收丙酮。林可霉素生产过程中的三废处理尚不完善，目前正在研究采用深井曝气法来处理回收溶剂后的废水。林可霉素菌丝残渣可作肥料。

(2) 半合成法　克林霉素作为林可霉素的主要衍生物，最早由美国 Upjohn 公司试制成功，1969 年首次取得美国专利。中国于 1975 年由华北制药厂、北京制药工业研究所联合开发研制成功，于 1988 年开始批量生产。

克林霉素由林可霉素 7 位碳原子上羟基被氯取代而得。其合成路线有 a. 氯化亚砜法；b. 三苯膦二氯化物法；c. 三苯膦-四氯化碳法；d. 二甲基甲酰胺-氯化亚砜法和 e. 氯化酰胺法等几种。以下简单叙述其合成过程。

a. 氯化亚砜法　林可霉素盐酸盐溶于 CCl_4 中，再加入 $SOCl_2$ 的混合液，回流加热，反应完后真空浓缩得黄色固形物，此固形物为二（氯林可霉素 3,4-*O*-环合亚硫酸酯）亚硫酸酯和氯林可霉素 3,4-*O*-环合亚硫酸酯组成。固形物溶于甲醇，用 NaOH 调 pH 值至 11，再加一定量水，用乙醚抽提；抽提液蒸去乙醚后得到无定形氯林可霉素粗品。然后再用盐酸转化成盐酸盐，在乙醇和乙酸乙酯中重结晶得到氯林可霉素盐酸盐。

在上述反应过程中，分子构型有所改变，原林可霉素结构 C-7 上的羟基之构型为 7(*R*)-型，反应后氯林可霉素 C-7 上的氯则为 7(*S*)-构型，反应收率可达 32%。

b. 三苯膦二氯化物 $(C_6H_5)_3PCl_2$ 法　$(C_6H_5)_3P$ 在乙腈中溶解，在 30℃（冷却）条件，通入氯气，制成 $(C_6H_5)_3PCl_2$。然后加入林可霉素盐酸盐，于 25℃搅拌下反应，反应完后加入甲醇形成溶液。甲醇溶液真空浓缩至干，加入乙醚和水（固相物在水、醚相之间），水相用 NaOH 碱化，再用 $CHCl_3$ 抽提。抽提液真空浓缩至干，固形物再进一步用硅胶柱层析，用 CH_3OH-$CHCl_3$(1∶9)洗脱，其主要组分即为氯林可霉素。再转成 HCl 盐，用乙醇-乙酸乙酯重结晶，即得氯林可霉素盐酸盐。该法收率为 73%（游离碱）。

c. 三苯膦-四氯化碳 $(C_6H_5)_3P$-CCl_4 法　一定量林可霉素盐酸盐和 $(C_6H_5)_3P$ 加至乙腈中，冷至 20℃，再加入一定量 CCl_4，于 25℃搅拌下反应。反应完后真空浓缩至干，固形物加水，充分振摇，过滤除去残渣，滤液用 NaOH 调 pH 值至 11，然后用 $CHCl_3$ 抽提。抽提液真空浓缩至干，固形物溶于一定量甲醇中，加热回流，再蒸去甲醇。残渣中加入一定量水和 37%盐酸，充分振摇后滤去残渣，滤液用 CCl_4 抽提，抽提液放去。水相用 NaOH 调 pH 值至 11，用 $CHCl_3$ 抽提，抽提液真空浓缩至干，然后再转成盐酸盐，在乙醇-乙酸乙酯中重结晶，即得氯林可霉素盐酸盐。该法收率为 67%。

d. 二甲基甲酰胺-氯化亚砜法　类似应用 Vilsmeier 试剂反应制取氯化酰胺的方法进行林可霉素 7-C 上羟基取代并氯化成氯林可霉素。该法收率可达 32%。

e. 氯化酰胺法　本法首先用 DMF 和 $SOCl_2$（或光气、草酰氯、PCl_3 等）形成氯化酰胺，然后林可霉素与氯化酰胺反应制备氯林可霉素。收率最高可达 90.6%。

中国采取的合成工艺路线是改进的 c. 法，其小试收率可达 90%以上。中国合成氯林可霉素磷酸酯的小试、中试也都通过了技术鉴定，已在组织批量生产。

中国生产林可霉素的厂家有江西国药厂、广州制药厂等；生产克林霉素的厂家有江西东风制药厂、河北省华北制药厂等多家工厂。

2.9.4. 抗菌活性和毒副作用

林可霉素是一种抗革兰氏阳性菌抗生素，特别对链球菌、肺炎菌有效。其特点是体内分布广，可进入骨组织中。临床上主要用于革兰氏阳性菌引起的骨髓炎、败血症、呼吸系统感染、五官感染及软组织感染等。

克林霉素与林可霉素抗菌谱相同，但抗菌作用比林可霉素强 4～8 倍。该药对青霉素、林可霉素、四环素、红霉素耐药的细菌有效，对革兰氏阳性菌比林可霉素有效，细菌耐药性发展较慢。抗菌作用机制与林可霉素相同。该药口服比林可霉素吸收完全，食物不影响其吸收，血浓度是林可霉素的 2 倍。在体内转变成抗菌活力强的 *N*-去甲基克林霉素，通过胆及大便排泄。临床适应症和林可霉素相同，但副作用较林可霉素轻。

克林霉素磷酸酯的作用和用途与克林霉素相似，特点是增加了吸收性，血浓度高，减轻了苦味。该药在体外无抗菌活性，但经肌内注射后很快水解成为克林霉素而显示其药理作用。肌肉注射后 8h 内能维持较高的血浓度，比抑制厌气菌所需的最低抑菌浓度至少高 2.5 倍。它抑制厌气菌的抗菌谱比青霉素或四环素广而有效。因此临床上主要用于治疗因厌气菌引起的各种严重感染，如肺部感染、腹腔感染、软组织感染及骨感染等，对这些疾病均有良好的治疗效果。它与青霉素、头孢菌素类抗生素无交叉过敏反应，可用于对青霉素过敏者。

克林霉素棕榈酸酯的作用和用途与克林霉素相似，特点是口服吸收好，不受食物影响，耐受性好，具有美味感，特别适于儿童口服。临床用于链球菌性咽炎、呼吸系统感染（如肺炎）、皮肤软组织感染、风湿热、脓疱病及眼耳鼻喉感染。它抑制细菌的作用比红霉素、青霉素、四环素和苯唑西林为强。

林可霉素类抗生素的主要副作用为引致食欲不振、恶心、呕吐，有极个别病例出现过敏反应、白血球减少和引起伪膜性肠炎。

林可霉素类一般很少产生耐药性，且发生较缓慢。例如对厌气菌来说，一般很少产生抗药性，但其中脆拟杆菌属稍有抗药性，而对金葡菌则几乎不产生任何抗药性。

2.10. 甾类抗生素

甾类抗生素是具有羧链孢烷骨架的夫西地酸类化合物和其它一些甾体衍生物，包括多孔蕈酸型三萜甾类、氮杂甾类等具有抗菌活性和细胞毒作用的物质[467]

2.10.1. 结构及理化性质

甾类抗生素从其化学结构上区别主要可分为4个大类，即(1)夫西地酸类；(2)多孔蕈酸类；(3)绿毛菌素类；(4)抗生素A-25822类。[468~470]。此外，还有一些不能纳入上述4类的品种。

2.10.1.1. 夫西地酸类　此类抗生素都含有一个羧链孢烷骨架(图41)，其中最重要的是夫西地酸。

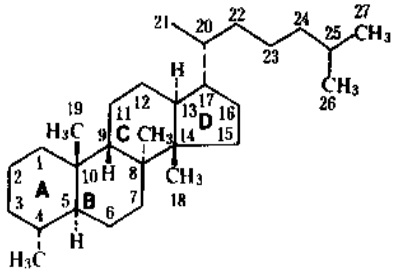
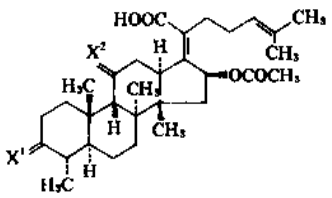


图41　羧链孢烷骨架

夫西地酸(羧链孢酸，fusidic acid)[6990-06-3](**333**)，$C_{31}H_{48}O_6$，分子量516.717。又名罗氏毛霉素(ramycin)。

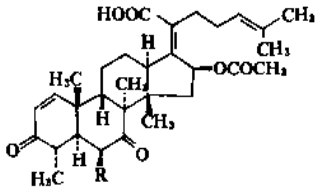


	X^1	X^2
夫西地酸(**333**)	OH,H	OH,H
3-去氢夫西地酸(**334**)	O	OH,H
3,11-双去氢夫西地酸(**335**)	O	O

图42　夫西地酸及其同系物

夫西地酸为无色针状结晶，酸性，pK_a 6.35；熔点：游离酸为192~193℃，钠盐为250~270℃(分解)；比旋度$[\alpha]_D^{20}$ −9°(c=1%，氯仿)；溶解性：游离酸易溶于乙醇、丙酮、乙酸戊酯、氯仿，可溶于吡啶、二噁烷，微溶于乙醚、己烷、水，钠盐和钾盐易溶于水、醇，溶于氯仿，难溶于丙酮、乙醚。

夫西地酸C-17位侧链有α,β-不饱和羧酸，C-16位有一定向的乙酰氧基团。在这类抗生素中，人们对夫西地酸和蜡黄酸(helvolic acid)及其同系物的研究比较多，已经被确定化学结构的一些抗生素分别见图42和图43。

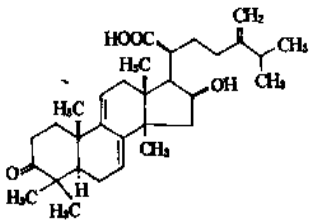


蜡黄酸(**336**)	R=OCOCH₃
羟蜡黄酸(**337**)	R=OH
6-去乙酰氧蜡黄酸(**338**)	R=H

图43　蜡黄酸及其同系物

2.10.1.2. 多孔蕈酸类　此类抗生素是一族四环的三萜化合物，其代表性品种为多孔蕈酸C和多孔蕈酸A。

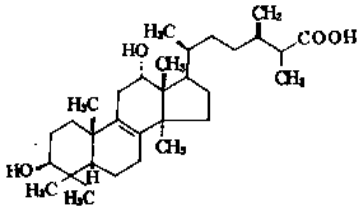
多孔蕈酸C (polyporenic acid C) [465-18-9] (**339**)，$C_{31}H_{46}O_4$，分子量482.5。



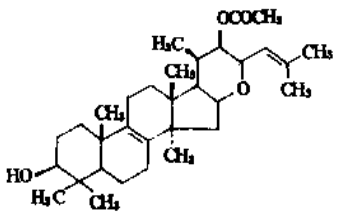
(**339**)

多孔蕈酸C为白色微晶，呈酸性。熔点273~276℃；比旋度$[\alpha]_D$ +6°(c=0.5%，吡啶)；溶解性：易溶于吡啶，可溶于冷乙醇、热冰醋酸、二噁烷、氯仿、硝基甲烷，微溶于丙酮和乙酸乙酯。

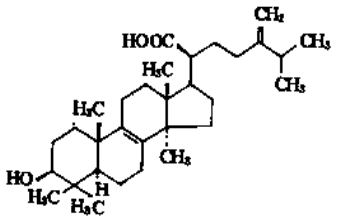
与多孔蕈酸C结构类似的化合物还有多孔蕈酸A (polyporenic acid A) (**340**)、木齿菌醇(echinodol) (**341**)、齿孔酸(eburicoic acid) (**342**)斜卧孔菌醇(obliquol) (**343**)等。



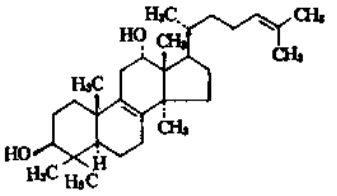
(**340**)



(**341**)



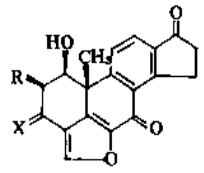
(342)



(343)

2.10.1.3. 绿毛菌素类 此类抗生素包括有绿毛菌素、渥曼青霉素和它们的衍生物。

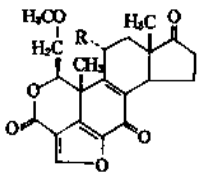
绿毛菌素 (viridin) [3306-52-3] (344), $C_{20}H_{16}O_6$, 分子量 352.34。图 44 中还包括了绿毛菌素的几种衍生物。



	R	X
绿毛菌素(344)	OCH_3	O
绿毛菌醇(345)	OCH_3	β-OH,H
去甲氧基绿毛菌素(346)	H	O
去甲氧基绿毛菌醇(347)	H	β OH,H

图 44 绿毛菌素及其衍生物

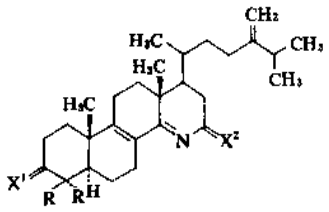
属于这类化合物的还有渥曼青霉素 (wortmannin) [19545-26-7] (348) 及其衍生物 (349)。



渥曼青霉素 (SL-2052) (348) R=$OCOCH_3$
11-去乙酰氧基渥曼青霉素(SL-3196)(349) R=H

绿毛菌素呈短棱柱形结晶 (苯中结晶); 差向异构体 β-绿毛菌素呈棱形或针状结晶 (苯中结晶)。熔点: 绿毛菌素 245℃ (分解); β-绿毛菌素 240～245℃ (分解)。比旋度: 绿毛菌素 $[\alpha]_D^9 -224°$; β-绿毛菌素 $[\alpha]_D^{16} -23°$。溶解性: 溶于氯仿, 难溶于四氯化碳、二硫化碳, 几乎不溶于乙醚、稀碳酸氢钠; 可溶于稀氢氧化钠, 但被破坏。稳定性: 中性或碱性水溶液不稳定, 在酸性中相对稳定。

2.10.1.4. 抗生素 A-25822 类 此类抗生素包括 A-25822A, B, D, L, M, N 等化合物, 如图 45。抗生素 A-25822D (antibiotic A-25822D) [55187-53-6] (352), $C_{28}H_{45}NO_2$, 分子量 427.67。

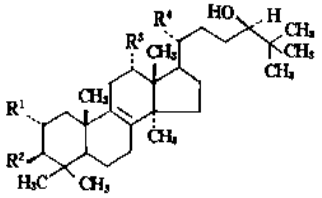


组分	R	X^1	X^2
A(350)	CH_3	—OH,H	H,H
B(351)	H	—OH,H	H,H
D(352)	H	—OH,H	—OH,H
L(353)	H	—OH,H	O
M(354)	H	—$OCOCH_3$,H	H,H
N(355)	H	O	H,H

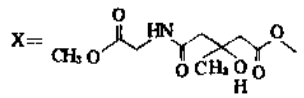
图 45 抗生素 A-25822 类化合物

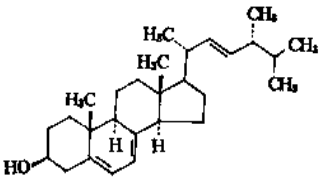
抗生素 A-25822D 的比旋度 $[\alpha]_D^{25} +39°$ (c=0.72%, 甲醇); pK_a 7.7 (66%DMF); 熔点不确定。

2.10.1.5. 其它 甾类抗生素除上面述及的 4 种结构类型外, 还包括麦角甾醇 (ergosterol) 及其过氧化物、和其它一些胆甾醇类 (cholesterols) 化合物。它们的化学结构式见 (356) ～ (364)。

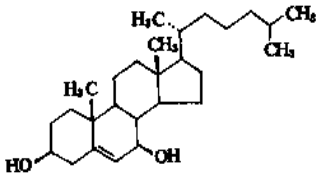


fasciculol	R^1	R^2	R^3	R^4
A (358)	H	H	H	CH_3
B (357)	H	H	OH	CH_3
C (358)	X	H	OH	CH_3
D (359)	H	H	OH	CH_2OH
E (360)	H	X	OH	CH_2OH
F (361)	X	H	OH	CH_2OH

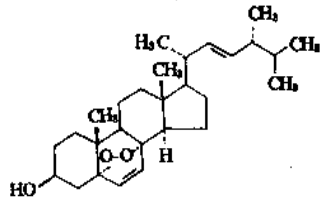




杆孢菌素 B(麦角甾醇) (362)



7-β-羟基阻留醇
(363)



麦角甾醇过氧化物
(364)

2.10.2. 产生菌

夫西地酸类化合物是从一些真菌的培养物中分离出来的。甾类抗生素的第一个成员是1943年被发现的蜡黄酸，其产生菌为天蓝头孢霉（*Cephalosporium caeruleus*）、烟曲霉蜡黄酸变株（*Asp., fumig atus* mut. *helvola*）、土生翅孢壳霉（*Emericellopsis terricola*）等。多孔蕈酸型的甾类抗生素都是从担子菌纲真菌产生的。具有C_{28}高氮杂结构的甾类化合物是由地霉（*Geotrichum*）产生的。

2.10.3. 制备方法

甾类抗生素的制备过程，与一般抗生素发酵、提取、精制工艺相似。其发酵温度在28～32℃之间，提取过程先以溶剂萃取，然后用层析法进一步分离提纯。

2.10.4. 抗菌活性

夫西地酸对革兰氏阳性菌和分枝杆菌有较强的抗菌作用，对几种菌株的50%抑制浓度（μg/ml）分别为：耐青霉素金黄色葡萄球菌（15株）0.05～0.2；白喉棒状杆菌（2株）0.01～0.02；人型结核分枝杆菌0.8。对小鼠半致死量：口服1.5g/kg；静脉注射0.2g/kg。临床上作为有价值的二线药物，用于治疗耐青霉素的金黄色葡萄球菌感染等。它和青霉素、四环素等其它抗生素还有协同作用。其作用机制是对氨基酸转移酶有选择性抑制作用，从而阻断细菌蛋白质的合成。实验证明，夫西地酸是延长作用因子EF-G（原核细胞）或EF-Z（真核细胞）的选择性抑制剂，因而它抑制氨基酸在核糖体上从氨乙酰基-tRNA转化成蛋白质。

多孔蕈酸A的最低抑制浓度（μg/ml）为：金黄色葡萄球菌1.0；大肠杆菌10.0。多孔蕈酸C则对分枝杆菌的活力较强，其最低抑制浓度为3.57μg/ml；对大肠杆菌的最低抑菌浓度为100μg/ml。木齿菌醇和斜卧孔菌醇具有抗肿瘤作用。

绿毛菌素、绿毛菌醇和去甲氧基绿毛菌素都具有抗真菌活力，其中绿毛菌素对真菌的抑制作用很强。渥曼青霉素对白色念珠菌、真菌（热带假丝酵母）都有较强的作用。

抗生素A-25822类的抗菌活性如表29所示。

表29　抗生素A-25822类的抗菌活性，μg/ml

品　种	金黄色葡萄球菌	克　氏肺炎菌	白念珠菌	发癣菌	植物病原菌
A-25822-A	30		5.0	0.0312	6.2
A-25822-B	25	50	2.5	<0.078	6
A-25822-D			10	0.05	
A-25822-L			0.625	0.156	
A 25822-M			1	0.25	
A-25822-N			2.5	0.312	

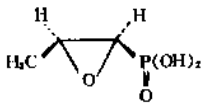
甾类抗生素分别对革兰氏阳性菌、阴性菌、分枝杆菌、真菌、酵母菌、植物病原菌、病毒及S-180、Ca-755、P-815等瘤株有效，或有细胞毒作用。说明此类抗生素的抗菌谱、抗瘤谱较广，有的活力也较高。夫西地酸由于具有高效（对革兰氏阳性菌）、低毒、口服有效、与其它抗菌药物无交叉耐药性等优点，在临床上有一定地位。

2.11. 磷霉素

磷霉素是一种对革兰氏阳性及阴性菌有抑制和杀灭作用的小分子广谱抗生素。1967年西班牙CEPA公司的Hendin从西班牙土壤中分离到费氏链霉菌（*S. fradiae*）、绿色产色链霉菌（*S. viridochromogenes*）和威德摩尔链霉菌（*S. wedmorensis*），经培养后产生的代谢物中得到磷霉素[471]。1969年美国默克公司Christensen作了结构测定并合成了该化合物[472]。1971～1977年西班牙CEPA和日本明治制果公司进行了深入的研究，确认了它的临床应用价值。因而1975年在西班牙首先投入生产，其后意大利、日本和联邦德国陆续上市。中国于1981年首先由上海五洲药厂研制成功，生产钙盐[473]。

2.11.1. 结构及理化性质

磷霉素（fosfomycin、phosphonomycin）[23155-02-4]（365），$C_3H_7O_4P$，分子量138.06。



(365)

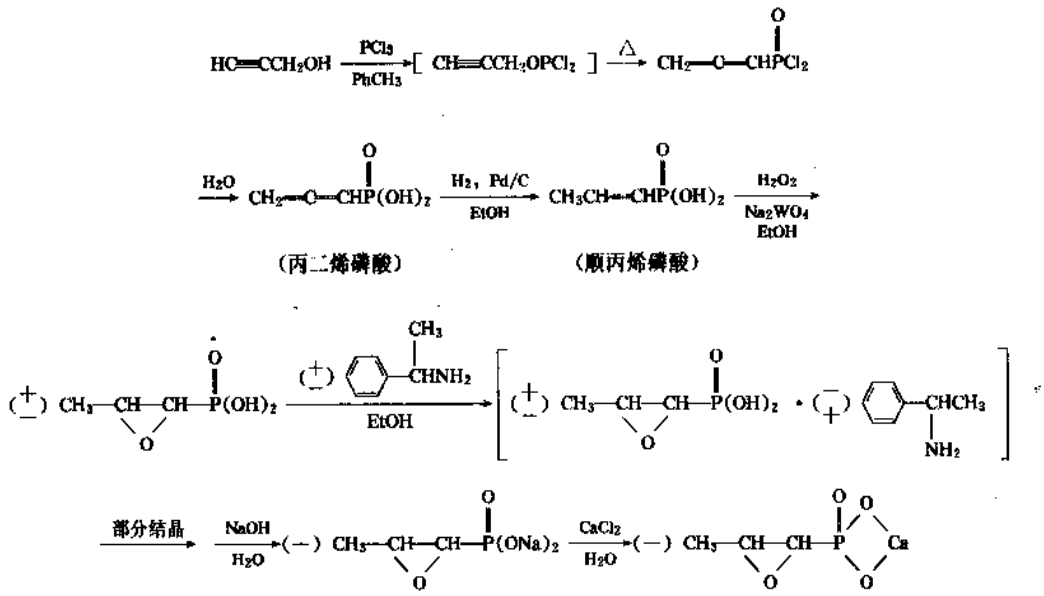


图 46 磷霉素合成路线

磷霉素游离酸为结晶性粉末，熔点 94℃。钠盐为白色结晶性粉末，在空气中易潮解，极易溶于水，微溶于乙醇、乙醚，比旋度 $[\alpha]_D^{20}$ −4～−5.5°（c=5%，H_2O）。钙盐含一个分子结晶水，为白色粉末，微溶于水，不溶于丙酮、氯仿、苯和乙醚，比旋度 $[\alpha]_D^{20}$ −3.5～−4.5°（c=5%，0.4mol/L EDTA-2Na 水溶液）。

2.11.2. 制备方法

由于用微生物发酵方法生产磷霉素发酵单位低，而转向研究微生物半合成法和全合成法。自 1969 年 Christensen 首次合成磷霉素以来，1972 年 Glamkowski 等继续深入研究，使本品的工艺路线达到了工业化水平。20 年来，先后研究了 30 多条合成路线。中国上海五洲药厂 1972 年开始研制，采取三氯化磷丙炔醇法取得成功。其化学反应见图 46。

2.11.3. 抗菌活性和临床应用

磷霉素的作用机制与 β-内酰胺类抗生素相同，抑制细菌细胞壁的合成。当用大剂量试验时；发现它在体内的抗菌活性较体外强，且其抗菌谱较青霉素类和头孢菌素类广。据统计，磷霉素曾经做过的临床试验结果是：总临床 3699 例，有疗效的 2997 例，总有效率 81%。其中 958 例采用大剂量，平均有效率 87%；1955 例采用小剂量，有效率 73.6～74.6%。磷霉素的适应症为绿脓杆菌、变形菌、锯形菌引起的感染以及耐药的葡萄球菌、大肠杆菌引起的各种炎症如：败血症、支气管炎、脑膜炎、肺炎、脓脑、肾盂肾炎、膀胱炎、皮肤和软组织及骨髓炎、阴道炎、子宫颈炎、肠炎、伤寒、耳鼻咽眼炎等。磷霉素副作用很小，最常见的是软便、腹泻和厌食，使用大剂量对肝肾也无损害，偶尔有头痛、皮疹、发热、嗜酸性白细胞增加、血小板减少等。

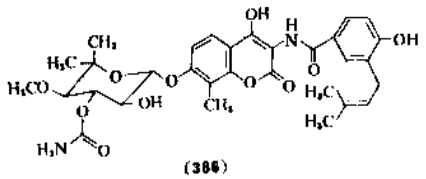
2.11.4. 磷霉素盐类品种

目前临床应用的磷霉素为钙盐和钠盐。钙盐不足之处是血药浓度低。针对这一问题，已研究成功了磷霉素 L-赖氨酸盐、磷霉素 L-精氨酸盐、磷霉素-交沙霉素盐、磷霉素-咪唑单盐和双盐、磷霉素三羟亚甲基甲胺等，都不同程度地改善了磷霉素的疗效。

2.12. 新生霉素

2.12.1. 结构及理化性质

新生霉素（Novobiocin）[303-81-1]（**386**），$C_{31}H_{36}N_2O_{11}$，分子量 612.63。



(**386**)

新生霉素为白色或淡黄色结晶（多晶型）；酸性，pK_a 4.3，9.1；其分解点分别为 152～156℃和 174～178℃（熔点）；可溶于丙酮、乙酸戊酯、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、吡啶、pH 值 7.5 以上的水；干品在室温对光稍敏感，pH 值 7～10 时放置 60 天只剩一半活力[474]。

2.12.2. 产生菌形态及培养特征

新生霉素的产生菌除雪白链霉菌（*S. niveus*）外，浑球链霉菌（*S. spheroides*）、灰色链霉菌（*S. griseus*）等也

能产生此抗生素。

雪白链霉菌的孢子丝顶端螺旋状，孢子椭圆状。在蔗糖-硝酸盐-琼脂培养基上培养时，气生菌丝为白色，基内菌丝为乳脂色，可溶性色素为黄色。

2.12.3. 制备方法

采用发酵法获得新生霉素发酵液。过滤后将滤液减压浓缩至一定体积，调至pH值2.0析出沉淀。过滤出的滤饼用丙酮溶解，浓缩至干。再用甲醇溶解、蒸干。再用稀氢氧化钠溶解，加稀盐酸沉淀，于含水丙酮、含水乙醇、石油醚-丙酮或石油醚-乙醇中重结晶。

2.12.4. 抗菌活性和临床应用[475,476]

本品对革兰氏阳性菌和阴性菌都有活力。与青霉素、氯霉素、土霉素等有协同作用。对由青霉素类、红霉素类、杆菌肽、链霉素、新霉素、四环素类、氯霉素等产生的革兰氏阳性耐药菌具有良好的抑菌作用。对金黄色葡萄球菌、化脓性链球菌、出血败血巴氏杆菌、百日咳嗜血杆菌、肺炎双球菌、或变形杆菌感染的小鼠有保护作用。

由于新生霉素的副作用较多，且细菌易于获得抗药性，故用途受到限制。但对青霉素过敏的患者及应用其它常用的低毒性抗生素已产生抗药性的葡萄球菌、肺炎球菌、变形杆菌等引发的疾病，当已证实对新生霉素敏感时才能使用。

新生霉素常见的副作用有恶心、呕吐、荨麻疹、皮炎和发烧等。应用高剂量时偶有白血球减少症。当停止用药后，这些反应很快消失。治疗时应作总血球计数及分类血球计数监测。

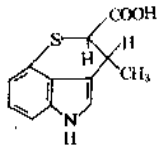
应用新生霉素的病人由于药物的代谢，血清中会产生黄色素，它能干扰血清中胆红素的测定。少数病例应用后产生肝功能不良，致使血清胆红素上升。还有病例在服药后出现脾大，嗜伊红血球变异，单核白血球增多，全身性麻疹样皮疹的黄疸。新生霉素的不适应症包括治疗中发生非抗组胺药物所能控制的过敏性皮肤反应和发生黄疸等症状。

2.13. 创新霉素

创新霉素是由中国医学科学院药物研究所发现的一种新抗生素。其产生菌是从中国山东省济南市土壤中分离出来的一株济南游动放线菌，它所产生的抗生素用有机溶剂进行提取，所得产品对痢疾杆菌和大肠杆菌感染的小鼠都表现一定的保护作用[477]。

2.13.1. 结构及理化性质

创新霉素（chuangxinmycin）[63339-68-4]（**367**），$C_{12}H_{11}NO_3S$，分子量233.28。



(367)

创新霉素游离酸为白色或浅黄色针状结晶，易溶于醇类、酯类、丙酮、乙醚、二噁烷、四氢呋喃、吡啶、二甲基甲酰胺等；微溶于氯仿；几乎不溶于石油醚、苯、四氯化碳和水。本品对热很稳定，其水溶液在pH值2.6，7.5，9.2条件下，加热到100℃，3h生物活性不下降。但其水溶液或有机溶液暴露于空气中，易被氧化，色泽逐渐变深。比旋度 $[\alpha]_D^{18}-249°$（c=0.77%，吡啶）[478]。

2.13.2. 产生菌形态及培养特征

产生菌用显微镜检查，营养菌丝纤细，直径约0.3μm，波曲状。在某些培养基中，生长条件合适时，营养菌丝顶端有少量孢囊，孢囊单个，多呈椭圆、圆形，直径为3～5μm。孢囊孢子能运动、球形。有时在菌丝上也发现少量单个的分生孢子。在合成培养基上生长时，菌落干裂、起皱、发光、呈深褐紫色。根据分类学特征定名为济南游动放线菌（*Actinoplanes jinanensis* n. sp.）。

2.13.3. 制备方法

采用发酵法获得创新霉素发酵液，然后根据图47所示程序进行提取、精制。创新霉素的效价测定通常用杯碟法，检定菌为枯草杆菌63501。

2.13.4. 抗菌活性

创新霉素的体内、体外抗菌活性分别见表30～表32。体外活性的测定用二倍稀释法；体内活性用小鼠腹腔感染致死量的痢疾杆菌或大肠杆菌后，观察用不同途径给药和不同的给药次数的死亡情况。

创新霉素钠盐以不同途径给药，对小鼠的急性毒性、半数致死量（LD_{50}）分别为：静脉，600±12.9mg/kg；腹腔875±18.0mg/kg；口服1770±5.5mg/kg。与半数有效量（ED_{50}）相比较，该抗生素的使用是很安全的。当给予狗毒性剂量时，毒性主要表现在消化道刺激症状（不引起可见的组织病理改变）和对肾脏不同程度的损害。

健康人一次口服0.5～1g创新霉素，其血清浓度的高峰在1～2h，维持所需抗生素之浓度约6h。创新霉素绝大部分从尿中排出，尿浓度极高，约12h接近排完。

创新霉素曾在北京、上海、天津、大连等地区以及中国人民解放军医疗单位试用，对大肠杆菌引起的败血症、泌尿系统感染、胆道感染等均表现一定疗效，有效

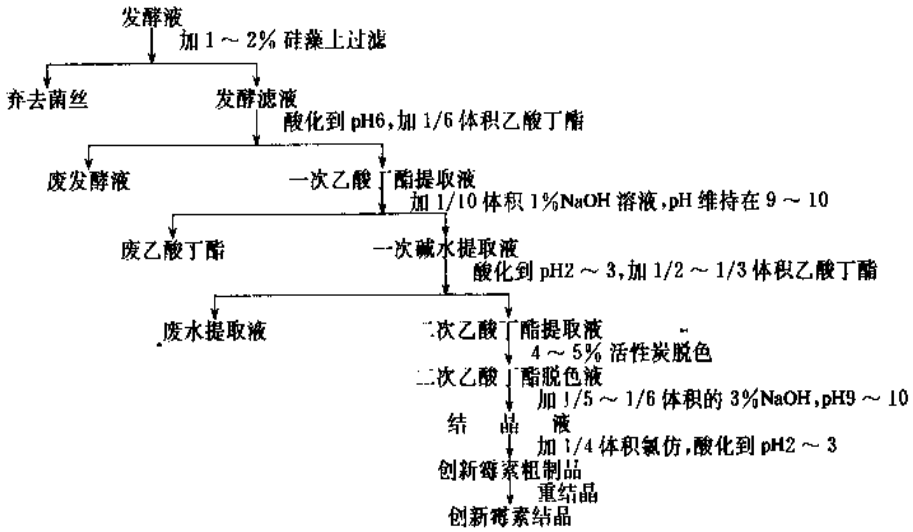


图47 创新霉素提取精制工艺流程

表30 创新霉素的抗菌谱

试验菌	最低抑菌浓度，μg/ml
金黄色葡萄球菌209P	3.125～6.25
金黄色葡萄球菌15	1.56～3.125
肺炎双球菌31108	>100
甲类链球菌10	>100
乙类链球菌A_{12}	>100
粪链球菌1	>100
卡他奈瑟氏菌30	>100
流行性感冒杆菌58530	3.125
福氏痢疾杆菌1	0.39
大肠杆菌1515	3.125～6.25
致病大肠杆菌92A	6.25
产气杆菌	50.0
布氏流产杆菌8433	>50.0
伤寒杆菌Ty2	>50.0
甲类副伤寒杆菌	>50.0
乙类副伤寒杆菌	>50.0
变形杆菌9	>100
绿脓杆菌29	>100

表31 创新霉素对临床分离菌株的抗菌作用

试验菌	菌株数	最低抑菌浓度，μg/ml									
		>100	100	50	25	12.5	6.25	3.125	1.56	0.78	0.39
金黄色葡萄球菌	41						3	21	17		
痢疾杆菌	11								2	2	7
大肠杆菌	45	7			3	26	9				
副大肠杆菌	15	3			4	3	4		1		
哈佛氏杆菌	5				1	2	2				
欧文氏杆菌	3	1			2						
阴沟杆菌	15	10				3	2				
变形杆菌	42	39				2	1				

注：表中所列数字为菌株数目。

表32 创新霉素对小鼠实验治疗的半数有效剂量

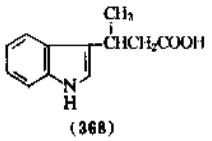
试验菌	给药途径	给药次数	半数有效量（ED_{50}） mg/kg
痢疾杆菌	肌内	3	12.7±0.94
痢疾杆菌	口服	3	26.0±2.13
痢疾杆菌	口服	2	30.0±3.8
大肠杆菌	腹腔	3	8.95±1.03
大肠杆菌	口服	2	38.5±3.64

注：二次给药为感染后立即，6h各一次；三次给药为感染后立即，4，8h各一次。共观察7天。

率77.86%。最近的研究表明创新霉素对大肠杆菌色氨酸途径酶合成有抑制作用。

2.13.5. 去硫创新霉素[479,480]

去硫创新霉素是用创新霉素进行脱硫反应制备的一个创新霉素衍生物，其分子结构为β-甲基吲哚丙酸(368)。



(368)

去硫创新霉素的分子结构中不具有创新霉素的噻唑环，但它对大肠杆菌B的抗菌作用及作用机制均与创新霉素相同。因此，由于去硫创新霉素的分子结构简单，它可以作为研究创新霉素结构改造的模型，并以此为基础开发新的有效的创新霉素衍生物。

3. 抗真菌抗生素

3.1. 概　述

1939年Oxford发现了第一个抗真菌抗生素，即由灰黄青霉菌产生的灰黄霉素，开创了抗真菌抗生素的历史。其后又陆续发现了大量的医用及农用抗真菌抗生素，主要有多烯大环内酯类（简称为多烯类）、核苷类、芳香族衍生物和多肽类等。在数量及品种上以多烯类为主，其余均可归为非多烯类。抗真菌抗生素的主要生物学特性为对霉菌和酵母菌等真菌有抑制和杀灭作用。其研究工作在70年代中期以前进展较快，当时所发现的新抗生素中有39%具抗真菌活力，其中以抗真菌活力为主的高达16%[481]。进入80年代后发展速度趋缓。现有临床应用的抗真菌抗生素除灰黄霉素外，大多为多烯类且具有相当的毒性。大量经筛选所得的抗真菌抗生素也多因毒性问题而未能推广应用。

灰黄霉素对浅部真菌病有效，深部真菌病的治疗主要仍依赖毒性较大的多烯类抗生素，如两性霉素B、制霉菌素及曲古霉素等。其中两性霉素B可供静脉滴注，后两者则仅限于口服。近年来，由于抗细菌药、抗癌药及甾体激素等免疫抑制剂广泛应用，使中晚期癌症病人、患呼吸道及心血管疾病的老年病人、肝炎病人易受真菌感染，病原菌系变化以及继发性感染等因素亦使真菌感染患者数量大增，尤以深部感染为甚。相比之下现有药物种类嫌少，毒副作用较大。即使是浅表感染，对顽固性皮炎的致病真菌亦苦无良药。深部感染治疗至今尚无令人满意的抗真菌抗生素。

寻找抗真菌新抗生素的方法以琼脂培养基扩散法历史最久也最为常用。较新的方法有支原体筛选模型、生物合成法、形态异常观察法、两形性菌体形态变化观察法、真菌细胞壁合成酶抑制剂（包括几丁质合成酶抑制剂、β-1，3-葡聚糖合成酶抑制剂以及甘露糖合成酶抑制剂）筛选法等。考察真菌原生质体细胞壁再生能力，则是一个更为新颖的抗真菌抗生素筛选法[482~487]。筛选这类抗生素的动物模型已有小白鼠白念珠菌全身性感染模型；田鼠阴道感染模型；豚鼠的皮癣菌局部感染模型等[488]。此外双菌发酵法亦是一种寻找新抗真菌抗生素的方法，如产碱杆菌与一种链霉菌混合发酵产生的一种新型抗真菌抗生素亚硝基杀真菌素（nitrosofungin），产率也相当高[489]。

现在用于临床的抗真菌抗生素为数不多，日本仅有6种，中国已有7种，除灰黄霉素外，其余均属多烯类。

为克服现有抗真菌抗生素的缺陷及提高疗效，采用与别类抗生素（四环素、氟胞嘧啶等）合用的方法已卓见功效。

抗真菌抗生素的生产工艺均采用发酵法。发酵后有效成分经提取精制后，不经化学修饰直接用于临床。目前尚无有实际应用价值的半合成品种。

3.2. 多烯类抗真菌抗生素

3.2.1. 结构类别及理化性质

1949年Hazen从诺尔斯链霉菌的菌丝抽提物中发现制霉菌素，它就是第一个多烯类抗生素。到70年代末至少已有240个该类化合物相继问世，以七烯及五烯类居多，其它尚有三烯、四烯及六烯类等（以大环结构中的共轭双键数划分，非共轭及侧链上的双键不计）。目前这许多品种中能够确定化学结构的不过40余种，定出分子式的也不过70种左右。其产生菌主要来自土壤中的链霉菌，出现频率可高达8.8~34.2%。产生菌中也有芽孢杆菌及部分稀有放线菌，如孢囊链霉菌、游动放线菌及钦氏菌等。在链霉菌属的产生菌中以孢子丝轮生及黑色素阳性者出现频率为高。从化学结构相关性来看，它是大环内酯抗生素的一个分支，其特点是：

（1）具有20~44个原子组成的内酯环；

（2）大环上具有3~8个共轭双键的多烯发色团；

（3）侧链上常有一分子氨基糖或游离羧基及对氨基苯乙酮之类，氨基糖有海藻糖胺及表霉糖胺，中性糖有毛地黄素糖及鼠李糖。一些五烯类及氧杂多烯类则不带糖基团。

颜色：三烯类是无色或微黄色；四烯类是淡黄色；五烯类是黄色；七烯类为橙黄色，即随共轭双键数增加而颜色渐深。

在各类抗生素中，多烯类的紫外吸收光谱很有特征，可用于早期鉴别中的大类区分。各类主要紫外吸收峰见表33。

表33　多烯类抗生素的主要紫外吸收峰

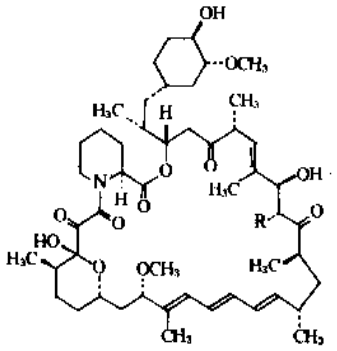
类　　别	主要吸收峰波长，nm		
三烯类	261±1	271±1	283±1
四烯类	291±2	302±2	320±3
五烯类			
一般五烯	318±2	332±3	350±3
甲基五烯	322±2	340±2	357±3
内酯共轭五烯		264±2（弱）	365±2（强）
六烯类			
一般六烯	338±2	357±2	377±3
内酯共轭六烯			385±1（强）
七烯类	362±6	382±5	404±5
八烯类	375±3	400±5	423±3

多烯类的分子量约为500～1200。

多烯类大多易溶于吡啶和稀醋酸，可溶于二甲基亚砜和二甲基甲酰胺，在一般有机溶剂中难溶，几乎不溶于水，但可溶于含水的低级醇中。

多烯类多为两性化合物，但无糖基团的甲基五烯属中性，也有个别呈酸性或碱性。酸性来自自由羧基，碱性则来自氨基糖及芳香胺基。多烯类在化学上是不稳定的，易为酸碱所降解，易氧化，见光则更促使其氧化，因其含共轭双键之故。五烯类的 mycopeten-1 在冰醋酸中加热10min可转化为七烯类抗生素，而 mycopeten-2 在冰醋酸中加热10min可转化为四烯类[490]。

三烯类（表34）品种较少，但也有一些特殊之处。其中 aurantinin与抗变形菌素是由芽孢杆菌属产生，并具抗细菌作用，包括革兰氏阳性菌与阴性菌。由链霉菌产生的抗拒菌素对革兰氏阳性细菌有强烈的抑菌作用。三烯菌素则有抗肿瘤活性。正在作为免疫抑制剂开发中的拉帕霉素（369）及去甲氧拉帕霉素（370）结构已经确定，它们是非典型多烯类，内酯环中含氮（另见7.2.2.3.）。



拉帕霉素 (369) R=CH_3O

去甲氧拉帕霉素 (370) R=H

四烯类（表35）均由放线菌产生，并且都具有抗真菌活性。已确定结构的化合物均带海藻糖胺，有二十六元也有三十八元的大环内酯。制霉菌素在临床中应用很广，A_1，A_2，$A_3$3个组分已用逆流分溶法提纯，其中A_1，A_3已定出结构。A_3的糖基结构比较特殊，为2，6-双去氧-D-甘露吡喃糖（janose）。由中国科学院药物研究所找到的金褐霉素，其内酯环仅20个原子，为多烯类中大环原子数最少者。

表34 三烯类抗生素

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中文	英文					
枝三烯菌素	mycotrienin		[62851-53-0]	$C_{36}H_{50}N_2O_3$	链霉菌	[491]
	MM8			CHNO，726	链霉菌 ATCC1293	[492]
三烯菌素	trienin		[62362-55-4]	CHNO，1400	链霉菌 SC3725	[493]
抗拒菌素	resistaphylin		[12708-08-6]	$C_{24}H_{34}N_2O_7$	抗生素链霉菌 K869	[494]
三烯141-18	triene141-18				链霉菌	[495]
抗变形菌素	proticin		[12689-28-0]	$C_{31}H_{45}O_7P$	地衣芽孢杆菌	[496]
	aurantinin			$C_{38}H_{52}O_8$	橙色芽孢杆菌	[637]
一种三烯类	a triene				产色链霉菌	[497]
一种三烯类	a tricne			分子中有内氨酸	S①. *robefuscus*	[498]
拉帕霉素	rapamycin	(369)	[53123-88-9]	$C_{51}H_{79}NO_{13}$	吸水链霉菌 NRRL 5491	[499]
锈杀菌素	robigocidin			$C_{36}H_{50}N_2O_8$	普拉特链霉菌	[500]
去甲氧拉帕霉素	demethoxyrapamycin	(370)		$C_{50}H_{77}NO_{12}$	吸水链霉菌	[501]

① *S.* 为链霉菌属缩写，下同。

表35 四烯类抗生素

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中文	英文					
恩多霉素	endomycin A		[1391-41-9]	CHNO，1450	涂链霉菌	[502]
抗霉菌素A	antimycoin A		[642-15-9]	$C_{28}H_{40}N_2O_9$	金色链霉菌	[503]
色霉素	chromin		[1407-01-8]	CHNO	产色链霉菌	[504]
	PA 86			CHNO	龟裂链霉菌	[505]

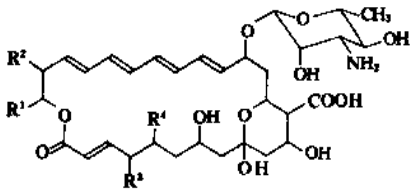
续表

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中文	英文					
亲霉素	sistomycosin		[1406-63-3]	CHNO	绿孢链霉菌	[506]
两性霉素A	amphotericin A		[1405-32-9]	$C_{47}H_{67}NO_{17}$,917	节状链霉菌	[507]
	A 5283			CHNO	*S. gilvosporus*. ATCC 13326	[508]
	RP 7071			CHNO,859	链霉菌	[509]
杀原虫菌素	protocidin		[53597-22-1]	$C_{29}H_{45}NO_{13}$,615	链霉菌 964A	[510]
	J_4B				链霉菌	[511]
	PA 166			$C_{35}H_{53}NO_{14}$,712	青色链霉菌 ATCC 12370	[512]
秋田霉素	akitamycin		[62851-49-4]	$C_{41}H_{65}NO_{15}$	秋田链霉菌	[513]
乌那霉素	unamycin		[11006-86-3]	CHNO	杀真菌链霉菌	[514]
装饰霉素	ornamycin		[11006-32-9]		装饰链霉菌	[515]
四六烯菌素	tetraesin(tetrahexin)		[62851-65-4]	CHNO	链霉菌 5891	[516]
	Ac_2 435			CHO	链霉菌 $Ac_2$435	[517]
	RP 9971			CHNO,710	*S. gascariensis* NRRL 2955	[518]
多真菌素B	polifungin B	(381)	[37371-05-4]	$C_{58}H_{85}NO_{19}$,1039	诺尔斯链霉菌多真菌变种	[519]
	BH 890α,β		[37348-98-4,5]	CHNO	链霉菌 NRRL3609	[520]
四霉素A	tetramycin A	(376)	[11076-50-9]	$C_{35}H_{53}NO_{13}$,695	诺尔斯链霉菌变种	[521]
四霉素B	tetramycin B	(377)		$C_{35}H_{53}NO_{14}$		[536]
四宁菌素A	tetraenin A		[62851-67-6]	CHNO	*S. fragmentans*	[522]
四宁菌素B	tetraenin B		[62851-66-5]	CHNO		[522]
沙霉素B	arenomycin B	(373)		$C_{36}H_{55}NO_{13}$	*S. tumemaceraus*	[537]
铅色霉素A	plumbomycin A		[37199-59-0]	$C_{47.5}H_{86}NO_{20}$	*S. plumbeus*	[523]
铅色霉素B	plumbomycin B		[37199-60-3]	$C_{47.5}H_{86}NO_{20}$	*S. plumbeus*	[523]
	Ab 400			$(C_{22}H_{34}NO_{11})_n$	链霉菌 NCIB11738	[524]
黄绿霉素	flavoviridomycin		[51668-32-7]	CHNO	黄绿链霉菌	[525]
四中菌素	tetramedin		[39300-60-2]	CHNO	中杀菌素链霉菌	[526]
阿白哈霉素	abkhazomycin		[56092-86-5]	CHNO	*S. badiocolor*	[527]
制霉菌素A_1	nystatin A_1	(379)	[1400-61-9]	$C_{47}H_{75}NO_{17}$,926	诺尔斯链霉菌	[528]
制霉菌素A_3	nystatin A_3	(380)			诺尔斯链霉菌	[638]
龟裂杀菌素	rimocidin	(378)	[1393-12-0]	$C_{59}H_{91}NO_{14}$	龟裂链霉菌	[529]
那他霉素(匹马菌素)	natamycin(pimaricin)	(371)	[768]-93-8]	$C_{33}H_{47}NO_{13}$,666	*S. natalensis*	[530]
四真菌素	tetrafungin			$C_{47}H_{82}NO_{23}$,1029	*S. albulus*	[531]

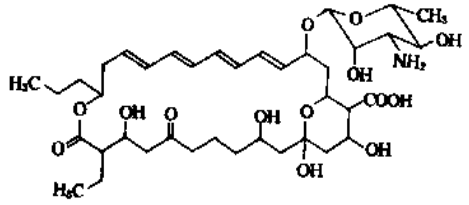
续表

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中文	英文					
游霉素	tennecetin①			$C_{34}H_{49}NO_{14}$	怡塔努加链霉菌	[532]
四烯菌素A	tetrin A	(374)		$C_{34}H_{51}NO_{13}$,681	链霉菌I-11-152-2	[533]
四烯菌素B	tetrin B	(375)		$C_{34}H_{51}NO_{14}$,697		[533]
鲁斯霉素	lucensomycin	(372)	[13058 67-8]	$C_{36}H_{53}NO_{13}$,707	鲁斯链霉菌	[534]
	LL-BH-890-A			$C_{41}H_{74}NO_{16}$,936	米修链霉菌	[535]
金褐霉素	aureofuscin				金褐链霉菌	[639]

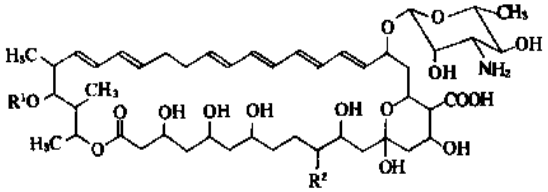
① 与那他霉素同质。



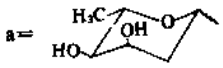
	R^1	R^2	R^3	R^4
那他霉素(371)	CH_3	H	—O—(环氧)	
鲁斯霉素(372)	n-C_4H_9	H	—O—(环氧)	
沙霉素B(373)	n-C_4H_9	H	H	OH
四烯菌素A(374)	CH_3	CH_3	H	OH
四烯菌素B(375)	CH_3	CH_3	OH	OH
四霉素A(376)	CH_3	C_2H_5	H	OH
四霉素B(377)	CH_3	C_2H_5	OH	OH



龟裂杀菌素(378)



	R^1	R^2
制霉菌素A_1(379)	H	OH
制霉菌素A_3(380)	a	OH
多真菌素B(381)	a	H



a=

六烯类(表37)也是个小族,产生菌往往同时生产四烯类化合物,说明它们生物合成途径的相似性。制皮菌素A、B是内酯共轭六烯,也是六烯类中唯一定了结构的化合物。

五烯类(表36)结晶易得,但多不纯。如非律平原以为是单一组分,但经柱层析又分得4个组分,其主要组分为Ⅰ型。五烯类一般又分3组[640],即典型五烯组、甲基五烯组和内酯共轭组。在甲基五烯组里,5个碳共轭双键的一端有一甲基。内酯共轭组的5个碳共轭双键还与一个羰基共轭。甲基五烯组的紫外吸收光谱较为特殊。内酯共轭组的红外光谱中则因二取代碳双键而在850cm^{-1}处有一特征吸收峰,同样其紫外吸收亦较特殊。内酯共轭组中已明确结构者有防霉红菌素A、B(390,391)及黄霉菌素(roflamycoin,flavomycoin)(392)[641],前二者有三十二元内酯环,后者是三十六元内酯环,它们均有单一紫外宽峰。此外还有对革兰氏阳性、阴性菌有效的品种[642]。

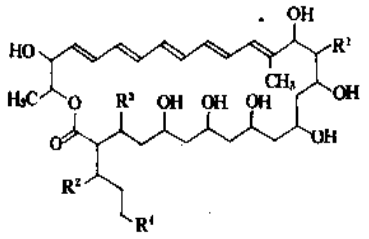
多烯类中以七烯类品种最多(表38),有些已用于临床。内酯环为三十八元,它可分为非芳香族七烯、甲基对氨基苯乙酮七烯及对氨基苯乙酮七烯3组。前者以两性霉素B(400)最有名,其糖苷与海藻糖胺的结合为β-构型。非芳香七烯的化学结构与四烯类的制霉菌素相近。芳香族七烯多含海藻糖胺,但表霉素例外,它含表霉糖胺。一种七烯类产生菌所产的主要组分往往是另一七烯类产生菌产生的小组分,这种现象在七烯类中颇为多见。

表 36　五烯类抗生素

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中　文	英　文					
甲基五烯组						
制霉色基素	fungichronin	(382)	[6834-98-6]	$C_{35}H_{58}O_{12}$,671	*S. cellulosae*	[537,
(戊霉素)	(cogomycin)				弗氏链霉菌	547]
一种五烯抗生素	a pentaene			CHO	*S. sanguineus*	[538]
杀真菌素	cabicidin		[53123-85-6]	$C_{35}H_{60}O_{13}$,688	古日娄链霉菌	[539]
杀霉菌素A	moldcidin A		[62851-55-2]	$C_{42}H_{81}NO_{18}$,903	灰褐链霉菌	[540]
小野霉素Ⅰ	onomycin-I		[65086-33-1]	$C_{43}H_{76}NO_{17}$	链霉菌J-4	[541]
新五烯素	neopentaene		[62851-44-9]		链霉菌2236	[542]
	xantholycin		[52037-72-6]		黄石链霉菌	[543]
达勒姆霉素	durhamycin		[11003-68-2]	$C_{30}H_{60}O_{10}$	达勒姆链霉菌	[544]
金菌素	aurenin	(389)		$C_{33}H_{54}O_{11}$	金黄链霉菌	[571]
戊杀菌素	pentacidin		[16093-99-3]	$C_{31}H_{50}O_{10}$,582	吸水链霉菌	[545]
钦氏菌素	chainin	(384)		$C_{33}H_{54}O_{10}$,610	一种钦氏菌	[546]
菲律平Ⅰ	filipin Ⅰ	(385)		$C_{35}H_{58}O_9$	菲律宾链霉菌	[548]
菲律平Ⅱ	filipin Ⅱ	(386)		$C_{35}H_{58}O_{10}$	菲律宾链霉菌	[549]
菲律平Ⅲ	filipin Ⅲ	(387)		$C_{35}H_{58}O_{11}$	菲律宾链霉菌	[550]
菲律平Ⅳ	filipin Ⅳ	(388)		$C_{35}H_{58}O_{11}$	菲律宾链霉菌	[551]
内酯共轭组						
防霉红菌素A	mycoticin A	(390)		$C_{37}H_{60}O_{10}$,664	*S. ruber*	[552]
防霉红菌素B	mycoticin B	(391)		$C_{35}H_{58}O_{10}$,650	*S. ruber*	[553]
黄色真菌素	flavofungin A,B			A:$C_{36}H_{50}O_{10}$	黄色真菌链霉菌	[554]
苏尔古霉素	surgumycin		[51938-50-2]		苏尔古链霉菌	[555]
典型五烯组						
优洛菌素A	eurocidin A	(393)		$C_{40}H_{65}NO_{15}$ 800	白网链霉菌	[556]
优洛菌素B	eurocidin B	(394)		$C_{39}H_{63}NO_{15}$ 787	白网链霉菌	[556]
棕黄霉素	aliomycin		[62851-48-3]		酸霉素链霉菌	[557]
能杀菌素	capacidin		[11002-18-9]	$C_{54}H_{85}N_2O_{18}$	链霉菌5913	[558]
	PA 153			$C_{37}H_{61}NO_{14}$	一种链霉菌	[559]
五烯霉素	quinquamycin		[62851-69-8]		淡紫灰链霉菌	[560]
	2814 P			CHNO	链霉菌1A2814	[561]
	58			$C_{60}H_{88}N_2O_{36}$	束丛链霉菌	[562]
戊抗真菌素	pentafungin		[11031-02-0]	$C_{41}H_{74}NO_{17}$	抗霉菌素链霉菌	[563]
甘托克霉素	gangtokmycin		[37220-69-2]	CHNO	甘托克链霉菌	[564]
偏端霉素B	distamycin B		[62851-60-9]	$C_{41}H_{66}O_{11}$	偏端链霉菌	[565]
伊莉沙白菌素	elizabethin	(383)		$C_{35}H_{58}O_{12}$,670	伊莉沙白链霉菌	[566]
考堪多霉素	kokandomycin				白网轮生链霉菌	[567]
	lymphosarcin				氯灰链霉菌	[568]
普真菌素	roseofungin			$C_{32}H_{68}O_{10}$,684	玫瑰黄链霉菌	[569]
烟霉素	fumanomycin		[50925-98-9]		淡紫灰棕链霉菌	[570]
烯霉素	lienomycin	(395)		$C_{67}H_{107}NO_{18}$	淀粉酶产色链霉菌	[572]

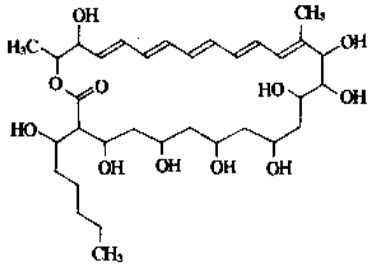
续表

名称		结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
中文	英文					
直淡紫灰霉素（放线内霉素）	rectilavendomycin	(396)			直淡紫灰链霉菌	[573]
	gannibamycin	(397)				[574]

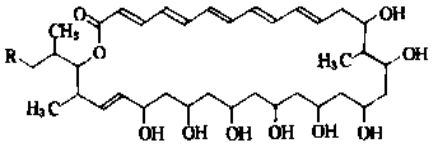


制霉色基素(382)
伊莉沙白菌素(383)
饮氏菌素(384)
非律平 I(385)
非律平 II(386)
非律平 III(387)
(即非律宾菌素)
非律平 IV(388)

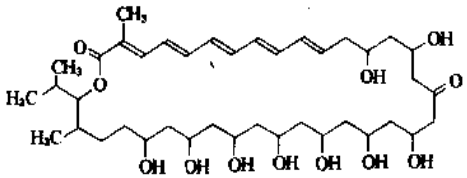
R^1	R^2	R^3	R^4
OH	OH	OH	C_3H_7
	为制霉色基素的立体异构物		
H	H	OH	CH_3
	为非律平III的双去氧物		
	为非律平III的去氧物		
H	OH	OH	C_3H_7
	为非律平III的立体异构物		



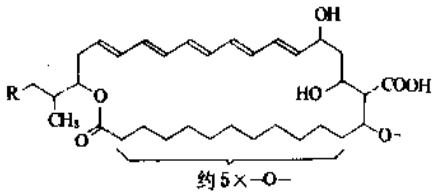
金菌素(389)



防霉红菌素A(390)　R=H
防霉红菌素B(391)　R=CH_3

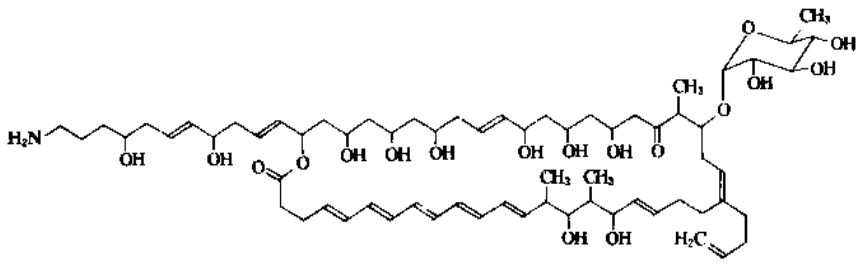


黄霉菌素(392)

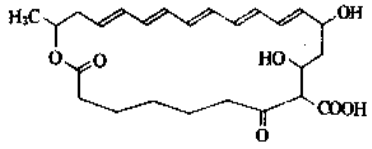


约5×—O—

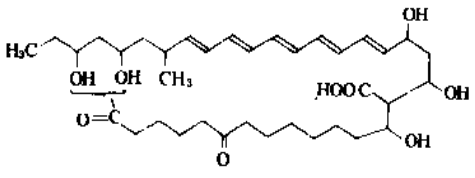
优洛菌素A的苷基(393)　R=CH_3
优洛菌素B的苷基(394)　R=H



烯霉素(395)



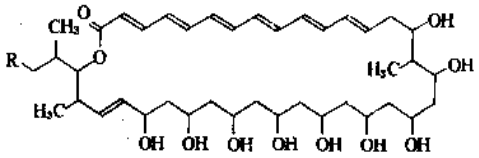
直淡紫灰霉素的苷基(396)



gannibamycin的苷基(397)

表 37　六烯类抗生素

名称 中文	名称 英文	结构式编号	CAS 登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
制皮菌素 A	dermostatin A	(398)	[11120-15-3]	$C_{40}H_{64}O_{11}$,720	绿灰链霉菌	[575]
制皮菌素 B	dermostatin B	(399)	[11120-15-3]	$C_{41}H_{66}O_{11}$,734	绿灰链霉菌	[575]
弗氏菌素	fradicin		[1403 61 8]	$C_{30}H_{74}N_4O_4$	弗氏链霉菌	[576]
恩多霉素 B	endomycin B		[1391-41-9]		涂链霉菌(吸水)	[577]
菌丝体素	mycelin		[1392-57-0]	CHNO,345	玫瑰黄链霉菌	[578]
黄杀菌素	flavacid		[525-12-2]		黄色链霉菌	[579]
中杀菌素	mediocidin		[1403-95-8]		中杀链霉菌	[580]
菌丝体素 IMO	mycelin IMO		[62851-52-9]	CHNO,345	淀粉酶产色链霉菌	[581]
杀隐球菌素	cryptocidin		[62851-62-1]	$C_{52}H_{84}NO_{17}$	链霉菌	[582]
白六烯菌素 I	candihexin I		[54328-23 3]	$C_{43}H_{76}NO_{19}$	绿黄链霉菌	[583]
四六烯菌素	tetrahexin				链霉菌 5391	[584]
己抗真菌素	hexafungin				吸水链霉菌	[585]
	grecomycin				产色链霉菌	[586]



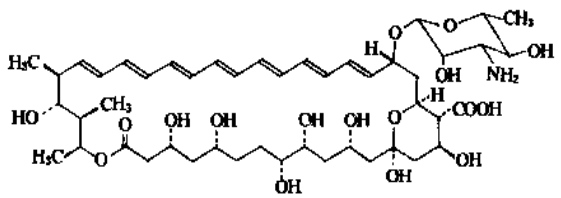
制皮菌素 A (398)　R=H
制皮菌素 B (399)　R=CH_3

表 38　七烯类抗生素

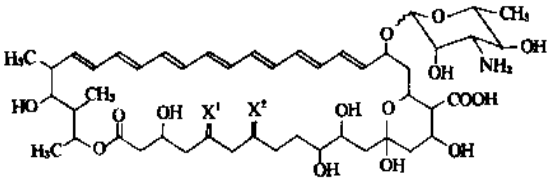
名称 中文	名称 英文	结构式编号	CAS 登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
非芳香族七烯组						
败菌素 A	eurotin A		[62851 59 6]	CHNO	灰色链霉菌	[587]
	PA 150			$C_{54}H_{82}N_2O_{18}$,1047	链霉菌	[588]
昌帕霉素 A	champamycin A		[62851-64-3]		昌帕链霉菌	[589]
昌帕霉素 B	champamycin B		[62851-63-2]		昌帕链霉菌	[589]
格鲁菌素	grubilin		[62851 57 4]		链霉菌 BA-27	[590]
	PA 6J6			CHNO	产小孢链霉菌	[591]
	2814H			CHNO	链霉菌 1A2814	[592]
高田霉素	takamycin		[62851-68-7]	CHNO	高川链霉菌	[593]
	G 83			$(C_{21}H_{34}O_8)_x$	*S. coriofaciens*	[594]
截短霉素	gerobriecin		[62851-58-5]	$C_{35}H_{55}NO_{13}$	*N. jujuy*	[595]
摩尼卡霉素	monicamycin		[62851-54-1]	CHNO	肉桂轮枝链霉菌	[596]
	neoheptaene		[62851-51-8]		链霉菌	[597]
七菌素	hepein		[62851 56-3]		灰玫瑰孢囊链霉菌	[598]
黄霉素 B	flavomycin B		[57608-59-0]		黄色链霉菌	[599]
两性霉素 B	amphotericin B	(400)	[1397-89-3]	$C_{47}H_{73}NO_{17}$,924	结节链霉菌	[600]
假丝菌素	candidin	(401)	[1405-90-9]	$C_{47}H_{71}NO_{17}$,922	绿黄链霉菌	[601]
灭假丝菌素	candidinin			$C_{48}H_{72}NO_{17}$,935	绿黄链霉菌	[601]
抑假丝菌素	candidoin	(403)		$C_{47}H_{74}NO_{17}$,925	绿黄链霉菌	[601]
七烯枝菌素 A_1	mycoheptin A_1				纺锤链素菌	[602]
七烯枝菌素 A_2	mycoheptin A_2	(402)		$C_{47}H_{71}NO_{17}$,921	纺锤链霉菌	[602]
羟七烯菌素	hydroheptin			CHNO	教酒链霉菌	[603]
诺尔斯霉素	nursimycin			$C_{47}H_{77}NO_{18}$,944	节状链霉菌	[604]
第比利霉素	tibilimycin				教酒链霉菌	[605]

续表

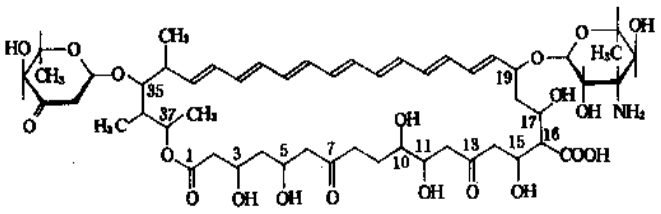
名称 中文	名称 英文	结构式编号	CAS登录号	分子式及分子量	主要产生菌	参考文献
球红霉素 G-Ⅰ		(414)		$C_{67}H_{93}NO_{27}$, 1344	球玫瑰紫链霉菌	[606]
球红霉素 G-Ⅱ		(415)		$C_{49}H_{75}NO_{18}$, 966	球玫瑰紫链霉菌	[606]
	O 185-1			CHNO	灰绿轮枝链霉菌	[614]
甲基对氨基苯乙酮组						
隐球霉素 A_1	cryptomycin A_1				保加利亚链霉菌	[607]
假丝霉素	candimycin		[37217-65-5]	CHNO	爱媛链霉菌	[608]
表霉素	perimycin	(404)		$C_{47}H_{75}N_2O_{14}$, 901	天蓝色链霉菌	[609]
	DJ 400B_1	(405)		$C_{66}H_{98}N_2O_{22}$, 1269	苏里南链霉菌	[610]
	67-121A	(410)		$C_{59}H_{83}N_2O_{20}$, 1139	天蓝色游动放线菌	[611]
	67-121C	(411)		$C_{65}H_{98}N_2O_{24}$, 1290	天蓝色游动放线菌	[611]
	388					[612]
鲁克奴霉素	lucknomycin					[613]
克念菌素	cannitracin				球孢链霉菌	[636]
对氨基苯乙酮组						
杀子囊菌素	ascosin		[1402-88-6]	$C_{62}H_{84}N_2O_{20}$	灰白链霉菌	[615]
杀念珠菌素	candicidins		[1403-17-4]	$C_{63}H_{85}N_{21}O_{19}$	灰色链霉菌	[616]
杀念珠菌素 D	candicidin D	(407)		$C_{59}H_{89}N_2O_{18}$, 1113	灰色链霉菌	[616]
抗酵母素 A	ayfactin A		[62851-47-2]		*S. viridofaciens*	[617]
抗酵母素 B	ayfactin B		[62851-46-1]		金霉素链霉菌	[618]
防霉菌素	azacolutin		[12768-47-7]		肉桂链霉菌	[619]
七烯真菌素 A	heptafungin A		[39405-61-3]	CHNO	长孢淡紫灰链霉菌	[620]
来伏林 A_0	levorin A_0		[11014-70-3]	$C_{59}H_{84}N_2O_{17}$, 1092	制酵母链霉菌	[621]
来伏林 A_1	levorin A_1			$C_{59}H_{84}N_2O_{17}$, 1092	制酵母链霉菌	[622]
来伏林 A_2	levorin A_2	(407)	(杀念珠菌素 D)	$C_{59}H_{89}N_2O_{18}$, 1113	制酵母链霉菌	[625]
来伏林 A_3	levorin A_3			$C_{59}H_{93}N_2O_{22}$, 1181	制酵母链霉菌	[623]
来伏林 A_4	levorin A_4			CHNO	制酵母链霉菌	[624]
来伏林 B	levorin B		[62851-45-0]	$C_{62}H_{95}N_2O_{25}$, 1290	制酵母链霉菌	[623]
黄霉素 A	flavomycin A		[57608-58-9]	$C_{70}H_{121}N_5O_{40}P$	黄色链霉菌	[626]
夫伏霉素 A	fulvomycin A		[57608-60-3]	CHNO	暗紫链霉菌	[627]
夫伏霉素 B	fulvomycin B		[57608-61-4]	CHNO	暗紫链霉菌	[627]
夫伏霉素 C	fulvomycin C		[57608-62-5]	CHNO	暗紫链霉菌	[627]
夫伏霉素 O	fulvomycin O				暗紫链霉菌	[627]
哈霉素	hamycin	(406)	[1403-71-0]	$C_{58}H_{86}N_2O_{19}$	*S. pristina*	[628]
曲古霉素 A	trichomycin A (hachimycin A)		[1394-02-1]	$C_{81}H_{86}N_2O_{21}$	八丈岛链霉菌	[629]
曲古霉素 B	trichomycin B	(412)		$C_{58}H_{82}N_2O_{18}$, 1094	八丈岛链霉菌	[629]
帕曲星 A	patricin A	(408)	[11096-49-4]	$C_{59}H_{86}N_2O_{19}$, 1126	金霉素链霉菌	[630]
帕曲星 B	patricin B	(409)		$C_{58}H_{84}N_2O_{19}$, 1112	金霉素链霉菌	[633]
金色制霉素 A	aureofungin A	(413)		$C_{62}H_{87}N_2O_{19}$	肉桂链霉菌	[631]
抗酵母素 A					*S. viridofaciens*	[632]
抗酵母素 B					金霉素链霉菌	[632]
七菌素	hepcin				灰玫瑰孢囊链霉菌	[634]
	SE 293			CHNO	游动放线菌 SE293	[635]



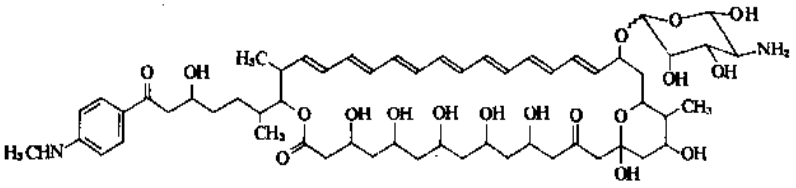
两性霉素 B (400)



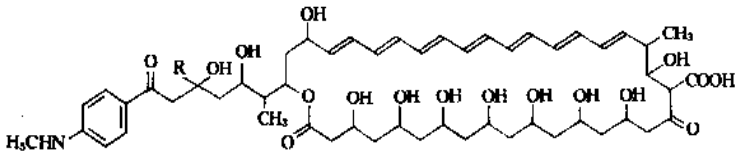
		X^1	X^2
假丝菌素	(401)	H,OH	O
七烯枝菌素 A_2	(402)	O	H,OH



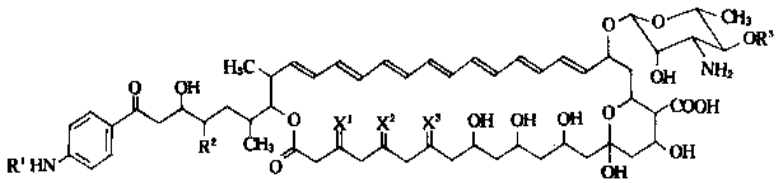
抑银丝菌素（403）

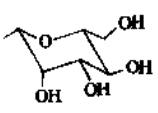


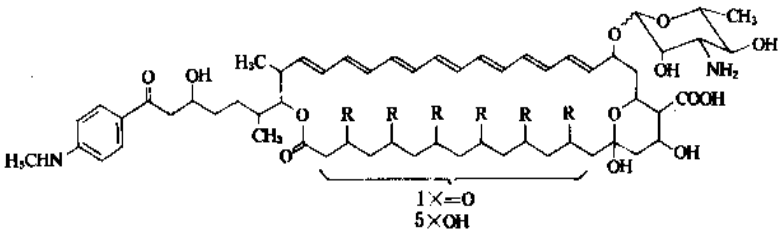
表霉素（404）



DJ—400B₁（405）　R=



	R^1	R^2	R^3	X^1	X^2	X^3
哈霉素(406)	H	H	H	H,OH	H,OH	H,OH
来伏林 A_2(407)	H	CH_3	H	=O	H,H	=O
(同杀念珠菌素 D)						
帕曲星 A(408)	CH_3	H	H	H,OH	=O	H,OH
帕曲星 B(409)	H	H	H	H,OH	=O	H,OH
67-121 A(410)	CH_3	H	H	H,OH	H,OH	H,OH
67-121 C(411)	CH_3	H		H,OH	H,OH	H,OH
曲古霉素 B(412)	H	H	H	=O	H,OH	=O



金色制霉素 A 的部分结构(413)

多烯类的抗菌谱特殊，仅对霉菌和酵母有抑菌或杀菌作用，对各种细菌几乎没有作用。有些多烯类对原虫和藻类也有作用。有的多烯类也有抗肿瘤活性，如非律平、鲁斯霉素对诺维可大肝癌及欧立希腹水癌均有效，它们能改变含甾体质膜的通透性，还能抑制肿瘤细胞对腺嘧啶和胸腺嘧啶的利用，使它们难以合成 RNA 或 DNA。但在同样浓度下正常细胞则不受抑制，这种作用尤以环小者为多。而环大者如两性霉素 B 对正常细胞和癌变细胞的毒性相近。只是其甲酯衍生物对癌变细胞毒性更强。不过多烯类要用作抗肿瘤药尚有不少问题。多烯类药物由于能改变真菌胞膜的通透性，故而原先不能通过真菌胞膜的药物，可因与多烯类合用而使这些药物发挥作用，产生药物的协同作用，诸如 5-氟胞嘧啶及一些咪唑类药物。此外原属抗细菌抗生素的利福平、放线菌素 D、四环素及小诺米星等，亦可与多烯类在低于抑菌浓度时发挥抗真菌作用。多烯类还能协同杀灭原虫感染，也能诱发干扰素以杀灭病毒。它的免疫调节功能也令人瞩目[643]。

3.2.2. 作用机制

多烯类作用于真菌及动物细胞的细胞膜，因为它们的膜上含有甾醇。但细菌的细胞膜无甾醇，因而对多烯类不敏感。如将支原体培养于含甾醇的培养基中，甾醇接合进细胞膜，便会对多烯类敏感。多烯类抗生素发挥作用时首先与膜结合，其程度与膜内甾醇含量成正比。结合后生成膜—多烯的化合物，致使细胞质膜结构发生改变。在胞膜脂质双层中形成由多烯类与胆固醇结合的环状化合物（图 48），构成亲水通道，致使细胞内容物向胞外泄漏。所泄漏的物质种类与抗生素的性质、浓度及作用时间有关，如钾离子、无机磷、有机羧酸、氨基酸、磷酸酯直至核酸、蛋白等，从而产生杀菌作用。非律平与甾体结合后形成的复合物在膜内发生重排，以至膜结构破坏成为碎片，从而将真菌杀死[644]。

临床中多烯类很少出现耐药菌，但是在体外可培养出耐药菌株作为筛选模型菌或排除已知多烯类之用。所采用的菌株多为啤酒酵母及白色念珠菌。用诱变及耐药诱导可得耐药菌。其机制为增减麦角甾体在胞膜中的含量，改变胞膜中甾体组成，包括稀有甾体的组入以及改变磷脂中脂肪酸的组成等。

多烯类的消化道、皮肤吸收效果远较注射给药差，为其一大特点。

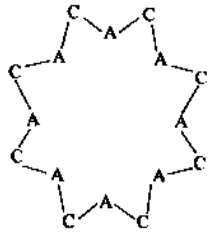


图 48 多烯类抗生素（A）与胆固醇（C）形成的环状化合物

3.2.3. 毒副作用

由于多烯类对细胞质膜脂质双层中的甾醇类结合专一性不强，除与真菌细胞的麦角甾醇结合外，还能与人细胞质膜的胆固醇结合形成亲水性通道。假如与红血球膜上的胆固醇结合，可引起红血球破裂，发生溶血。但其抗真菌活性与毒性无平行关系，如两性霉素 B 抗菌活性强而毒性相对较低，故为其中之佼佼者。

3.2.4. 构效关系

（1）多烯类的抗真菌活性与毒性和共轭双键数成正向关系。如属七烯类的两性霉素 B 较六烯的两性霉素 A 活性高一倍。这些共轭双键在光照及氧化的条件下会逐渐被破坏，导致抗生素完全失去活性。如制霉菌素在钯的存在下可分步氧化，共轭双键消光值下降，同时生物活性亦变弱，再如非律平在光照下亦能失活。

（2）反式异构体的活性倍于顺式异构体，多烯类的光照失活现象，实际上就是形成无活性顺式异构体的异构化过程。

（3）多烯类的糖结构部分对生物活性起重要的作用。如果氨基糖解离，会引起生物活性完全丧失。如把制霉菌素、七烯枝菌素、两性霉素 B 和来伏林进行酸解

表 39　多烯类增强水溶性的结构改造

结构改造内容	抗生素名称	抗真菌活性	毒　性	溶　解　性	参考文献
络合钙离子	两性霉素 A，B	不　变		水、醇溶性增强	[645]
硼酸盐	两性霉素 B	不　变		水、醇溶性增强	[646]
N-酰基	制霉菌素，两性霉素 B，表霉素	减　弱	改　善	水溶性增强	[647]
N-酰基甲酯	两性霉素 B	减　弱		水溶性增强	[648]
盐酸盐	制霉菌素，两性霉素 B	不　变			[649]
N 葡萄糖基钠盐	两性霉素 B	不　变	改　善	水溶性增强	[650]
N-甲基葡萄糖胺，带羧酸基	两性霉素 B	不　变		水溶性增强	[651]
甲酯	两性霉素 B 及其它	不　变		水溶性增强	[652]
甲酯盐酸盐	两性霉素 B		改　善	水溶性增强	[653]
去氧胆酸盐	两性霉素 B			水溶性增强	[654]
顺向异构体	米伏林 A_2	增　强		水溶性增强	[655]

或醇解，所得的糖苷部分即使浓度高达 50～100μg/ml，亦无抗真菌活性。六烯抗生素白六烯菌素 E 和 D 的分子中无海藻糖胺，它们也无生物活性。而同一菌株的代谢产物白六烯菌素 A 和 B，具有相近的理化性质，分子中含海藻糖胺，就有抗真菌作用。

(4) 如多烯类分子中含有带醛基的芳香基团则毒性大，且抗酵母菌活性增强，抗真菌谱也会有所改变。非芳香七烯抗霉菌活性较强，而芳香七烯对酵母活性大。

(5) 对酵母的活性取决于分子中多醇部分的羟基数。以羟基取代羰基对抗菌活性影响不大，如引入环氧基则活性增大。

(6) 失去氨基糖或芳香侧链上的氨基可使生物活性下降大半，在脂肪侧链上有氨基则使该抗生素有抗菌活性。如五烯类的能杀菌素、六烯类的中杀菌素不仅对真菌和酵母，而且对革兰氏阳性菌也有抗菌活性。

(7) 多烯大环内酯化合物的羧基酯化时可获得相应的复酯，在微酸性介质中可转为水溶性较强的盐类。这种复酯比原化合物活性更强，毒性则更低。比如两性霉素 B、制假丝菌素、制霉菌素及那他霉素的甲酯盐酸盐等。两性霉素 B 甲酯盐酸盐的抗菌谱不变，但腹腔注射毒性下降了 83%，静脉注射毒性则下降了 94%，在局部使用时肾毒性、肝毒性及其它副作用均明显降低。

多烯类可通过多种方法增强其水溶性（见表 39）。

3.2.5.　生物合成

多烯类结构中内酯大环部分系由乙酸和丙酸经缩聚而成。合成的起始化合物是乙酸，成内酯的羧基亦来自乙酸的羧基，故其内酯环成员成偶数。但三烯类的拉珀霉素及去甲氧拉珀霉素为二十五元的奇数。原因是分子中含氮，其起始单位为氨基酸。参加聚合的丙酸提供内酯环上的甲基和羧基，与乙酸不能相互转换。多烯类与其它大环内酯化合物生物合成的主要区别，为其起始单位乙酸大大超过丙酸，后者则反之。

再者多烯类生产菌中乙酰 CoA 和丙酰 CoA 的贮存量与多烯大环类的分子合成密切有关且成正向关系。影响这两种辅酶 A 库存的有关酶类有如下几种。

(1) 硫酯酶　使这两种辅酶 A 分解，所以该酶起调节库存的作用。一般来源高产菌株中该酶活力较低，反之亦然。

(2) 乙酰 CoA 羧化酶　亦称乙酰 CoA 二氧化碳连接酶。高产菌株中该酶活力较强。

(3) 羧基转移酶　其羧基供体为草酰乙酸。也是在高产菌株中该酶活力强，尤其在次级代谢的早期。

(4) 磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶　丙酮酸与 ATP 合成磷酸烯醇式丙酮酸，再由该酶羧化而产生草酰乙酸。由于草酰乙酸为多烯类生物合成中的限制性中间产物，故而该酶活性与抗生素产量成平行关系。

由于多烯类的生物合成属聚酮体 (polyketide) 途径，故而能被浅蓝菌素所抑制。这一结果可用于多烯类生产菌株选育中。

七烯类生物合成的启动单元是芳香环，它直接由葡萄糖生成的莽草酸和对氨基苯甲酸结合而得。

多烯类的糖部分如海藻糖胺、表霉糖胺等，系来自 D-葡萄糖。它在三羧酸循环中经磷酸化而成葡萄糖-1-磷酸，然后与胸腺嘧啶核苷三磷酸 (TTP) 作用生成葡萄糖胸腺嘧啶核苷二磷酸，接着由以 NAD 为辅酶的葡萄糖氧化还原酶使其 4 位羟基氧化成羰基，再经转氨酶作用而接上氨基生成海藻糖胺。表霉糖胺的生成尚需差向异构酶的作用。

3.2.6.　制备方法

多烯类产生菌极大多数为从土壤中分离得到的链霉

菌，经常规育种可得高产菌株，但在诱变育种时须注意有效组分的变化。产生菌在含有一定营养成分的培养液中，经过大约4天左右的发酵培养，发酵温度为20～40℃，可得到含有多烯类抗生素的发酵液。培养液中无机盐的种类和含量百分比对发酵产率有较大的影响。

高浓度碳源有利于多烯类发酵，在产生杀念菌素的灰色链霉菌的发酵中葡萄糖起始浓度高达9.5%，在金色制霉素发酵中亦达4%。双糖不利于金色制霉素及七烯枝菌素的发酵。在杀念菌素发酵过程中如能保持1～3%葡萄糖浓度可使产率大为增高。一旦葡萄糖耗尽发酵随即中止，这是因为葡萄糖转化成的乙酸、丙酸是合成内酯环的主要原料。此外，乙醇、丙醇及丁醇亦能作为碳源。植物油、动物油诸如豆油、玉米油、棉籽油及动物脂肪可提高制霉色基素产率达数倍之多。用豆油及葡萄糖混合碳源，其产率可达1500～2000μg/ml，几为单用葡萄糖作碳源的30～40倍。油脂的作用有二，一为供应低级脂肪酸前体，二为增加产生菌细胞膜的通透性。

来伏林的氮源以铵盐较硝酸盐为好，其硫酸铵最适浓度为0.6%，超过0.8%会降低产率。无机磷对杀念菌素、来伏林发酵影响很大，应严格控制。

多烯类化合物多存在于菌丝内，少数在滤液之中，提取时可先行过滤，滤渣部分用甲醇丁醇或丙酮抽提，滤液部分用正丁醇提取。由于多烯类在酸性条件下易被破坏，提取时应注意pH值的调整。提取液经浓缩冷却后可得粗品。粗品可用强极性溶剂溶解，如含水醇类、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜等。在早期是用逆流分溶或用氧化铝及硅胶层析进行精制。鉴别可用纸层析和薄层层析。但由于多烯类溶解度小、稳定性差，又较难找到一个合适的层析系统以分离各个组分，这给分离提纯工作带来很多困难。往往在发表文章时作为一个单组分，随着近年来高效液相层析、分离提取和鉴定技术的进展，从中又可分出几个组分。例如临床最早使用的制霉菌素，曾认为它是单一组分，但18年后，发现成品中有10～35%的少量不同组分，包括制霉菌素A_2、A_3和诺尔斯霉素。两性霉素B亦是如此。

3.2.7. 分析和鉴别

多烯类抗生素的效价测定几乎都用杯碟法作生物检定，检定菌多用啤酒酵母、稀有白色念珠菌，而不用分光光度法。HPLC法尚未正式推出，但早已用于分离。

由于多烯类有其特殊的紫外吸收峰，故而鉴别试验均利用这一特点，作为首要标准。此外尚有磷酸反应、磷钨酸、磷钼酸反应，硫酸反应，三氯化锑反应，对氨基苯乙酮反应，连苯三酚品红反应等可供选用。

3.2.8. 主要品种

3.2.8.1. 两性霉素B 两性霉素B（400），$C_{47}H_{73}NO_{17}$，分子量为924.1。

1955年由W. Gold发现，1956年由美国施贵宝公司投产。其产生菌是结节链霉菌（*S. nodusus*），它能产生两种多烯类抗生素，即两性霉素A和B。因其分子中有一个氨基和一个羧基故而有两性性质。两性霉素B属非芳香七烯类。其分子由一个含有七对共轭双键的大环内酯作为苷基、以海藻糖胺——一种去氧氨基己糖为糖基，以糖苷键连接而成。另一组分两性霉素A属四烯类。该药历史虽长，但迄今为止仍为治疗全身或深部真菌感染的首选药物，用于隐球菌脑膜炎、真菌性菌血症、真菌性心内膜炎、肺部真菌感染、真菌性肠炎、真菌性角膜溃疡及阴道炎等。中国华北制药厂还从江西庐山地区分得一株链霉菌新种HB-74-130，它也产生两性霉素B，但不产A组分。该菌株被命名为庐山链霉菌，所产抗生素命名为庐山霉素（Jushanmycin）。

两性霉素B主要由美国施贵宝公司生产，其商品名有Ampho-Moronal、Amphozone、Funganiline、Fungilin、Fungizone等。庐山霉素主要由华北制药厂生产，1991年参考价为人民币6000元/kg[656]。

两性霉素B外观为淡黄色至橙黄色针状或柱状结晶，几乎无臭无味。易溶于二甲基甲酰胺盐酸溶液、二甲亚砜；稍溶于二甲基甲酰胺、甲醇氯化钙、酸性或碱性甲醇，水饱和正丁醇及冰醋酸中；不溶于水、无水醇、酮、酯酸酯、醚、苯、甲苯等。含水醇在pH值2以下、pH值11以上，溶解度上升3～4倍。其晶体在干燥、避光及气温适中的环境下能保持稳定，良久不丧失其抗菌效能。紫外吸收峰为405，382，362nm（甲醇）。熔点170℃以上（分解）。旋光度$[\alpha]_D^{20}$为+333°（酸性二甲基甲酰胺溶液）。

两性霉素对Molish反应呈阳性，菲林、茚三酮、双缩脲、三氯化铁反应阴性，中性高锰酸钾及溴水引起脱色。

两性霉素B对新生隐珠菌、白念珠菌、皮炎芽生菌、巴西芽生菌、组织胞浆菌、甲克氏孢子丝菌、球孢子菌、奴卡氏菌、酿母菌等的生长都具抑制作用。对敏感菌株的MIC一般为0.02～0.5μg/ml。

两性霉素B的毒副作用主要表现在静脉滴注过程中或数小时后发生寒战、高热、恶心、呕吐、食欲减退、严重头痛等，它还可引起低钾血症、氮质血症、贫血，滴注过快可致心室颤动，肾脏损害较常见，但肝功能损害则属少见。如将其羧基酯化，转成两性霉素B甲酯其抗菌活性不变，但毒性下降很多，且有抗原虫作用，乌氨酰两性霉素B甲酯的毒性更低[657]。

两性霉素B均通过发酵法制得，然后提纯精制[658]。

以结节链霉菌AS. 41006菌株为生产菌株时，菌种从沙土管接出，种入试管斜面，经28℃培养10h后，再传入扁瓶斜面上，又经28℃培养10h，用无菌水或无菌生

理盐水洗下制成孢子悬浮液，接入种子培养基中。种子培养基由糊精、葡萄糖、花生饼粉、硫酸铵、碳酸钙、豆油等组成。经28℃，66～72h培养，接入发酵培养基中。发酵培养基主要成分有糊精、葡萄糖、棉籽饼粉、花生饼粉、碳酸钙、豆油等。经28℃，140h发酵即可得到两性霉素B黄褐色的发酵液。

两性霉素B存在于菌丝体中。发酵液用草酸酸化，硅藻土助滤得菌丝体。菌丝体用乙醇在pH值10.8～11.0时加温提取。提取液冷却后调到中性，然后静置过夜得沉淀，经过滤后用丙酮洗涤，真空干燥得粗品。再经进一步精制得精品。

两性霉素B的含量测定采用杯碟法中二剂量法，试验菌为啤酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）ATCC9763。此外还可用比浊法测定，试验菌为白色念珠菌（*Candida albus*）。

3.2.8.2. 制霉菌素和制霉素 1947年Hazen发现制霉菌素，1954年由施贵宝公司投产。它是第一个用于临床的多烯类抗生素[658]。产生菌为诺尔斯链霉菌（*Streptomyces noursei*）及稍白色链霉菌（*Streptomyces albulus*）。中国科学院药物研究所于1951年从中国广东的土壤中分得一株金色链霉菌（*Streptomyces aureus*）A-94，发酵液经分离纯化而得制霉素[660]。制霉菌素是多组分的抗生素，由诺尔斯链霉菌产生的制霉菌素的主要组分是A_1，它是由制霉菌苷（nystatinolide）及海藻糖胺（mycosamine）组成，但金色链霉菌所产制霉素的主要组分为A_3，除制霉菌苷外，糖部分由毛地黄毒素糖及海藻糖胺组成。

制霉菌素在临床上多用于胃肠道念珠菌病，特别是继发性感染者。它们还用于治疗肺、胸腔及眼部烟曲菌病、口腔组织胞浆病、皮肤黑热病及阴道滴虫等，对寻常痤疮亦有效。它们用于皮肤、粘膜及阴道念珠菌病的疗效达80%以上。此外它们还能预防继发性感染。在农业上它们对植物霜霉病亦有很好的防治作用，并可用于家畜真菌病。在食品保藏及运输中可用作防腐剂，另外还能用于珍贵书籍的长期保存防霉。

制霉菌素的商品名有Fungicidin，Diastatin，Moronal，Mycostatin，Nilstat，Nistacin，Nystan，Stamicin[661]。中国生产原料药的有上海第三制药厂、绍兴制药厂、江西抚州第一制药厂等。1991年参考价为人民币456元/kg。

制霉菌素为淡黄色结晶形粉末，有谷物臭，具吸湿性，不溶于水、醚、酯、苯及氯仿等非极性溶剂，略溶于低级醇，在含水醇中溶解度增高，易溶于二甲基甲酰胺、吡啶、冰醋酸及丙烯醇中，遇水形成凝胶后即失去活力。制霉菌素的晶体在冷冻温度下可保持活力达数年之久，其水混悬液在－25℃下也可贮存18个月，在37℃ 7h后效价降低50%。紫外吸收峰为320，305，292nm。无明确熔点，160℃以上逐渐分解，至250℃仍不熔化。比旋度$[\alpha]_D^{20}$为＋21°（吡啶），＋12°（DMF），－10°（冰醋酸），－7°（0.1mol/L HCl甲醇）。

制霉菌素A_1（379）$C_{47}H_{75}NO_{17}$，分子量为926。中国产的制霉素主要组分A_3（380）分子量1055，结构中较A_1多一个毛地黄毒素糖基[662]。另一组分为多真菌素B（381），分子量1039，其效价高出A_1，A_3一倍多[663]。此外制霉菌素B亦是其组分，制霉菌素的各种光谱参见文献［664，665］。

制霉菌素为两性化合物，在酸碱溶液中很不稳定，长期暴露于阳光、空气中或受热亦会降低效价，其70%乙醇溶液于80℃放置24h活力消失44%，但在异丙醇及pH值6～8的水溶液中较稳定。其干燥精品十分稳定，避光贮藏2年不失活。制霉菌素的吡唑、Molish、Schiff、α-萘酚、品红及杜伦试验为阳性，三氯化铁-铁氰化钾反应呈深蓝色，遇浓硫酸呈紫色转蓝色变黑色。它能使溴和高锰酸钾褪色，但茚三酮、三氯化铁、双缩脲、Tollens、Millon及菲林试验阴性。

制霉菌素可抗真菌及原虫，对白念珠菌、啤酒酵母、新生隐球酵母、膜组织胞浆菌、须发癣菌、深红发癣菌、烟曲霉、狗小孢霉、点青霉、皮炎芽生菌、黑根霉格链孢、长蠕孢及蚕虫葡萄孢的MIC为1.56～13μg/ml。

制霉菌素口服后副作用不大，恶心较为多见，大剂量时可出现呕吐和腹泻，但减量或停药后症状即迅速消失。阴道栓剂有时会引起白带增多，它对皮肤、粘膜无刺激性，对造血器官无毒性，对细菌无作用，故大剂量使用无重复感染之虞。

制霉菌素均通过发酵法制得，然后提纯精制。

种子培养基由玉米浆，酵母粉和植物油组成，采用孢子接种，在28℃，培养24h。发酵培养基的主要氮源有脱脂黄豆饼粉、蛋白胨和硫酸铵等，主要碳源为葡萄糖。在基础培养基中加入蚕蛹粉可使产量提高。磷酸盐对糖的利用速度、菌丝衰老程度均有很大影响。发酵周期一般为72h左右，发酵温度控制在28±1℃。生成的制霉菌素存在于菌丝体内，滤液内含有一定量的放线酮。由于放线酮在提取时会影响制霉菌素质量，因此发酵液过滤完毕后需用水洗菌丝体。制霉菌素易溶于含水低级醇中，尤以70%浓度为甚，故可选用70～75%的乙醇作为萃取剂，用机械搅拌萃取。考虑到制霉菌素对热及光均不稳定，提取速度要快且要在低温下操作。萃取液经真空浓缩后再经降温结晶，洗涤干燥后可得成品。

世界各国效价测定均用杯碟法，以啤酒酵母ATCC9763为试验菌。

3.2.8.3. 克念菌素 又名抗真菌抗生素68-1642，系由中国上海医药工业研究院在1968年从中国济南地区土壤中分离所得的一株球孢链霉菌（*Streptomyces globisporus* var. 68-1642-C412）的菌丝中分离而得。1973年通过外用治疗霉菌性阴道炎和口腔、眼角膜、呼吸道、膀胱等霉菌感染疾病的鉴定，1978年在浙江省海门制药厂正式投产，1979年上市，1980年通过用于前列腺增生

症治疗的鉴定[666]。这是第一个由中国学者找到的新型七烯类抗真菌抗生素，按照 Jan's Berdy 对七烯类的分类法，它属于芳香环族的杀念珠菌素属，其分子中有对氨基苯乙酮和 *N*-甲基对氨基苯乙酮[667]及海藻糖胺。

国际上与其相类似的产品为美国的杀念珠菌素(can-dicidin)。

克念菌素的分子式尚未确定，但杀念珠菌素的主要组分 D 的结构已经确定 (407) (见表 38)。

浙江省海门制药厂是中国唯一生产克念菌素原料药的工厂，1991 年参考价为人民币 6400 元/kg。

克念菌素外观为黄色或淡棕黄色无定形粉末，无臭有涩味，对粘膜有轻度刺激性，密度为 1.6～1.8g/cm³，熔点>160℃ (分解)。它无明显的旋光性，不溶于水、无水丙酮、无水低级醇、乙醚与石油醚等，微溶于乙二醇、含水丙酮及含水低级醇等，较易溶于醋酸、吡啶、二甲亚砜、二甲基甲酰胺及碱性水溶液。它有典型的七烯类特征紫外吸收峰，即 363nm，382nm 及 405nm，其红外光谱中 1562cm⁻¹ 处有一强峰，示分子中有羧基，1704cm⁻¹ 的强峰示不饱和内酯型骨架，其红外光谱与同类型具芳香环侧链的七烯类物质基本一致。

克念菌素对酸、碱、热和光均不稳定，其钠盐水溶液于 0℃保存 3 天基本稳定，28～39℃保存 1 天后活性明显下降，用紫外光照射 3h 后对白色假丝酵母的最低抑菌浓度由 0.05～0.15μg/ml 上升至 3.1μg/ml。它的呈色反应如下：高锰酸钾、溴 (四氯化碳)、重氮化吐伦氏反应、Elson-Morgan 反应阳性。三氯化铁、茚三酮、菲林、Molish 反应阴性。遇三氯化锑(氯仿)或浓硫酸均呈蓝色。

克念菌素有 3 个组分，以 B 组分抗真菌活力最强，A 较低，C 最差。其复合物的 MIC (μg/ml) 如下：新生隐球酵母 1 号为<0.02，白色假丝酵母为 0.08，黑曲霉为 0.16。它用于前列腺增生症时，主要作用于前列腺组织使其纤维化而缩小，但无增强膀胱颈部肌肉收缩能力的功能。到目前为止尚未发现耐药菌。克念菌素的 LD_{50} 为 3.03mg/kg (小白鼠，静注)，钠盐水溶液对兔眼粘膜有刺激作用。

克念菌素用发酵法生产[668]。

发酵培养基中以淀粉、甘油代替葡萄糖作碳源时，可提高产率 23～26%，以油脂作碳源时亦能提高产率。氮源除黄豆饼粉外，玉米浆、花生饼粉和蛋白胨均是良好的氮源。加入前体物乙酸和丙酸则可提高产率 10～20%，加油酸甲酯可提高产率 26%，加入对氨基苯甲酸可提高产率 30～33%。如在发酵过程中控制 pH 值为 6，即其最适 pH 值，产率可提高 49%。但正如杀念珠菌素发酵，磷对克念菌素的发酵产率也有很大的影响。

提取时先用离心机将菌体与滤液分开，菌体部分用稀乙醇 (1∶3 体积比) 抽提，然后用丁醇萃取。

发酵液的滤液部分亦用正丁醇提取，与菌丝体的正丁醇萃取液合并后，经水洗涤、分层、过滤、浓缩、冷却后得悬浮液，过滤得湿固体，用丙酮洗涤 2～3 次，过滤、真空干燥得干粉，用水洗涤 2～3 次后得克念菌素碱，干燥后为黄色粉末。

效价测定用比浊法，试验菌为白色念珠菌。实验中也用分光光度法进行定量。此外二剂量杯碟法也用于测定含量，试验菌为清酒酵母。

3.2.8.4. 曲古霉素 又称八丈岛霉素 (hachimycin)、杀滴虫菌素，1952 年日本东京大学细谷等人在日本八丈岛采土分得一株八丈岛链霉菌 (*Streptomyces hachijoensis*)，从其菌丝的丙酮抽提液中分得属于七烯类的曲古霉素。中国医学科学院抗菌素研究所于 1959 年从陕西潼关的土壤中分得一株八丈岛链霉菌的变株 V_{16}，经鉴别其次级代谢产物亦为曲古霉素，主要组分为 A，与日本的相近。上海医药工业研究院的 66-2320 株链霉菌也产生曲古霉素，它有 3 个组分，主要组分 A 的分子中有海藻糖胺及对氨基苯乙酮。曲古霉素从 1965 年起用于临床以治疗阴道滴虫，口腔白念珠菌感染，真菌性咽炎、肠炎及阴道炎等。

中国由江苏镇江制药厂及华北制药厂生产。1991 年参考价为人民币 263 元/kg。

曲古霉素为淡黄色无定形粉末。其组分 A 为黄色片状结晶，两性，p*K* 为 6.1，9.0。组分 B，C 为淡黄色粉末。A 组分的结晶在 175℃时变成橙红色，后转为褐色，至 320℃不溶。A、B 组分的粉末在 150～160℃变成深黄色，180℃成褐黄，至 320℃亦不分解。曲古霉素易溶于丙二醇、苯甲醇、吡啶、冰醋酸及含水的丁醇、丙醇、二噁烷、甲基乙基酮；可溶于含水的丙酮、甲醇和乙醇中；不溶于二甲苯、乙醚、乙酸乙酯、苯、甲苯、石油醚、氯仿及四氯化碳；溶于弱碱性的水、碱性醇或丙酮溶液。A、B 的溶解性相似。

A、B 组分遇浓硫酸呈蓝色，重氮化反应呈红色，三氯化铁反应呈淡紫色，溴、高锰酸钾、Ehrlich 反应阳性，茚三酮、双缩脲、菲林、Benedict、醌类反应阴性。

A 组分的稀碱溶液于 pH 值 10 生成沉淀，B 于 pH 值 9 生成沉淀。它对酸碱、热和光较不稳定，但在 pH 值 7～8.5的水溶液中以 100℃加热 30min 不失活，th 失活 50%，而在 pH 值 2 仅 5min 即完全失活，用紫外光照射 4h 或日光照射 1.5h 亦要失活。紫外吸收峰 358nm、377nm 及 400nm。A 组分结晶的元素分析结果：C 60.06%，H 7.60%，N 2.26%；B 组分的分析结果：C 59.49%，H 8.09%，N 2.16%。A 组分的分子式为 $C_{61}H_{85}N_2O_{21}$，其结构尚未最后确定[668]。B 组分 (412)，$C_{59}H_{82}N_2O_{18}$，分子量 1094 (见表 38)。

曲古霉素可抗真菌、原虫和肿瘤，也抗革兰氏阳性细菌，但抗革兰氏阴性菌活性弱。复合物对白念珠菌、啤酒酵母、黑曲霉、新生隐球酵母、皮炎芽生菌、腔毛滴

虫的 MIC 为 0.007～1μg/ml。作用机制与两性霉素 B 同，尚未见在临床上出现耐药菌的报道。

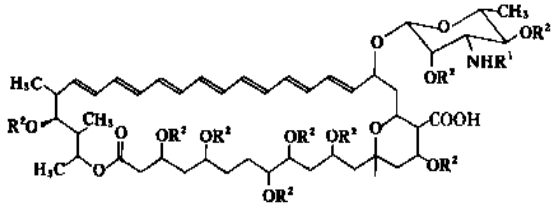
曲古霉素毒性和刺激性较大，不可静注及肌注。口服吸收率低，副作用有恶心、呕吐和轻度腹泻，个别有皮疹，但对造血系统及肝、肾功能无损害。外用于阴道可引起局部刺激如阴道轻度烧灼感等，偶有白带增多。总的来说其副作用轻于制霉菌素。

发酵法制备曲古霉素时，种子及发酵采用玉米粉培养基。种子培养温度为 30℃，培养时间约 50h。发酵温度为 28℃，发酵周期约 96～120h。

分离纯化：发酵液过滤得菌丝体，用乙醇搅拌萃取 3 次，合并乙醇萃取液，真空浓缩，浓缩液用 HCl 调 pH 值至 5.4，静置得结晶混悬液，经离心分去母液得湿晶体，再用乙醇洗涤，于 40℃下真空干燥，再用球磨机磨粉得曲古霉素成品。

含量测定有杯碟法与浊度法，试验菌株均为白色念珠菌 Yu1200。

3.2.8.5. 球红霉素　中国福建省微生物研究所在 1970 年从江西省南昌市的土壤中分得球孢玫瑰紫链霉菌，所产生的抗生素定名为球红霉素。它含有 G-Ⅰ和 G-Ⅱ两个组分，其结构均与两性霉素 B 相似[606,670]。图 49 示两者的比较。分子式、分子量见表 38。



两性霉素 B(400)	R^1=H	R^2=H
球红霉素 G-I(414)	$R^1=R^2-CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	
球红霉素 G-Ⅱ(415)	$R^1=CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$	R^2=H

图 49　球红霉素与两性霉素 B 结构的比较

球红霉素自 1977 年起在中国投入使用，临床上可治疗深部真菌病，尤其是念珠菌、新生隐球菌等引起的肺炎、脑膜炎、败血症及心内膜炎等，亦可用于口腔、皮肤、呼吸道、尿路、阴道等由其它敏感真菌所引起的感染，由于球红霉素口服不吸收，肌注时又有局部刺激作用，故多采用静脉给药及外用方式。

球红霉素的两个组分，Ⅰ为主要组分呈鲜黄色无定形粉末，Ⅱ为次要组分呈深黄色无定形粉末。两者均无臭，无吸湿性，均能溶于二甲亚砜、二甲基甲酰胺、酸性二甲基甲酰胺、吡啶、冰醋酸和二噁烷中，难溶或不溶于一般有机溶剂中，在含水低级醇中溶解度明显增大。Ⅰ稍溶于水，Ⅱ则不溶于水。

临床应用的球红霉素去氧胆酸钠复盐为淡黄棕色粉末，味微苦，易溶于水、葡萄糖注射液、生理盐水及乙醇中。其水溶液在 0℃时可保持活力 1～2 天。但对热、日光、酸及碱均不稳定。

组分Ⅰ和Ⅱ的功能团反应为：Elson-Morgan 反应和 Ehrlich 偶氮反应阳性，三氯化铁、茚三酮、双缩脲、坂口、费林和吐伦试验为阴性，能使高锰酸钾和溴褪色，遇硫酸和浓盐酸变成蓝色，遇甲酸显绿色反应。

球红霉素体外试验对白念珠菌和隐球菌作用较强，对多数菌株的 MIC 在 3.1μg/ml 以下，此外对曲菌、毛霉菌、孢子丝菌亦有一定的抑制作用，对革兰氏阳性及阴性细菌无效。其作用机制与两性霉素 B 相似，能使真菌的细胞变形破坏，如细胞壁变薄、破裂，细胞质外泄，胞内有特殊的颗粒形成等。

球红霉素局部应用副作用较轻，口服后部分病人有上腹不适及腹泻，气溶吸收后个别患者有咽喉干燥感和口苦感。静注对局部血管有刺激作用，有时有畏寒发热、头痛及静脉炎症状，经一般处理后逐渐适应，可用适量激素、抗组胺药或消炎退热药以减轻副作用。全身应用时未见明显的肾、心及肝功能损害，低血钾发生率亦低[671]。

发酵法生产球红霉素时，首先摇瓶种子于 30±1℃培养 27～28h，再接种子罐，培养条件 28±1℃，32～48h。发酵培养基由山芋淀粉、玉米粉、葡萄糖、黄豆饼粉、酵母粉、蛋白胨、硫酸铵、碳酸钙及磷酸二氢钾等组成。在 28±1℃下经 120h 左右发酵即得发酵液。

提取时将发酵液用板框过滤，滤饼用乙醇抽提 2 次，搅拌过滤，将两次抽提液合并后减压浓缩放冷，结晶析出，经过滤后得粗结晶。然后用丙酮洗涤 2 次，抽干后得球红霉素粗品。粗品用二甲亚砜溶解，过滤后用丙酮稀释出结晶，干燥得精制品。

3.2.8.6. 金褐霉素　系金褐链霉菌(*Streptomyces aureofuscus*)产生的四烯类化合物，其平面结构与那他霉素相同。产生菌由中国科学院药物研究所于 1975 年从土壤中分离而得。临床用于治疗真菌性角膜溃疡。

与金褐霉素同质的那他霉素(又称匹马菌素)，自 1957 年起，分别由 Royal Dutch Yeast & Fermentation Industries 公司及 American Cyanamid 公司投入生产。前者所用菌株为 *Streptomyces natalensis*，后者所用菌株为

Streptomyces glivosporeus。它主要用作阴道栓剂，也用于眼部真菌感染及食物防霉。那他霉素[7681-93-8](371)，$C_{35}H_{47}NO_{13}$，分子量666(见表35)。

中国的金褐霉素原料药由上海第十八制药厂生产。

金褐霉素为无色或微黄色针状结晶，弱碱性，无明显熔点。易溶于二甲基甲酰胺、二甲亚砜之中，溶解于吡啶，微溶于低级醇，几乎不溶于水，但其去氧胆酸钠盐易溶于水。紫外吸收峰具有典型的共轭四烯吸收，即290nm，303nm及318nm处。$[\alpha]_D^{25}+247°$(c=0.4%，甲醇)。

金褐霉素遇浓硫酸呈紫色后变为棕褐色，能使溴水迅速褪色。Molish、茚三酮、菲林、Baeyer反应阳性，三氯化铁反应阴性。

金褐霉素可抗真菌，对革兰氏阳性、阴性细菌无效。对各种真菌的MIC(μg/ml)如下：白色假丝酵母2.5；克柔氏假丝酵母0.63～1.25；啤酒酵母0.63～1.25；新生隐球酵母1.25；黑曲霉0.63～5；烟曲霉1.25～2.5；分枝孢霉2.5；裴氏单孢枝霉1.25；红色发癣霉2.5；石膏状小孢霉1.25～5。

金褐霉素在用于滴眼时有轻度疼痒感，一般很快消失。

发酵法生产金褐霉素，其发酵培养基由黄豆饼粉、硫酸铵、蛋白胨、葡萄糖、淀粉、硫酸镁、碳酸钙组成，pH值7.8～8.0，发酵周期66～68h。

金褐霉素主要存在于菌丝体中。发酵液过滤得菌丝体，用低级醇抽提，经减压浓缩后得到黄色固体物，再用少量乙醇、乙醚洗涤，然后用二甲基甲酰胺溶解，加水置冰箱过夜析出黄色沉淀，经洗涤、真空干燥后即得金褐霉素粗制品。粗制品在甲醇中反复重结晶可得无色针状结晶。

金褐霉素含量测定用杯碟法，试验菌株为啤酒酵母ATCC9763，也可用紫外分光光度法在303nm比色测定其含量，以标准曲线作对照。

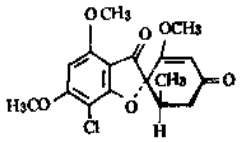
作用机制见文献[672]、[673]。

3.2. 非多烯类抗真菌抗生素

非多烯类抗真菌抗生素的历史也很悠久，在1939年就发现了灰黄霉素。此类药物化学结构范围广，有芳香衍生物类的灰黄霉素，戊二酰亚胺类的放线酮，含氮杂环的吡咯尼群，脂肪酸衍生物的培西洛星，还有属于萜类的西卡宁，其实质含义为除核苷以外的非多烯类抗真菌抗生素。核苷类抗生素品种将分别在抗肿瘤抗生素和抗病毒抗生素中叙述。它们除灰黄霉素能应用于口服外，其余多为外用于治疗癣类真菌。中国仅灰黄霉素有大量生产，用于临床。其余多由日本生产应用，属非多烯类抗真菌抗生素的小品种。

3.2.1. 灰黄霉素

灰黄霉素(griseofulvin)[126-07-8](416)，$C_{17}H_{17}ClO_6$，分子量352.77。又称卷曲因子(curling factor)，Fulcin，Grifulvin，Grisovin。1939年由A. E. Oxford发现，从而开创了抗真菌抗生素的历史。自1958年应用于临床以来，至今仍是一个广泛应用的抗皮肤真菌抗生素。最早发现的产生菌为灰黄青霉(*penicillium griseofulvum*)，在产量日益扩大过程中，发现它还可由詹氏青霉250(*Pen. janczewskii*)、黑青霉(*Pen. nigricans*)、荨麻青霉(*Pen. urticae*，NRRL 989)、展青霉(*Pen. patulum*)、菌核青霉(*Pen. sclero-tigenum*)、稻黑孢(*Nigrospora oryzae*)产生。另外从中国土壤中分得的荨麻青霉68，74和76也产生该化合物。



(416)

中国的生产厂有上海中华制药厂、辽宁大连制药厂、武汉抗生素厂及内蒙古赤峰制药厂等。1991年参考价格为人民币150元/kg。

灰黄霉素为无色菱形、菱柱形或针状结晶的中性化合物(晶体因析晶时所用溶剂不同而异)，无臭、微苦、耐热，高压灭菌30min仍不失其活力，在干燥环境下能保存活力达20个月以上。在室温条件下，易溶于二甲基甲酰胺、苯甲醇、二甲基乙酰胺和二氯乙烷中；在水和含水乙醇中的溶解度分别为10μg/ml及1.92μg/ml；微溶于氯仿、乙酸乙酯、苯、甲苯、丙酮及二噁烷之中。在波长为324nm，291nm，236nm处有吸收峰，252nm处有肩峰。其熔点为220～221℃，比旋度为$[\alpha]_D^{25}+337°$(C=1%，丙酮)。

灰黄霉素对2，4-二硝基苯肼、苯肼反应阳性，三氯化铁、溴、溴化氢(于冰醋酸中)、乙酰化、硝普钠(于碱溶液或吡啶中)、重氮甲烷及氨基胍反应阴性。遇冷浓硫酸或浓硝酸呈黄色。在强酸、强碱中易水解，不稳定。

它对接合菌纲(啤酒酵母除外)、半知菌纲(产朊圆酵母除外)各菌株的MIC为1～20μg/ml。它能有效地抑制表皮癣菌、小孢子菌和毛发癣菌的生长。对红色发癣菌、黄癣菌和叠瓦癣菌的作用更强，MIC均小于0.8μg/ml。此外，它对断发癣菌、石膏样毛癣菌、指间癣菌、奥林奎氏小孢子菌、犬毛发菌、石膏样小孢子菌、絮状皮癣菌、羊毛状小孢子菌、共心性发癣菌等亦有较好的抗菌作用。但对花斑癣菌、白念珠菌、深部真菌均无抗菌作用。临床用于皮肤真菌感染的治疗，口服或外用。外

用有粉剂及溶液等剂型。它对雷诺氏病、心绞痛、麻风、扁平苔藓也有一定疗效。对 Walker 256 癌细胞亦有抑制作用。

灰黄霉素的化学结构与鸟嘌呤相似，它能以竞争性抑制作用干扰真菌细胞的 DNA 合成，从而抑制其生长。它作用于敏感真菌后可致菌丝肿胀成球形，细胞壁丧失其完整性，胞浆膜则近乎消失，仅遗留少许皱缩的残余物和巨大的脂类贮存颗粒。它对生长期的真菌菌丝作用更强，口服后沉积于皮肤角质层，并与皮肤毛囊及甲、爪的角蛋白相结合，防止癣菌的继续侵入，最后病原体随皮肤和毛发的自然或人工脱落而离开人体。临床中未见有耐药菌出现。

灰黄霉素在口服后毒副反应有恶心、上腹部不适等，约占患者总数的 5%弱。10%患者可见有头痛、嗜睡、困乏等。偶有眩晕、失眠、羞明及微动感等。这些症状一般较轻，不影响治疗，且在治疗过程中会自行消失。此外尚有一时性白细胞减少、一时性蛋白尿、黄疸、心动过速及皮肤潮红等，多见于同时饮酒者。3%病例有斑丘疹和红斑等过敏反应，停药后迅速消退。严重时可有血管神经水肿或持续性荨麻疹。另外，它与青霉素 G 有交叉过敏现象。

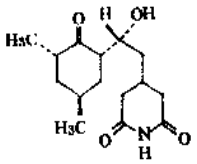
灰黄霉素以发酵法制备，中国采用荨麻青霉作为生产菌株。由于菌种选育及发酵工艺的不断改良，平均产率达到 30000μg/ml。种子培养温度在 26℃，经 40～50h 培养后再接入发酵，发酵温度分阶段控制在 28～32℃，培养 14～18 天发酵结束。发酵培养基组分为乳糖、淀粉、玉米初、花生饼粉、$FeSO_4$、$(NH_4)_2SO_4$、NaOH、KCl、$CaCO_3$、Na_2HPO_4、KH_2PO_4、植物油和鱼油等。在发酵过程中需添加葡萄糖母液或淀粉酶解液。由太原生物研究所选育的菌株则可以粘米粉为唯一碳源，取代了乳糖，它还能以硝酸钠取代有机氮源的花生饼粉和玉米浆。灰黄霉素分子中含氯，故需在培养基中添加氯化钾和氯化钠等，因而菌株耐氯的特性很重要。

提取时发酵液先经蒸汽加热至 120℃保持 3h 后再行压滤，所得湿菌丝体加 6%石灰搅拌均匀后制成颗粒，再在 80～110℃中干燥，使水分降至 4%以下，然后用丙酮浸泡萃取，真空浓缩，浓缩液冷却后结晶，经减压过滤得粗晶体。洗去油状物和色素后的湿晶体经真空干燥至水分在 0.5%以下时，再用微粒磨粉机磨粉即得灰黄霉素成品。成品颗粒应在 5μm 以下以便于口服吸收。为改进收率，也可将粗品在丙酮中进行重结晶，直接获得微粒晶体[674]。其颗粒大小可用显微镜测定[675]。

灰黄霉素也可用化学法进行全合成，方法亦多。用间苯二酚经醚化、氯化、缩合、水解及氧化等 5 步反应制取灰黄霉素，其路线短，质量也好。

3.3.2. 放线酮

放线酮 (actidione)，[66-81-9] (417) $C_{15}H_{23}NO_4$，分子量 254，又名亚胺环己酮 (cycloheximide)。



(417)

它与奈良霉素 A (naramycin A) 及抗生素 GF-455 相同。放线酮的产生菌较多，有诺尔斯链霉菌 (*S. noursei*) 及奈良链霉菌 (*S. naraensis*) 等，最早由 Whiffen 在 1946 年找到。中国科学院药物研究所在 1965 年也找到该化合物的产生菌。

它主要用于植保及实验室试剂。

放线酮为无色片状或针状结晶，弱酸性，能溶于水、低级醇、酯、丙酮、氯仿等，对热、酸、碱均稳定，熔点为 116～117℃，$[\alpha]_D^{20}$ +6.8° (c=2%，水)，$[\alpha]_D^{25}$ −3.0° (c=10%，甲醇)，其构型为 *R* 型，在 287nm 处有一吸收峰。

放线酮对 Fearon-Mitchell、氧肟酸-三氯化铁、间苯二酚、2，4-二硝基苯肼反应呈阳性，茚三酮、双缩脲、坂口、三氯化铁、菲林、Molish 反应呈阴性。

放线酮可抗真菌，对细菌无效，对啤酒酵母、清酒酵母、克柔氏假丝酵母、卡尔斯伯酵母、异形魏立氏酵母及一些植物病原菌均有良好的抗菌效果，但对白念珠菌、热带假丝酵母等抗菌力弱。

放线酮采用发酵法生产。

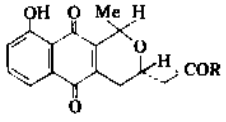
发酵培养基的组成为黄豆粉、葡萄糖、淀粉、氯化钠、碳酸钙、硫酸镁、硫酸铵和磷酸氢二钾，pH 值 8.0。发酵周期为 65～72h。

提取时将发酵滤液 (pH 值 6.0～6.5) 用氯仿萃取，减压浓缩，活性炭脱色，再减压蒸发至干，溶于乙酸异戊酯，冷却，析出结晶，用乙酸异戊酯-石油醚多次重结晶。

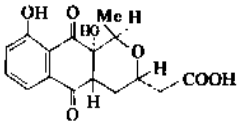
3.3.3. 七尾霉素

1974 年日本北里研究所大村智等人从能登半岛的土样中分得一株玫瑰链霉菌 (*S. rosa*) 变株，从其培养液中分得七尾霉素 (nanaomycin) A (418)，B (420)，C (419)[676～678]。A 的分子式为 $C_{16}H_{14}O_6$，分子量 301，熔点 178～180℃，$[\alpha]_D^{25}$ 为 −27.5° (c=1.0%，甲醇)，紫外吸收峰为 250nm，274nm，427nm (甲醇)。B 的分子式为 $C_{16}H_{16}O_7$，分子量 319，$[\alpha]_D^{25}$ 为 −74.5° (c=1.0%，甲

醇），紫外吸收峰为231nm，248nm，269nm及352nm。



七尾霉素A（418）R＝OH
七尾霉素C（419）R＝NH_2



七尾霉素B（420）

它们是一种酰类化合物，C为A的酰胺化合物。用同一抗支原体筛选模型，他们还筛得一株代号为OM-173的链霉菌。从其培养液中又分得七尾霉素αA，αE，αB，βA及βE，但总体上它们的抗菌活性不如A。七尾霉素A用于动物癣类真菌感染，在澳大利亚畜牧业应用较广。

A和B组分均能溶于甲醇、乙醇、乙酸乙酯、氯仿、丙酮及石油醚中。

七尾霉素对三氯化铁、2，4-二硝基苯肼、甲醛-邻二硝基苯试剂反应呈阳性，对茚三酮、坂口、Ehrlich、菲林、Molish及Dragendorff试剂反应呈阴性。B在室温于碱性溶液中能很快地转化为A。

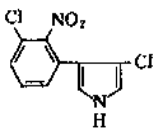
A对革兰氏阳性细菌、真菌及支原体有效，但对酵母抗菌力弱。B仅对革兰氏阳性细菌有效。它主要作用于蛋白质、DNA、RNA及壁肽等大分子的生物合成。

发酵生产七尾霉素时，种子培养阶段用锥形瓶经27℃振摇培养2天后接入发酵培养基，于27℃培养4天。发酵培养基由甘油、黄豆粉、氯化钠组成，灭菌前pH值为7.0。发酵第3天或第4天产量最高。

提取时先用盐酸酸化至pH值2，然后把酸化液用乙酸丁酯抽提，再转入1%的碳酸氢钠溶液中，然后再用盐酸调至pH值2，再用乙酸丁酯抽提。将溶剂相浓缩，用无水硫酸钠干燥得粗品。粗品用硅胶G923作柱层析，可将A，B两组分分开。A组分经减压浓缩、结晶后可得橙黄色晶体，而B则尚需再层析一次方可结晶。

3.3.4. 其　它

3.3.4.1. 吡咯尼群　吡咯尼群（pyrrolnitrin）[1018-71-9]（421），$C_{10}H_6Cl_2N_2O_2$，分子量257.09[679]。由有马启在1963年从吡咯假单孢杆菌 *Pseudomonas Pyrrocinia* 的培养液中分离而得，属含氮杂环类。



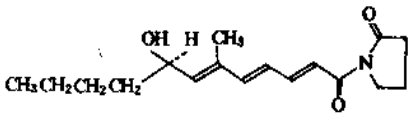
（421）

吡咯尼群系黄色片状或针状结晶，无味无臭，易溶于丙酮、乙醚及乙酸乙酯，溶解于低级醇、苯或氯仿中，水中不溶，对光及酸不稳定，在中性及碱性介质中较稳定，在252nm处有其特征紫外吸收峰。

该抗生素存在于发酵液的菌体之中，菌体用丙酮提取后，浓缩液用苯抽提，再经硅胶柱层析、硅酸镁柱层析，用正己烷-苯（1∶3）洗脱，浓缩冷却得粗品，在热环己烷中重结晶即得成品。

它对发癣霉、小孢菌及表皮癣霉有强大抗菌作用，与水扬酸配制成软膏可用于治疗顽癣、斑状小水疱性白癣、汗疱状白癣，使用中有时略有过敏症状。日本藤泽药品公司生产浓度1%的软膏剂。

3.3.4.2. 培西洛星　培西洛星（pecilocin）[19504-77-9]（422），$C_{17}H_{25}NO_3$，分子量291.38，又称变曲菌素（variotin）[680]，由日本东京大学竹内节男等人从日本长野县轻井泽土壤中得到的宛氏拟青霉抗生素变种（*Paecilomyces varioti* var. *antibioticus* K-5201）的培养液及菌体中分得，属链状不饱和脂肪酸衍生物。



（422）

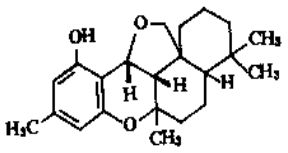
培西洛星在含一分子结晶水时为白色针状结晶，但易失去结晶水而成淡黄色油状物，易溶于丙酮、甲醇、乙醚、甘油、氯仿或乙醇中，在水中难溶，熔点为41.5～42.5℃，紫外吸收峰为320nm，油状物有脂臭，在150℃时分解。

从发酵液提取时先将滤液用乙酸乙酯萃取，萃取液经稀碱、稀酸和水洗涤后，减压浓缩得糖浆状物。然后用热甲醇溶解，冷后过滤并再次浓缩，加乙醚溶解后再浓缩，用石油醚沉淀，溶于四氯化碳，浓缩得淡黄色油状物，经逆流分配纯化后溶于少量乙醇，加水稀释得结晶，溶于乙酸乙酯或乙醚加正戊烷或石油醚重结晶。

它对须发癣霉、膜组织胞浆菌、石膏小孢霉、新生隐球酵母、皮炎芽生菌等有效，临床用于脚癣、股癣、小水疱性斑状发癣，副作用少且轻，偶有皮肤发红。

培西洛星现由日本化药公司生产，液剂1500u/ml、软膏剂3000u/ml。

3.3.4.3. 西卡宁　西卡宁（siccanin）[22733-60-4]（423），$C_{22}H_{30}O_5$，分子量342.48[681]。属萜类化合物，由日本三共研究所从寄生于多花黑多草（*Lolium multiflorum*）叶子上的斑点病病原菌千长蠕孢（*Helminthosporium siccans*）的培养液中分得。它对白癣菌属、表皮菌属及小孢子菌属等真菌有强大抗菌力。此外它对革兰氏阴性菌及分枝杆菌也有抑菌作用。



(428)

西卡宁呈白色至淡黄色结晶或结晶性粉末，略有特异性臭味，易溶于氯仿、二甲基甲酰胺及苯中，溶解于丙酮、乙醚及乙酸乙酯中，稍溶解于甲醇及乙醇中，几乎不溶解于水。于pH值2～9.5，100℃时15min稳定。紫外吸收峰出现在285nm处，278nm处有肩峰。

发酵完毕提取时将发酵液先行过滤。滤液用苯提取，浓缩后加少量苯，通过硅胶柱，石油醚洗柱后用苯洗脱，浓缩，于甲醇中结晶并重结晶。菌体部分用丙酮提取，减压浓缩后再溶于二氯甲烷，然后再次浓缩放冷后得结晶。

其最低抑菌浓度对白癣菌未发芽或发芽孢子以及菌丝体均有抑制作用，使它们的细胞质溶出。由于西卡宁经皮吸收良好，临床多用于汗疱状白癣、顽癣及斑状小水疱性白癣。制剂有二种，软膏剂和液剂中含量均为1%，副作用主要有皮肤炎、搔痒、热感及红斑等。

现由日本三共制药公司生产。

4. 抗肿瘤抗生素

见抗肿瘤药。

5. 抗病毒抗生素

5.1. 概　述[682～685]

病毒性疾病是严重危害人体健康的常见多发病。对人类致病性病毒达150种以上。发病率高、危害性大的病毒疾病有肝炎、流感、狂犬病、腮腺炎、各种疱疹病以及死亡率极高的艾滋病等。全世界的艾滋病患者截止1991年10月已超过41万，人免疫缺陷病毒(HIV)感染者800～1000万。艾滋病的潜在流行与日益扩大，十分令人关注。

以青霉素为代表的各种抗感染抗生素对病毒性疾病极少有效。因而临床上有效并被批准上市的抗病毒药物中合成药占主导地位，超过20个品种，天然或基因工程干扰素也有数个品种，发酵产品只有个别品种。这些药物疗效有限，且存在毒性和耐药问题，对当今流行的肝炎、流感和艾滋病等仍需寻找新的有效药物。

抗病毒抗生素筛选工作始于50年代。在已知抗生素中，具有抗病毒活性的物质已超过230种，它们的结构各式各样，作用机理亦不尽相同，但因对机体细胞的毒性大，使得大多数化合物终遭淘汰，即使上市品种如偏端霉素(distamycin) A和阿糖腺苷(ara-A)等疗效也不很理想，迫切需要开发新品种。近年来，随着病毒生物学的发展，利用病毒特异性酶和蛋白质为靶点，可望从微生物中筛选出新型结构的、选择毒性高的抗病毒剂，这对改变目前品种不多，特效药缺乏的现状有重要意义。中国的筛选工作开始于60年代，至今没有突破性进展。

5.2. 病毒的增殖方式[686～688]

病毒是由核酸和蛋白质组成的一类极微小的生物，有严格的寄生性并在易感活细胞内复制繁殖。它分成DNA病毒和RNA病毒两大类，增殖过程与细菌截然不同，必须在活细胞内才能完成。如图50所示，病毒吸附于细胞表面，进入细胞后脱壳，释放出病毒基因，合成病毒mRNA和蛋白质，复制病毒核酸，装配成病毒，从细胞中释放。由于完成病毒复制的各个阶段大多与细胞正常代谢途径有关，因此药物在抑制病毒的同时也损害了宿主细胞，这就是难以找到低毒抗病毒药物的主要原因。

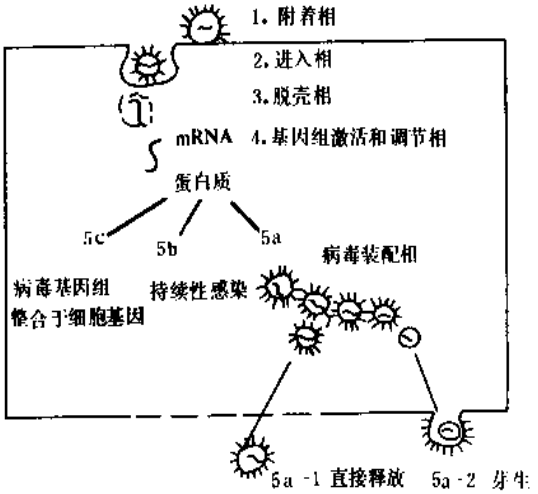


图50　病毒复制周期示意图

5.3. 抗病毒药的作用机理[686～688]

病毒复制的各阶段都可成为抗病毒药物攻击的靶点，但主要部位是活化或抑制病毒酶系，以影响病毒核酸合成，干扰病毒的复制。

(1) 病毒感染阶段　抑制病毒吸附于敏感细胞，穿入细胞或脱壳，如金刚烷胺(amantadine)等。

(2) 病毒大分子生物合成阶段　抑制DNA或RNA多聚酶、逆转录酶、核苷酸还原酶、肌苷脱氢还原酶等，或者抑制DNA和RNA模板，或者通过病毒胸苷激酶使药物磷酸化，干扰DNA合成，如阿糖腺苷、三氮唑核苷(ribavirin)和阿昔洛韦(aciclovir)等。

表 40 一些抗病毒抗生素的代表品种[689~691]

名 称	CAS登录号	来 源	抑制活性	应 用
阿糖腺苷(ara-A)	[2006-02-2]	抗生链霉菌(*S. antibioticus*)	T,V	抗病毒剂
吡唑霉素(pyrazomycin)	[3166 71 6]	纯白链霉菌(*S. candidus*)	T,F,V	肿瘤Ⅰ～Ⅱ临床
嘌罗霉素(puromycin)	[53-79-2]	白黑链霉菌(*S. albonger*)	G$^+$,T,V	生化试剂
杀稻瘟菌素S(blasticidin)	[2079-00-7]	灰色产色链霉菌(*S. griseochromogenes*)	G$^+$,G$^-$,F,V	抗真菌剂[693,694]
奥赛特菌素A(oxetanocin)	[103913-16-2]	巨大芽孢杆菌(*B. megaterium*)	G$^+$,V	抗病毒临床前[695]
利福平(rifampicin)	[13292-46-1]	半合成利福霉素	G$^+$,G$^-$,M,V	抗结核剂
利福布丁(rifabutin)	[72559-06-9]	半合成利福霉素	G$^+$,G$^-$,M,V	病毒、结核Ⅱ～Ⅲ临床[696]
链伐立星(streptovaricin)	[1404-74-6]	壮观链霉菌(*S. spectabilis*)	G$^+$,G$^-$,M,V	结核临床
偏端霉素A(distamycin A)	[636-47-5]	偏端链霉菌(*S. distallicus*)	G$^+$,F,T,V	抗病毒剂
抗霉素A_1(antimycin A_1)	[642-15-9]	稍瘟霉素链霉菌(*S. blastmyceticus*)	F,T,V	抗真菌剂
红霉素(erythromycin)	[114-07-8]	红霉素链霉菌(*S. erythreus*)	G$^+$,M,V	抗感染剂
泰洛星(tylosin)	[1401-69-0]	弗氏链霉菌(*S. fradiae*)	G$^+$,M,V	抗菌添加剂
金霉素(7-chloro-tetracycline)	[57-62-5]	金色链霉菌(*S. aureofaciens*)	G$^+$,G$^-$,P,V	抗感染剂
柔红霉素(daunorubicin)	[20830-81-3]	波赛链霉菌(*S. peucetius*)	G$^+$,G$^-$,T,V	抗肿瘤剂
阿霉素(adriamycin)	[23214-92-8]	半合成柔红霉素	G$^+$,G$^-$,T,V	抗肿瘤剂
莫能星(monensin)	[17090-79-8]	肉桂地链霉菌(*S. cinnamonesis*)	G$^+$,F,P,V	抗球虫剂[697]
放线酮(actidione)	[66-81-9]	灰色链霉菌(*S. griseus*)	F,Y,V	抗真菌剂[698]
链黑菌素(streptonigrin)	[3930-19-6]	柔毛链霉菌(*S. flaculus*)	G$^+$,G$^-$,T,V	抗肿瘤剂[699]

注：G$^+$：抗革兰氏阳性细菌；G$^-$：抗革兰氏阴性细菌；F：抗真菌；Y：抗酵母；M：抗分枝杆菌；P：抗原虫；V：抗病毒；T：抗肿瘤。

表 41 抗病毒抗生素的类别和品种[689~691,702]

结构类别	品 种
核苷类[700]	阿糖腺苷(ara-A)，杀稻瘟菌素(blasticidin) S，谷氏菌素(gougerotin)，间型霉素(formycin) A，5-氮胞苷(5-azacytidine)，奈普拉菌素(neplanocin) A，奥赛特菌素(oxetanocin) A，嘌罗霉素(puromycin)，吡唑霉素(pyrazomycin)，丰加霉素(toyocamycin)，杀结核菌素(tubercidin)，托尼卡霉素(tunicamycin)
氨基酸和肽类	阿拉诺新(alanosine)，脒霉素(amidinomycin)，抗霉素(antimycin) A_1，棘霉素(echinomycin)，偏端霉素(distamycin) A，纺锤霉素(netropsin)，普米拉菌素(pumilacidin)[703]，ε-聚L-赖氨酸(ε-poly-L-lysine)[704]
安莎环类	利福霉素(rifamycin) SV，利福平(rifampicin)，利福布丁(rifabutin)，链伐立星(streptovaricin)
大环内酯类	卡波霉素(carbomycin)，红霉素(erythromycin)，病毒霉素(virustomycin)，泰洛星(tylosin)，夸托菌素(quartromicin)[705]
蒽环和蒽环酮类	炽灰红菌素(cinerubin) A和B，柔红霉素(daunorubicin)，阿霉素(adriamycin)，变活霉素(mutactimycin) A[706]，双氢柔红霉酮(dihydrodaunorubicone)
四环类	金霉素(7-chloro-tetracycline)，四环素(tetracycline)，去氢金霉素(7-chloro-5a, 11a-dehydrotetracycline)
多醚类	莫能星(monensin)，赛特霉素(septamycin)，卡基菌素(kijimicin)[707]
戊二酰亚胺类	放线酮(actidione)，杀酵菌素(fermicidin)，新露霉素(niromycin) A
安古环类(angucycline)[701]	贝那诺霉素(benanomycin) A和B[708]，普拉狄菌素(pradmicin)[709]，抗生素SF-2315 A和B
其它杂类	潮霉素(hygromycin)，甲砜霉素(thiamphenicol)，橄榄霉素(olivomycin)，阿必霉素(abikoviromycin)，链黑菌素(streptonigrin)，浅蓝菌素(cerulenin)

（3）病毒颗粒成熟和装配　阻止病毒体形成和释放，如美替沙腙（metisazone）等。

（4）提高机体免疫功能　诱生干扰素，激活巨噬细胞、NK细胞的物质，如干扰素、聚肌胞（poly IC）等。

理想的抗病毒药物应对病毒有选择性杀伤力，具有抗病毒谱广，治疗指数高，毒性低，体内易吸收，可通过血脑屏障，稳定性好，不易耐药等特点。实际上，大多数药物并不能特异性地作用于病毒，往往干扰宿主细胞代谢，带来毒副作用，或者抑制细菌、真菌、寄生虫以至肿瘤细胞的生长，呈现多种生物活性（详见抗病毒药物）。

5.4. 生物活性

现已发现的抗病毒抗生素，单一作用于病毒的并不多，往往是具有抗细菌、抗真菌或抗肿瘤的抗生素兼有抗病毒活性。通常前者的活性远高于后者，如利福平的抗结核杆菌的活力比抗病毒高1000倍。因此，这类抗生素虽然在临床等方面得到应用，但在抗病毒活性方面，多因对宿主细胞损害严重而失去应用价值。表40列出这些抗生素的代表品种。从表中可见，仅个别品种在病毒治疗方面得到应用，而且多数对DNA病毒有效，对RNA病毒有活性的不多。

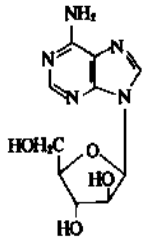
5.5. 结构类别

抗病毒抗生素按化学结构可分成若干类，其中研究最深入、进展最快的是核苷类，表41列出一些主要类别和品种。核苷类抗生素是一类由微生物产生的，结构上与细胞中的嘌呤、嘧啶核苷和核苷酸相关的，具有生物活性的化合物。它是以一个杂环碱基作为配基，通过C—N或C—C糖苷键与糖部分相连结而构成的，有时还附加糖、氨基酸或脂肪酸等成分。这类化合物的特点是具有不寻常的碱基或糖基，作用机理多种多样，有广泛的抗微生物、抗肿瘤、抗病毒或其它生理活性。这类抗生素已发现160个以上，虽然大多无临床应用价值，但是由于与核酸和蛋白质合成密切相关，在抗肿瘤、抗真菌和抗病毒药物的开发和理论研究上，仍占重要地位，成为筛选抗病毒药物最活跃的领域之一，如三氮唑核苷的合成就受到吡唑霉素结构的启示。

5.6. 主要品种

5.6.1. 阿糖腺苷及其衍生物[692,710~712]

阿糖腺苷（ara-A，vidarabine）[5536-17-4]（**424**），$C_{10}H_{13}N_5O_4$，分子量267.3。是腺苷或去氧腺苷的核苷类似物，仅在糖基的2′羟基位置上与天然腺苷不同。它最初是以抗癌剂合成的，以后发现抗生链霉菌也可产生。发酵液在25～27℃和通气搅拌下培养4d，滤液经浓缩，活性炭吸附，含水丙酮洗脱，再浓缩析出沉淀，于沸水和甲醇中重结晶。



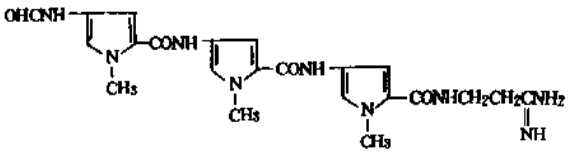
（**424**）

它对细菌、实验肿瘤和某些DNA病毒（单纯疱疹、水痘、牛痘和巨细胞病毒等）有效，体内转化成ara-ATP，作为dATP类似物，抑制DNA依赖DNA多聚酶，发挥抗病毒作用。1973年开始用于临床，产品于1975年上市，对疱疹性角膜炎和脑炎、乙型肝炎、带状疱疹等有较好疗效。

阿糖腺苷单磷酸（ara-AMP）为阿糖腺苷的衍生物，水溶性增大50倍，可以静注，两者体内外抗病毒作用相同。

5.6.2. 偏端霉素A[692,704]

偏端霉素A（distamycin A）[636-47-5]（**425**），$C_{22}H_{27}N_9O_4$，分子量481.5，又名司他霉素（stallimycin），是偏端链霉菌产生的肽类抗生素。发酵液在28℃和通气搅拌下培养85～100h，收集菌体，用丁醇抽提，蒸干，丙酮煮沸，残渣用乙醇抽提，浓缩，经氧化铝柱精制得成品。



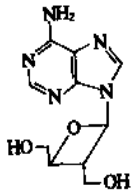
（**425**）

它对革兰氏阳性细菌、真菌、酵母、DNA病毒（疱疹和痘病毒等）和肿瘤有活性，与双链DNA结合，抑制DNA和RNA多聚酶。偏端霉素于1968年开始临床试验，其油膏对水痘和带状疱疹的局部感染和牛痘接种引起的皮疹有效。产品于1978年上市。

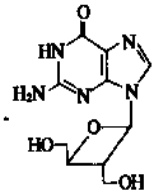
5.6.3. 奥赛特菌素A和G[695,713~715]

奥赛特菌素A（oxetanocin A，OXT-A）（**426**），$C_{10}H_{13}N_5O_3$，分子量251.2，是由巨大芽孢杆菌NK84-0218产生的一种新核苷类抗生素，系带异常糖基的腺嘌呤；奥赛特菌素G（OXT-G）（**427**），$C_{10}H_{13}N_5O_4$，分子量

267.2，是 OXT-A 的半合成衍生物。OXT-A 发酵液在37℃和通气搅拌下培养 43h，滤液吸附于 Dowex50 (H^+) 树脂，氨水洗脱，活性炭柱吸附，含水丙酮洗脱，再经 Diaion HP-20 和硅胶柱精制得成品 OXT-A。OXT-A 中的腺嘌呤在 2 位引入氨基，再经化学或酶法脱去 6 位氨基得到 OXT-G。



(426)

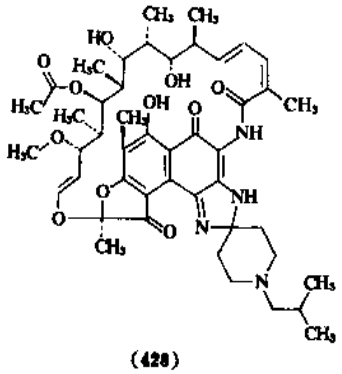


(427)

OXT-A 对金葡球菌、枯草杆菌和蜡状杆菌等有强烈抑制作用，对单纯疱疹病毒、人免疫缺陷病毒 (HIV) 和乙肝病毒有活性。OXT-G 无抗菌活性，但抗病毒作用更强，对乙肝病毒比 ara-A 强 12 倍，对人巨细胞病毒作用强于阿昔洛韦 (ACV)。两者都干扰病毒 DNA 的复制，但较少影响细胞 DNA 复制，毒性低，有希望成为对疱疹、巨细胞和艾滋病等各种病毒病的后备药物。

5.6.4. 利福布丁[696,716~718]

利福布丁 (rifabutin) (428)，$C_{46}H_{62}N_4O_{11}$，分子量 847.0，为利福霉素的衍生物，由 3-氨基-4-去氧-4-亚氨基利福霉素 S 与哌啶酮缩合而成。它对革兰氏阳性和阴性细菌有杀菌作用，对分枝杆菌各株的抗菌活性比利福平强 10～20 倍，还抑制病毒增殖。



(428)

本品作为抗病毒药已经进行二期临床试验，评价对艾滋病相关综合症的疗效；作为抗分枝杆菌药物，已经对艾滋病患者的分枝杆菌感染、肺结核和麻风病进行三期临床试验。本品在德国、日本、英国等 25 个国家已获得许可证。

5.7. 展 望[719]

虽然抗病毒抗生素面临着有效药物少、毒性大的情况，但是阿糖腺苷的开发成功给人们带来希望。病毒感染，特别是流感和肝炎的流行、艾滋病的肆虐仍然是世界范围内的一个棘手问题，迫使人们投入更多的人力和物力。而分子水平病毒学的进展，推动筛选方法作出重大改进，加快了有效的抗病毒药物的发现。经过分子病毒学、生物学、化学和药理学等学科之间的通力协作，一定能在寻找高效低毒抗病毒药物方面，取得突破性进展。

6. 农用抗生素

见农药；兽药。

7. 微生物来源的其它生理活性物质

目前，微生物来源的生理活性物质除抗生素外主要还包括 3 个方面：酶抑制剂、免疫调节剂和受体拮抗剂。这类药物虽研究起步较晚，但近年来发展很快，且获得了一些有价值的药物，突破了原抗生素的领域，为人们从微生物中获得新的具有药理活性的物质打开了新的一页，将抗生素发展成为微生物药物。

7.1. 酶抑制剂

7.1.1. 概 述

本世纪 60 年代初，日本梅泽滨夫开辟了自微生物发酵次级代谢产物中筛选酶抑制剂的途径，将筛选新抗生素的研究工作扩展到酶抑制剂的领域。

此前的酶抑制剂都来自动植物，分子量大多在 5000 以上。来自微生物的抗生素都是低分子量的化合物，且结构多种多样，说明微生物能产生各种不同结构的化合物。因而可推想微生物的次级代谢产物中可能存在着不同结构类型的酶抑制剂，也可以推测这些酶抑制剂将具有小分子量而有别于源自动物的大分子量酶抑制剂。

产生酶抑制剂的微生物种类很多，有真菌、高等真菌、细菌及放线菌。特别是放线菌研究得比较多，故产生酶抑制剂的放线菌亦较多，有时一种酶抑制剂可从不同属的放线菌产生。另外，酶抑制剂随其所抑制酶的不同呈现不同的生理活性，包括降血压、降血糖、治糖尿病和肥胖症、防治高胆固醇血症、抗肿瘤、抗炎消痛、治哮喘、防龋齿、调节免疫性能等。

微生物产生的酶抑制剂按其抑制酶的性质可分为蛋白酶抑制剂、细胞膜表面酶抑制剂、肾上腺素合成酶抑制剂、糖苷酶及淀粉酶抑制剂、环磷腺苷(AMP)磷酸二酯酶抑制剂、多胺生物合成酶抑制剂、肾素-血管紧张肽-醛甾酮系统的酶抑制剂、胆固醇生物合成酶抑制剂等。现仅对近年发展较快的最后两类酶抑制剂作重点介绍。

7.1.2. 肾素-血管紧张肽-醛甾酮系统酶抑制剂[720]

肾素-血管紧张肽-醛甾酮系统 (renin-angiotension-

aldosterone system，RAA）是机体对血压调控的重要途径，它与儿茶酚胺及激肽系统代谢也有关，RAA 酶系统的作用过程如图 51 所示。

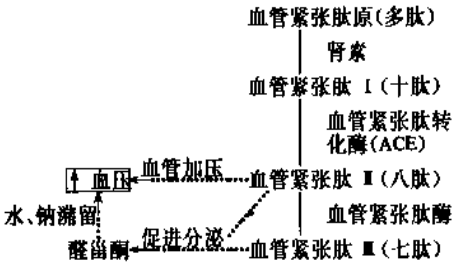


图 51　RAA 酶系统的作用过程

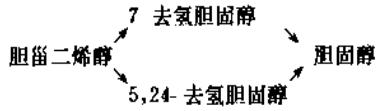
当肾缺血时，肾小球旁细胞分泌肾素，催化血管紧张肽原，转变成血管紧张肽 I，再经血管紧张肽转化酶（ACE）催化生成血管紧张肽 II，这是一种作用很强的血管活性多肽，使血管加压。它又可促进醛甾酮分泌，增加水和钠的潴留，使血压升高。ACE 又能水解缓激肽，使之失活，使其对血管舒张作用消失。由此可见 ACE 是一个关键酶，将此酶抑制就有可能获得降压效果。ACE 是羧肽酶，微生物产生这类酶抑制剂已有过报道，目前这一系统的微生物来源的酶抑制剂仅有胃酶抑素，它抑制肾素。抑制 ACE 的临床有用的药物是卡托普利（captopril，即巯甲丙脯酸），这类结构的氨基酸在微生物产物中是多见的。只要建立 ACE 抑制剂的筛选流程和方法，在微生物中就能找到这类酶抑制剂的降压药物。

7.1.3.　胆固醇生物合成酶抑制剂

冠状动脉疾病是人类死亡的主要原因之一，高血脂症是导致冠心病的首要危险因素。高血脂症的临床表现是：血浆中胆固醇、低密度脂蛋白（LDL）、极低密度脂蛋白（VLDL）和甘油三酯的浓度偏高，而高密度脂蛋白（HDL）的浓度低。降低血浆中胆固醇的含量能降低冠心病的发生率，因此，各国竞相开展降血脂药物的研究。

体内胆固醇的合成途径是：

乙酸根→乙酰辅酶 A→乙酰乙酸辅酶 A→3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶 A→甲羟戊酸内酯→5-磷酸甲羟戊内酯→焦牛儿醇磷酸酯（geranyl-PP）→法呢醇磷酸酯（farnesyl-PP）→三十碳六烯（角鲨烯，squalene）→羊毛甾醇→14-去甲基羊毛甾醇→



从 3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶 A（HMG-CoA）至甲羟戊酸内酯需 HMG-CoA 还原酶催化，此酶为合成胆固醇关键酶（限速酶）。这步受阻，人体内脏内源性胆固醇的合成受抑制，必然降低胆固醇在血中的浓度。实验表明其特异性酶抑制剂确能明显降低血中胆固醇浓度。

HMG-CoA 还原酶的抑制剂与 HMG-CoA 还原酶的底物极为相似（见图 52），它们与酶结合从而竞争性地抑制甲羟戊酸内酯的形成，降低了肝细胞内胆固醇浓度，使血中除去更多的低密度脂蛋白（LDL），从而最终使 LDL 减少。LDL 的清除受 LDL 受体的控制，LDL 的受体数由细胞内胆固醇浓度调节，细胞内胆固醇浓度低，LDL 受体释放就多，胆固醇浓度高，LDL 受体的释放受到抑制。另外，细胞内胆固醇合成酶抑制剂减少肝内脂蛋白的结合，形成的脂蛋白越少，密度越低，也降低了 LDL。

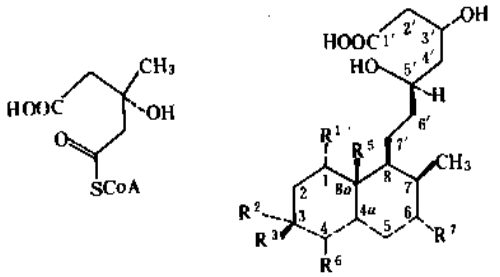


图 52　HMG-CoA 还原酶抑制剂与 HMG-CoA 结构的对比

从微生物来源的这一类抑制剂现已有 3 个被列为临床十分有效的降血脂药物，它们是洛伐他汀（lovastatin）、普伐他汀（pravastatin）和斯伐他汀（simvastatin）。这些化合物从发酵液中提取的方法大致相同，发酵液于 pH 值 3～4 用乙酸乙酯抽提，硅胶柱层析纯化，醇中结晶。它们的溶解度十分相似，均易溶于甲醇、丙酮、氯仿，不溶于水。其紫外吸收光谱亦相似，有 3 个典型的吸收峰位。

这类酶抑制剂有下列构效关系[721～724]。

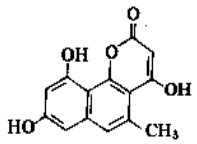
（1）这类抑制剂的活性形式是 β-羟基羧酸，未开环的 δ-内酯本身无活性。

（2）其组织选择性与酶抑制剂的特定结构无关，而与其亲脂性有关。亲水的普伐他汀有更强的肝选择性，这种强选择性似乎与其副作用小有关。

（3）环 I 位侧链在酰基的 α 位碳原子上引入亲脂的基团能提高活性，α-碳原子的立体结构与活性关系不大。

（4）并环结构的存在与活性有关，环上双键的作用并不明显，环上不同位置引入不同基团可导致活性的升高或降低。

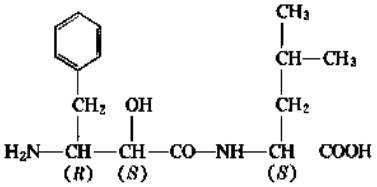
此外近年发现的 pannotin（**429**）系从 *Chrysosporium pannorum* (Link) *Hughes* M10539 真菌中分得的一种化合物，对 HMG-CoA 还原酶亦有抑制作用，在 160μmol/L 浓度抑制率为 50%[726]。



(429)

7.1.4. 主要品种

7.1.4.1. 乌苯美司[726~730] 乌苯美司 (ubenimex, bestatin)[58970-76-6](430),$C_{16}H_{24}N_2O_4$,分子量 308.38,又名氨肽酶B抑素,属蛋白酶抑制剂中的外肽酶抑制剂,为无色针晶,两性,熔点 233~236℃,$[\alpha]_D^0$ −15.5° (c=1.0%, 1mol/L HCl),紫外光谱 $\lambda_{max}^{CH_3OH}$ (ε) 248 (104), 253 (139), 259 (172), 265 (132),在 268nm 处有肩峰。溶于甲醇、乙酸、二甲亚砜,微溶于水,不溶于乙酸乙酯、氯仿。



(430)

乌苯美司是由橄榄网状链霉菌 (*S. olivoreticuli*) 产生的小分子肽。菌种以麦芽糖-酵母浸膏为培养基,于 27℃ 培养 2~3d,产量达高峰,在培养基内加入苯丙氨酸可增加产量。它存在于发酵液中,滤液用 Amberlite XAD-4 树脂吸附,80%甲醇洗脱,减压浓缩,于 pH 值 2 用正丁醇提取,丁醇减压浓缩得粗品。经 Dowex50×8 (吡啶-乙酸缓冲液),硅胶柱层析纯化 (BuOAc-BuOH-HOAc-H_2O 12∶4∶1∶1) 得纯品。对氨肽酶 B 和亮氨酸氨肽酶的 IC_{50}分别为 0.05 和 0.01μg/ml。

乌苯美司的毒性极小,对实验动物中枢神经系统、运动和感觉神经系统、自动神经系统、心血管、肾功能无损害作用,也无皮肤刺激和溶血作用,亦不存在抗原性。

它对迅速生长的 Ehrlich 腹水瘤和白血病 L-1210 无抑制作用,当与阿霉素 (亚德里亚霉素) 或博来霉素并用时起协同作用,大大提高抗癌药物的治疗效果。将 10μg 乌苯美司和 100μg 博来霉素联合用药时显著地抑制 Ehrlich 腹水瘤的生长,并完全排斥再次移植瘤产生。

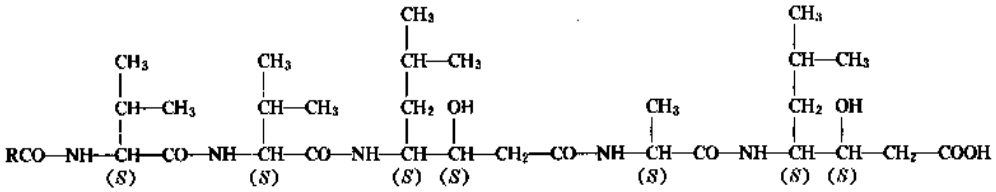
7.1.4.2. 胃酶抑素[731~733] 胃酶抑素 (pepstatin A, B, C) [17891-89-9] (431) (432) (433),属蛋白酶抑制剂中的内肽酶抑制剂,对各种酸性蛋白酶 (除了微生物产生的酸性蛋白酶外) 都有很强的抑制活性,对细胞内的组织蛋白酶 D 及血管紧张肽释放酶也有抑制作用,但对胰蛋白酶、溶血纤维蛋白酶、木瓜蛋白酶、糜蛋白酶及弹性蛋白酶则完全不抑制。

其产生菌有 *S. testaceus*, *S. argenteolus* var. *tayunalensis*, *S. naniwaensis* 和 *S. parvisporogenes* 等。菌种在葡萄糖-蛋白胨-无机盐的培养基中培养 3~5d,产量达高峰。它在发酵液与菌丝中均存在,其所含各组分的比例与培养基的组成有明显关系。蛋白胨培养基 A 组分含量 74.1%,B 组分为 6.3%,C 组分为 12.0%,抑胃酶酮为 7.6%。酪蛋白培养基则分别为 23.5%, 61%, 10%和 5.5%。菌液于 pH 值 8.2 用正丁醇抽提,提出液减压浓缩,溶于 40℃甲醇,活性炭处理,滤液结晶,甲醇重结晶,菌丝用甲醇萃取,亦可得结晶。用硅胶柱层析纯化。

胃酶抑素为无色针晶,熔点 228~229℃,$[\alpha]_D^{25}$ −90° (c=0.288%, 甲醇)。溶于甲醇、乙醇、乙酸、吡啶、二甲亚砜,略溶或不溶于乙酸乙酯、乙醚、苯、氯仿、水。紫外呈末端吸收。A 组分 (431),$C_{34}H_{63}N_5O_9$,分子量 685.91,是一个五肽化合物,6mol/L 盐酸水解 (110℃, 27h) 产生 2mol L-缬氨酸,1mol L-丙氨酸、2mol 4-氨基-3-羟基-6-甲基庚酸。

B、C 组分存在于胃酶抑素的粗品中,B 和 C 二者结构十分相似,硅胶薄层层析难以分离。胃酶抑素粗品经 Amberlite XAD-2 柱层析,65%甲醇洗脱得 B 与 C 之浓缩混合物,活性与 A 基本相同。

胃酶抑素及其甲酯、乙酯、对溴代苯酰甲基酯、酰胺化合物,一酰化物、二酰化物对胃蛋白酶的 IC_{50}分别为 0.01、0.008、0.01、0.01、0.027、1.1 和 4.2μg/ml,对酪蛋白-胃蛋白酶、血红蛋白-胃蛋白酶、酪蛋白-酸性蛋白酶 (*Asp. niger* var. *macrosporus* 产生)、酪蛋白-酸性蛋白酶 (*Trametes sanguinea* 产生),血红蛋白-酸性蛋白酶 (*T. sanguinea* 产生) 等底物-酶反应显示 50%抑制作用的浓度分别为 0.01、0.003、0.02、0.035 和 0.018μg/ml。其钠盐、钙盐对胃蛋白酶的抑制活性与游离酸相同。

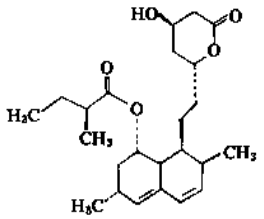


胃酶抑素 A R=*i*-Bu (431)　胃酶抑素 B R=*n*-Am (432)　胃酶抑素 C R=*i*-Am (433)

胃酶抑素的毒性很低，LD_{50}（腹腔，mg/kg）小白鼠1090，大白鼠875，家兔820，狗450。口服，上述4种动物均大于2000mg/kg。大白鼠口服250mg/（kg·d），连服180天，无任何毒性，仅体重略下降。对照组口服90天，平均体重404g，治疗组为380g。猴分别口服800、400和2000mg/（kg·d），连服180天未引起毒性的症候。

胃酶抑素临床应用于胃溃疡和高血压的治疗。

7.1.4.3. 洛伐他汀[734~740] 洛伐他汀（lovastatin，mevinolin，monacolin K）[75330-75-5]（**434**），$C_{24}H_{36}O_5$，分子量404.55，又称抗生素MB-530B，为无色结晶。熔点170～171℃（157～159℃）（分解），在氮气下174.5℃。$[\alpha]_D^{25}$+307.6°（c=1%，甲醇），$[\alpha]_D^{25}$+323°（c=0.5%，乙腈），紫外光谱 $\lambda_{max}^{CH_3OH}$（$E_{cm}^{1\%}$）229、237和246（550，650和430）。溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿和苯，不溶于正己烷和石油醚。



（434）

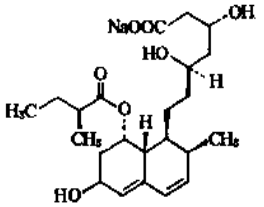
它由霉菌产生，其产生菌有红色红曲霉（*Monascus ruber* no. 1005）、土曲霉（*Aspergillus terreus* ATCC 20542）等。在红曲霉中能产生此化合物的菌株还有 *M. pilosus*，（IFO 4480，4520），*M. pubigerus*（IFO 4521），紫红红曲霉（*M. purpureus* AHU 9451，ATCC 16365，ATCC 16385），*M. vitreus*（IFO 4532，7537）。红色红曲霉在葡萄糖-玉米浆-蛋白胨培养基内，28℃通气培养10天，发酵液于pH值3.0用乙酸乙酯提取，经纯化后，于苯、含水丙酮中重结晶。

LD_{50}（小白鼠）口服>1000mg/kg。

本品为1987年9月美国FDA批准的第一个抑制HMG-CoA还原酶的降血脂药物。药物本身为无活性的内酯，在肝脏开环成酸型结构后发挥药理作用。口服后从胃肠道吸收，与食物同服吸收增加，经肝广泛代谢后分泌到胆汁中，仅5%的剂量以活性形式出现于循环系统中，由胆汁和尿排出的药量分别占83%和10%。本品及其β-羟基酸代谢物与血浆蛋白呈高度结合，能透过血脑及胎盘屏障。口服后其血浆中主要代谢产物是β-羟基酸，6′-羟基衍生物及两个尚未鉴定的化合物。β-羟基酸的半衰期约为1～2h。

临床研究表明，在12例中等程度的高胆固醇血症，服用本品10mg×2次/d，用安慰剂对照，前者可使血浆总胆固醇的LDL胆固醇减少，服用20mg×2次/d效果更佳。对12例杂合型家族性高胆固醇血症的病人服用本品，其中10人服40mg，2人服20mg，每天早晨一次服用，血浆总胆固醇和LDL胆固醇分别降低29.5%和35.9%，每晚一次服用分别降低27%和32%。200例治疗经验，服用40mg×2次/d，使血浆总胆固醇下降33%，甘油三酯下降24%，LDL胆固醇下降41%，VLDL胆固醇下降35%，HDL胆固醇增加4%，载脂蛋白AⅠ增加18%，LDL胆固醇/HDL胆固醇比例下降46%。经洛伐他汀治疗，冠心病危险性可下降50～60%，严重副作用极少见。在4000个病例中，本品不良反应为肌病（0.5%），表现为肌痛及肌无力，多见于并用免疫抑制剂（如环孢素）、吉非贝齐（gemfibrozil）或烟酸的患者；也有无症状的治疗早期转氨酶增加（1.9%），一般见于6周内，常呈一过性，毋须中止用药，停药后几周即恢复治疗前水平。本品为一耐受良好的强效降血脂药，口服每次20～40mg，1～2次/d。

7.1.4.4. 普伐他汀[740~744] 普伐他汀（pravastatin，eptastatin）钠盐[81131-70-6]（**435**），$C_{23}H_{35}NaO_7$，分子量446.52。其内酯型化合物为无色结晶，熔点138～142℃，$[\alpha]_D^{22}$+194°（c=0.5%，甲醇）。



（435）

普伐他汀是由早期开发的美伐他汀（mevastatin，compactin）[73573-88-3]经微生物转化而得。美伐他汀在3-位上比洛伐他汀少一个甲基，产生菌是短密青霉（*Pen. brevicompactin*），发酵和提取都和洛伐他汀类似。转化菌种有 *Mucor haemalis f. haematis*，*M. bacilliformis* NRRL-2346，*Circinella rigida* NRRL-2341，*C. umbellata* 等数十个菌株，其转化率有高有低，转化产物亦有不同比例的变化。转化培养基为葡萄糖-蛋白胨-玉米浆，于26℃培养3天后加入美伐他汀，继续培养5天最终浓度达500μg/ml。它的提取与美伐他汀类似，唯在分离前用三氟乙酸（催化量）使之内酯化。

其钠盐的急性毒性（LD_{50}，mg/kg）为小鼠：口服10590（雄），8939（雌）；大鼠：口服大于12000（雌、雄），静注443（雄），440（雌）。

本品由日本三共公司1989年3月上市。遗传性高脂血症的兔口服本药50mg/kg 24周，能显著抑制冠状动脉

硬化病变的发生率。在体外试验中，本品能阻碍大鼠的肝、直肠胆固醇合成，而对精巢、副肾以及其它脏器的胆固醇几乎没有抑制作用。

本品是又一疗效显著耐受性良好的降血脂药。其重要特性是1日1次给药即显效。美国150名患者，70%有多基因高胆固醇症，30%患原发性高胆固醇症，随机分成5组，分别服用5，10，20，40mg和安慰剂，每天傍晚给药1次，8周后服药20mg和40mg二组的患者，LDL胆固醇降低30%以上。另300多名患者，每天给药2次（20mg），经12周治疗后，LDL也降低了30%。本品疗效不因病人治疗前LDL胆固醇水平、高血脂症类型、年龄、性别和体重而不同。本品给药1～2周出现明显的剂量效应，4周内通常可达最大疗效。多名病人服药2年以上，观察到很少的副作用，常发生的明显副反应为皮疹、流感样症状和肌痛，发生率略高于安慰剂。偶有腹泻、腹痛、胃不快感等症状。偶有SGPT，SGOT，ALP，LDH，γ-GTP值上升。偶有血尿素氮、CPK上升。偶有尿酸升高，出现尿隐血现象。对本品有过敏史患者禁用。有重症肝障碍史者慎用。成人口服10mg/d，分2次服。可根据年龄、症状适当增量，最高剂量20mg/d。

7.1.4.5. 斯伐他汀[740,745,746] 斯伐他汀（simvastatin，synvinolin，MK-733，velastatin）[77902-63-9]（436），$C_{25}H_{38}O_5$，分子量418.57，熔点135～138℃。1988年瑞士以Zocor的商品名上市，并进入美国市场，为目前单用治疗家族性高胆固醇血症疗效最佳的药物之一。其化学结构比洛伐他汀在侧链上仅多一个甲基。

斯伐他汀的制备以洛伐他汀为原料，经部分水解脱去α-甲基丁酰基后，用$ClSi(CH_3)_2C(CH_3)_3$保护内酯环上的羟基，然后和α，α-二甲基丁酰氯反应，再脱硅烷保护基而得（图53）。其活性比洛伐他汀大1倍。

其药理特性与洛伐他汀十分近似，这类新的降血脂药物的降脂效果和副作用都比原有的考来烯胺（colestyramine）、考来替泊（colestipol）和吉非贝齐（gemfibrozil）为优。斯伐他汀对于胆固醇浓度超过7.8mmol/L（成人理想胆固醇浓度应低于5.17mmol/L），对其它治疗方案不耐受或无反应的原发性血胆固醇过多患者，口服给药可降低总血清胆固醇、LDL、VLDL，还可适当提高HDL胆固醇浓度，降低血浆甘油三酯。至1988年已有12000名患者接受本品治疗，有200多名患者应用本品治疗二年以上。多项试验累积的资料显示，对患者分别给药20mg和40mg，他们的总胆固醇浓度相应降低27%和33%，LDL降低34%和40%，HDL升高10%和15%。这类药物对446例进行Ⅱ期公开试验表明，家族和非家族的高胆固醇血症的治疗效果无显著差异，对杂合型家族性高胆固醇血症也有效，见效快，4周后已降低15%以上。本品毒副作用亦较小，一般较温和短暂。最常报道的副作用（发生率>1%）是便秘、气胀和头痛。不太常见的副作用（发生率0.5～0.9%）有恶心、消化不良、胃肠道痛性痉挛和其它腹部疼痛、腹泻和皮疹。

7.2. 免疫调节剂和受体拮抗剂

7.2.1. 概 述

在免疫调节剂研究中，最受关注的是免疫抑制剂在器官移植中的重要作用。器官移植之后，受体的免疫系统对供体器官发起攻击，使移植的器官很难成活，影响

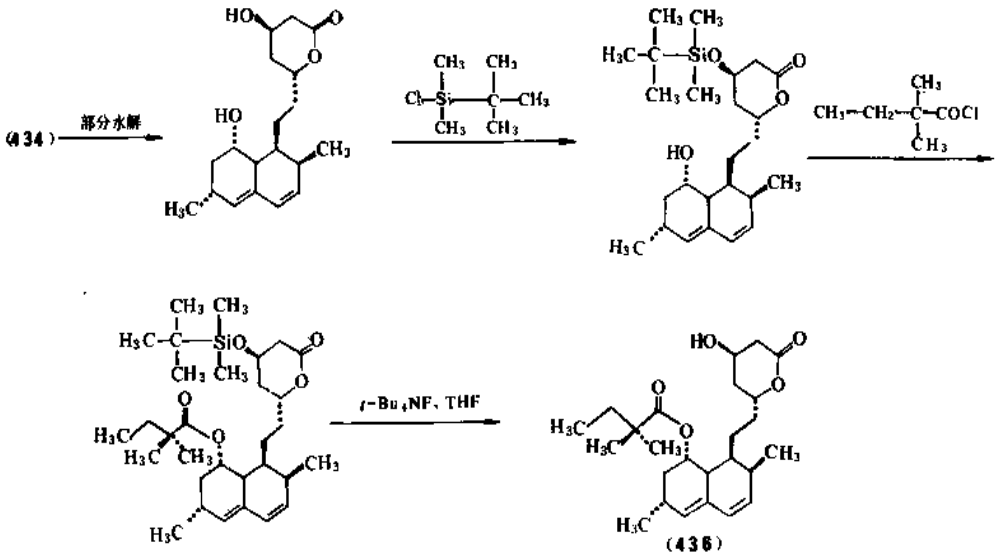


图53 斯伐他汀的制备路线

手术成功率。因此器官移植的成败关键在于抑制机体的排异反应。1959年发现代谢拮抗剂6-巯基嘌呤可抑制兔抗体形成，1960年硫唑嘌呤抑制了狗肾脏移植的排异反应，随后广泛用于临床，使肾移植一年生存率达50%左右。70年代环孢素问世，使器官移植达到了一个新阶段，肾移植一年生存率提高到80%。近年来又从微生物中获得了藤霉素（fujimycin，FK-506、tacrolimus），拉珀霉素（rapamycin）和15-去氧精胍菌素（15-deoxyspergualin）等新型免疫抑制剂，其临床结果喜人，应用前景光明，揭示了从微生物获得高效低毒免疫抑制剂的可能性。

筛选受体拮抗剂作为药物是近年才发展起来的。由于受体及配体之间的结合有较高选择性，因此根据对受体-配体结合的抑制作用筛选出来的药物有特异性强、毒性小的优点。这类药物中有缩胆囊素（CCK）受体拮抗剂asperlicin [93413-04-8]，为一多组分肽类激素，来源于曲霉菌，能调节胰液、胃液的分泌；胆囊的收缩和肠道运动，对外周CCK受体有很强的抑制作用。其半合成衍生物提高了活性和生物利用度。这类化合物可治疗与CCK有关的胃肠系统紊乱。还有催产素受体拮抗剂L-156373，为来自链霉菌的环状肽化合物，它本身与受体亲和力不高，但其半合成衍生物提高了活性，延长了作用时间，有可能用于延缓早产。

7.2.2. 主要品种

7.2.2.1. 环孢素　环孢素（ciclosporin，cyclosporine）[59865-13-3]（437），$C_{62}H_{111}N_{11}O_{12}$，又称环孢菌素A（cyclosporin A），为环孢菌素的主要组分。它是由11个氨基酸组成的中性脂溶性环寡肽，易溶于甲醇、丙酮、氯仿等有机溶剂，不溶于水。为白色～灰白色棱晶，无臭或稍有异味。1970年由瑞士山道士公司发现，1983年FDA批准生产，商品名Sandimmune。

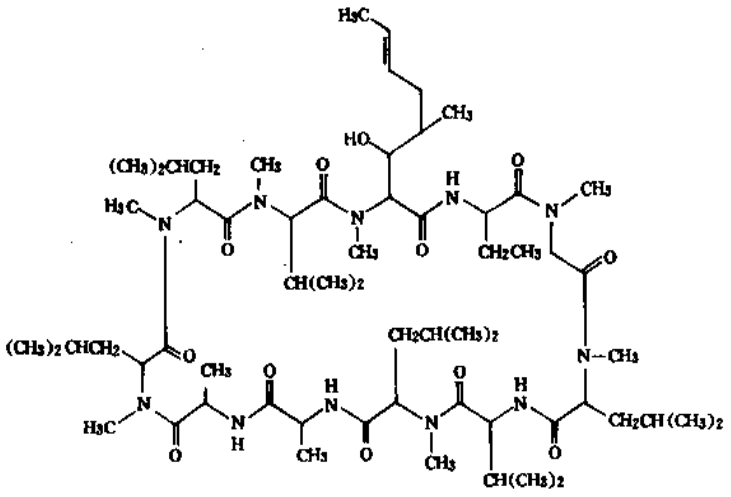
环孢菌素是由雪状自僵菌（*Beauveria nivea*，以前称*Tolypocladium inflatum* 或 *Trichoderma polysporum*）、明亮柱孢（*Cylindrocarpon lucidum*）等菌产生的多组分抗生素[747,748]。菌种经二级种子培养，转入发酵后培养11天（27℃），发酵液用乙酸丁酯抽提，硅胶、Sephadex LH 20和氧化铝柱层析纯化得A组分。

它对黑曲霉、粗糙脉孢霉活性弱，选择性抑制T细胞，抑制实验动物对同种异体移植物的排异反应，是一种强免疫抑制剂，此外还有抗炎作用。对寄生虫如血吸虫或疟原虫也有活性。对实验动物的自身免疫性疾病、神经炎、福氏佐剂关节炎等有效。它选择性地抑制辅助T细胞和细胞毒体细胞的分化与增殖，促进抑制T细胞增殖，阻止白介素-2等淋巴因子的形成，对体液免疫影响较小，不抑制造血功能。它与细胞浆内的环孢结合蛋白形成络合物，抑制钙调蛋白活力以及钙依赖蛋白激酶的激活，还可通过直接抑制转录因子，阻断淋巴因子mRNA的转录[749]。

环孢素具有高度脂溶性，口服或静注广泛分布于各组织，浓度以脂肪中最高，其次为肝、肾上腺和胰腺，通过胃肠道排泄。它口服毒性低，LD_{50}（小鼠）2329mg/kg。在动物实验中，未见致畸、致癌、致突变作用[748]。临床上用于器官移植，预防排异反应，肝、肾、心脏等移植的一年存活率超过80%。对骨髓移植时出现的移植物抗宿主疾病也有良好疗效。对自身免疫疾病如类风湿关节炎、牛皮癣和系统性红斑狼疮等均有一定效果。

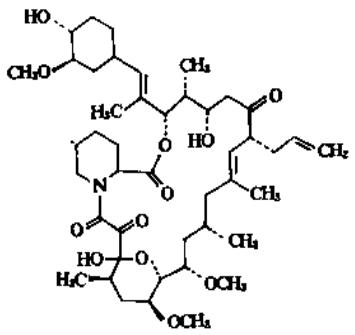
孢孢素的主要副作用是肾毒性，为剂量限制因素。其它副作用有多毛症，齿龈增生、高血压、震颤和胃肠道反应等。

中国已由四川抗菌素工业研究所试制成功，并在华北制药厂投入生产。



(437)

7.2.2.2. 藤霉素 藤霉素（FK-506，fujimycin，tacrolimus）[104987-11-3]（438），$C_{44}H_{69}NO_{12}$，分子量804.03，为无色棱晶，溶于甲醇、丙酮、乙酸乙酯，微溶于其它有机溶剂，不溶于水。它是日本藤泽药品公司于1984年发现的新型免疫抑制剂，已在欧洲、美国和日本进行Ⅲ期临床，有的国家已批准发售。它是由筑波链霉菌（*S. tsukubaensis*）产生的大环内酯类抗生素[750~752]。菌种于30℃通气搅拌发酵4天，菌体的丙酮浸液和滤液吸附于Diaion HP-20树脂，洗脱液经乙酸乙酯抽提，硅胶柱层析精制得成品。



(438)

它对烟曲霉、尖镰孢霉等真菌有活性，对细菌和酵母无活性。在体外混合淋巴细胞反应中，其抑制浓度仅为环孢素的1/100，并能抑制白介素-2、α-干扰素等淋巴因子和细胞毒T淋巴细胞生成。它对小鼠、大鼠、狗、猪以至灵长类动物的各种器官移植出现的排异反应均有良好的免疫抑制作用，并能防止动物的自身免疫疾病。如大鼠心脏移植时，藤霉素抑制排异反应的剂量仅是环孢素的$^1/_{10}$～$^1/_{20}$[753]。

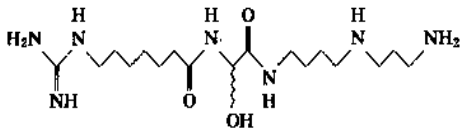
它与细胞表面的受体FK-506结合蛋白(FKBP)结合后，抑制T淋巴细胞早期活化过程以及白介素-2等淋巴因子的mRNA转录和表达，从而产生免疫抑制作用。口服生物利用度为27%，半衰期为3.5～4.0h，98%通过肾脏排泄。小鼠LD_{50}（腹腔）>200mg/kg。它对39例环孢素无效或因肾毒性不能继续使用的肝移植患者，应用后有27例排异反应减轻。肾移植的生存率超过90%，治疗指数超过环孢素[751,754]。其副反应为肾毒性、神经毒性和诱发糖尿病等，但肾毒性较环孢素小，口服的副反应较静注更小。

7.2.2.3. 拉珀霉素 拉珀霉素（rapamycin，AY22989）[53123-88-9]（**439**），$C_{51}H_{79}NO_{13}$。白色结晶，溶于甲醇、丙酮、氯仿等，不溶于水[755,756]，它是由菌种在25℃通气搅拌下培养4天，菌体用三氯乙烷浸取，硅胶G柱层析纯化（含丙酮的己烷），乙醚中结晶而得。它原是加拿大Ayerst研究所自*S. hygroscopicus*分离出的抗真菌的三十五元多烯大环内酯抗生素，现作为免疫抑制剂进行临床前试验，能强烈抑制白色念珠菌，不抗细菌，在自身免疫和移植物抗宿主反应模型中，其作用比环孢素强。在大鼠同种心脏移植模型中，它明显延长生存期，作用优于藤霉素和环孢素。它还抑制狗、猪和灵长类动物同种移植物的急性排异反应。[754~756]

拉珀霉素虽与藤霉素结构相似，都与FKBP相结合，但作用机理有差异。它不仅抑制白介素-2等淋巴因子的表达和生成，而且通过抑制T细胞对淋巴因子的反应实现免疫抑制作用。拉珀霉素的毒性低，小鼠LD_{50}（腹腔）约600mg/kg，（口服）>2500mg/kg[754,757]。口服主要副作用是小动脉的急性坏死、纤维蛋白样血管炎以及胃肠道溃疡等症状。

7.2.2.4. 去氧精胍菌素 去氧精胍菌素（15-deoxyspergualin，NKT-01，DSG）[89149-10-0]（**439**），$C_{17}H_{37}N_7O_4$，溶于水，不溶于有机溶剂[758,759]，是日本微生物化学研究所发现的精胍菌素（spergualin，SG）的衍生物，现被开发成用于器官移植的药物，进行Ⅱ期临床试验。

精胍菌素由侧孢芽孢杆菌（*Bacillus laterosporus*）的培养滤液中分离得到。菌种于28℃发酵3～4d，滤液吸附于AmberliteZRC-50树脂，1mol/L盐酸洗脱，经CM-Sephadex C-25和Sephadex LH-20柱精制得无色吸湿性粉末。此物先制成11-*O*-四氢吡喃衍生物，再经一系列化学反应得（－）-15-去氧精胍菌素。



(439)

DSG对革兰氏阳性和阴性细菌都有抑制作用，细胞活性是SG的134%，对小鼠白血病L1210的活性为SG的8倍，有强烈的免疫抑制活性，抑制大鼠心、肝、肾和胰等同种移植物的排异反应和小鼠移植物抗宿主反应，并对小鼠自身免疫疾病也有治疗作用[754,758,759]。DSG在混合淋巴细胞反应中，增强白介素-2的生成，抑制巨噬细胞活化因子的产生，影响巨噬细胞在排异反应中的作用，其机理与环孢素不同。

DSG小鼠LD_{50}（腹腔和静注）35～40mg/kg，在肾移植实验中，对狗的毒性比大鼠大些。在日本Ⅱ期肾移植35例临床试验5天1～7mg/d静注有效率77.5%，另21例有效率为86%。副反应有白血球和血小板减少、消化道症状等，无一例须中途停药。如与环孢素并用，可减轻后者的肾毒性[754,760,761]。

参考文献

[1] Hansch, C., Sammes, P. G., Taylor, J. B. (eds), "Comprehensive Medicinal Chemistry", vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1990.

[2] 王燊、方金瑞主编,《抗生素》,科学出版社,北京,1988年。

[3] Bycroft, B. W. (ed.), "Dictionary of Antibiotics and Related Substances", Chapman & Hall, London, 1988.

[4] 黄量主编,《中国医学百科全书·药物学与药理学》,218~262页,上海科学技术出版社,上海,1988年。

[5] Chain, E. B., et al., *Lancet*, ii, 226(1940).

[6] Abraham, et al., in Flynn, E. H. (ed.), "Cephalosporins and Penicillins", p. 1, Academic Press, New York, 1972.

[7] Selwyn, S., "The Beta-Lactam Antibiotics Penicillins and Cephalosporins in Perspective", Hodder and Stoughton, London, 1980.

[8] 戴自英主编,《实用抗菌素学》,60~63页,上海人民出版社,上海,1977年。

[9] Garrod, L. P., Lambert, H. P., O'Grady, F., "Antibiotic and Chemotherapy", 5th ed., pp. 6~10, Churchill Livingstone, Edinburgh, 1981.

[10] Vandamme, E. J., "Biotechnology of Industrial Antibiotics", in Swarbrick, J. (ed.), "Drugs and The Pharmaceutical Sciences, A Series of Textbooks and Monographs", vol. 22, pp. 3~19, Marcel Dekker Inc. New York, 1984.

[11] Berdy, J., "CRC Handbook of Antibiotic Compounds", vol. I, pp. 85~89, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1980.

[12] 同[11], vol. II, 1981.

[13] Banson, C. A. et al., *Antimicrob. Agents Chemther.*, **31**(2), 328 (1987).

[14] Lukehart, S. A., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **31**(2), 187 (1987).

[15] Antosz, F. J., in Grayson, M. (ed.), "Antibiotics Chemotherapeutics and Antibacterial Agents for Disease Control", pp. 71~89, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.

[16] 同[11], vol. VII, 1981.

[17] 田中信男著,《抗菌素的作用机制》翻译组译,《抗菌素的作用机制》,科学出版社,北京,1977年。

[18] Osborn, M. J., *Ann. Rev. Biochem.*, **38**, 501(1969).

[19] Tipper, D. J., in Tipper, D. J. (ed.), "Antibiotic Inhibitors of Bacterial Cell Wall Biosynthesis", pp. 133~170, Pergamon Press, Oxford, 1987.

[20] Beveridge, T. J. et al., *J. Bacterial*, **156**, 846(1983).

[21] Rogers, H. J. et al., "Microbial Cell Walls and Membranes", Chapman and Hall, London, 1980.

[22] Ward, J. B., 同[1], p. 554.

[23] Ward, J. B., 同[19], pp. 1~43.

[24] Newall, C. E. et al., 同[1], p. 614.

[25] 同[19], p. 133, p. 146, p. 147.

[26] Cooper, P. O., *Bacterial Rev.*, **20**, 28~46(1956).

[27] Tipper, D. J., Strominger, J. L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **54**, 1133~1141(1965).

[28] Reynolds, P. E., in Actor, P. et al. (eds), "Antibiotic Inhibitor of Bacterial Cell Surface Assembly and Function", chap. 33, pp. 343~351, American Society for Microbiology, Washington, D. C., 1988.

[29] 同[19], p. 148.

[30] 同[19], p. 145.

[31] Lynch, J. L. et al., *J. Bact.*, **91**, 449(1966).

[32] Toscano, W. A., Jr. et al., 同[19], pp. 101~113.

[33] Perkins, H. R., 同[19], pp. 115~131.

[34] Singer, S. J. et al., *Science*, **175**, 720(1972).

[35] Ward, J. B., 同[1], pp. 589~603.

[36] Rothman, J. E. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 1821 (1977).

[37] Storm, D. R. et al., *Ann. Rev. Biochem.*, **46**, 723(1977).

[38] Watson, J. D., Crick, F. H. C., *Nature*, **171**, 737, 964 (1953).

[39] Taylor, A. L., *Bact. Rev.*, **34**, 155(1970).

[40] Hertzberg, R. P., 同[1], pp. 769~775.

[41] Mizunchi, K. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 5960 (1978).

[42] Sugino, A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 4838 (1978).

[43] Osheroff, N. et al., *J. Biol. Chem.*, **258**, 9536(1983).

[44] Hussy, P. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **29**, 1073 (1986).

[45] Miller, K. G. et al., *J. Biol. Chem.*, **256**, 9334(1981).

[46] Hartmann, G. R. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 1009 (1985).

[47] Hartmann, G. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **145**, 843(1967).

[48] Wehrli, W. et al., *Eur. J. Biochem.*, **80**, 325, (1977).

[49] 同[17], 83~174页。

[50] Cannon, M., 同[1], pp. 814~837.

[51] Moldave, K., *Ann. Rev. Biochem.*, **54**, 1109(1985).

[52] Gale, E. F. et al., "The Molecular Basis of Antibiotic Action", 2nd ed., Wiley, London, 1981.

[53] Wool, I. G., *Ann. Rev. Biochem.*, **48**, 719(1979).

[54] Lookwood, A. H. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **68**, 3122 (1971).

[55] Subramanian, A. R. et al., *Nature*, **228**, 1273(1970).

[56] Garcia-Patrone, M. et al., *Biochem. Biophys. Acta*, **246**, 291 (1971).

[57] Quesnel, L. B., 同[1], pp. 90~122.

[58] Hansoman, D. et al., *Nature*, **230**, 407(1971).

[59] Davis, J. et al., *Ann. Rev. Microbiol.*, **32**, 468(1978).

[60] Newall, C. E. et al., 同[1], pp. 612~617.

[61] Medeiros, A. A., *Br. Med. Bull.*, **40**, 18(1984).

[62] Quesnel, L. B., 同[1], p. 107.

[63] Bryan,L. E. ,in Bryan,L. E. (ed.),"Antimicrobial Drug Resistance",pp. 241～277,Academic Press,New York,1984.
[64] Phillip,I. ,*Br. Med. Bull.* ,**40**,28(1984).
[65] Godfrey,A. J. et al. ,in Bryan,L. E. (ed.),"Antimicrobial Drug Resistance",p. 113,Academic Press,New York,1984.
[66] Parr,T. R. ,Jr. et al. ,in Bryan,L. E. (ed.). ,"Antimicrobial Drug Resistance",p. 81,Academic Press,New York,1984.
[67] Peterson,P. K. et al. (ed.),"Antimicrobial Agents Annual I",Elsevier,Amsterdam,1986.
[68] Bryan, L. E. , "Bacterial Resistance and Susceptibility to Chemotherapeutic Agents", Cambridge University Press, Cambridge,1982.
[69] McMurray,L. M. et al. ,*Antimicrobial Agents Chemother.* ,**14**,201(1978).
[70] 同[69],**24**,544(1983).
[71] Quesnel,L. B. ,同[1],p. 112.
[72] Quesnel,L. B. ,同[1],p. 116.
[73] Fleming,A. ,*Brit. Exp. pathol.* ,**10**,226(1929).
[74] Chain,E. et al. ,*Lancet*,ii,226(1940).
[75] Abraham,E. P. ,*Lancet*,ii,177(1940).
[76] Flory, H. W. , "Antibiotics", vol. I , Oxford University Press,London,New York,Toronto,1949.
[77] Abraham,E. P. ,Chain,E. ,*Nature*,**146**,837(1940).
[78] Clark,H. F. et al. ,"The Chemistry of Penicillin",Princeton University Press,1949.
[79] Coghills,R. D. et al. ,*J. Bacteriol.* ,**53**,329(1947).
[80] Batchelor,F. R. ,*Nature*,**183**,257(1959).
[81] Selwyn,S. ,"The β-lactam Antibiotics",p. 38,p. 183,Hodder and Stoughton, London, Sydney, Auckland, Toronto, 1980.
[82] Newton,C. G. F. ,*Nature*(*London*),**175**,548(1955).
[83] Abraham,E. P. et al. ,*Biochem. J.* ,**79**,377(1961).
[84] Morin,R. B. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**84**,3400(1962).
[85] Boniece,W. S. et al. ,*J. Bacteriol.* ,**84**,1292(1962).
[86] Griffith,R. S. et al. ,*J. Am. Med. Ass.* ,**189**,823(1964).
[87] Brumfitt, W. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **6**, 290 (1974).
[88] Aoki,H. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,492(1976).
[89] Flynn,E. H. ,"Cephalosporins and Penicillins,Chemistry and Biology",p. 537,Academic Press,New York,1972.
[90] Ernest,I. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**100**,8214(1978).
[91] Blumberg,*Bac. Rev.* ,**38**,291(1974).
[92] Fowcott,P. et al. ,*Biosynthesis*,**4**,248(1976).
[93] Shen,Y. Q. ,*Biotechnology*,**4**,357～358(1986).
[94] CS 212187(1984),Matelova.
[95] 周光娜等,医药工业,(2),7～12(1984)。
[96] 张鹤镛,"用树脂法从青霉素钾盐转钠盐",载于《第四次全国抗生素学术会议论文集》,下册,科学技术文献出版社,上海,1981年。
[97] 张四维等,化学世界,**13**(3),108～110(1958)。
[98] 赵凤生、张四维,医药工业,**16**(10),438(1987)。
[99] Loeson Paul D. ,Underwood Anthony H. ,"Comprehensive Medicinal Chemistry",p. 629,Pergamon Press,1990.
[100] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典(二部)》,附录,113～116页,化学工业出版社,人民卫生出版社,北京,1990年。
[101] Brandle,E. et al. ,*Wien Med. Wechenschr.* ,602(1953).
[102] Brandle,E. et al. ,*Chem. Ztg.* ,**55**,11～21(1954).
[103] Parker,D. ,*J. Pharm. Pharmacol.* ,**7**,683(1953).
[104] US 2996501 (1961),Doyle,F. P. (Beecham Lab.).
[105] Van, P. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **28**, 462～472 (1985).
[106] US 2985648 (1961),Doyle,F. P. (Beecham Lab.).
[107] Doyle,F. P. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,1440(1962).
[108] Dane,Dockner,*Ber*,**90**,789(1965).
[109] Sawa,J. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**22**,585(1982).
[110] US 395954;3860579.
[111] Clayton et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**5**,670(1974).
[112] Bodin, N. O. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* ,**8**,518 (1975).
[113] EP—A 39086(US 4342693),Sakamoto,F. et al. .
[114] ZA 6805952(US 3660575),Frederiksen,E. K. et al. .
[115] Von Daehne et al. ,*J. Med. Chem.* ,**13**,607(1970).
[116] US 3142673(1964),(Chas. Pfizer & Co.).
[117] US 3282926(1964),Naylor,J. H. C. (Beecham Lab.).
[118] Neumann,*Arzneimittel Forsch.* ,**19**,1222(1969).
[119] Morimoto,S. ,*J. Med. Chem.* **15**,1105～1108(1972).
[120] Tsuchiya,S. et al. ,*J. Antibiot.* ,**24**,607(1971).
[121] 同[120],**25**,336(1972).
[122] Touce,W. E. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**75**,1651(1953).
[123] GB 1282742(1972),Moldredge(Bristol-Myer & Co.).
[124] 李家泰等,中华医学杂志,**64**(8),486～489(1984)。
[125] Lee,J. T. ,*Clin. Med. J.* ,**92**(3),185～192(1979).
[126] 北京医学院抗菌素研究室,北京医学院学报,7(13),180(1974)。
[127] Gerald,P. D. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**14**,78～87(1978).
[128] Kucks,N. A. ,*J. Antibiot*,**31**,1175(1978).
[129] US 4087424(1978),Saikawa,I. (Toyama Chemical Co. , Ltd.).
[130] DE 2055531(1971),Lund,F. L. (Leo & Co.).
[131] Konig,*Arzneimittel Forsch*,**33**,88(1983).
[132] Fischer,E. J. ,*Liebigs Ann. Chem.* ,**232**,224(1986).
[133] BE 646991(1964),Naylor J. H. (Beecham Group Ltd.).
[134] Yashikawa, T. T. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **13**,997 (1978).
[135] DE 2600866(1976),(Beecham Group Ltd.).
[136] Greenwood, M. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **22**, 198 (1982).
[137] DE—OS 2025414(1970),Koenig(Bayer AG).

[138] DE—OS 2025415(1970),Schroeck(Bayer AG).
[139] Colterwood,S. B. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**22**, 266(1982).
[140] DE—OS 2318955(1974),Schroeck(Bayer AG).
[141] White,A. R. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**18**,182 (1980).
[142] Morin,R. B. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**85**,1986(1963).
[143] Gordon,E. M. ,"Chemistry and Biology of β-lactam Antibiotics",p. 199,Academic Press,New York,1982.
[144] Ryan,C. W. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**12**,310(1969).
[145] Chauvette, R. R. , Pennington,P. A. ,*J. Med. Chem.* ,**18**, 403(1975).
[146] Spencer,J. L. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**9**,746(1966).
[147] Buck,R. F. ,Price,K. E. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**11**, 324(1977).
[148] Dolfini,J. E. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**14**,117(1971).
[149] Zak,O. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,653(1976).
[150] Crast,L. B. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**16**,1413(1973).
[151] Chauvette, R. R. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **84**, 3401 (1962).
[152] Knusel, F. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , (1961～1970),140(1970).
[153] Nomura,H. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**17**,1312(1974).
[154] Tsuchiya,K. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , **13**, 137 (1978).
[155] Stewart,G. T. et al. ,*Lancet*,**2**,1305(1964).
[156] Del. Busto R. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , **9**, 397 (1976).
[157] Saikawa,I. et al. ,*Yakugaku Zasshi*,**99**,929(1979).
[158] Wick,W. E. ,Preston,D. A. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , **1**,221(1972).
[159] Numata,M. et al. ,*J. Antibiot.* ,**31**,1262(1978).
[160] Karilyone et al. ,*J. Antibiot.* ,**23**,131(1970).
[161] Kamimura,T. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**16**,540 (1979).
[162] Heymes,R. et al. ,*Infect. (Munich)*,**5**,529(1977).
[163] Tsuchiya, K. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* ,**19**,56 (1981).
[164] Brogden,R. N. et al. ,*Drugs*,**17**,223(1974).
[165] O'Callaghan,C. H. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**9**, 511(1976).
[166] DE—OS 3327449(EP—A 107276),(Glaxo Group Ltd.).
[167] Reiner,R. et al. ,*J. Antibiot.* ,**33**,783(1980).
[168] 同[165],**17**,876(1980).
[169] Staphay,E. O. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**2**,122 (1972).
[170] Makao,H. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,554(1976).
[171] Iwanami,M. et al. ,*Chem. Pharm. Bull.* ,**28**,2629(1980).
[172] Kamimura,T. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**25**,98 (1984).
[173] *Drugs of Future*,**14**,420(1989).
[174] 同[173],**14**,507(1989).
[175] 同[173],**14**,13(1989).
[176] *Market Letter*,**17**,23(1990).
[177] Actor Paul et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **13**, 784 (1978).
[178] Matsui, H. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **22**,213 (1982).
[179] Wise, R. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* ,**29**,1067 (1986).
[180] New H. C. ,Lebtha Vikul,P. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , **24**,375(1983).
[181] Campoli Richards,D. M. et al. ,*Drugs*,**34**,411(1987).
[182] Jones,R. N. ,Barry,A. N. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , **32**,1576(1988).
[183] Curran,W. V. ,Ross,A. A. ,*J. Antibiot.* ,**36**,179(1983).
[184] Inouye, S. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **26**, 722 (1984).
[185] Utsui, Y. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **31**, 1085 (1987).
[186] Yoshiko,I. et al. ,*J. Antibiot.* ,**41**,828(1988).
[187] US 4755598,A(1988).
[188] Howarth, T. T. et al. , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 266 (1976).
[189] Peading, C. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **11**, 852 (1977).
[190] Brown,A. G. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,668(1976).
[191] Cole,M. ,*Drugs of Future*,**5**,697(1980).
[192] Knowles,J. R. ,*Acc. Chem. Res.* ,**18**,97(1985).
[193] Reading,C. et al. ,*Biochem. J.* ,**179**,67(1979);**199**,779 (1981).
[194] Durkin J. P. et al. ,*J. Antibiot.* ,**31**,1162(1978).
[195] Farmer, T. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **21**, 506 (1982).
[196] Butherworth,D. et al. ,"Advances in Biotechnological Processes",vol. 1,p. 251,A. R. Liss Inc. ,New York,1982.
[197] English,A. R. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**14**,414 (1978).
[198] Retsema,J. A. et al. ,*Drugs Exp. Clin. Res.* ,**7**,255(1981).
[199] Baltzer,B. et al. ,*J. Antibiot.* ,**33**,1183(1980).
[200] Hartley,S. et al. ,*J. Antimicrob. Chemother.* ,**10**,49(1982).
[201] Pratt, R. F. et al. , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,**75**, 4145 (1978).
[202] Wise,R. et al. ,*J. Antimicrob. Chemother.* ,**7**,255(1981).
[203] 同[202],*Suppl. C*,9(1985).
[204] Tuomanen,E. ,*Rev. Infec. Dis.* ,**8**(Suppl. 3),S279(1986).
[205] Franceschi,G. et al. ,*J. Antibiot.* ,**36**,938(1983).
[206] Franceschi,G. et al. ,*Pure Appl. Chem.* ,**59**,467(1987).
[207] Neu, H. C. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **31**, 558 (1987).

[208] Sibert,G. et al. ,*J. Antibiot.* ,**40**,660(1987).
[209] Kropp, H. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **17**, 993 (1980).
[210] Kesado, T. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **17**, 912 (1980).
[211] Shibamoto,N. et al. ,*J. Antibiot*,**35**,721(1982).
[212] Mikami, H. et al. , *Antimicrob. Agents Chemother.* , **22**, 693 (1982).
[213] EP—A 28778(1980),Kahan,F. M. et al. .
[214] EP—A 10573(1979),Graham,D. W. et al. .
[215] EP—A 6639(1979),Miller,T. W. et al. .
[216] Yoshioka,M. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,**21**,351(1980).
[217] Carmine,A. A. et al. ,*Drugs*,**26**,279(1983).
[218] Neu,H. ,Chin,N. X. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**30**,638 (1986).
[219] *Drugs of Future*,**15**,579～580(1990).
[220] 同[219],**14**,631～634(1989).
[221] Aoki,H. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,492(1976).
[222] Bush,K. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**22**,44(1982).
[223] Bonner, D. P. et al. , *J. Antimicrob. Chemother.* , **8**, 123 (1981).
[224] 同[219],**10**(12),967(1985).
[225] Cimarust,C. M. et al. ,*Med. Res. Rev.* ,**C. 4**,1(1984).
[226] Cimarust,C. M. et al. ,*Tetrahedron*,**39**,2577(1983).
[227] Slusarchy,K. W. A. et al. ,*Heterocycles*,**21**,191(1984).
[228] Clark, J. M. et al. , "24th Interscience Conference on Antimicrobial Agents and Chemotherapy"(24th ICAAC), Abstract No. 139,Washington,Oct. ,1984.
[229] Nobuhiro,O. et al. ,*J. Antibiot.* ,**39**,230(1986).
[230] Schatz, A. et al. , *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* ,**55**,66～69 (1944).
[231] Waksman,S. A. ,*Science*,**118**(3062),259～266(1953).
[232] Kavanaugh, F. et al. , *Appl. Microbiol.* ,**8**(3),160～162 (1960).
[233] Fried,J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**74**,5461～5468(1952).
[234] Arcamone,F. et al. ,*Experientia*,**24**,441～442(1968).
[235] Stodola, F. H. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**73**,2290～2293 (1951).
[236] Heding, H. , *Acta Chem. Scand.* , **23**(4), 1275～1278 (1969).
[237] Bannister, B. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **85**, 234～235 (1963).
[238] Miyaki, T. et al. , *J. Antibiot.* , *Ser. A.* , **15**(1), 15～20 (1962).
[239] Nagaoka,K. et al. ,*J. Antibiot.* ,**28**(9),627～635(1975).
[240] Wiley, P. F. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **85**, 2652～2659 (1963).
[241] Hoeksema H. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **84**, 3212～3213 (1962).
[242] Wagman, G. H. et al. , *J. Antibiot.* , **26**(12), 732～736 (1973); Goda,S. K. et al. ,*J. Antibiot.* , **45**(6), 984～994 (1992).
[243] Rinehart, K. L. , Jr. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**84**(16),3218～3220(1962).
[244] Chilton,W. S. ,*Diss. Abst.* ,**24**(12),4990(1969).
[245] Cleophax,J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**98**(22),7110～7112 (1976).
[246] Shier,W. T. et al. ,*Proc. Nat. Acad. Sci.* ,**63**(1), 198～204 (1969).
[247] Shier, W. T. et al. , *Biochemistry*, **13**(25), 5073～5078 (1974).
[248] Haskell, T. H. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**81**(13),3480～3483(1959).
[249] Mori,T. et al. ,*J. Antibiot.* ,**24**(6),339～346(1971).
[250] 同[249],**25**(2),149～150(1972).
[251] 同[249],**25**(5),317～319(1972).
[252] Akita,E. et al. ,*J. Antibiot.* ,**23**(4),173～183(1970).
[253] Kojima,M. et al. ,*J. Antibiot.* **26**(12),784～786(1973).
[254] Horii,S. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**5**(6), 578～581(1974); Haskell,T. H. et al. ,*Carbohydr. Res.* ,**28**(2), 263～280(1973).
[255] Woo,P. W. K. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,(No. 28), 2625～2628(1971); Narita,Y. et al. ,*J. Antibiot.* ,**44**(1),86～92 (1991).
[256] Taylor,H. D. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**(5),532～535(1976).
[257] Kawaguchi, H. et al. , *J. Antibiot.* , **27**(6), 460～470 (1974).
[258] Tsukiura,H. et al. ,*J. Antibiot.* ,**26**(7),386～388(1973).
[259] Kirby,J. P. et al. ,*J. Antibiot.* ,**30**(2),175～177(1977).
[260] Takeuchi, T. , et al. , *J. Antibiot.* ,*Ser. A*,**10**(3),107～114 (1957); Takagi, Y. et al. , *J. Chem. Soc. Jpn.* , **1985**, 2001～2009(1985).
[261] Schmitz, H. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **80**, 2911～2912 (1958).
[262] Murase,M. et al. ,*J. Antibiot.* ,**14**(3),156～157(1961).
[263] Berdy,J. ,"CRC Handbook of Antibiotic Compounds",vol. I,pp. 161～163,CRC Press,Florida,1980.
[264] Koch,K. F. et al. ,*J. Antibiot.* ,**26**(12),745～751(1973).
[265] Koch,K. F. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**1970**,309～315(1971).
[266] Reimann, H. et al. , *J. Org. Chem.* , **38**, 1451～1457 (1974).
[267] Weinstein,M. J. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* , 7(3), 245～249(1975).
[268] Marquez, J. A. et al. , *J. Antibiot.* , **29**(5), 483～487 (1976); Daniels, P. J. L. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**(5),488～491(1976).
[269] Davies,D. H. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,*Perkin Trans I*,814～818 (1975).
[270] Testa,R. T. et al. ,*J. Antibiot.* ,**27**(12),917～921(1974).

[271] Weinstein, M. J. et al., *J. Med. Chem.*, **6**, 463～464 (1963).
[272] Cooper, D. J. et al., *J. Chem. Soc. Com.*, **960**, 2876～2879, 3126～3129(1971).
[273] Rosi, D. et al., *J. Antibiot.*, **30**(1), 88～97(1977).
[274] Daum, S. J. et al., *J. Antibiot.*, **30**(1), 98～105(1977).
[275] Daniels, P. J. L. et al., *J. Antibiot.*, **28**(1), 35～41(1975).
[276] Berdy, J. et al., *J. Antibiot.*, **30**(11), 945～954(1977).
[277] Maehr, H. et al., *J. Chrom.*, **30**(2), 572～578(1967).
[278] Maehr, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1697～1700 (1970).
[279] Nagabhushan, T. L. et al., *J. Org. Chem.*, **40**(19), 2830～2834(1975).
[280] 同[279], 2835～2836.
[281] Sato, S. et al., *J. Antibiot.*, **30**(1), 25～30(1977).
[282] Egan, R. S. et al., *J. Antibiot.*, **30**(1), 31～38(1977).
[283] McAlpine, J. B. et al., *J. Antibiot.*, **30**(1), 39～49(1977).
[284] O'Connor, S. et al., *J. Org. Chem.*, **41**(12), 2087～2092 (1976).
[285] Dorman, D. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(22), 6885～6888(1976).
[286] Dutcher, J. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3420～3422 (1952).
[287] 同[263], p. 210.
[288] Kondo, S. et al., *J. Antibiot.*, **28**(1), 79～82(1975).
[289] Shimura, M. et al., *J. Antibiot.*, **28**(1), 83～84(1975).
[290] Mann, R. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(11), 2714～2716 (1958); Chida, N. et al., *J. Org. Chem.*, **56**(9), 2976～2983(1991).
[291] Shoji, J. et al., *J. Antibiot.*, **23**(11), 569～571(1970).
[292] Inouye, S. et al., *J. Antibiot.*, **26**(7), 374～385(1973).
[293] Suhara, Y. et al., *Tetrahedron Lett.*, (12), 1239～1244 (1966).
[294] Hamada, M. et al., *J. Antibiot.*, **27**(1), 81～83(1974).
[295] Iwasa, T. et al., *J. Antibiot.*, **23**(12), 595～602(1970).
[296] Okachi, R. et al., *J. Antibiot.*, **30**(7), 541～551(1977).
[297] Tsukiura, H. et al., *J. Antibiot.*, **29**(11), 1137～1146 (1976).
[298] Phillips, I. et al., *Lancet*, **2**(8293), 311～315(1982).
[299] 近藤信一, 有機合成化学, **49**(9), 858～863(1991).
[300] 俞文和、杨纪根主编,《抗生素工艺学》, 450页, 辽宁科技出版社, 沈阳, 1988年。
[301] Confino, M. et al., *Mikrochim Acta*, (3), 305～309(1990).
[302] Suchitra, S. et al., *J. Pharm. Sci.*, **79**(5), 428～431 (1990).
[303] Jehl, F. et al., *J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, **531**, 509～548 (1990).
[304] 舒敏等, 医药工业, **18**(1), 19～21(1987)。
[305] Barends, D. M. et al., *J. Chrom.*, **322**(2), 321～331 (1985).
[306] Claes, P. J. et al., *J. Chrom.*, **298**(3), 445～457(1984).
[307] Elrod, L., Jr. et al., *Anal. Chem.*, **56**(11), 1786～1790 (1984).
[308] 袁雯玮等, 药物分析杂志, **8**(3), 148～150(1988)。
[309] 宓晓黎, 抗生素, **12**(1), 28(1987)。
[310] 杨大军等, 中国抗生素, **17**(6), 464～466(1992)。
[311] 沈永兴, 抗生素副刊, (增刊-4), 1～6(1991)。
[312] US 2482055(1949), Duggar, B. M. (American Cyanamid Co.).
[313] Findlay, A. C. et al., *Science*, **111**, 85(1950).
[314] Boothe, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4621(1953).
[315] Cornover, L. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4622(1953).
[316] US 2734018(1956), Minieri, P. P. et al. (American Cyanamid Co.).
[317] McCormick, J. R. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4561 (1957).
[318] Blackwood, R. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3943 (1963).
[319] Stephens, C. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2643(1963).
[320] Martell, M. J. et al., *J. Med. Chem.*, **10**, 44(1967).
[321] US 2997471(1961), Cheney, L. C. et al. (Bristal-Myers Co.).
[322] Stezowski, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6012～6018 (1976).
[323] Rogalski, W., in Hlavka, J. J., Boothe, J. H. (eds), "The Tetracyclines", pp. 181～226, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
[324] Reynelds, J. E. F., "Martindale The Extra Pharmacopoeia", 29th ed., p. 314, The Pharmaceutica Press, London, 1989.
[325] 同[2], 335页。
[326] 《药品集》编写组编,《抗微生物感染药物》,《药品集》分册之二, 86页, 上海医药工业研究院, 中国人民解放军总后勤部卫生部, 北京, 1977年。
[327] Sekizawa, Y. et al., *Meizi Seika Kenkyu Nenpo*, 66～75 (1959).
[328] GB 936313(1963), Villax, Ivan.
[329] Hendlin, D. et al., *Biochem. Biophys. Acta.*, **58**, 635～636 (1962).
[330] BE 638881(1964), Villax, Ivan.
[331] GB 890148(1982), (American Cyanamid Co.).
[332] BE 649539(1964), (Laboratory pro-Ter S. p. A.).
[333] US 3432394(1969), Villax, I. et al. (International Rectifier Co.).
[334] US 3434930(1969) Paleckova, F. et al. (Spofa Sdruzeni Podniku pro Zdravotnickou Vyrobu).
[335] NL-A 6409680(1966).
[336] *Chem. Abstr.* **70**, 56295.
[337] GB 1286929(1972).
[338] US 2823667(1960), Goodman, J. J. et al. (American Cyanamid Co.).

[339] *Heal. Antib. Bull.*, **3**, 61(1960).
[340] US 3687463(1972), Villax, Ivan(International Rectifier Corp.).
[341] *Chem. Abstr.*, **49**, 4779.
[342] NL—A 6400925(1964), (Pierrel S. p. A.).
[343] NZ 137234(1967), (Microbiol. Abstr., I A3928, 1967).
[344] BE 632332(1963).
[345] CA 751390(1967), Kurylowicz, W. et al..
[346] SU 410645(1974), Rudaya, S. M. (All-Union Scientific-Research Institute of Antibiotics).
[347] US 3408258(1968), Arpad, G. et al. (Societa Farmaceutici Italia).
[348] US 2878289(1959), McCormick, J. R. D. et al. (American Cyanamid Co.).
[349] US 3061522(1962), Neidleman, S. L. et al. (Olin Mathieson Chemical Co.).
[350] US 3070514(1962), Virgilio, A. (Lepetid, S. p. A.).
[351] 吴振倡,抗生素,7(6),392～394(1982)。
[352] 邹美云等,抗生素,**12**(1),47～51(1987)。
[353] 诸志义主编,《生物合成药物学》,279～293页,上海医科大学出版社,上海,1991年。
[354] 俞文和、杨纪根主编,《抗生素工艺学》,236～254页,辽宁科学技术出版社,沈阳,1988年。
[355] Behal. V., *CRC Critical Reviews in Biotechnology*, **5**(4) 275～318(1987).
[356] Podojil, M. et al., in Vandamme, E. J. (ed.), "Biotechnology of Industrial Antibiotics", pp. 259～279, Marcel Dekker Inc., 1984.
[357] Blackwood, R. K., in Hlavka, J. J., Boothe, J. H. (eds), "The Tetracyclines", pp. 59～136, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
[358] 陈钧鸿、徐玲娣编,《抗生素工业分析》,增订版,358页,中国医药科技出版社,北京,1991年。
[359] 同[358],188～201页。
[360] Mori, I., *Analyst*, **111**(12), 1409～1412(1986).
[361] Olliff, C. J. et al., *J. Pharmaceutical Sciences*, **66**(11), 1564～1566(1977).
[362] US 2984680(1961), Blackwood, R. K. et al. (Chas. Pfizer & Co.).
[363] US 3160661(1964), McCormick, J. R. D. et al. (American Cyanamid Co.).
[364] US 3397231(1968), Korst, J. J. et al. (Chas. Pfizer & Co.).
[365] DE—OS 2327990(1973), Villax, Ivan.
[366] JP—Kokai 75142788(1975), Anon.
[367] US 3148212 (1964), Boothe, J. H. et al. (American Cyanamid Co.).
[368] US 3226436(1965), Potisl, J. et al. (American Cyanamid Co.),
[369] Spencer, J. L. et al., *J. Med. Chem.*, **6**, 405(1963).
[370] Church, R. F. R. et al., *J. Org. Chem.*, **35**(5), 723(1970).
[371] 同[356],p. 274.
[372] Brockman, H. et al., *Naturwissenschaften*, **37**, 138～142(1950).
[373] Berdy, J. et al., "Hand Book of Antibiotic Compounds", vol. I, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, 1980.
[374] Woodward, R. B., *Angew. Chem.*, **69**, 50～55(1957).
[375] 同[2],337～356页。
[376] 陈新谦、金有豫主编,《新编药物学》,第13版,88～90页,人民卫生出版社,北京,1992年。
[377] Omura, S., *J. Antibiot.*, **37**(5), 494～502(1984).
[378] 莫呈钧,《国内外医药工业水平调研报告集》,第7集,253～257页,中国化学制药工业协会,北京,1991年(内部资料)。
[379] Kibwage, I. O. et al., *Journal of Chromatography*, **364**, 309～319(1985).
[380] McGuire, J. M. et al., *Antibiot.*, **2**, 281～285(1952).
[381] 《抗菌素生物理化特性》,第1册,人民卫生出版社,北京,1977年。
[382] Neuzid, J. et al., *Folia Microbiol.*, **31**, 402～421(1986).
[383] 乐曼丽等,《医药工业技术情报论文选编》,第2辑,127～133页,国家医药管理局医药工业情报中心站,北京,1984年(内部资料)。
[384] Goldstein, E. J. C. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.* **23**, 325(1983).
[385] Demain, A. L., *Adv. Appl. Microbiol.*, **16**, 177～188(1973).
[386] Ashy, M. A. et al., *Enzyme Microb. Technol.*, **4**, 20～24(1982).
[387] 张四维等,医药工业,**19**(3),137～139(1988)。
[388] 韩戚等,《第七届全国抗生素学术会议论文汇编》,105页,1993年(内部资料)。
[389] Higashide, E., "Drugs and Pharmaceutical Science · vol. 22 · Biotechnology of Indnstrial Antibiotics", pp. 452～482, 1984.
[390] 朱汝锦,《抗生素情报·柱晶白霉素》,四川抗菌素工业研究所,成都,1985年(内部资料)。
[391] 吕伟青,《大环内酯抗生素的主要进展》,20～22页,1992年(内部资料)。
[392] Berdy, J. et al., "CRC Handbook of Antibiotic Compounds", vol. IV, part 1, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1980.
[393] "Specialist Periodical Reports: Amino Acids, Peptides and Proteins", vol. 1～6, The Chemical Society, London, 1969～1975.
[394] Felmingham, D., *J. Antimicrob. Chemother.*, **32**(5), 663～665(1993).
[395] Heamers, A. et al., *J. Chromatgr.*, **52**, 154(1970).
[396] Tanaka, W., *Jap. J. Antibiot.*, **30**, 928(1977).
[397] Kolata, G., *Science*, **221**, 40(1983).
[398] Dreyfuss et al., *Eur. J. Appl. Microbiol.*, **3**, 125(1976).

[399] Borel, J. F., "Proceedings of An International Conference on Cyclosporin A", Cambridge, England, 1982.
[400] Borel, J. F. et al., *Immunology*, **32**, 1017(1977).
[401] Calne, R. Y. et al., *Lancet*, 1323(1978).
[402] Powles, R. L. et al., *Lancet*, 1327(1978).
[403] Calne, R. Y. et al., *Transplant. Proc.*, **13**, 349(1981).
[404] Platt, J. B. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1960**, 205 (1961).
[405] Bodanszky, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2478(1964).
[406] Andrew, B. et al., *Nature(London)*, **225**, 233(1970).
[407] Meleney, F. L. et al., *Science*, **102**, 376(1945).
[408] Newton, G. G. F. et al., *Biochem. J.*, **47**, 257(1950).
[409] Newton, G. G. F. et al., *Biochem. J.*, **53**, 597(1953).
[410] Weisiger, J. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3123(1955).
[411] Gross, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4634(1971).
[412] Brockmann, H. et al., *Chem. Ber.*, **88**, 57(1955).
[413] Desomer, P. et al., *Antibiot. Chemother.*, **5**, 632(1955).
[414] Turkova, J. et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 280 (1964).
[415] 同[2], 64页。
[416] Hausmann, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4892(1954).
[417] McCormick, M. H. et al., *Antibiot. Annu.*, 606(1955～1956).
[418] Herr, E. B., Jr. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **135**, 940 (1962).
[419] Finlay, A. C. et al., *Am. Rev. Tuberc.*, **63**, 1(1951).
[420] Bartz, Q. R. et al., *Am. Rev. Tuberc.*, **63**, 4(1951).
[421] Waksman, S. A. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **45**, 609 (1940).
[422] Sensi, P. et al., *Antibiot. Annu.*, (1959～1960), 262 (1960).
[423] Lechevalier, M. P. et al., *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **36**, 29～37 (1986).
[424] Siminoff, P. et al., *Am. Rev. Tuber. Pulm. Dis.*, **75**, 576 (1957).
[425] Bergamini, N. et al., *Arzneim. Forsch.*, **15**, 961(1965).
[426] Prelog, V., *Pure Appl. Chem.*, **7**, 551(1963).
[427] Maggi, N. et al., *Chemotherapy*(Basel), **11**, 285(1966).
[428] 柯炎, 抗生素, **6**(6), 62(1981)。
[429] Assandri, A. et al., *J. Antibiot.*, **37**, 1066～1075(1984).
[430] 潘毓宜等, 抗生素, **10**(2), 77～84(1985)。
[431] Rienhart, K. L. et al., *Biochem.*, **13**(5), 861～867(1974).
[432] Sensi, P., *Prog. Org. Biol. Med. Chem.*, **1**, 337(1964).
[433] Sugawara, S. et al., *J. Antibiot., Ser. A*, **17**, 29(1964).
[434] Leitich, J. et al., *Experientia*, **23**, 505～507(1967).
[435] Lancini, G. et al., *J. Antibiot.*, **22**, 369～377(1969).
[436] Kishi, T. et al., *J. Antibiot.*, **25**, 11～15(1972).
[437] Kump, W. et al., *Helv. Chim. Acta.*, **56**(1), 232～239 (1973).
[438] Lancini, G. et al., *J. Antibiot.*, **22**, 637～638(1969).
[439] Ganguly, A. K. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (10), 395～396(1974).
[440] Balerna, M. et al., *Arch. Microbiol.*, **65**, 303(1969).
[441] Wang, N. J. et al., *J. Antibiot.*, **41**, 264～267(1988).
[442] DeBoer, C. et al., *J. Antibiot.*, **23**, 442～447(1970).
[443] Kupchan, S. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(8), 5294～5295(1975).
[444] Tanida, S. et al., *J. Antibiot.*, **33**, 192～198(1980).
[445] Tanida, S. et al., *J. Antibiot.*, **34**, 489～496(1981).
[446] Kluepfel, D. et al., *Appl. Microbiol*, **13**(4), 600～604 (1965).
[447] 焦瑞身等, 植物生理学报, **6**(3), 291(1980)。
[448] Ghisalba, O. et al., *J. Antibiot.*, **34**(1), 58～63(1981).
[449] Binda, G. et al., *Arzneim. Forsch*, **21**(12a), 1907～1909 (1971).
[450] Lightbrown, J. W. et al., *Analyst.*, **90**, 89(1965).
[451] Finkel, J. M. et al., *Chemotherapy*(Basel), **16**, 380(1971).
[452] Vohra, R. M. et al., *J. Chromatography*, **477**(2), 463～466 (1989).
[453] Kenny, M. T., *Drug Metab. Rev.*, **12**, 159(1981).
[454] 潘毓宜等, 抗生素, **10**(5), 305～311(1985)。
[455] 沈永兴, 《国内外医药工业水平调研报告集》, 第7辑, 242～247页, 中国化学制药工业协会, 北京, 1990年(内部资料)。
[456] Ehrlich, J. et al., *Science*, **106**, 417(1947).
[457] Weiss, P. J. et al., *Antibiot. Chemother.*, **7**, 374(1957).
[458] Jardetzky, O., *J. Biol. Chem.*, **238**, 2498(1963).
[459] 王充竹, 《医药工业技术情报论文选编》, 75～82页, 国家医药管理局医药工业情报中心站, 北京, 1984年。
[460] US 3833475(1974), Reusser, F., Argoudelis, A. D., (Upjohn Company).
[461] US 3726766(1973), Argoudelis, A. D., Coats, J. H., (Upjohn Company).
[462] US 3812014(1974), Argoudelis, A. D., Coats, J. H., (Upjohn Company).
[463] 陈耀鸿等, 《国内外医药工业水平调研报告集》, 52～64页, 国家医药管理局医药工业情报中心站, 北京, 1986年。
[464] 吕莉丽等, 医药工业, **17**(1), 1(1986)。
[465] Young, M. D. et al., *Biotech. Bioeng.*, **27**(3), 327～333 (1985).
[466] Tana, Y. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 2475(1981).
[467] 郑绳一, 抗生素, **9**(2), 143～149(1984)。
[468] Yomaki, H., *J. Antibiot., Ser. A*, **18**, 228～232(1965).
[469] Tanaka, N. et al., *J. Antibiot.*, **22**(1), 181(1969).
[470] Michimasa, I. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **41**(8), 1543 (1977).
[471] Guenthenr, S. et al., *Antimicrob Agents Chemother.*, 284 (1969).
[472] Allona, A. et al., *Chemotherapy*, **23**(Suppl.), 267(1977).

[473] Dai Ziying et al. ,*Clin. Med. J.* ,**94**,645(1981).

[474] Waitick et al. ,*Antibiotic Annale*,906(1955).

[475] Busse,M. T. ,*J. Pharm. Pharmacol.* ,11 2507(1959).

[476] Conrad,M. E. et al. ,*Antibiot. Med.* ,7,382(1960).

[477] 中国医学科学院药物研究所创新霉素研究组,中国科学,295(1976)。

[478] 王立军等,抗生素,11(4),338(1986)。

[479] 戚天庆等,中国医学科学院学报,2(1),32(1980)。

[480] 王立军等,抗生素,9(5),401(1984)。

[481] Berdy,J. ,*Advances in Applied Microbiology*,**18**,319(1974).

[482] 大野稚二等,"抗生物質研究の最先端",p. 16,東京化学同人版,東京,1987.

[483] Fiedler, H. et al. , "7th International Symposium on Biology of Actinomyces, Abstracts", pp. 4～12, Tokyo, 1988.

[484] Pfaller, M. et al. ,"28th Interscience Conference on Antimicrob. Agents and Chemoth. ", p. 1517, Los Angeles, 1988.

[485] 岡見吉郎等,"医薬と微生物生産", p. 129, 学会出版センター,東京,1982.

[486] Sellitrennikoff,D. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemoth.* ,**23**,757(1983).

[487] Kirsch,D. et al. ,*J. Antibiot.* ,**39**,1620(1986).

[488] Robert,S. H. et al. ,*ASM News* **54**,235(1988).

[489] Delak,L. A. et al. ,*J. Antibiot.* ,**34**,1425(1981).

[490] Severinet,L. Y. ,*Antibiotiki*,**23**,7(1978).

[491] Coronelli,C. et al. ,*J. Antibiot.* ,**20A**,329(1967).

[492] Armstrong,J. J. et al. ,*Nature*,**206**,399(1965).

[493] Aszalos,A. et al. ,*J. Antibiot.* ,**21**,611(1968).

[494] Aizawa,S. et al. ,*J. Antibiot.* ,**24**,293(1971).

[495] Poltorak,V. A. et al. ,*Antibiotiki*,**17**,738(1972).

[496] Vertesy,L. ,*J. Antibiot.* ,**25**,4(1972).

[497] Vinogradova,K. A. et al. ,*Antibiotiki*,**18**,876(1973).

[498] Poltorak,V. A. ,et al. ,*Antibiotiki*,**19**,99(1974).

[499] DE 2347682A1(1974),Sehgal,S. N. .

[500] 特許公報 昭 45—17598(1970).

[501] Sehgal,S. N. et al. ,*J. Antibiot.* ,**36**,351(1983).

[502] Vining,L. C. et al. ,*Can. J. Chem.* ,**35**,1461(1957).

[503] Raubitscheck,F. et al. ,*Antibiot. Chemoth.* ,**2**,179(1952).

[504] Wakaki, S. et al. , *J. Antibiot.* ,**6B**,247(1953);**6A**,145(1953).

[505] GB 719878(1954),Parke-Davis.

[506] GB 712547(1954),Parke-Davis.

[507] Vandeputte,J. et al. ,*Antibiot. Ann.* ,587(1955～1956).

[508] DE 1056785(1959),Backus,E. J. .

[509] Despis,R. et al. ,*C. Microbiol.* ,**2**,76(1956).

[510] Sakamoto,J. M. J. et al. ,*J. Antibiot.* ,**10A**,128(1957).

[511] Taguchi,H. et al. ,*J. Ferment. Technol.* ,**35**,145(1957).

[512] Koe,B. K. et al. ,*Antibiot. Ann.* ,897(1957～1958).

[513] Fujita,H. et al. ,*J. Antibiot.* ,**12B**,297(1959).

[514] Matsuoka,M. et al. ,*J. Antibiot.* ,**13A**,114(1960).

[515] Calot,L. et al. ,*Ann. Inst. Pasteur.* ,**105**,159(1963).

[516] Craveri,R. et al. ,*Ann. Microbiol. Enzymol.* ,**12**,155(1962).

[517] Pal,A. et al. ,*Experientia*,**20**,321(1964).

[518] Shenin,Y. et al. ,*Antibiotiki*,**13**,387(1968).

[519] DE 2044004(1971),(Institute of Antibiotics,Warsaw).

[520] BE 82737(1970),Martin,J. H. E. J. et al. .

[521] Dornberg,K. et al. ,*J. Antibiot.* ,**24**,172(1971).

[522] Thirumalachar, M. J. et al. , *Hind. Antibiot. Bull.* ,**13**,67(1971).

[523] Tsyganov,V. A. et al. ,*Antibiotiki*,17,483(1972).

[524] JP—Kokai 83—67189(1983).

[525] Mitakavich,V. M. et al. ,*Antibiotiki*,**18**,867(1973).

[526] Tsyganov,V. A. et al. ,*Antibiotiki.* ,**18**,195(1973).

[527] Barashkova,N. P. et al. ,*Antibiotiki.* ,**20**,195(1975).

[528] Hazen,E. L. et al. ,*Science*,**112**(2911),423(1950).

[529] Pandey,R. C. et al. ,*J. Antibiot.* ,**30**,146(1977).

[530] Struyk,A. P. et al. ,*Antibiot. Ann.* ,878(1957～1958).

[531] Veiga,M. et al. ,*J. Antibiot.* ,**36**,770(1983).

[532] Burns,J. et al. ,*Antibiot. ,Chemother.* ,**9**,398(1959).

[533] Kenneth,L. R. J. et al. ,*J. A. C. S.* ,**93**,3747(1971).

[534] Gaudiano,G. et al. ,*Tetrahedron Lett.* ,3559(1966).

[535] 同[2],409 页。

[536] Dornberg,K. et al. ,*Tetrahedron*,**35**,1851(1979).

[537] Tytell,A. A. et al. ,*Antibiot. Ann.* ,716(1954～1955).

[538] DE 1012430(1957),Lindner,F. et al. .

[539] JP 9245(1958),Ogata,K. et al. .

[540] Sakamoto,J. M. J. ,*J. Antibiot.* ,**12A**,169(1959).

[541] JP 13896(1960),Taguchi,H. .

[542] Bhate,D. S. et al. ,*Hind. Antibiot. Bull.* ,**6**,153(1964).

[543] Soloviev,S. N. et al. ,*Antibiotiki*,**10**,9(1965).

[544] Gordon,M. A. et al. ,*Appl. Microbiol.* ,**14**,754(1966).

[545] Frolova,V. I. et al. ,*Antibiotiki*,**20**,198(1975).

[546] 田中信男等,"抗生物質大要",p. 129,東京大学出版社,東京,1982.

[547] Wirthlin,T. et al. ,*J. Antibiot.* ,**29**,472(1976).

[548] Bergy,M. E. et al. ,*Biochemistry*,7,653(1968).

[549] Whitfield,G. B. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**77**,4799(1955).

[550] Pandey,R. C. et al. ,*J. Antibiot.* ,**23**,414(1970).

[551] Dhar,M. L. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,842(1964).

[552] Wasserman, H. H. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* ,**89**,1535(1967).

[553] Burke,R. C. et al. ,*J. Invest. Dermatol.* ,**23**,163(1954).

[554] Bognar,R. et al. ,*Antibiotiki*,**10**,1059(1965).

[555] Severinets,L. Y. et al. ,*Antibiotiki*,**19**,291(1974).

[556] Horii,S. et al. ,*J. Antibiot.* ,**23**,102(1970).

[557] Igaroshi M. et al. ,*J. Antibiot.* ,*Ser. B*,**9**,101(1956).

[558] Brown,R. et al. ,*Antibiot. Chemother.* ,**10**,702(1960).

[559] Koe,B. K. et al. ,*Antibiot. Ann.* ,897(1957～1958).

[560] Arai,T. et al. ,*Fuhai Kenkyusho Hokoku*,11,56(1958).

[561] Thrum, H., *Naturwissenschaften*, **46**, 87(1959).

[562] GB 841495(1960), (Chas. Pfizer and Co.).

[563] Berdy, J. et al., "Abstracts of Antibiotics Congress", p. 148, Prague, 1964.

[564] JP 13798(1965), Shibata, M. et al..

[565] DE 1039198(1958), Arcamore, F. et al..

[566] Bird, C. W. et al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 167 (1981).

[567] Konev, Y. E. et al., *Antibiotiki*, **22**, 7(1977).

[568] US 4104369(1978), Olson, B. H. et al..

[569] Nikitina, E. T. et al., *Antibiotiki*, **13**, 992(1968).

[570] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **18**, 771(1973).

[571] Taig, M. M. et al., *Antibiotiki*, **14**, 873(1969).

[572] Pawlak, J. et al., *J. Antibiot.*, **33**, 998(1980).

[573] Shenin, Y. D. et al., *Antibiotiki*, **21**, 40(1976).

[574] 同[573], **26**, 19(1981).

[575] Pandey, R. C. et al., *J. Antibiot.*, **26**, 475(1973).

[576] Swart, E. A. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **73**, 376 (1950).

[577] Vining, L. C. et al., *Can. J. Chem.*, **35**, 1461(1957).

[578] Utahara, R. et al., *J. Antibiot.*, **12A**, 73(1959).

[579] Takahashi, I. et al., *J. Antibiot.*, **6A**, 117(1953).

[580] 同[578], **7A**, 120(1954).

[581] JP 5898(1957), Ogata, K. et al..

[582] Sakamato, J. M. J., *J. Antibiot.*, **12A**, 21(1959).

[583] McDaniel, L. E., *J. Antibiot.*, **29**, 195(1976).

[584] GB 1057051(1967).

[585] DD 120663(1976), Thrum, H. et al..

[586] Barashkova, N. P. et al., *Antibiotiki*, **22**, 832(1977).

[587] Soeda, M. et al., *J. Antibiot.*, **12B**, 369(1959).

[588] Koe, B. K. et al., *Antibiot. Ann.*, 897(1957～1958).

[589] Rao, P. L. N. et al., *Nature*, **185**, 115(1958).

[590] Uri, J. et al., "Symposium on Antibiotics", p. 78, Prague, 1959.

[591] GB 832391(1960), Tanner, F. W..

[592] Thrum. H. et al., *Naturwissenschaften*, **47**, 474(1960).

[593] Iwashita, K. et al., *J. Antibiot.*, **15B**, 119(1962).

[594] DE 1128083(1962), Schmidt-Throme, J. et al..

[595] US 3159541(1964), Cataldi, M. S..

[596] Gupta, K. C., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 65(1964).

[597] Thirumalachar, M. J., et al., "Proceedings of the 9th International Congress on Microbiology", p. 170, Moscow, 1966.

[598] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **15**, 967(1970).

[599] Kruglikova, L. F. et al., *Antibiotiki*, **20**, 771(1975).

[600] Mechlinski, W. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3873(1970).

[601] Borowski, E., "5th International Congress Biochem.", p. 3, Moscow, 1961.

[602] Bolshakova, L. O. et al., *Antibiotiki*, **25**, 499(1980).

[603] Tunac, J. B. et al., *J. Antibiot.*, **32**, 1223(1979).

[604] 同[2], 413 页。

[605] Shenin, Y. D. et al., *Antibiotiki*, **15**, 9(1970).

[606] 福建省微生物研究所，微生物学报，**16**，106(1976)。

[607] Douglas, J. B. et al., *Am. J. Med.*, **46**, 154(1969).

[608] McCurdy, D. K. et al., *N. Engl. J. Med.*, **278**, 124(1968).

[609] Siegel, R. R. et al., *Clin. Res.*, **18**, 447(1970).

[610] Parter, G. A. et al., *Am. J. Physiol.*, **241**, F1(1981).

[611] Fields, B. T. et al., *Appl. Microbiol.*, **22**, 615(1971).

[612] Chung, D. K. et al., *Am. Rev. Respir. Dis.*, **103**, 831(1971).

[613] Takacs, F. L. et al., *Ann. Intern. Med.*, **59**, 716(1963).

[614] Konev, Y. E. et al., *Antibiotiki*, **23**, 143(1978).

[615] Oroshnik, W. et al., *Science*, **121**, 147(1955).

[616] Lechevalier, H. et al., *Mycologia*, **45**, 155(1953).

[617] Wasserman, H. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1535 (1957).

[618] Bongar, R. et al., *Tetrahedron. Lett.*, 471(1970).

[619] Craveri, R. et al., *Antibiot. Chemother.*, **10**, 430(1960).

[620] Kalasz, H. et al., *Acta Microbiol. Acad. Sci. Hung.*, **19**, 111 (1972).

[621] Borowski, E. et al., *Chemotherapia*, **10**, 176(1965～1966).

[622] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **14**, 505(1969).

[623] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **4**, 21(1959).

[624] Filippova, A. I. et al., *Antibiotiki*, **19**, 30(1974).

[625] Zeilinski, J. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1791(1979).

[626] Kruglikova, L. F. et al., *Antibiotiki*, **21**, 407(1976).

[627] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **20**, 579(1975).

[628] Pandey, R. C. et al., "Intersci. Conf. Antimicrob. Agents Chemother. 16th", p. 41, Chicago, 1976.

[629] Hosoya, S. et al., *J. Antibiot.*, **8**, 48(1955).

[630] Tweit, R. C. et al., *J. Antibiot.*, **35**, 997(1982).

[631] Lee, M. D., *Diss. Abstr. Int. B*, **37**, 5086(1977).

[632] 同[2], 413 页。

[633] 同[2], 414 页。

[634] Tsyganov, V. A. et al., *Antibiotiki*, **15**, 965(1970).

[635] DE-OS 3146232(1983), Berg, D. et al..

[636] 邹韵华等，抗生素，**8**，259(1983)。

[637] Nishikiori, T. et al., *J. Antibiot.*, **31**, 525(1978).

[638] Borowski, E. et al., "Abstr. Int. Symp. Chem. Nat. Prod. 8th", p. 437, 1972.

[639] 中国科学院药物研究所，微生物学报，**15**，180(1975)。

[640] 同[2], 410 页。

[641] Schlegel, R. et al., *J. Antibiot.*, **34**, 122(1981).

[642] Watanabe, T. et al., *J. Antibiot.*, **35**, 1148(1982).

[643] Omura, S., "Macrolide Antibiotics" p. 364, Academic Press, New York, 1984.

[644] Kruniff, B. D. et al., *Biochim. Biophys. Acta.*, **339**, 44 (1974).

[645] US 3928570(1975), Metzger, J..

[646] US 3740424(1973), Vandeputte, J..

[647] US 3965090(1976), Metzger, J..

[648] Mechlinski, W. et al., *J. Antibiot.*, **25**, 256(1972).
[649] Cocchi, P. et al., *Chemotherapia*, **6**, 319(1963).
[650] Falkowski, L. et al., *J. Antibiot.*, **28**, 244(1975).
[651] NL 73513(1975), (Institute of Antibiotics, Leningrad).
[652] Pandey, R. C. et al., *J. Antibiot.*, **30**, 158(1977).
[653] Bonner, D. P. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **7**, 724(1975).
[654] Monji, N. et al., *J. Antibiot.*, **29**, 438(1976).
[655] Filippova, A. I. et al., *Antibiotiki*, **17**, 832(1972).
[656] 奚若明等,《中国化工医药产品大全》,第1卷,897页,科学出版社,北京,1991年。
[657] Perfect, J. R. et al., "Intersci. Conf. Antimicrob. Agents Chemother., 23rd", p. 754, 1983.
[658] 俞文和等,《抗生素工艺学》,311页,辽宁科学技术出版社,沈阳,1988年。
[659] Holtz, R. W., *Antibiotics* (N. Y.), **5**, 313(1979).
[660] 包琴珠等,科学通报,**24**, 825(1959)。
[661] 赵克健,《中国化学药品大全》,第2卷,96页,新时代出版社,北京,1990年。
[662] 马剑文等,抗生素,**12**, 83(1987)。
[663] 王绍文,抗生素,**12**, 137(1987)。
[664] Coline, A. et al., *J. Antibiot.*, **38**, 181(1985).
[665] Peterson, N. O. et al., *Can. J. Chem.*, **63**, 77(1985).
[666] 朱前道,泌尿外科杂志,**2**, 115(1980)。
[667] 黄维真,抗生素,**7**, 301(1982)。
[668] 甄东凯等,医药工业,**17**, 337(1986)。
[669] Kolodziejczyk, P. et al., *Tetrahedron Lett.*, 3603(1976).
[670] 福建省微生物研究所,《科学技术成果报告·球红霉素产生菌、试制、物理化学性质及临床药理》,科学技术出版社,北京,1978年。
[671] 福建省微生物研究所,医药工业,**9**, 15(1976)。
[672] Shiota, H. et al., *Trans. Ophthalmol. Soc. U. K.*, **97**, 318(1977).
[673] Akiyama, S. et al., *Cancer Res.*, **39**, 5150(1979).
[674] 谢中英等,抗生素,**6**, 16(1980)。
[675] 陈国满等,抗生素,**7**, 105(1982)。
[676] Omura, S. et al., *J. Antibiot.*, **27**, 363(1974).
[677] Tanaka, H. et al., *J. Antibiot.*, **28**, 868(1975).
[678] Tanaka, H. et al., *J. Antibiot.*, **28**, 925(1975).
[679] Budavari, S. et al., "The Merck Index", 11th ed., p. 8023, Merck and Co., Inc., Rahway, N. J., 1989.
[680] 抗菌素生物理化特性编写组,《抗菌素生物理化特性》,第2册,764页,人民卫生出版社,北京,1981年。
[681] Bycroft, B. W., "Dictionary of Antibiotics and Related Substances", p. 646, Chapman and Hall, Ltd., London, 1988.
[682] Galasso, G. J., *Bulletin WHO*, **59**(4), 503(1981).
[683] 大野雅二等編,中村昭四郎等,"抗生物質研究の最先端", pp. 25～36, 東京化学同人, 東京, 1987.
[684] 胡善联等,国外医学流行病学·传染病分册,**19**(1), 1～7(1992)。
[685] 岩井譲等,化学と生物,**23**(6), 379(1973).
[686] 黄祯祥等,《医学病毒学基础及实验技术》,科学出版社,北京,1990年。
[687] Franklin, T. J. et al., "Biochemistry of Antimicrobial Action", 4th ed., pp. 155～160, Chapman and Hall, London, New York, 1989.
[688] 戴自英等编,《临床抗菌药物学》,338页,人民卫生出版社,北京,1985年。
[689] R. J. 苏哈道尼克著,谢其明、王恩善译,《核苷类抗菌素》,科学出版社,北京,1982年。
[690] Berdy, J. et al., "Handbook of Antibiotic Compounds", vol. V. pp. 201～337, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1981.
[691] Bycroft, B. W. et al., "Dictionary of Antibiotics and Related Substances", Chapman and Hall, London, New York, 1988.
[692] Hahn, F. E., "Virus Chemotherapy, Antibiotics and Chemotherapy", vol. 27, pp. 1～21, pp. 70～77, pp. 139～163, S. Karger, Basel, München, Paris, London, New York, Sydney, 1980.
[693] Hirai, T. et al., *Phytopathology*, **55**(37), 291～295(1965).
[694] 同[693], **58**(5), 602～604(1968).
[695] Shimada, N. et al., *J. Antibiotics*, **39**(11), 1623～1625(1986).
[696] BE 870570(1979), (Archifar Laboratori Chimico Farmacdogici S. p. A.).
[697] Kaiser, C. J. et al., *Arch. Virol.*, **94**(2), 229～245(1987).
[698] Beachy, R. N. et al., *Virol.*, **55**(1), 320～328(1973).
[699] Take, Y. et al., *J. Antibiotics*, **42**(1), 107～115(1989).
[700] Isono, K., *J. Antibiotics*, **41**(12), 1711～1739(1988).
[701] Rohr, J. et al., *Natur. Prod. Rep.*, **9**(2), 103～138(1992).
[702] 《抗菌素生物理化特性》编写组,《抗菌素生物理化特性》,第1～3分册,人民卫生出版社,北京,1977年,1981年,1984年。
[703] Naruse, N. et al., *J. Antibiotics*, **43**(3), 267～280(1990).
[704] Shima, S. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 1917～1919(1982).
[705] Tsunakawa, M. et al., *J. Antibiotics*, **45**(2), 180～188(1992).
[706] 金文藻等,中国抗生素杂志,**15**(6), 399～406(1990)。
[707] Nakamura, M. et al., *J. Antibiotics*, **44**(5), 569～571(1991).
[708] Kondo, S. et al., *J. Antibiotics*, **44**(11), 1228～1236(1991).
[709] Tanabe, A. et al., *J. Antibiotics*, **41**(11), 1708～1710(1988).
[710] Sittig, M., "Pharmaceutical Manufacturing Encyclopedia", vol. I, pp. 1576～1577, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1988.
[711] BE 671557(1967), (Parke, Davis and Company).

[712] Schalm, S. W. et al., *Lancet*, II, 358～359(1985).
[713] Nagahata, T. et al., *J. Antibiotics*, 42(4), 644～646(1989).
[714] Shimada, N. et al., *J. Antibiotics*, 40(12), 1788～1790(1987).
[715] Nishiyama, Y. et al., *J. Antibiotics*, 42(8), 1308～1311(1989).
[716] Klemens, S. P. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 35(10), 2026～2030(1991).
[717] Grosset, J. H. *Drugs Today*, 24(5), 291～301(1988).
[718] Weiser, B. et al., *AIDS*, 3(12), 823～827(1989).
[719] Galasso, G. J., *J. Antimicrob. Chemother.*, 14(Suppl. A), 127～136(1984).
[720] 柳钟勉，抗生素，9(3)，166～175(1984)。
[721] Endo, A. et al., *J. Antibiot.*, 29(12), 1346～1348(1976).
[722] Hasumi, K. et al., *J. Antibiot.*, 40(2), 224～226(1987).
[723] Tony Lam, Y. K. et al., *J. Antibiot.*, 34(5), 614～616(1981).
[724] Yamashita, H. et al., *J. Antibiot.*, 38(5), 605～609(1985).
[725] Ogawa, H. et al., *J. Antibiot.*, 44(7), 762～767(1991).
[726] Umezawa, H. et al., *J. Antibiot.*, 29(1), 97～99(1976).
[727] Suda, H. et al., *J. Antibiot.*, 29(1), 100～101(1976).
[728] 王重生，国外医药·抗生素分册，3(3)，175～179(1982)。
[729] 朱汝锦，国外医药·抗生素分册，6(2)，129～139(1985)。
[730] 胡其乐，国外医药·抗生素分册，11(3)，222～227(1990)。
[731] Umezawa, H. et al., *J. Antibiot.*, 23(5), 259～262(1970).
[732] Umezawa, H. et al., *J. Antibiot.*, 25(8), 489(1972).
[733] Morishima, H. et al., *J. Antibiot.*, 23(5), 263～265(1970).
[734] Endo, A., *J. Antibiot.*, 32(8), 852～854(1979).
[735] Endo, A. et al., *J. Antibiot.*, 33(3), 334～336(1980).
[736] Alberts, A. W. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 77, 3957～3961(1980).
[737] 根岸惠则等，酿酵工学，64(6)，509～512(1986).
[738] Endo, A. et al., *J. Antibiot.*, 39(11), 1609～1610(1986).
[739] 雷拐宝，国外医药·合成药、生化药、制剂分册，12(3)，177～179(1991)。
[740] 龚炳永，《国内外医药工业水平调研报告集》，第7集，58～62页，1991年(内部资料)。
[741] Serizawa, N. et al., *J. Antibiot.*, 36(7), 887～891(1983).
[742] 特許公報 昭59—48418(1984)，山崎先郎(三共株式会社).
[743] US 4346227 (1982), Akira Terahara, Minoru Tanaka (Sankyo Co. Ltd).
[744] 曹可芬，国外医药·合成药、生化药、制剂分册，12(4)，236～237(1991)。
[745] Hoffman, W. F. et al., *J. Med. Chem.*, 29(5), 849～852(1986).
[746] 蒋伯诚，国外医药·合成药、生化药、制剂分册，12(6)，322～327(1991)。
[747] Kohan, B. D., "Cyclosporine · vol. 1 · Biological Activity and Clinical Applications", pp. 36～42, 118～133, 243～421, 473～499, Grune & Stratton, Inc., London, 1984.
[748] 张之荫，抗生素，11(5)，448～460(1986)。
[749] Aarnio, T. H. et al., *Biotechnol. Lett.*, 11(11), 755～764(1989).
[750] Kino, T. et al., *J. Antibiot.*, 40(9), 1249～1255, 1256～1265(1987).
[751] 落合武德等，感染症，20(6)，1～12(1990).
[752] EP 378318, JP 90233643(1990), Jones, T. K. et al(Merck & Co., Inc.).
[753] 青木初夫，バイオサイエンスとインダストリー，49(3)，272～276(1991).
[754] Luly, J. R., "Annual Reports in Medicinal Chemistry", vol. 26, pp. 211～220, Academic Press Inc., SanDiego, 1991.
[755] Vezina, C. A. et al., *J. Antibiot.*, 28(10), 721～726(1975).
[756] Sehgal, S. N. et al., *J. Antibiot.*, 28(10), 727～732(1975).
[757] Stütz, A., *Transplant Proc.*, 24(4), Suppl. 2, 22～25(1992).
[758] Takeuchi, T. et al., *J. Antibiot.*, 34(12), 1619～1921(1981).
[759] Iwasawa, H. et al., *J. Antibiot.*, 35(12), 1665～1669(1982).
[760] Amemiya, H. et al., *Transplant Proc.*, 25(1), 730～733(1993).
[761] Koyama, I. et al., *Transplant Proc.*, 23(1), 1096～1098(1991).

基本参考文献

1. 王椒、方金瑞主编，《抗生素》，科学出版社，北京，1988年。
2. 俞文和、杨纪根主编，《抗生素工艺学》，辽宁科学技术出版社，沈阳，1988年。
3. 陈钧鸿、徐玲娣编著，《抗生素工业分析》，增订版，中国医药科技出版社，北京，1991年。
4. 黄量主编，《中国医药百科全书·药物学与药理学》，上海科学技术出版社，上海，1988年。
5. 《抗菌素生物理化特性》编写组，《抗菌素生物理化特性》，第1～3分册，人民卫生出版社，北京，1977年，1981年，1984年。
6. Reynolds, J. E. F., "Martindale the Extra Pharmacopeia", 29th ed., The Pharmaceutical Press, London, 1989.
7. Hansch, C., Sammes, P. G., Taylor, J. B., "Comprehensive Medicinal Chemistry", vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1990.
8. Berdy, J., "CRC Handbook of Antibiotic Compounds", CRC Press, Boca, 1981.
9. Bycroft, B. W. (ed.), "Dictionary of Antibiotics and Related

Substances", Chapman & Hall, London, 1988.

kangsichongbing yao
抗丝虫病药 Filarcides 见寄生虫感染化疗药物。

kangtaochongbing yao
抗绦虫病药 Cesticides 见寄生虫感染化疗药物。

kangxinjiaotong yaowu
抗心绞痛药物 Antianginal Agents 见心血管疾病药物。

kangxinlüshichang yao
抗心律失常药 Antiarrhythmic Agents 见心血管疾病药物。

kangxiuke yao
抗休克药 Agents Used to Treat Shock 见心血管疾病药物。

kangxueshuan yaowu
抗血栓药物 Antithrombotic Agents 见心血管疾病药物。

kangyangji he kangchouyangji

抗氧剂和抗臭氧剂　Antioxidants and Antiozonants

宋澄泉　山西省化工研究所

1. **抗氧剂**…… 835
1.1. 概述…… 835
1.1.1. 自动氧化现象和抗氧剂…… 835
1.1.2. 对抗氧剂的要求…… 836
1.1.3. 历史发展…… 836
1.2. 自动氧化和稳定化机理…… 837
1.2.1. 自动氧化反应机理…… 837
1.2.2. 抗氧剂的稳定机理…… 840
1.2.3. 协同效应和对抗效应…… 843
1.3. 主要的抗氧剂…… 843
1.3.1. 胺类…… 843
1.3.2. 酚类…… 847
1.3.3. 硫代二丙酸酯和亚磷酸酯类…… 850
1.3.4. 其它类…… 851
1.4. 毒性和安全…… 852
1.5. 经济概况…… 855
1.6. 应用…… 855
1.6.1. 塑料…… 855
1.6.2. 橡胶…… 856
1.6.3. 润滑剂…… 857
1.6.4. 汽油…… 857
1.6.5. 粘合剂…… 858
1.6.6. 食品和饲料…… 858
1.7. 发展…… 858
2. **抗臭氧剂**…… 860
2.1. 概述…… 860
2.1.1. 橡胶的臭氧龟裂老化…… 860
2.1.2. 臭氧龟裂反应的机理…… 861
2.1.3. 臭氧龟裂的防护…… 861
2.2. 抗臭氧剂的稳定机理…… 861
2.3. 主要的抗臭氧剂…… 862
2.3.1. 污染性抗臭氧剂…… 862
2.3.2. 非污染性抗臭氧剂…… 863
2.4. 生产方法…… 863
2.5. 评价方法…… 863
2.6. 应用…… 863
参考文献…… 864

1. 抗氧剂

1.1. 概　述

1.1.1. 自动氧化现象和抗氧剂

有机物质具有和氧反应，进行氧化的性质。大多数工业有机材料（塑料、橡胶、纤维、粘合剂、燃料油、润滑油）、食品和饲料都有这种倾向。有机材料常见的氧化有燃烧、生物氧化、光氧化、自动氧化等方式。自动氧化不会进行到生成水和二氧化碳阶段。反应的结果是使物质失去了原有的有益属性。聚合物的老化、石油产品的变质、食品和饲料的腐败都是氧化引起的。

高分子材料因老化，表面变粘、变色、龟裂和脆化，材料的物理化学性质、机械性能发生改变，材料失去应用价值。燃料油因氧化产生沉淀，沉淀堵塞阀门或油管，或使发动机工作困难。酸性氧化产物会加快腐蚀速度，氧化产生的氢过氧化物又会使油料提前点火。就机械设备上使用的润滑油来说，氧化造成粘度增加并产生凝胶和杂质，加快了设备的腐蚀和磨损。食品和饲料则因氧化而腐败和变质，失去原有风味。

Bateman 和 Bolland 等人的研究工作表明，烃类材料的氧化是一种自动氧化反应，具有自由基链式氧化的机理和自动催化的特性[1]。自动氧化反应是指有机物质在室温到150℃之间进行的一种具有自动催化特征、按链式自由基机理反应的热氧化反应。典型的烃类自动氧化

速度曲线见图1。反应速度开始很慢，由于自动催化而加速，然后又慢慢平息。从速度增加到开始下降是稳态速度阶段。曲线AB是诱导期阶段；BC的斜率上升，是自动氧化的强反应阶段；CD是氧化以后的阶段。诱导期是开始的那段吸氧尚不明显的时期，在诱导期内，物质的属性变化较小。诱导期后氧化加速，物质的属性迅速恶化[2]。图2是高密度聚乙烯（HDPE）的吸氧曲线。在大约35h的诱导期中，HDPE吸氧量很少。一旦引发剂的浓度累积得足够高，氧吸收量迅速增加，很快达到稳态速度。这种自动催化行为是有机物质自动氧化的特征[3]。

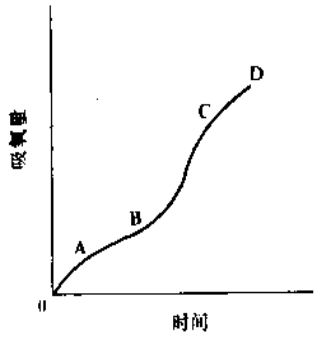


图1 烃类的吸氧曲线

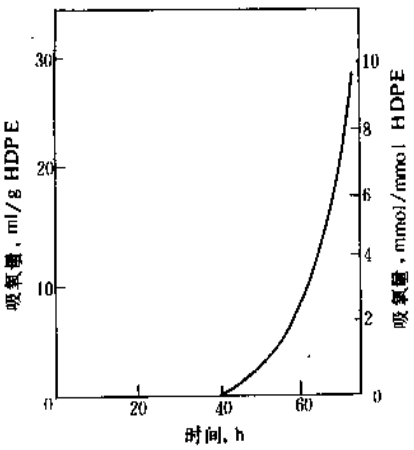


图2 高密度聚乙烯
(Du Pont Alathon 5496) 的吸氧曲线
100℃，101.3kPa

为了抑制或延缓自动氧化，防止有机物质降解，可使用氧化抑制剂，即抗氧剂。抗氧剂是那些能够抑制有机材料自动氧化反应的物质。抗氧剂除了广泛用于防护橡胶、塑料、纤维、粘合剂加工时的降解，延长材料使用寿命外，在燃料油工业中用来防护粘度和酸度的上升，在食品及饲料工业中防止食物的腐败。

抗氧剂品种繁多，按化学结构可分为胺类、酚类、硫化物类、磷化合物类及其它类；按用途可分为塑料抗氧剂、橡胶防老剂、石油产品抗氧剂和食品抗氧剂。

1.1.2. 对抗氧剂的要求

高分子材料抗氧剂一般应满足下列要求，尽管不同的应用领域和制品要求的程度会有差别：

(1) 有良好的抗氧化能力；

(2) 不和其它化学助剂发生有害的反应，不损害材料的固有性质；

(3) 有良好的热稳定性和低挥发性；

(4) 有良好的相容性、溶解性或乳化性；

(5) 无毒或毒性极小；

(6) 污染性及变色性小。

橡胶主要使用胺类抗氧剂。酚类及亚磷酸酯主要用作生胶稳定剂。

塑料和纤维主要使用酚类抗氧剂。硫化物和磷化合物用作起协同效应的辅助抗氧剂。

汽油和润滑油抗氧剂必须满足的条件是[4]：

(1) 少量添加性能卓越，具有良好的抗氧性能；

(2) 无味及无臭；

(3) 无毒或毒性小。

在润滑油中，酚类和胺类都是低温抗氧剂。烷基酚主要用于传动油和低粘度油，胺类多用于变压器油、发动机油以及在140℃以下工作的低粘度润滑油[5]。含硫及含硫、磷的抗氧剂有更高的抗氧化及抗腐蚀能力。二烷基二硫代氨基甲酸金属盐是发动机油广泛应用的高温抗氧剂。二烷基（芳基）二硫代磷酸锌性能更好，应用最为广泛。二烷基(芳基)二硫代磷酸锌和0.2～0.5%。的酚类或烷基胺类并用，是高温润滑油的抗氧剂。烷基酚和仲芳胺是汽油主要的抗氧剂。

食品抗氧剂必须满足的条件是：

(1) 无毒害；

(2) 低浓度（0.01～0.1%）下有很好的抗氧化效果；

(3) 不赋予食品异味和异臭；

(4) 不仅对原料物质有效，对加工食品也有效；

(5) 在食品中有进行分析的可能性；

(6) 价格便宜。

1.1.3. 历史发展[5]

1861年，A. W. Von Hofman在杜仲胶研究中首先确认聚合物损坏和氧气有关。1898年，S. L. Bigelow发现用少量亚硫酸钠作还原剂可保护对氧化敏感的材料，并提出抗氧剂的概念。1904年，P. Sisley用氢醌稳定了染色的丝。1905年，A. Lumiere对照相显影液的氧化进行了防护。最早提出橡胶老化的是Spiller。

抗氧剂发展的历史情况参见表1。表2为工业抗氧剂一览表。

表1　抗氧剂发展历史概况

年　份	进展情况
1797	发现硫黄类化合物抑制氧化反应
1861	提出橡胶老化是由于氧的吸收
1898	使用"抗氧剂"一词
1900	在猪油中使用植物成分中的酚抗氧剂
1908	明确油的酸败原因不是水解，而是氧化
1918	用酚类化合物抑制橡胶的自动氧化
1922	提出"自动氧化"概念
1930～1935	氨基酚、BHA、烷基化二苯胺出现
1937	防老剂 BHT(264)出现
1941	2,2′-亚甲基(6-叔丁基-4-甲基苯酚)出现
1942	4,4′-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)出现
1946	硫代二丙酸二月桂酯(DLTP)出现
1952	4,4′-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)出现
1960	Irganox 565、Ionox 330、Topanol CA 出现
1961	Irganox 1076 出现
1964	Irganox 1010 出现
1970	Good-Rite 3114 出现

1.2.　自动氧化和稳定化机理

1.2.1.　自动氧化反应机理[6]

自动氧化反应包括链引发、链增长和链终止3个阶段。

(1) 链引发　有机物质的碳氢键在热、光、应力、引发剂、变价金属以及氢过氧化物分解产物的作用下发生断裂，生成烷基自由基 R·：

$$RH \xrightarrow{\triangle} R\cdot + H\cdot$$

$$ROOH \xrightarrow{\triangle} RO\cdot + \cdot OH$$

$$2ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROO\cdot$$

$$M^{n+} + ROOH \longrightarrow RO\cdot + OH^- + M^{(n+1)+}$$

$$M^{(n+1)+} + ROOH \longrightarrow ROO\cdot + M^{n+}$$

式中 M 为变价金属 Cu、Fe、Mn。氢过氧化物形成前，氧分子也会攻击烃链，产生自由基 R·：

$$RH + O_2 \xrightarrow[h\nu]{\triangle} R\cdot + HOO\cdot \quad (\text{活化能 } E_a = 126\sim189\text{kJ/mol})$$

$$2RH + O_2 \xrightarrow[h\nu]{\triangle} 2R\cdot + H_2O \quad (\text{活化能 } E_a = 280\sim410\text{kJ/mol})$$

在氧化的早期，R·自由基的直接生成反应是主要的引发反应。在高度发展的链式氧化中，氢过氧化物分裂产生的自由基起主要作用。

(2) 链增长

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \quad (\text{活化能 } E_a \approx 0)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

表2　工业抗氧剂一览表

序号	名　称	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	燃烧点 ℃	自燃点 ℃	商品名称
1	*N*-苯基-α-萘胺	$C_{16}H_{13}N$	219.29	62				防老剂甲
2	*N*-苯基-β-萘胺	$C_{16}H_{13}N$	219.29	108	395.5	238	648	防老剂丁
3	4-羟基二苯胺	$C_{12}H_{11}ON$	185.22	74	330	219	520	Good-Rite 3920
4	4-异丙氧基二苯胺	$C_{15}H_{17}ON$	227.31	86				Good Rite 3161
5	4,4′-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺	$C_{30}H_{31}N$	405.58	102	190～320 (400Pa)			Permanax 49
6	苯乙烯化二苯胺							Antioxidant DDA
7	二苯胺-二异丁烯缩合物			103		265	498	Nonox OD
8	*N*,*N*′-二仲丁基对苯二胺	$C_{14}H_{24}N_2$	220.36	15	295～300			Antioxidant 22
9	*N*,*N*′-双(1,3-二甲基丁基)对苯二胺	$C_{18}H_{32}N_2$	276.46		212～217 (1.3kPa)			Диафен 66
10	*N*,*N*′-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺	$C_{20}H_{36}N_2$	304.52		237 (1.9kPa)			Antioxidant 4030
11	*N*,*N*′-双(3-甲基-1-乙基戊基)对苯二胺	$C_{22}H_{40}N_2$	332.57	−4 (凝固点)	390			UOP 88
12	*N*,*N*′-双(1-甲基庚基)对苯二胺	$C_{22}H_{40}N_2$	332.57		420			UOP 288
13	*N*-异丙基-*N*′-苯基对苯二胺	$C_{15}H_{18}N_2$	226.32	80.5	366	195	560	防老剂 4010NA
14	*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N*′-苯基对苯二胺	$C_{18}H_{24}N_2$	268.40	50		220	550	防老剂 4020

续表

序号	名称	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	燃烧点 ℃	自燃点 ℃	商品名称
15	*N*-苯基-*N'* 环己基对苯二胺	$C_{18}H_{22}N_2$	266.39		232～235 (0.3kPa)			防老剂 4010
16	*N*,*N'*-二苯基对苯二胺	$C_{18}H_{16}N_2$	260.34	152	250～260 (0.3～0.4kPa)			防老剂 H
17	*N*,*N'*-双(β-萘基)对苯二胺	$C_{26}H_{20}N_2$	360.46	235		420	614	防老剂 DNP
18	二苯胺-丙酮缩合物					181		防老剂 BLE
19	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	$C_{14}H_{19}ON$	217.31		169 (1.6～1.7kPa)	170		防老剂 AW
20	2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物	$(C_{12}H_{15}N)_n$	173.26 (单体)	60～110	258～259	190～278	475	防老剂 RD
21	*N*,*N'*-二苯基乙二胺	$C_{14}H_{16}N_2$	212.29	75				Nonox DED
22	*N*,*N'*-二(邻甲苯基)乙二胺	$C_{16}H_{20}N_2$	240.35	64				Stabilite Alba
23	*N*,*N'*-二亚水杨基丙二胺	$C_{17}H_{18}O_2N_2$	282.34					Nonoxol CTD
24	2-巯基苯并咪唑	$C_7H_6N_2S$	150.20	304				防老剂 MB
25	2-硫基苯并咪唑锌盐	$C_{14}H_{10}N_4S_2Zn$	363.76					防老剂 MBZ
26	2-巯基甲基苯并咪唑	$C_8H_8N_2S$	164.23	>250				
27	6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚	$C_{12}H_{18}O$	178.27		250			Topanol A
28	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	$C_{15}H_{24}O$	220.36	70	265	140	350	抗氧剂 264
29	2,4,6-三叔丁基苯酚	$C_{18}H_{30}O$	262.43	277.5				Ethyl 744
30	苯乙烯化苯酚							防老剂 SP
31	4-甲基-2,6-二(α-甲基苄基)苯酚	$C_{23}H_{24}O$	316.44		242 (1.3kPa)	241	406	Sumilizer PCS
32	2,6-二叔丁基-4-甲氧甲基苯酚	$C_{16}H_{26}O_2$	250.38	101				Antioxidant 762
33	2,2-亚甲基双(4,6-二甲基苯酚)	$C_{17}H_{20}O_2$	256.33	127				Permanax BMP
34	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	$C_{23}H_{32}O_2$	340.51	133				抗氧剂 2246
35	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚)	$C_{33}H_{52}O_2$	480.77		126			Naugawhite
36	2,2'-亚异丁基双(4,6-二甲基苯酚)	$C_{20}H_{26}O_2$	298.42	162				Ulkanox NKF
37	4,4'-亚丁基双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)	$C_{26}H_{38}O_2$	382.58	213				Santowhite Powder
38	1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷	$C_{37}H_{52}O_3$	544.82	188				抗氧剂 CA
39	2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)间三甲苯	$C_{54}H_{78}O_3$	775.22	244				抗氧剂 330
40	三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯	$C_{48}H_{69}O_6N_3$	784.11	221				抗氧剂 3114
41	三乙二醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)]丙酸酯	$C_{34}H_{50}O_8$	586.68	76～79				Irganox 245
42	三[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧乙基]异氰尿酸酯	$C_{60}H_{87}O_{12}N_3$	1045.36	126～131				Good-Rite 3125
43	3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八烷基酯	$C_{35}H_{62}O_3$	530.87	55				抗氧剂 1076
44	3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸季戊四醇酯	$C_{73}H_{108}O_{12}$	1177.67	120～125 (α) 110～115 (β)		288		抗氧剂 1010
45	3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸一缩二乙二醇酯	$C_{38}H_{58}O_7$	626.87	85				Фенозан 28

续表

序号	名　　称	分子式	分子量	熔点 ℃	沸点 ℃	燃烧点 ℃	自燃点 ℃	商品名称
46	3,3′,5,5′-四叔丁基-4,4′-联苯二酚	$C_{28}H_{42}O_2$	410.64	186				Antioxidant 712
47	棓酸丙酯	$C_{10}H_{12}O_5$	212.17	148				Tenox PG
48	2,5-二叔丁基氢醌	$C_{14}H_{22}O_2$	222.33	218				Antage DBH
49	2,5-二叔戊基氢醌	$C_{16}H_{26}O_2$	250.38	179				Antage DAN
50	1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯	$C_{42}H_{57}O_6N_3$	699.87	148				抗氧剂 1790
51	2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚	$C_{36}H_{50}O_2$	514.82	62～63				Perkanox PC-19
52	2,2′-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)	$C_{22}H_{30}O_2S$	358.54	88		225	357	抗氧剂 2246-S
53	4,4′-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)	$C_{22}H_{30}O_2S$	358.54	164		220	427	抗氧剂 300
54	4,4′-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)	$C_{22}H_{30}O_2S$	358.54	125	316 (53.2kPa)			Antioxidant 736
55	硫代双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)	$C_{30}H_{46}O_2S$	470.75	143				Бисалкофен МББ
56	3,3′-[2,2′-硫代双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)]二丙酸二乙酯	$C_{38}H_{58}O_6S$	642.93	67				GIA08-288
57	硫代二丙酸二月桂酯	$C_{30}H_{58}O_4S$	514.85	42				抗氧剂 DLTP
58	硫代二丙酸二(十八烷基)酯	$C_{42}H_{82}O_4S$	683.21	64～69				抗氧剂 DSTP
59	双[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙酰氧基乙基]化硫	$C_{38}H_{58}O_6S$	642.93	67				抗氧剂 1035
60	三丁基硫脲	$C_{13}H_{28}N_2S$	244.44	＜－50 (凝固点)		145	281	Santowhite TBTU
61	二乙基二硫代氨基甲酸镍	$C_{10}H_{20}N_2S_4Ni$	355.20	233				
62	二丁基二硫代氨基甲酸镍	$C_{18}H_{36}N_2S_4Ni$	467.44	90				抗氧剂 NBC
63	亚磷酸三(壬基苯基)酯	$C_{45}H_{69}O_3P$	689.02		530～540	168		抗氧剂 TNP
64	亚磷酸三苯基酯	$C_{18}H_{15}O_3P$	310.29	25	360	329	487	抗氧剂 TPP
65	亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯	$C_{42}H_{63}O_3P$	647.01	183				Irgafes 168
66	双亚磷酸双酚 A 四 $C_{12\sim15}$ 酯							Mark 1500
67	双(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯	$C_{41}H_{82}O_6P_2$	733.15	52				Weston 618
68	膦酸-*O*,*O*-二(正十八烷基)-3,5-二叔丁基-4′-羟基苄基酯	$C_{61}H_{97}O_4P$	805.43	57				Irganox 1093

ROO·自由基易从叔碳原子上抽出氢原子，先于伯、仲碳原子。该反应是速度决定反应。氢过氧化物在低温下积累和分裂，在中温下分裂加快。生成的新自由基与烃反应，形成链的增殖，氧化速度增加：

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$$

$$HO\cdot + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot$$

(3) 链终止　自由基相互结合生成惰性物质，终止了链的增长：

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R$$

$$ROO\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$$

$$2ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$$

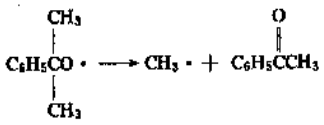
在氧气浓度不受限制或高氧分压的情况下，过氧自由基的浓度远大于烷基自由基的浓度，此时ROO·的相互结合是链终止的主要反应。当氧浓度小或引发速度快于氧的扩散速度时，烷基自由基结合，交联成大分子。仲碳过氧自由基结合，生成仲醇和酮：

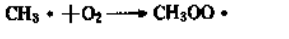
$$2R_2CHOO\cdot \longrightarrow R_2CHOH + R_2C{=}O + O_2$$

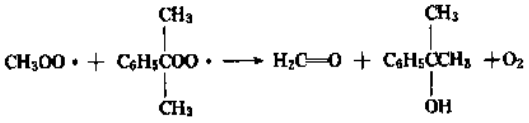
叔碳过氧自由基经过亚稳定的中间体四氧化物，分解成烷氧自由基和氧：

$$2ROO\cdot \longrightarrow [ROOOOR] \longrightarrow 2RO\cdot + O_2$$

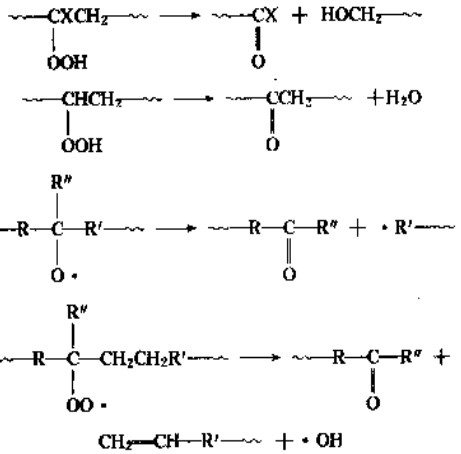
烷氧自由基再按下式反应（以异丙苯基过氧自由基为例）[3]：







氢过氧化物在自动氧化的同时又按照分子型机理分解。自由基R·、ROO·、RO·也发生纯热分解，特别是在高温下，生成分子量低的末端羰基和末端羟基化合物。羰基化合物还可氧化成羧基化合物。如下所示：



在自动氧化反应中，自由基和氢过氧化物的分解导致有机物质分子的断链，自由基的结合反应以及烯键存在时自由基与双键的结合反应则使分子交联[7]。

1.2.2. 抗氧剂的稳定机理[6]

按照作用机理可将抗氧剂分为链终止型抗氧剂和预防型抗氧剂。链终止型抗氧剂包括氢给予体、电子给予体和自由基捕获体。预防型抗氧剂包括过氧化物分解剂和金属钝化剂。

1.2.2.1. 链终止型抗氧剂 具有比有机物质分子的氢更活泼的氢，而且反应后能够生成稳定自由基的化合物可作为链终止型抗氧剂。链终止型抗氧剂抑制氢过氧化物的形成，主要是通过氢转移、电子转移和加成的方式与自由基反应。

（1）氢给予体 仲芳胺和受阻酚作为氢的来源与过氧自由基反应。ROO·与氢给予体AH的反应速度比生成速度快，因而ROO·优先从氢给予体上抽出氢原子而不是有机物质的分子，生成稳定的自由基A·，A·又与第二个ROO·反应，终止第二个链的增大：

$$ROO\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$$

$$A\cdot + ROO\cdot \longrightarrow 惰性产物$$

$$2A\cdot \longrightarrow A-A$$

仲芳胺可能的作用机理如下式[7]：

$$ROO\cdot + Ar_2NH \longrightarrow ROOH + Ar_2N\cdot$$

$$Ar_2N\cdot + ROO\cdot \longrightarrow RO\cdot + Ar_2NO\cdot$$

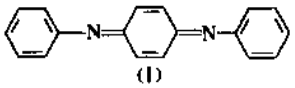
$$Ar_2NO\cdot + R\cdot \longrightarrow Ar_2NOR$$

$$Ar_2NO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow Ar_2NOR + O_2$$

在这个机理中，生成的自由基$Ar_2NO\cdot$被认为与R·和ROO·反应。也发现二芳基胺和二苯胺还与氢过氧化物反应：

$$ROOH + Ar_2NH \longrightarrow H_2O + RO\cdot + Ar_2N\cdot$$

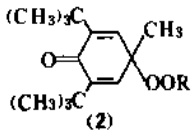
N,*N*′-二苯基对苯二胺的作用机理是通过两次氢转移终止两个增长的ROO·，并得到一个醌二亚胺共轭结构（1）[8]：



（1）

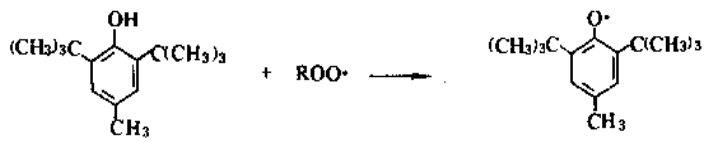
有关酚类的作用机理可参看文献[9]。

2,6-二叔丁基-4-甲基酚与某些多元受阻酚在自动氧化过程中生成稳定的苯氧自由基和环己二烯酮过氧化物（2）：

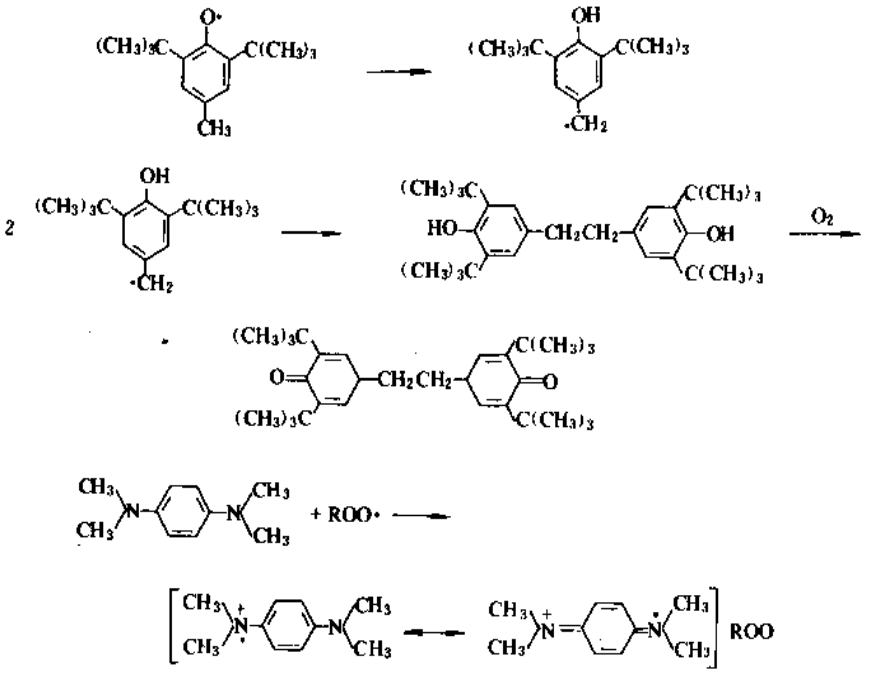


（2）

但由于处在高温下，它们仍没有足够的稳定性。因此，酚类的抗氧能力随着温度的升高而下降。4-甲基受阻酚在稳定过程中会使材料变黄。这是由于生成了双乙烯基苯醌衍生物。例如，抗氧剂264发生如下的反应，见式（1）、式（2）。



（1）



(2)

(3)

此外，受阻酚只能和ROO·、RO·反应，几乎不和R·自由基反应，是这类抗氧剂的缺陷。

(2) 电子给予体　二烷基二硫代氨基甲酸盐、二烷基二硫代磷酸盐和黄原酸盐（叔胺衍生物）没有 NH—基团，但有链终止型抗氧剂的作用。这是通过电子转移将ROO·还原成过氧阴离子ROO^-，反应式可用式(4)表示。

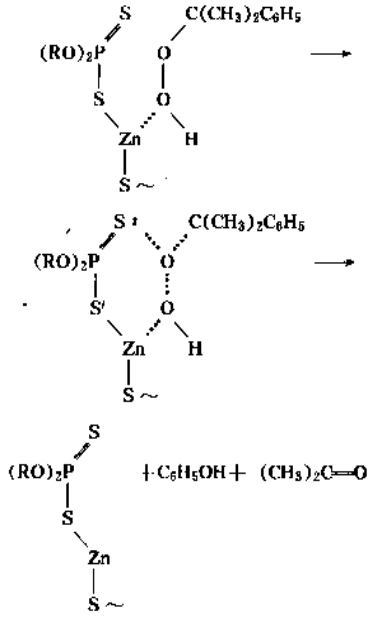
$$(R_2NCS_2)_2Zn+ROO\cdot \longrightarrow [R_2NCS_2ZnSCSNR_2]\ ROO^- \qquad (4)$$

某些对苯二胺除了给予氢的机理外，还通过电子转移络合物方式终止过氧自由基。*N*,*N*,*N'*,*N'*-四甲基对苯二胺与ROO·在自动氧化中生成 Wüster 自由基离子，使ROO·失去增长活性，见式(3)。

(3)自由基捕获体　自由基捕获体能与自由基加成，使之不能再行引发。自由基捕获体对减少氧化链长特别有效。例如，以过氧化苯甲酰为引发剂，亚麻油酸乙酯的氧化链长是241，但使用0.03%的自由基捕获体1，4-苯并氢酿，氧化链长减小到1。炭黑含有醌和多核芳烃，与烷基自由基R·加成，生成稳定的自由基，因而炭黑是有效的抗氧剂和光稳定剂。2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮氮氧化物自由基与R·生成稳定的分子结构。因此受阻胺是捕获烷基自由基的抗氧剂和光稳定剂（见光稳定剂）。

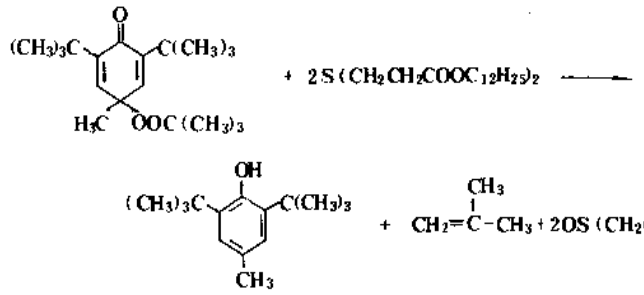
1.2.2.2.　预防型抗氧剂　预防型抗氧剂是那些能够除去自由基来源，抑制引发反应的物质。包括过氧化物分解剂、金属钝化剂、光稳定剂。过氧化物分解剂能把过氧化物还原成稳定的非自由基产物。过氧化物分解剂主要有硫化物和磷化合物。金属盐类除具有链终止型的作用外，也有分解氢过氧化物的作用。

(1) 金属盐类　二硫代氨基甲酸锌$(R_2NCS_2)_2Zn$、二硫代磷酸锌$[(RO)_2PS_2]_2Zn$，黄原酸锌$(ROCS_2)_2Zn$能够高效地分解氢过氧化物，1%的这类金属盐可将全部的氢过氧化物分解。对于金属盐类的作用曾提出了几种机理。布伦的机理认为先生成一个金属盐和氢过氧化物的复合物，后者经过一个环状过渡状态，再分解成稳定的物质。二硫代磷酸金属盐按式(5)分解苯异丙基过氧化氢[10]。



(5)

(2) 有机硫化物　有机硫化物主要包括硫代二丙酸酯、烷基（或芳基）硫化物、烷基（或芳基）硫醇。有机硫化物抑制自动氧化的研究表明，有效成分并不是硫化物本身，而是硫化物氧化和分解的产物。二氧化硫（最终氧化产物之一）是高效的氢过氧化物分解剂。硫化



(6)

物和二硫化物与氢过氧化物反应生成的亚砜和硫代亚磺酸酯、亚砜分解生成的次磺酸(RSOH)、硫代亚磺酸酯分解生成的硫代次硫酸[RSS(O)H],以及次磺酸氧化和反应的产物、次硫酸的更高的氧化产物(如磺酸、硫代亚硫酸、硫代硫酸、硫酸)都是氢过氧化物催化分解剂。

$$RSR+R'OOH\longrightarrow RSCOOOR+R'OH$$

$$RSSR+R'OOH\longrightarrow RSCOOOSR+R'OH$$

$$(CH_3)_3CSC(CH_3)_3 \xrightarrow{65\sim100℃} (CH_3)_3CSOH+CH_2{=}C(CH_3)_2$$

$$2(CH_3)_3CSOH\longrightarrow (CH_3)_3CCSSC(CH_3)_3+H_2O$$

硫代二丙酸酯(DLTP)的机理类似于硫化物和二硫化物。硫代二丙酸酯的抗氧能力来自亚砜的分解产物——次磺酸、$HOSCH_2CH_2COOC_{12}H_{25}$、$SO_2$等。由于每一个酸分子能够分解很多氢过氧化物分子,每个当量的有机硫化物可以分解很多当量的氢过氧化物。

此外,硫代二丙酸二月桂酯还能与受阻酚生成的环己二烯酮过氧化物反应,使受阻酚以41%的收率再生,见式(6)[3]。

(3) 亚磷酸酯 作为过氧化物分解剂,亚磷酸酯在低温下比硫酯类更好。与硫化物的稳定机理不同,亚磷酸酯抽出过氧化物中的氧,生成磷酸酯;氢过氧化物被还原成醇或醚:

$$(RO)_3P+R'OOH\longrightarrow (RO)_3P{=}O+R'OH$$

该反应是在常温下进行的化学计量反应。一旦所有的三价磷化物都被氧化,亚磷酸酯的抗氧化活性也就消失了。

亚磷酸酯又能钝化过氧自由基:

$$R'OO\cdot+(RO)_3P\longrightarrow (RO)_3P{=}O+R'O\cdot$$

$$R'OO\cdot+(RO)_3P\longrightarrow (RO)_2POR'+RO\cdot$$

如果RO·是受阻苯氧自由基,那么这类亚磷酸酯就有捕获R'OO·和R'O·的能力。实际上这类化合物与R'OO·的反应速度只是BHT的1/100,或者说亚磷酸酯与自由基的反应能力比酚类小得多。某些环状的亚磷酸酯如邻苯二酚亚磷酸酯是催化性的氢过氧化物分解剂。

(4) 金属离子钝化剂 金属离子钝化剂具有将金属离子络合到最大配位数,使催化活性的金属离子变成惰性络合物的作用。金属离子钝化是借助金属离子钝化剂的空间效应,封闭氢过氧化物和金属离子上的配位位置。能够形成多配位基和稳定螯合结构的螯合剂是最有效的金属离子钝化剂。

1.2.2.3. 抑制的自动氧化 抑制的自动氧化反应包括抗氧剂参加的链引发、链增长、链转移和链终止反应[6]。

(1) 链引发

$$ROOH\longrightarrow RO\cdot+ROO\cdot+\cdots$$

$$RH+O_2\longrightarrow R\cdot+HOO\cdot$$

此反应需要的能量大,速度慢。

$$AH+O_2\longrightarrow A\cdot+HOO\cdot$$

此反应需要的能量小,速度快。

(2) 链增长

$$ROO\cdot+RH\longrightarrow ROOH+R\cdot$$

$$R\cdot+O_2\longrightarrow ROO\cdot$$

(3) 链转移

$$ROO\cdot+AH\longrightarrow ROOH+A\cdot$$

$$A\cdot+RH\xrightarrow{O_2}AOOH+ROO\cdot \quad (\text{部分进行的反应})$$

$$RO\cdot+RH\longrightarrow ROH+R\cdot$$

$$HO\cdot+RH\longrightarrow H_2O+R\cdot$$

$$RO\cdot+AH\longrightarrow ROH+A\cdot$$

$$HO\cdot+AH\longrightarrow H_2O+A\cdot$$

以上各式中AH为抗氧剂。

(4) 链终止

$$2ROO\cdot\longrightarrow \text{非自由基稳定产物}$$

$$ROO\cdot+R\cdot\longrightarrow ROOR$$

$$2R\cdot\longrightarrow R{-}R$$

$$ROO\cdot+A\cdot\longrightarrow ROOA$$

$$2A\cdot\longrightarrow A{-}A$$

$$RO\cdot+A\cdot\longrightarrow \text{稳定产物}$$

$$HO\cdot + A\cdot \longrightarrow \text{稳定产物}$$

$$AH + ROOH \longrightarrow \text{非自由基产物}$$

式中AH为过氧化物分解剂。

1.2.2.4. 抗氧剂的结构和效率的关系[11]　在苯酚分子中引入烷基和羟基后提高了它的抗氧化能力。双烷基苯酚比单烷苯基酚有更高的抗氧活性，2、4或6位取代的苯酚有最好的抗氧效果。取代酚的抗氧活性随羟基屏蔽程度的提高而增加，在2和6位上分别引入一个甲基和一个叔丁基可达到最大活性，这说明在2和6位上的带α支链烷基的取代基使苯氧自由基稳定，增加了抗氧活性，但太大的屏蔽效应反而使抗氧活性下降。抗氧剂活性还取决于羟基氧原子上的电子密度大小，电子密度越大，O—H键越易断裂，抗氧能力越强。因此，苯环上给电子取代基（甲基、叔丁基、甲氧基）的取代使抗氧效率增加，吸电子取代基（硝基、羧基、卤原子）会使抗氧效率下降。3位上取代的效果与此类似，但取代酚的抗氧能力较小。此外，对位上的取代基团会影响2，6-二叔丁基苯酚的溶解度。大分子量取代基可减少抗氧剂的抽出和迁移。胺类结构上的取代基对抗氧效率的影响与酚类的情况基本一致，一般来说，氨基对位的给电子取代基取代使抗氧效率增加，吸电子取代基使抗氧效率下降。氮原子的空间受阻使抗氧效率增加，对苯二胺氮上的氢被仲烷基、苯基取代，抗氧效率大为增长。

关于硫化物的结构和抗氧效率的关系，研究表明：烷基上有支链存在时，增加了一硫化物的抗氧能力。如

$(CH_3)_3CC(CH_2)_2SC(CH_3)_3$ 有突出的抗氧效率。烷基上的羰基对抗氧能力的影响取决于羰基和硫原子的相对位置。硫原子在羰基的β位置如 $-SCH_2CH_2C-$ 的情形下，则有很大的抗氧能力。与一硫化物不同，简单的二硫化物（正丁基二硫化物、异丙基二硫化物）有很大的抗氧效率。比较复杂的烷基和芳基二硫化物的抗氧能力反而较小。

一般来说，烷基亚磷酸酯与氢过氧化物的反应速度常数比芳基亚磷酸酯大。因而在加工过程中，烷基亚磷酸酯消耗快；芳基亚磷酸酯消耗较慢，适合长期防护目的的使用。亚磷酸酯的水解稳定性和磷原子周围的空间位阻有关，空间位阻越大，耐水解性越好。例如，Irgafos 168水解稳定性最好，Ultranox 626次之，Weston 618最差。

此外，分子量、结构的其它部分对抗氧效率都有影响。分子量增大会减少抗氧剂的挥发性、相容性，改善耐热性。其它的结构部分也会影响耐热、色泽、相容等性能。

1.2.3. 协同效应和对抗效应

胺类或酚类抗氧剂与过氧化物分解剂相互配合，提高了材料的抗热氧老化性能，这是众所周知的协同效应。协同效应是指两种或两种以上的抗氧剂配合使用时，其总效应大于单独使用时各个效应的总和。Scott曾提出两个协同效应的概念：均协同效应是具有相同机理但活性不同的两个化合物之间的协同效应；非均匀协同效应是两个或几个不同机理抗氧剂之间的协同效应。酚类抗氧剂与硫代二丙酸酯在聚烯烃中一起使用产生的协同效应是非均匀协同效应。磷类化合物和酚类并用时产生的协同效应使聚烯烃的加工稳定性、变色性都大为改善。协同效应产生的原因，对非均匀协同效应来说，是链终止型抗氧剂减轻了过氧化物分解剂的负担，过氧化物分解剂减少了链终止型抗氧剂需要终止的自由基数量。协同效应的另一个原因是磷和硫类辅助抗氧剂能使酚类抗氧剂从苯氧自由基再生。

几个抗氧剂配合在一起，也会产生有害的作用，这称为抗氧剂的对抗效应。受阻胺由于呈碱性而和硫代二丙酸酯不相容，呈现对抗效应。硫化橡胶中的多硫化物和某些防老剂间也有对抗效应。仲芳胺及受阻烷基酚在聚乙烯中与炭黑（紫外光屏蔽剂）有对抗效应。

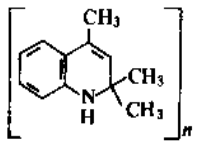
1.3. 主要的抗氧剂

1.3.1. 胺　类[10,12,13]

胺类抗氧剂是历史最久、效果最好的链终止型抗氧剂，对氧、热、臭氧、光、曲挠和铜害的防护效果极好。主要的类别是酮胺缩合物、二芳基仲胺、取代的对苯二胺、受阻胺（见光稳定剂）。大多数胺类抗氧剂生成深色的氧化产物，多用于橡胶、润滑油及燃料油中，在塑料工业中只限于电缆防护层、机械零件等颜色无碍品。

1.3.1.1. 酮-胺缩合产物　酮胺类是酮和苯胺、酮和对位取代苯胺、酮与二芳基仲胺的缩合产物，对热、氧老化有显著的防护效果。除RD外，也有良好的抗曲挠龟裂性能。

(1) 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物　见结构式(3)。



(3)

防老剂124是高分子量粉末状产品，其重要性不如低分子量的防老剂RD。

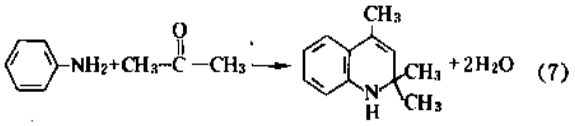
下面介绍防老剂RD。

主要性质：琥珀色到淡黄色粉末或粒状，软化点

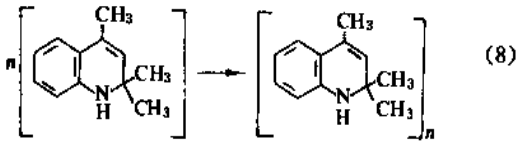
74～100℃，密度 1.06g/cm³。

应用及性能：用于天然橡胶，丁苯、丁腈、顺丁等合成橡胶及胶乳，抑制苛刻环境下的热氧老化、动态应力下的臭氧老化，但防曲挠龟裂效果较差。对金属催化氧化也有较强的抑制作用。本品不喷霜，污染性不显著。可少量用于浅色制品，但光晒会变棕色。对硫化一般无影响，但能增加氯丁橡胶的硫化活性。主要用于耐热和承受较高应力的工业制品，例如轮胎、胶辊、胶管、胶带、缓冲垫、密封件、胶鞋、胶乳制品，一般用量 0.5～2 份。最高可达 3 份。还用作聚乙二醇、二酯合成润滑剂的无灰抗氧剂，石油类润滑油的高温抗氧剂。在聚乙二醇刹车油中，使用量为 0.1～0.25%[14]。

生产方法：防老剂 RD 可用苯胺和丙酮为原料，盐酸为催化剂，在甲苯介质中、140℃下进行缩合来制备。也使用碘催化剂和二氯乙烷活化剂，碘用量为苯胺的 1.2～3.0%。苯胺和丙酮的缩合是在 165～175℃下进行的。如使用对氨基苯磺酸为催化剂在 170～175℃下缩合，苯胺与丙酮的摩尔比可为 1∶0.45～0.6。另外，苯胺与丙酮在酸性介质下又可先聚合，生成熔点 63～70℃的预聚物，然后中和，再行聚合可得到熔点 70～85℃的目的产物，经熔融、喷雾、冷却制得粒状产物。反应方程式见式 (7)、式 (8)。

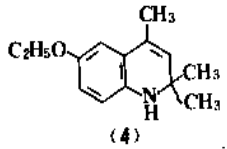


(7)



(8)

(2) 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉[13] 分子式 $C_{14}H_{19}ON$，结构式为 (4)，商品名防老剂 AW。



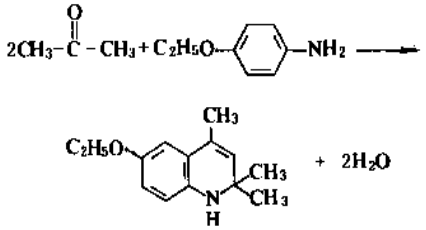
(4)

主要性质：褐色粘性液体，沸点 169℃ (1.6kPa)，密度 1.04g/cm³；或是加入惰性填充剂的粉末。

应用及性能：AW 是一个具有较好抗臭氧能力的橡胶防老剂，也具有光氧化及曲挠龟裂老化的防护能力。特别适合动态条件下臭氧龟裂的防护。主要用在轮胎、电缆、胶鞋等制品中。一般用量为 1～2%，也可用到 3～4%。与防老剂 4010NA 并用会提高它的防护效果。

纯的 AW 精制产品是食品和饲料抗氧剂和防腐剂，可用在蔬菜、脂肪、鱼、牛奶等食品中。

生产方法：苯磺酸催化剂、氮气、对氨基苯乙醚在缩合器中加热到 165～170℃。丙酮在 68～80℃，蒸汽压力 0.05～0.1MPa 下通入缩合反应器中。未反应的丙酮、对氨基苯乙醚和生成的水通过回流塔，高沸点物回流，丙酮被回收。当反应物料中对氨基苯乙醚的含量小于 2% 时，停止加入丙酮。反应结束后，物料在氮气中冷却到 70～90℃，然后减压精馏，收集 169～180℃/720～740mmHg 的馏分产品，冷却、粉碎和包装。反应方程式见式 (9)。



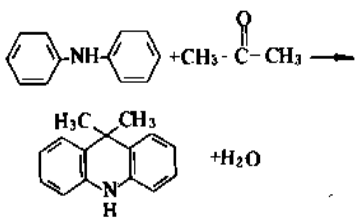
(9)

(3) 二苯胺-丙酮高温缩合物 商品名防老剂 BLE。

主要性质：棕色粘性液体或加有惰性填充剂的粉末状产品，密度 1.10g/cm³ (液体)，1.33g/cm³ (固体)。本品含 40～50%5,5-二甲基吖啶满，35～40%未反应的二苯胺及 25%未确定结构的芳胺。

应用及性能：BLE 是低成本、抗曲挠龟裂、喷霜性小的防老剂，具有良好的抗热、抗氧、抗曲挠性能和一定的抗臭氧及抗天候老化的能力。本品对合成橡胶的防护效果更好，在合成及天然硫化橡胶中的用量为 1～3%，主要用于轮胎、胶管、胶带以及其它工业制品。作为合成橡胶和胶乳的稳定剂，效果与防老剂 T 相当，用量可达 2%。在塑料工业中，本品可用作聚丙烯、PVC、聚酰胺的热稳定剂。

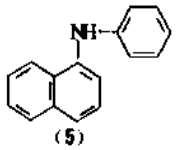
生产方法：碘催化剂、二苯胺和丙酮在搅拌下溶解。密闭反应器后，在温度 250℃下反应 3h，压力升到 3.5～4.0MPa。将反应物料冷却到 50℃，转入分凝器。然后加入苯和 1%的碳酸钠溶液，搅拌 30min。澄清，水洗两次，再蒸出丙酮和苯的混合物。物料冷却到 50℃后真空干燥，得到目的产物。反应方程式见式 (10)。



(10)

1.3.1.2. 二芳基仲胺 包括苯基萘胺和二苯胺两类。苯基萘胺类历史悠久，有很好的抗热、抗氧、抗曲挠性能。由于怀疑有毒，现在的使用量很小。二苯胺类具有良好的抗曲挠性和低污染性，抗氧化能力中等，挥发性大。对位引入烷氧基后挥发性下降，抗曲挠性显著提高。

(1) *N*-苯基-α-萘胺　分子式 $C_{16}H_{13}N$，结构式为(5)，商品名防老剂甲。



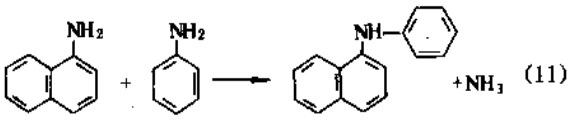
(5)

主要性质：淡黄色或紫色结晶粉末或粒状，相对密度 1.16～1.22，熔点 62℃。

应用及性能：防老剂甲为天然及合成（丁苯、氯丁等）橡胶硫化胶的防老剂，防护热、氧、曲挠和铜害引起的老化，在氯丁橡胶中兼有抗臭氧老化的性能。本品有污染性，易分散，不喷霜，在异戊硫化橡胶中防老效能比防老剂丁好。本品常与 *N*,*N*′-二苯基对苯二胺，2,4-二氨基甲苯、防老剂 4010NA 并用于硫化橡胶。防老剂甲主要用于轮胎、胶管、胶带、胶辊、胶鞋、工业制品，一般用量 1～2 份，最高可达 5 份。本品又是聚乙烯电线电缆的热稳定剂，一般用量 0.1～0.5%。也可用于聚丙烯、PVC、ABS 等塑料作热氧稳定剂使用。

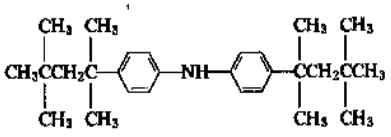
防老剂甲也是内燃机润滑油及防腐液体的稳定剂。

生产方法：在对氨基苯磺酸存在下，于 180℃蒸出熔融的α-萘胺和苯胺中的水分，使苯胺回流，然后在 240℃反应 2h，回收氨的水溶液，在 250℃/96～98kPa 蒸馏熔融物料，蒸出α-萘胺和残余的苯胺，得到目的产物。切片或再次蒸馏提纯。反应方程式见式（11）。



(11)

(2) 辛基化二苯胺　分子式 $C_{28}H_{43}N$，结构式为(6)，商品名防老剂 OD[15]。

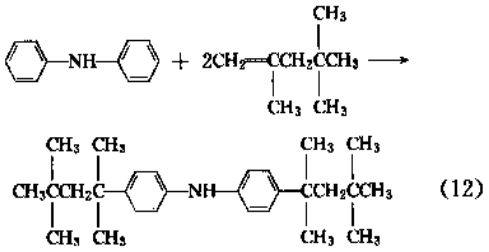


(6)

主要性质：白色结晶粉末，密度 1.02g/cm³，熔点 103℃。工业品是 90～97%双叔辛基二苯胺、3～8%单叔辛基二苯胺和 1～2%二苯胺的混合物。

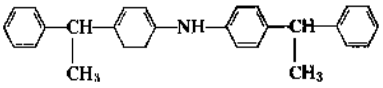
应用及性能：为各类橡胶、弹性体的通用抗氧剂，防护硫化橡胶热氧和曲挠老化。对氯丁橡胶特别有效。本品不起霜，为低成本和高效抗氧剂。在紫外光下连续曝晒会变色。主要用于不变色橡胶制品、聚酰胺热熔胶粘剂、石油及合成润滑油（无灰抗氧剂和耐高温抗氧剂），也用作硅烷及硅氧烷类合成润滑剂、液压传动液、各种工业用油、变速机油、发动机油、润滑脂和燃料油的抗氧剂。

生产方法：二苯胺与二异丁烯在硅酸铝催化剂和氮气（压力 0.3～0.5MPa）的存在下，于 130～155℃进行反应，二苯胺/二异丁烯/催化剂的摩尔比可为 1∶3∶0.5。烷化后用薄膜蒸发器蒸出未反应的二异丁烯和二苯胺。烷化液在异丙醇中结晶，过滤、洗涤、干燥，得到目的产物。二苯胺转化率 80%。反应方程式见式（12）。



(12)

(3) 4,4′-双(α-甲基苄基)二苯胺　分子式 $C_{28}H_{27}N$，结构式为（7）。



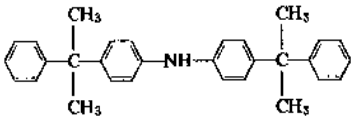
(7)

主要性质：红棕色粘稠液体或 30%的水乳液。本品为 4,4′-双（α-甲基苄基）二苯胺（70～75%）、4-(α-甲基苄基)二苯胺(11.5～12%)、二苯胺和未确定结构物质的混合物，是弱污染性抗氧剂。产品沸点 190～320℃/0.4kPa。

应用及性能：本品为各类合成橡胶硫化胶的防老剂，防护硫化胶热氧及臭氧老化、曲挠老化，有钝化变价金属的作用。用量 0.5～1.5%。30%的水乳液用于胶乳稳定。

生产方法：二苯胺和蒙脱土催化剂加热至 125℃，从物料下层通入苯乙烯，在搅拌下进行反应。反应结束后，物料冷却至 105～110℃，过滤。滤出的催化剂洗涤后干燥，可重复使用。滤液在 90℃/2.66kPa 蒸出苯乙烯，在 220℃/0.266kPa 蒸出二苯胺及单烷基化物。收集 220～320℃馏分为目的产物。

(4) 4,4′-双(α,α-二甲基苄基)二苯胺　分子式 $C_{30}H_{31}N$，结构式为（8）。



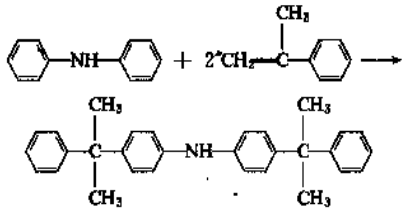
(8)

主要性质：白色粉末，熔点 102℃。

应用及性能：天然及合成（氯丁、丁苯、丁腈等）橡胶硫化胶的热氧及光臭氧老化的抗氧剂及合成橡胶大量使用的稳定剂。挥发性小，防护能力接近防老剂丁。对

氯丁橡胶特别有效，也是聚烯烃、石油、合成润滑剂的抗氧剂。本品在200～230℃下稳定。

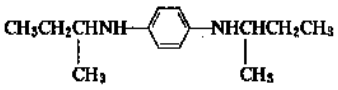
生产方法：蒙脱土催化剂、二苯胺、苯在沸腾温度下搅拌，然后在130℃下蒸出苯水共沸物，慢慢加入α-甲基苯乙烯，在130～135℃搅拌下反应。滤出催化剂，滤液在己烷中沉淀，得到目的产物。两次重结晶后，产品熔点101℃。收率75%。反应方程式见式（13）。



(13)

1.3.1.3. 对苯二胺类 本类对热、氧、臭氧、机械疲劳、有害金属均有很好的防护作用，是橡胶、燃料油的主要抗氧剂类，在工业上应用广泛。

(1) *N*,*N'*-二仲丁基对苯二胺 分子式$C_{14}H_{24}N_2$，结构式为（9）。

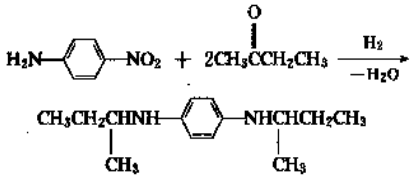


(9)

主要性质：红色透明液体，熔点15℃，沸点295～300℃，密度0.940～0.942g/cm³。

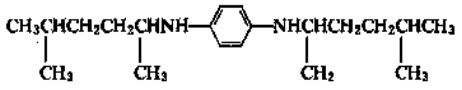
应用及性能：本品广泛用于汽油、润滑油，常与2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚等抗氧剂、金属钝化剂并用。也能防护天然及合成（丁苯、丁基、异戊、顺丁）橡胶制品的热氧老化及臭氧老化，防护能力与防老剂丁相当。用量0.5～3%。也作聚丙烯纤维稳定剂使用，用量1%以下。

生产方法：对硝基苯胺、丁酮（摩尔比为8∶1）和氢气从反应器上部加入，在5MPa压力和160℃下，通过含有铂、氟化合物的氯化铝催化剂层，反应产物从底部流出，冷却后分离出液状目的产物。对硝基苯胺转化率为99%。反应方程式见式（14）。



(14)

(2) *N*,*N'*-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺 分子式$C_{20}H_{36}N_2$，结构式为(10)，商品名防老剂4030。

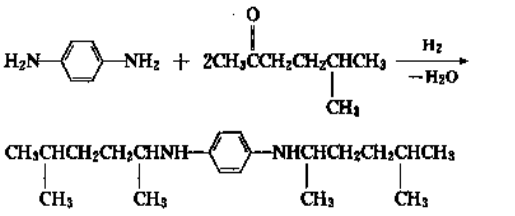


(10)

主要性质：暗红色粘性液体，密度0.910g/cm³，沸点237℃（1.9kPa）。

应用及性能：本品对天然及合成（丁苯、异戊、氯丁、顺丁等）橡胶硫化胶具有热氧及臭氧老化防护能力，静态抗臭氧能力优于防老剂4010NA，也有短期抗动态臭氧老化的能力。与4010NA、4020并用效果更好。在制品中不被水洗出。用量0.5～1.5%。毒性较4010NA小。作合成橡胶稳定剂的用量为0.25～1.0%。

生产方法：本品是用5-甲基-2-己酮还原烃化对苯二胺（或对硝基苯胺）而得。反应方程式见式（15）。



(15)

(3) *N*-苯基-*N*-环己基对苯二胺 分子式$C_{18}H_{22}N_2$，结构式为（11），商品名防老剂4010。

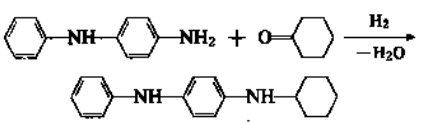


(11)

主要性质：浅灰色粉末，熔点115℃。

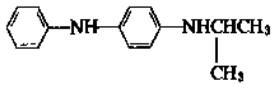
应用及性能：本品用于防护天然及合成（丁苯、顺丁、丁腈、氯丁）橡胶硫化胶的热氧、光、臭氧、曲挠以及有害金属的老化，主要用于轮胎、自行车胎、电缆及其它工业橡胶制品，用量1～3%。也可作合成橡胶的稳定剂，用量0.5～1.5%。本品又可作聚丙烯、聚酰胺、聚缩醛的热稳定剂，用量0.1～1%。亦是火箭燃料的稳定剂。

生产方法：本品是用骨架镍催化剂，在氢气压力下，对氨基二苯胺与环己酮进行还原烃化而得。反应方程式见式（16）。



(16)

(4) *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺 分子式$C_{15}H_{18}N_2$，结构式为（12），商品名防老剂4010NA。

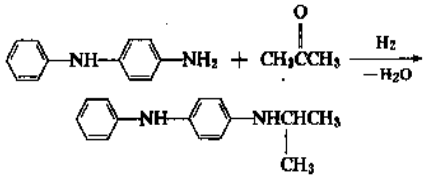


(12)

主要性质：白色结晶粉末，密度 1.2g/cm³，熔点 80.5℃。

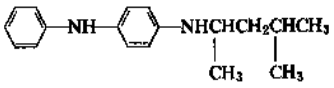
应用及性能：本品是天然及合成橡胶通用防老剂，具有优越的热氧、曲挠、臭氧、变价金属老化的防护作用。本品为轮胎使用的最重要的防老剂，全面性能优于防老剂 4010。也是合成橡胶稳定剂、火箭燃料抗氧剂。

生产方法：在高压釜中，Cu-Cr-Fe 催化剂、丙酮和预热后的对氨基二苯胺在 150℃、5.8MPa 压力下加氢进行还原烃化。反应结束后，物料用丙酮稀释，过滤出催化剂，从滤液中分离出丙酮和异丙醇，再蒸出未反应的对氨基二苯胺。减压蒸馏，收集 230℃/2.66kPa 馏分为目的产物。反应方程式见式（17）。



(17)

(5) *N*-（1，3-二甲基丁基）-*N'*-苯基对苯二胺　分子式 $C_{18}H_{24}N_2$，结构式为（13），商品名防老剂 4020。

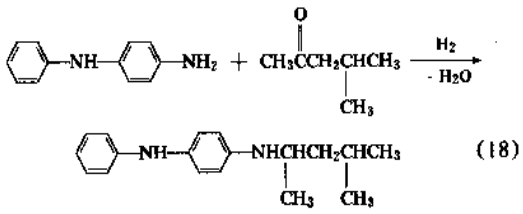


(13)

主要性质：灰色结晶粉末，密度 0.98～1.10g/cm³，熔点 50℃。

应用及性能：本品是天然及合成橡胶硫化胶防老剂，防护热氧、光及臭氧、变价金属引起的老化。耐水抽出性好，皮肤刺激性及毒性小。主要用于轮胎、胶带和工业橡胶制品。

生产方法：在高压釜中，甲基异丁基酮和对氨基二苯胺先于 40～50℃预热，使之溶解。加入 Fe-Cu-Cr 催化剂，在 180℃、4～5MPa 氢压下进行反应。生成物用原料酮稀释，滤出催化剂。滤液先蒸出溶剂，再真空蒸馏，收集 210～230℃/0.4～0.6kPa 的馏分为目的产物。反应方程式见式（18）。



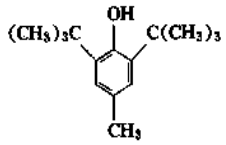
(18)

1.3.2. 酚　类

酚类抗氧剂大量用于塑料、合成纤维、橡胶、燃料、润滑油和食品。酚类有不污染、不着色的特点，也具有很好的抗氧能力。酚类可分为烷基化单酚、烷基化多酚、硫代双酚和多元酚。其它酚类衍生物在高分子材料、石油产品中也有一定的使用价值。

1.3.2.1.　烷基化单酚和烷基化多酚　分子量小的烷基化单酚防老化或抗氧能力较弱，只用于不苛刻的加工和应用条件及石油产品。分子量大的烷基化单酚和烷基化多酚对挥发稳定，并有更高的抗氧效率。有些品种与二芳胺效能相当。

(1) 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚　分子式 $C_{15}H_{24}O$，结构式为（14），商品名抗氧剂 264。

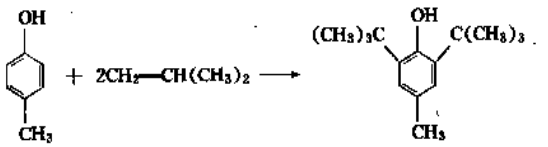


(14)

主要性质：白色片状结晶或粉末，密度 1.048g/cm³，熔点 70℃。

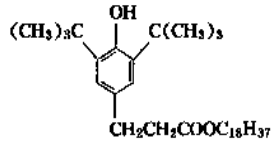
应用及性能：抗氧剂 264 是天然及合成橡胶的不变色、不污染抗氧剂，防护热氧、光及铜害的老化。在浅色橡胶制品中使用，用量 0.5～2%。在合成橡胶中用作生胶稳定剂，用量 2%以下。本品是聚烯烃、PVC、PS、ABS 的热氧稳定剂，用量低于 1%。本品又能有效防护润滑油、变压器油、燃料油的氧化，广泛用于石油工业。在食品中作为抗氧剂，允许用量可达 0.02%。

生产方法：在 65℃下，对甲酚在硫酸催化剂存在下与异丁烯反应而得。反应方程式见式（19）。



(19)

(2) 3-（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八烷基酯　分子式 $C_{35}H_{62}O_3$，结构式为（15），商品名抗氧剂 1076。

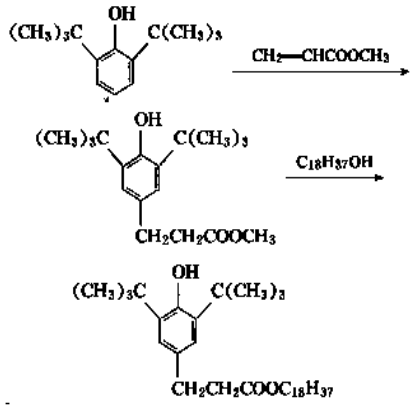


(15)

主要性质：白色结晶，烷点55℃。

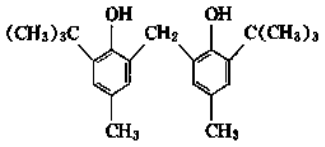
应用及性能：本品有极好的热稳定性和低挥发性，耐水抽提，主要用于PE、PP、PS、ABS，也用于聚甲醛、聚酯、聚酰胺、PVC、EPDM。在聚烯烃薄膜、纤维中的用量为0.1～0.5%。与DLTP有极大的协同效应。

生产方法：在叔丁醇介质中，以叔丁醇钾为催化剂，2,6-二叔丁基苯酚在50℃与丙烯酸甲酯反应。反应后蒸出溶剂，中和反应物料，用二乙醚萃取，再蒸馏。收集125～130℃/13.3Pa的馏分，为β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯。再以醇钾为催化剂，在85～90℃与十八醇反应。生成物加苯后中和、分离，蒸出溶剂并重结晶而得。反应方程式见式(20)。



(20)

(3) 2,2′-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)　分子式$C_{23}H_{32}O_2$，结构式为(16)，商品名抗氧剂2246。

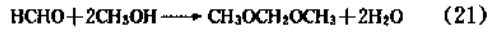


(16)

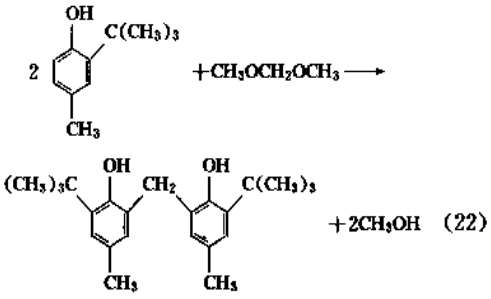
主要性质：白色结晶粉末，密度1.04g/cm³。

应用及性能：本品是浅色橡胶制品的主要防老剂，防护天然及合成橡胶的热氧、天候、曲挠及变价金属的老化，用量0.5～1.5%。作为合成橡胶稳定剂，用量1.5～2%。在多种塑料(聚烯烃、POM、PS、PVC、PU、PET、环氧树脂、聚丙烯腈)中作为热氧及天候老化的抗氧剂，用量0.5～1%。本品又用于燃料及润滑剂油、饲料。

生产方法：甲缩醛与2-叔丁基-4-甲基苯酚在酸催化剂存在下反应而得[13]。反应方程式见式(21)、式(22)。

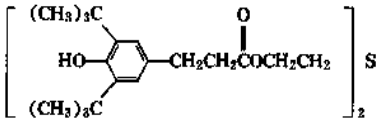


(21)



(22)

(4) 硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸)酯　分子式$C_{38}H_{58}O_6S$，结构式为(17)，商品名抗氧剂1035。

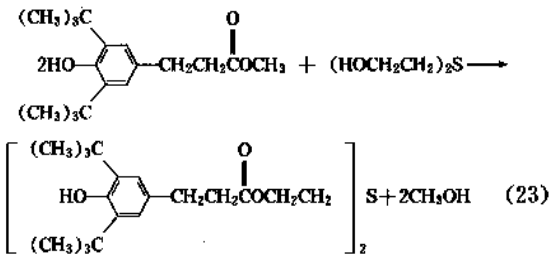


(17)

主要性质：白色结晶粉末，密度1.19g/cm³，熔点63～67℃。

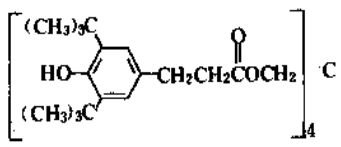
应用及性能：本品用于对热氧降解敏感的聚合物和有机物质，具有低挥发性。适用于聚烯烃、交联聚乙烯、HIPS，用量0.1～0.3%。也可用于丁苯、顺丁、EPDM、丁腈、氯丁橡胶及胶乳。本品又是透平油、汽轮机油的抗氧剂。允许用于食品包装材料。

生产方法：本品是3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸甲酯与硫代二缩二乙二醇反应得到的。反应式见式(23)。



(23)

(5) 四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯　分子式$C_{73}H_{108}O_{12}$，结构式为(18)，商品名抗氧剂1010。



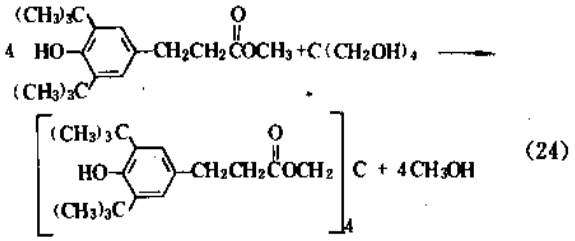
(18)

主要性质：白色粉末，密度1.12g/cm³。

应用及性能：本品是最优秀的聚烯烃抗氧剂之一，耐

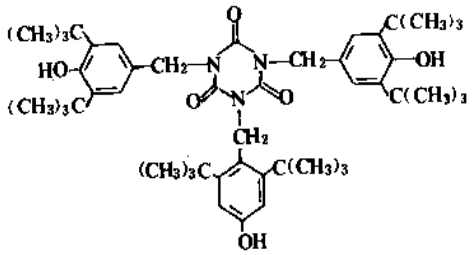
热及耐抽出性好。在聚烯烃中用量在0.5%以下，在PVC、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、ABS中用量为0.1～1%。本品又可用于天然及合成橡胶、蜡和油脂中。

生产方法：在碱性催化剂存在下，季戊四醇在90℃与3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸甲酯反应而得。反应方程式见式（24）。



(24)

（6）1,3,5-三(3′,5′-二叔丁基-4′-羟基苄基)均三嗪-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-三酮　分子式 $C_{49}H_{69}O_6N_3$，结构式为(19)，商品名抗氧剂3114。

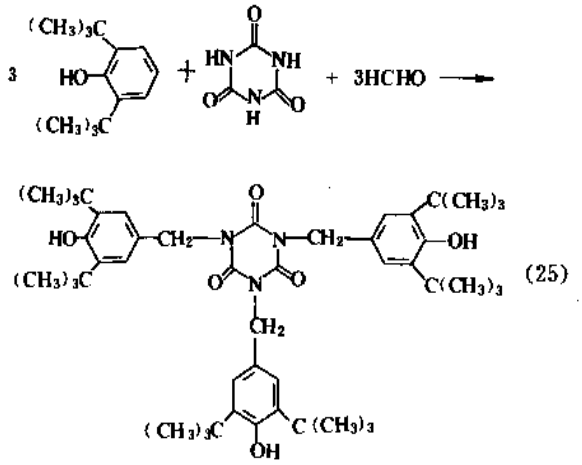


(19)

主要性质：白色细粉，密度1.03g/cm³，熔点221℃。

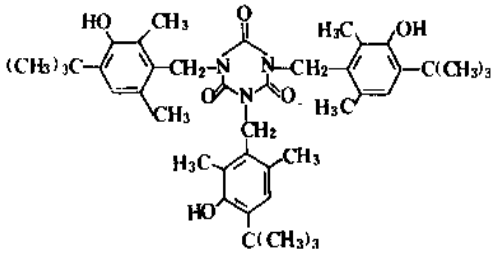
应用及性能：本品是聚丙烯、聚乙烯、ABS的热光稳定剂，在填充配合的聚合物体系中抗氧效果很好。与DLTP、DSTP并用，稳定效率提高。可用于与食品接触的聚烯烃材料。

生产方法：用2,6-二叔丁基苯酚、甲醛和氰尿酸反应得到，见式(25)。



(25)

（7）1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯　分子式 $C_{42}H_{57}O_6N_3$，结构式为（20），商品名抗氧剂1790。



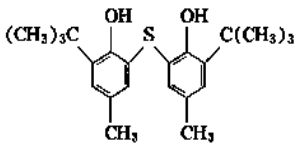
(20)

应用及性能：本品是聚烯烃、HIPS、ABS、PU的高效抗氧剂，其用量为其它优秀抗氧剂的一半（0.02～0.1%）时达到同等效果。抗抽出、长期热稳定性好。与DLTP并用可进一步提高长期热稳定性。

生产方法：2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚与甲醛、盐酸反应，生成4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基氯。后者在三乙胺和溶剂二甲基甲酰胺存在下，与三聚氰酸反应得到本品。

1.3.2.2.　硫代双酚和多元酚　硫代双酚的抗氧性能类似于烷基化双酚，是无污染型抗氧剂，由于具有链终止型和过氧化物分解剂的双重功能而表现了较高的抗氧化效率。但其分解过氧化物的能力不如硫代二丙酸酯。本类与炭黑、紫外线吸收剂有良好的协同效应而广泛用于橡胶、胶乳及塑料工业。硫代双酚主要的品种是2,2′-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(防老剂2246)和4,4′-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)(抗氧剂300)。多元酚类的防老化性能与烷基化单酚相似或略高，缺点是有轻微喷霜现象。多元酚主要品种有2,5-二叔丁基氢醌和2,5-二叔戊基氢醌。该类常用于胶乳制品。

（1）2,2′-硫代双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）　分子式 $C_{22}H_{30}O_2S$，结构式为（21），商品名防老剂2246。



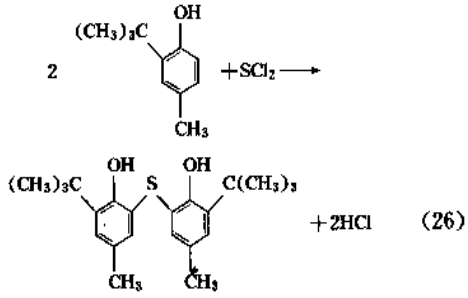
(21)

主要性质：无色结晶粉末，熔点88℃。

应用及性能：本品为天然及合成橡胶白色及彩色制品的防老剂，也有抗臭氧及抗疲劳的防护效能，用量1.5～2%。与炭黑、烷基酚、亚磷酸酯并用有提高抗光老化能力的作用。常用于白色轮胎胎侧胶及胶乳制品。本品又能有效地防护PVC、聚烯烃热氧降解。

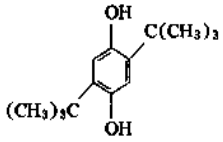
生产方法：熔融的2-叔丁基-4-甲基苯酚与汽油在10～15℃、搅拌条件下逐渐加入二氯化硫，再于30～

60℃进行反应。生成物在－10℃结晶，过滤后用苯重结晶。分离、洗涤、干燥及研磨。反应方程式见式（26）。



（26）

（2）2,5-二叔丁基氢醌　分子式 $C_{14}H_{22}O_2$，结构式为（22）。

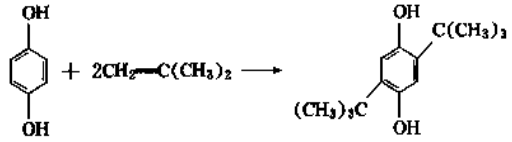


（22）

主要性质：浅灰色结晶，熔点 218℃。

应用及性能：本品防护天然及合成橡胶制品，聚烯烃、聚甲醛等塑料的热氧和光老化。在聚烯烃、聚甲醛中的用量 0.01～2%。作为聚烯烃纤维中使用的抗氧剂用量 0.5%。

生产方法：对苯二酚与催化剂稀硫酸加热到 50℃，在搅拌下加入异丁烯（摩尔比可为 1∶2.6），于 50～60℃反应 2h。反应结束后冷却、过滤、中和、水洗，在真空下于 60～70℃干燥，得到目的产物。反应方程式见式（27）。



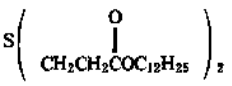
（27）

1.3.3. 硫代二丙酸酯和亚磷酸酯类

硫代二丙酸酯是硫化物类中消费量最大的类别，广泛用于聚烯烃、PS、ABS、热固性聚合物，给予高温苛刻条件下的热氧老化和颜色稳定方面的防护。其缺点是与受阻胺的对抗效应以及高温下加工稳定性的不足。

亚磷酸酯是磷类抗氧剂代表性的类别。膦酸酯也正在商业化。本类特点是增加加工稳定性和抑制着色。亚磷酸酯主要用于聚烯烃、ABS 和某些 HIPS（抗冲击聚苯乙烯），丁苯橡胶聚合时应用本类作稳定剂。其中以防老剂 TNP 用量最大。亚磷酸酯还用作聚氯乙烯 Ba-Cd、Ca-Zn 稳定剂的螯合剂，提高稳定效率。

（1）硫代二丙酸二月桂酯　分子式 $C_{30}H_{58}O_4S$，结构式为（23），商品名抗氧剂 DLTP。

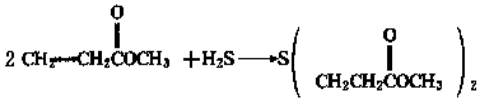


（23）

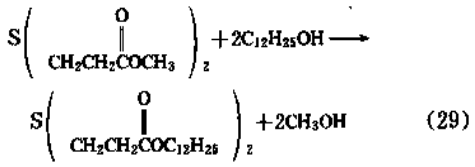
主要性质：白色结晶粉末，熔点 42℃。

应用及性能：本品具有分解氢过氧化物和再生酚类抗氧剂的功能，广泛用于聚丙烯、聚乙烯、ABS，也用作润滑油、蜡、合成胶、油脂的氧化抑制剂。一般用量为 0.1～1 份。在食品包装薄膜中使用 0.02%。

生产方法：用三乙胺做催化剂，丙烯酸甲酯在 60℃下与硫化氢反应，当 $n_D^{20}=1.474\sim1.475$ 时结束反应。物料过滤、蒸馏，得到的硫代双丙酸甲酯置于反应器中，加入月桂醇和四氯化钛，在 150～190℃进行酯交换反应，并蒸出生成的甲醇。生成的物料再用活性炭处理，处理后过滤、蒸馏，得到目的产物。反应方程式见式（28）、式（29）。

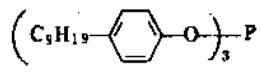


（28）



（29）

（2）亚磷酸三（壬基苯基）酯　分子式 $C_{45}H_{69}O_3P$，结构式为（24），商品名抗氧剂 TNP。

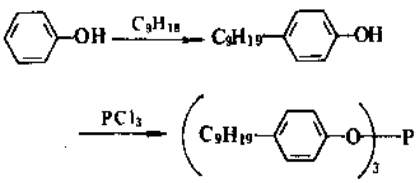


（24）

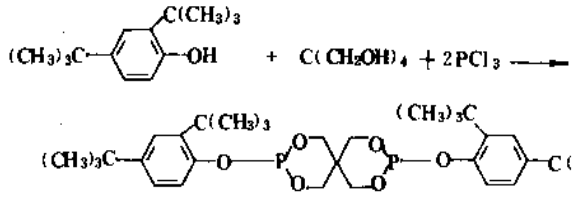
主要性质：无色到淡黄色液体，凝固点－19℃，密度 0.99g/cm³。本品在水和酸中水解。

应用及性能：本品可作合成橡胶（丁苯、丁腈、丁基、聚氨酯等）、胶乳的稳定剂，防止贮存及加工时的凝胶化或热氧老化。可提高氯丁橡胶的光稳定性。也用于 PVC、耐冲击聚苯乙烯、ABS、PC、氯乙烯聚合物，防止热氧老化。本品具有防止烷基酚抗氧剂变色的作用。在合成橡胶中的用量为 1～2%，塑料中的用量为 0.1～1%。可用于与食品接触的聚合物。

生产方法：壬烯和苯酚在酸性介质中进行烷化可得壬基苯酚，分离得到的对位壬基苯酚与三氯化磷反应，得到目的产物。反应方程式见式（30）。



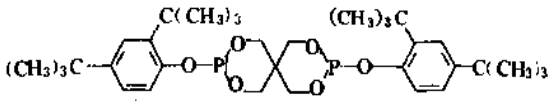
（30）



(31)

(3) 双 (2,4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯

分子式 $C_{33}H_{50}O_6P_2$，结构式为 (25)，国外商品名 Ultranox 624。



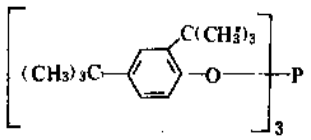
(25)

主要性质：白色结晶固体，密度 0.45g/cm³，熔点 160～175℃，闪点 168℃ (PMCC)，含磷量 10%。

应用及性能：本品是聚烯烃和 PVC、ABS、PC 等多种聚合物的抗氧剂，具有抑制高温加工降解，改善颜色稳定性，提高制品抗热、光降解的作用。可与酚类抗氧剂、光稳定剂并用，得到最佳加工性和长期老化稳定性。

生产方法：以甲醇钠为催化剂，2,4-二叔丁基苯酚与二苯基季戊四醇二亚磷酸酯反应，或 2,4-二叔丁基苯酚、季戊四醇、三氯化磷直接反应，得到目的产物。反应方程式见式 (31)。

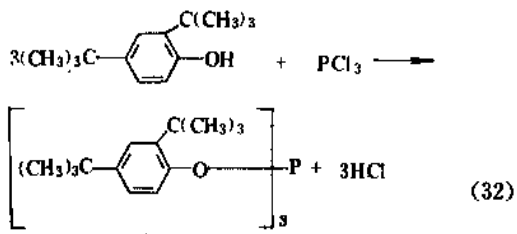
(4) 亚磷酸三 (2,4-二叔丁基苯基) 酯　分子式 $C_{42}H_{63}O_3P$，结构式为 (26)。



(26)

主要性质：白色自由流动性粉末，熔点 183℃，密度 0.98g/cm³。

应用及性能：本品是聚烯烃良好的加工稳定剂，具有良好的耐水解稳定性和抗萃取性，能防止或减轻加工过程的变色和熔融指数的变化，并可改善光稳定性。与酚类抗氧剂有协同效应。适用于 HDPE、LDPE 作加工稳定剂，用量 0.05～0.3份。也广泛用于 PP、PVC、ABS、聚酯、纤维素树脂。



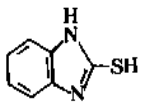
(32)

生产方法：2,4-二叔丁基苯酚与三氯化磷反应可得。反应方程式见式 (32)。

1.3.4. 其它类

本类中的几个抗氧剂含有硫、氮或硫、磷原子。这类产品具有一定的工业重要性，在工业上广泛应用。

(1) 2-巯基苯并咪唑　分子式 $C_7H_6N_2S$，结构式为 (27)，商品名防老剂 MB。

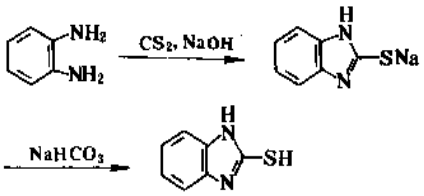


(27)

主要性质：黄白色粉末，熔点 304℃。

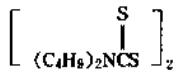
应用及性能：本品为橡胶辅助防老剂，不污染，对热氧、天候老化，变价金属毒害有中等抗氧效率。在天然橡胶、二烯类合成橡胶中的用量为 1～2%。作生胶稳定剂，在丁苯、丁腈、聚氨酯橡胶中的用量为 0.5～1.5%。本品又可作聚丙烯、聚乙烯的热稳定剂，使用量可达 0.5%。本品也可用于聚酰胺、聚氨酯泡沫。

生产方法：在 30℃下，向邻苯二胺中加二硫化碳和氢氧化钠，在 40℃下进行反应。再加进碳酸氢钠继续反应，得到目的产物。反应方程式见式 (33)。



(33)

(2) 二丁基二硫代氨基甲酸镍　分子式 $C_{18}H_{36}N_2S_4Ni$，结构式为 (28)，商品名防老剂 NBC。



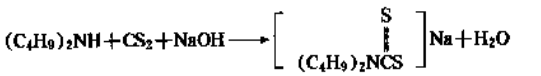
(28)

主要性质：绿色结晶粉末，熔点 90℃，弱污染性。

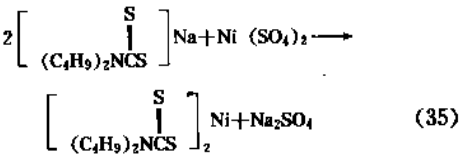
应用及性能：本品能防护天然及合成 (丁苯、氯丁等) 橡胶的热氧及光、臭氧老化，用量 2～5%。

生产方法：二正丁胺与二硫化碳、氢氧化钠反应得

到二丁基二硫代氨基甲酸钠，再与硫酸镍反应得到产品。反应方程式见式（34）、式（35）。

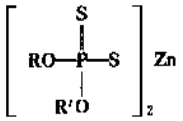


(34)



(35)

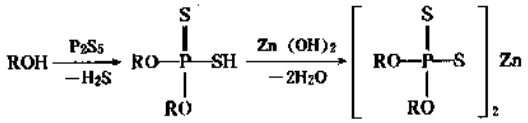
（3）二烷基二硫代磷酸锌　结构式为（29）。



R—异丙基，或 $C_{6\sim10}$及更高的烷基；R′—$C_{12\sim16}$烷基

(29)

本类产品是应用最广泛的润滑油抗氧剂，具有抗腐蚀及抗磨性。生产方法是以醇或烷基酚为原料与五硫化二磷反应，得到二烷基（或二芳基）二硫代磷酸，再和氢氧化锌反应生成锌盐。反应方程式见式（36）。



(36)

1.4. 毒性和安全

有关安全和毒性的各种法规是安全生产和使用的保证。抗氧剂广泛应用于高分子材料、石油产品、食品、医药及饲料工业，这要求充分掌握抗氧剂本身的毒性、对环境的影响以及应采取的安全和卫生措施，或停止生产和使用不符合安全卫生法规的品种。

大多数抗氧剂 $LD_{50}>2000mg/kg$ 体重，可视为接近无毒。一些在食品包装材料上使用的间接应用抗氧剂已经过 FDA 的审检和批准，这类抗氧剂通过包装材料、加工设备可能会转移到食物上来，据信对人的健康不会产生危害。

尽管抗氧剂在惰性塑料中是相当安全的，但是它的蒸汽、粉尘和悬浮微粒对人体健康及安全是有害的。在加工操作和混合时可能产生抗氧剂的升华、挥发和出现粉尘，为此必须配备个人用的卫生和安全防护器材，如防护眼镜、面具、手套、防护衣。通风等公共安全设施必须完善。抗氧剂可制成粒状、片状、母料、液体等形态，以防止粉尘危害人体及污染环境。

食品抗氧剂必须遵循法定允许量的要求。

抗氧剂毒性是根据急性毒性、亚急性毒性、慢性毒性、过敏性、累积后效应、致癌性的试验结果来评价的。LD_{50}为受试动物群半数致死一次给药量，以 mg/kg 体重表示。毒性和 LD_{50}的关系见表 3。亚急性毒性是 2～3 周至 3 个月间连续给动物服药，动物的中毒症状、体重变化和病理解剖状况。慢性毒性是微量给药半年到两年，动物的病理学变化、体内累积情况。还有一种毒性系数表示法，即大约 90 天无毒性效果动物的每日饲喂给药量，其单位是 mg/kg 体重。表 4 为酚类抗氧剂的毒性数据。表 5 列出某些胺类抗氧剂的毒性数据。表 6 列出某些磷化合物类抗氧剂的毒性数据。表 7 为硫类抗氧剂的毒性数据[5]。

表 3　LD_{50}与毒性的关系

LD_{50}，mg/kg 体重	毒　性
<1	极端毒性
50～500	中等毒性
500～5000	稍有毒性
5000～15000	事实上无毒
>15000	无毒

表 4　酚类抗氧剂的毒性[9]

序号	抗氧剂名称	急性毒性			亚急性毒性		日容许摄取量（无作用量）
		动物	方法	LD_{50} mg/kg	动物	症　状	
1	棓酸异戊酯	小白鼠	经口	1280～1850			
2	丁基化羟基苯甲醚(BHA)	大白鼠	玉米油溶液经口	4130		含量 0.05%以上，给药 4～5 个月，在前胃、肝处见到组织变化；使用通常食品添加量的 52 倍，经 32 周未见危害	0.5～2.0 mg/kg (5000ppm)
		大白鼠	水悬浊液经口	5000			
		大白鼠	经口	2900			
		小白鼠	阿拉伯胶经口	650			
		小白鼠	经口	1250			

续表

序号	抗氧剂名称	急性毒性			亚急性毒性		日容许摄取量（无作用量）
		动物	方法	LD_{50} mg/kg	动物	症　状	
3	丁基化羟基甲苯(BHT)	大白鼠	经口	1700～1970	大白鼠	每日给药0.2～0.4g/kg，经2个半月，见到体重增加，血液中酶的活性减少，肝的脂肪代谢异常	0～0.5mg/kg (1000ppm)
		大白鼠	经口	2450			
		大白鼠	经口	2400			
		猫	经口	940～2100			
		兔	经口	2100～3200			
		小白鼠	经口	1390			
4	4,4′-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)	小白鼠	经口	＞8000	小白鼠	含0.05～0.5%的饲料喂养，经90天未见异常	
5	2,4-二辛基硫代-6-(4′-羟基-3′,5′-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三嗪	小白鼠	经口	＞5000			
6	棕酸十二烷基酯	大白鼠	经口	6500			(350ppm)
		大白鼠	腹腔内	100～120			
7	2,6-二叔丁基-4-羟基甲酚	大白鼠	经口	7000			1.75mg/kg
8	2,2′-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	大白鼠	经口	6500			
9	3-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸十八烷基酯	大白鼠	经口	＞10000			
10	抗氧剂1010	小白鼠	经口	＞5000			
11	对苯二酰基双(2,6-二甲基-4-叔丁基-3-羟基苄基)硫化物	大白鼠	经口	＞10000			
12	4,4′-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	大白鼠	经口	5000		每天的饲料中添加0.05%，未出现任何症状	0.05mg/kg
		小白鼠	经口	＞3000			
13	三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯	大白鼠	经口	＞6800			
14	三[β-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰乙氧基]异氰尿酸酯(Sekanox201，大阪精化)	小白鼠	经口	＞14230			
15	2,5-二叔丁基氢醌	小白鼠	经口	15000			
16	Irganox MD 1024	大白鼠		4500			
17	Irganox 1098	大白鼠		5000			

表5　某些胺类抗氧剂的毒性

序号	抗氧剂名称	急性毒性		
		动　物	方　法	LD_{50},mg/kg
1	1,3-二甲基丁基-*N*-苯基对苯二胺(防老剂4020)	小白鼠	葵花籽油液经口	2500
2	*N*,*N*′-二(1,4-二甲基戊基)对苯二胺(防老剂4030)	小白鼠	葵花籽油液经口	750
3	*N*-苯基-*N*′-异丙基对苯二胺(防老剂4010NA)	小白鼠	葵花籽油液经口	850
4	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	小白鼠	经口	3200～4270
		大白鼠	静脉注射	178
		小白鼠	经口	3000
5	吩噻嗪型抗氧剂	大白鼠	经口	5000
6	防老剂4010	小白鼠	经口	3900
7	防老剂4020	小白鼠	经口	3200

续表

序号	抗氧剂名称	急性毒性		
		动物	方法	LD_{50},mg/kg
8	防老剂 4030	小白鼠	经口	1780
9	防老剂 4010NA	小白鼠	经口	3000～3900
10	防老剂 BLE-25	小白鼠	经口	4000
11	防老剂 H	小白鼠	经口	18500
12	防老剂甲	小白鼠	经口	1200
13	防老剂丁	小白鼠	经口	1450
14	防老剂 RD	小白鼠	经口	1450

表 6 某些含磷抗氧剂的毒性

序号	抗氧剂名称	急性毒性			日容许摄取量（无作用量） ppm
		动物	方法	LD_{50},mg/kg	
1	三(壬基苯基)亚磷酸酯	大白鼠	经口	28	3300
2	亚磷酸三苯基酯	大白鼠	经口	2800	
3	亚磷酸二苯基异癸酯	大白鼠	经口	>10000	
4	亚磷酸三(十八烷基)酯	大白鼠	经口	>10000	
5	三癸基亚磷酸酯	大白鼠	经口	>3160	
6	双(十八烷基)季戊四醇二亚磷酸酯	大白鼠	经口	>10000	
7	3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸双十八酯	大白鼠	经口	>5000	
8	邻苯二酚亚磷酸异丙酯	小白鼠	经口	2200	

表 7 含硫抗氧剂的毒性

序号	抗氧剂名称	急性毒性			日容许摄取量（无作用量） ppm
		动物	方法	LD_{50},mg/kg	
1	硫代二丙酸	小白鼠	经口	2000	
		大白鼠	经口	3000	
2	硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP)	小白鼠	经口	>2000	
		大白鼠	经口	>2500	
3	硫代二丙酸二硬脂基酯 (DSTP)	小白鼠	经口	>2000	30000
		大白鼠	经口	>2500	
4	硫代二丙酸月桂基硬脂基酯	小白鼠	经口	>6000	
5	硫代二丙酸二(十四烷基)酯	小白鼠	经口	>10000	
6	β,β'-硫代二丁酸双(十八烷基)酯	小白鼠	经口	>9000	
7	硫醇基苯并咪唑锌盐	小白鼠	经口	740～860	
8	三丁基硫脲	小白鼠	经口	3000	

随着技术的进步，化学产品的安全和卫生受到日益严格的法规限制。美国的 OSHA 对苯胺的最大接触允许浓度现在已限制到 2ppm，邻甲苯胺限制到百万分之几。这将给防老剂的生产厂家很大的影响，必须采用更有效的技术措施以达到这个标准。关于抗氧剂粉尘问题，也采取了种种技术来降低其毒害，特别是对抗氧剂还加强

了毒理学研究、致癌性和突然变异性方面的研究和控制，根据研究的结果限制或停止有毒性或致嫌毒性品种的生产。国外已停止生产的品种有 Nocrac ISO（二苯胺异丙醚），该品污染环境。因含萘胺停产了 *N*-苯基-*β*-萘胺（防老剂丁）、3-羟基丁醛-*α*-萘胺缩合物（Nocrac A）、3-羟基丁醛-*α*-萘胺（Nocrac C）、防老剂丁（*N*-苯基-*β*-萘胺）和防老剂 H 的混合物（Nocrac HP）。因毒性嫌疑停止了 *N*，*N'*-双（1-甲基庚基）对苯二胺（UOP 288）等品种的生产。有关各类抗氧剂的毒性数据可参看文献[16]。从中也可看到抗氧剂 BHT 作为食品添加剂，其卫生性的研究现状。

1.5. 经济概况

按照 Hofman 的统计和估算，橡胶防老剂和稳定剂世界消费总量 1988 年为 375kt，1990 年为 373.7kt，1994 年预计会有 416.1kt。1988 年美国橡胶防老剂和稳定剂的产量是 85.1kt，西欧的生产量为 68kt。日本橡胶防老剂的生产量 1989 年为 16.9kt，消费量为 32.8kt。

美国、日本及西欧塑料抗氧剂的消费量、品种类别比例、年增长率见表 8～表 10。

表 8　美国塑料抗氧剂的年消费量

抗氧剂名称	消费量，kt		1988～1993 年增长率，%
	1988 年	1993 年	
受阻酚	9.98	12.43	4～5
BHT	4.08	4.17	0～1
TNPP	3.76	5.11	6～7
其它磷酸酯	3.27	4.26	5～6
硫酯	3.63	3.81	1
其它（包括胺类及二硫代酸金属盐）	2.95	3.58	4
合计	27.67	33.36	4

表 9　日本塑料抗氧剂的年消费量

抗氧剂名称	消费量，kt		1988～1993 年增长率，%
	1988 年	1993 年	
受阻酚	7.4	8.2	2
BHT	8.5	9.4	2
亚磷酸酯	3.1	3.4	2
硫酯	2.1	2.3	2
合计	21.1	23.3	2

塑料抗氧剂的消费量，1991 年美国约为 26.2kt，1996 年预计 29.9kt，增长率为 14%。西欧 1992 年为 32kt，增长率为 5%。日本 1993 年为 23.3kt，增长率为 2%。1987 年美国生产的抗氧剂品种结构比例是二苯胺类占 12～15%（8.1kt），对苯二胺类占 50%（27.2kt），亚磷酸酯类占 14%（8.2kt），二氢喹啉类占 10%（5.4kt）。酚类的比例小于亚磷酸酯。

表 10　西欧塑料抗氧剂的年消费量

抗氧剂名称	消费量，kt	
	1987 年	1992 年
受阻酚	7.4	9.6
BHT	5.0	6.5
亚磷酸酯	7.0	8.9
硫酯	3.7	4.6
其它（胺类）	1.9	2.4
合计	25.0	32.0

中国的抗氧剂工业始于 1952 年。首先是防老剂甲和防老剂丁投入工业生产。随着中国合成材料工业的飞速发展，各类抗氧剂相继工业化。目前中国抗氧剂的生产工业已经具备了相当规模，已经能够满足橡胶、塑料等工业对各类有效抗氧剂的基本需要，正在进行的开发和研制工作将使中国抗氧剂的生产和技术赶上世界先进水平。

中国抗氧剂的总生产能力超过 40kt/a。1989 年的生产量为 19kt，其中防老剂甲和防老剂丁占 48%，二氢喹啉类占 24%，对苯二胺类占 15%，防老剂 BLE、MB 等占 6%，酚类占 7%。随着中国近年来经济的快速发展，中国的助剂工业也发生了很大的变化，抗氧剂生产量的进一步增长、新品种的工业化促进了中国合成材料工业和石油产品工业的飞速发展。

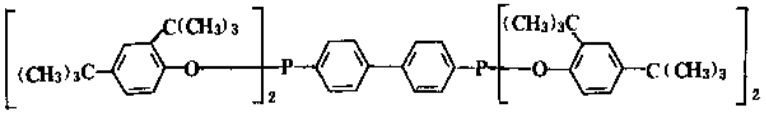
1.6. 应　用[17]

抗氧剂广泛用于橡胶、塑料、纤维、润滑剂、燃料油中。不同材料和不同的加工及应用条件要求不同的防护体系，不饱和聚合物容易氧化，因而合成及天然橡胶使用较高效率的胺类防老剂；饱和聚合物氧化的活泼性较小，因而多数塑料可使用酚类抗氧剂。高温、变价金属、曲挠应力等因素会使氧化加速。另外，不同抗氧剂具有不同的效率和特点。因此，不同材料和制品都有其最恰当的抗氧防护体系、最适当的配合和用量，通过这种配合体系，防护材料可以达到最好的性能比价（性能/价格）。

1.6.1. 塑　料[18]

在塑料抗氧剂的消费比例中，聚烯烃约占 47%，主要是聚乙烯，其次为聚丙烯。LDPE 及聚丙烯的消费比例还会增长。苯乙烯系树脂中的用量约占 43%。

1.6.1.1. 聚烯烃　聚烯烃包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、交联聚乙烯和聚丙烯。提高聚烯烃稳定性一般使用受阻酚、亚磷酸酯和硫酯。吹



(30)

塑包装薄膜(LDPE和HDPE)应用抗氧剂264和DLTP，LDPE和HDPE中的用量分别为0.01%和0.02%。为了提高线性低密度聚乙烯和高分子量高密度聚乙烯的加工稳定性，酚类与亚磷酸酯(膦酸酯)并用。膦酸酯p-EPQ可以防止鱼眼或矢斑的生成，Sandoz公司生产的Sandstab p-EPQ的结构式为(30)。

对聚乙烯电线电缆，为了提高材料的持久性，要使用高分子量的受阻酚，如抗氧剂1010、1076、WSP、CA等。动力电缆可用抗氧剂1010、300、1035、RD及DLTP。交联聚乙烯低压绝缘材料应使用抗氧剂300、2246-S、1010、1035、CA、DLTP。大功率聚乙烯绝缘材料，与炭黑、铜接触的PE电线电缆多使用硫代双酚。

聚丙烯由于结构上的原因，有更大的氧化活泼性。稳定聚丙烯所用的抗氧剂一般与聚乙烯相同，但在聚丙烯中的用量更大，一般最低用量比聚乙烯大10～20倍，在0.1～0.2%之间。典型的PP加工稳定剂是抗氧剂264与TNP、p-EPQ、Weston 618、Irgafos 168、Ultranox 626(0.05～0.25%)等亚磷酸酯或亚膦酸酯并用来防护。加工稳定性要求不高时可只用高分子量的受阻酚。长期防老化可使用0.1～0.5%的1076、1010、3114、330等抗氧剂或与DLTP、DSTP(0.1～0.5%)并用。胺类限用于聚烯烃有色制品及填充聚烯烃制品，如防老剂BLE、H，防老剂甲、4010以及NBC。

1.6.1.2. 聚苯乙烯和苯乙烯树脂 聚苯乙烯在室温和加工温度下稳定，只有在特殊需要的情况下(如回收料加工)才使用抗氧剂。通常是并用抗氧剂TNP和264，但抗氧剂1076(0.15%)单独使用或与磷类并用效果更好。对于丁二烯/苯乙烯共聚物、抗冲击PS，为防止挤出或压延时变黄和降解，也应用0.5～1%抗氧剂264和适量的TNP或DLTP，而0.1%的抗氧剂1076、565或CA效果更好。抗氧剂1076、2246并用Irgafos 168可防止苯乙烯-丙烯腈共聚物加工时的降解及变色。ABS最好应用抗氧剂1076、1010、2246、Antioxidant 425、264，并并用TNP、DLTP。

1.6.1.3. 聚酰胺 聚酰胺对热氧老化不够稳定。胺类抗氧剂的效果优于酚类，常用的胺类有防老剂H、4010和防老剂丁，用量2～3%。受阻酚和亚磷酸酯亦能有效地抑制聚酰胺热氧及光老化，推荐使用G1-1098(*N*,*N*′-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]己二胺)及抗氧剂1010、CA、330或264，用量0.3～0.7%。无机物中有效的品种是碘化钾、环烷酸铜(用量0.1～1%)。

1.6.1.4. 聚氯乙烯、聚碳酸酯及热塑性聚酯 增塑或未增塑的PVC可应用4，4′-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚)、辛基化二苯胺和BLE。一般PVC稳定是用金属皂类氯化氢接受体。亚磷酸酯作螯合剂可提高稳定效果。少量的抗氧剂用于增塑剂的保护。

聚碳酸酯有较高的热稳定性，但在加工条件下会造成表面变暗和机械性能下降。聚碳酸酯一般用少量亚磷酸二苯基酯、亚磷酸三苯基酯来防护。

聚对苯二甲酸乙二醇酯对氧在较高的温度下稳定。但在200℃以上，会发生氧化，导致机械性能下降。亚磷酸三(4-叔丁基苯基)酯、Ultranox 624及626可抑制其氧化，减少分子的降解及产品着色。

1.6.1.5. 聚缩醛 聚缩醛的抗氧防护使用胺类比酚类效果好，这是由于胺能吸收释放出的甲醛。推荐使用4，4′-二甲氧基二苯胺、防老剂H，酚类中可选用抗氧剂2246、1010、330、WSP，一般用量0.5～1%。乙酰化聚甲醛的防护可使用抗氧剂WSP(1%)或防老剂RD(0.5%)、防老剂4010(0.5%)。

1.6.2. 橡 胶

室温或高温下的硫化和未硫化橡胶受热、光、氧、周期性负荷的作用会发生氧化降解，失去应有的物理机械性能。防老剂用于橡胶以抑制或延缓这种氧化。在橡胶工业中应用防老剂已有多年历史。按应用目的不同，防老剂又分为生胶稳定剂和硫化橡胶防老剂。生胶稳定剂是在聚合中加入的，用于干燥、贮存及加工前的老化防护，保证未硫化橡胶有良好的贮存性和制得高质量的制品，一般用量0.6～3%，常以溶液、乳液、分散体等方式加入。硫化橡胶防老剂是在炼胶时加到干橡胶中，其用量较生胶稳定剂的用量大。

1.6.2.1. 天然橡胶[19] 天然橡胶过去最常用的防老剂是防老剂甲和丁，目前逐步被对苯二胺类衍生物取代。效果最好、用量最大的是防老剂4010NA、4020、4010RD、BLE。二苯胺类和对苯二胺类抗疲劳效果很突出，在轮胎、胶带等制品中非常重要。RD对苛刻的热氧及热老化有防护能力。非污染性的抗氧剂264及SP常用于对老化防护要求不太高的浅色制品。防老剂2246及2246-S是抗氧效率更高的品种。酚类还常用于乳胶制品。

1.6.2.2. 丁苯橡胶和顺丁橡胶[20] 丁苯橡胶因

主链上有双键而使抗老化性能下降。稳定剂最常用的是防老剂SP、亚磷酸酯和防老剂丁。制品的热氧老化防护常使用防老剂甲（防老剂丁）、RD、BLE。浅色制品用防老剂2246、SP、300。抗曲挠应用防老剂H、AW、*N*，*N'*-二苯基乙二胺。防老剂4010NA、BLE又具有钝化金属的作用。

顺丁橡胶为不饱和橡胶，需加一定量防老剂提高抗老化能力。抗氧剂264和SP可用作稳定剂和用于防护要求不高的制品，浅色制品应用防老2246、MB、WSP可有更好性能。防老剂RD和AW比BLE有效。充油顺丁橡胶可使用1.25份4010NA与0.75份RD。顺丁轮胎胎面、胎侧多用防老剂4020、H、RD体系。4020与MB并用或者4010NA与MB并用有最好的协同效果。

1.6.2.3. 氯丁橡胶、丁腈橡胶和异戊橡胶　氯丁橡胶有良好的耐久性，为了防止老化可应用与天然橡胶相同的防老剂。例如耐热制品使用辛基化二苯胺（用量4份）、防老剂4010NA、防老剂甲、*N*-苯基-*N'*-（对甲苯磺酰基）对苯二胺（Aranox 1份），耐曲挠制品使用防老剂MB或4010/防老剂甲体系，不污染变色制品使用防老剂2246或WSP。

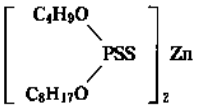
丁腈橡胶的耐热氧和大气老化的性能优于天然橡胶，丙烯腈含量高时耐氧化性更好，对紫外光老化较天然橡胶稳定，但不及氯丁橡胶。浅色丁腈橡胶制品用防老剂2246，一般制品可用1.5～2份的防老剂RD、BLE，抗疲劳制品又可用防老剂4010、H，对高耐热、耐抽出丁腈制品可用反应性防老剂。

聚异戊二烯橡胶是双烯烃化合物，比天然橡胶老化性差。浅色制品可单独或并用防老剂TNP、425、2246、MB。污染型防老剂与天然橡胶应用的防老剂相同[20]。

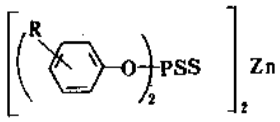
其它橡胶如丁基橡胶因不饱和度小，耐氧化能力好，一般不需加防老剂。要求耐天候老化性能优异的电缆材料一般用UOP88、微晶蜡、NBC进行抗臭氧防护。浅色制品的耐热防老化可应用1010、300、2246等抗氧剂。

1.6.3. 润滑剂[17]

用于润滑油的抗氧剂居抗氧剂总消费量的第二位。防止润滑油高温氧化最常用二烷基（或二芳基）二硫代磷酸锌。在发动机油、压缩机油、汽车和工业高压齿轮油、曲轴箱油中，结构式为（31）和（32）的抗氧剂（一般用量1～2%）有良好的防护效果，它们与0.2～0.5%的酚类或胺类并用会提高润滑油的高温使用寿命。萜烯和其它烯烃与五硫化二磷的反应产物也是曲轴箱润滑油类有效的抗氧剂。



（31）

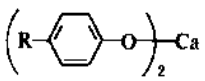


（32）

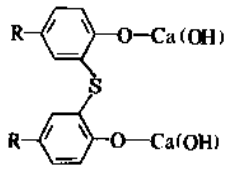
4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚）可用于高温及高负荷操作润滑油的抗氧化防护。

在低粘度润滑油中，氨基酚如对羟基二苯胺的抗氧化能力很好，而且生产工艺简单。

可作为内燃机、柴油发动机润滑油的高温抗氧剂还有烷基酚钙盐类及硫化烷基酚钙类，其结构式为（33），（34）。



（33）



（34）

润滑脂的抗氧剂是酚类、胺类、二烷基二硫代氨基甲酸锌类，用量在0.2～1%。

合成润滑剂的抗氧剂是烷基化二苯胺、三烷基取代苯酚、二烷基二硫代磷酸锌、高碳烷基萘酚。燃气轮机的合成酯（润滑剂）使用0.75%的辛基化二苯胺。

N,*N'*-亚水杨基-1,2-丙二胺用作润滑油的金属离子钝化剂。

石油产品抗氧剂见表11[4]。

1.6.4. 汽　油

贮放的汽油会因氧化和聚合变色及凝胶。凝胶状物降低发动机的效率，增加腐蚀，0.01ppm，的铜就会促使过氧化物分解。因此在汽油中加进抗氧剂和金属钝化剂来保证汽油的质量。通用的汽油抗氧剂是抗氧剂264和*N*,*N'*-二仲丁基对苯二胺，一般用量为2.83～5.66ml/L，铜抑制剂双水杨叉丙二胺的用量为5.7～14mg/L。其它常用的抗氧剂包括2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔

丁基苯酚、2,6-二烷基苯酚和2,4,6-三烷基苯酚混合物、对羟基二苯胺、*N*,*N'*-二辛基对苯二胺。航空汽油中抗氧剂的用量为24mg/L。除使用抗氧剂264和上述各抗氧剂外还有*N*,*N'*-二异丙基对苯二胺、混合叔丁基苯酚等。参见表11和文献[4]。

表11 石油产品抗氧剂[4]

序号	抗氧剂名称	应 用	用量,%
1	2,6-二叔丁基苯酚	汽油,喷气燃料	
2	2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	汽油	
3	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	汽油,喷气燃料,变压器油,透平油	0.1～5
4	丁基化羟基苯甲醚(BHA)	蜡	
5	4,4'-亚甲基双(2,3-二叔丁基苯酚)	发动机油	
6	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	汽油,喷气燃料	
7	4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)	蜡	
8	4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)	蜡,润滑油,工业用油	
9	*N*-正丁基对氨基苯酚	汽油	
10	二仲丁基对苯二胺	汽油,喷气燃料	
11	4,4'-四甲基二氨基二苯基甲烷	润滑脂,工业用油	0.1～0.5
12	α-萘胺	发动机油	
13	*N*-苯基-α-萘胺	发动机油,工业用油	
14	*N*,*N'*-二亚水杨基-1,2-丙二胺	汽油,喷气燃料	
15	吩噻嗪	燃汽轮机油,润滑油	
16	卵磷脂	润滑油,分散剂	
17	二烷基二硫代磷酸锌	润滑油	
18	硫代二丙酸二月桂酯	润滑油,蜡,工业用油	
19	硫代二丙酸二(十八烷基)酯		

1.6.5. 粘合剂

热熔粘合剂和水基粘合剂将有很大发展。从丙烯酸树脂、羧基氯丁橡胶制备的水基粘合剂中,松香树脂乳化剂不稳定,尤其在使用天然橡胶或丁苯橡胶时,更应进行抗氧化防护。热熔粘合剂在177～204℃下应用,并含有不稳定的结构,因此会有分解、变色、结皮、粘度变化等现象,因此要求耐热和持久性好的抗氧剂。一般热熔粘合剂使用酚类和亚磷酸酯,高熔点的三元酚用于聚丙烯基热熔粘合剂。

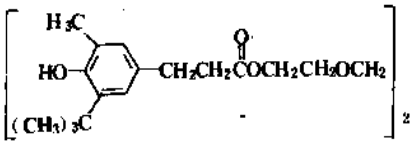
1.6.6. 食品和饲料

抗氧剂能延缓食品的酸败,增加贮存时间。食品抗氧剂必须符合国家卫生部门的要求,并按规定的限量使用。食品标签应说明添加抗氧剂的目的。广泛使用的食品抗氧剂是抗氧剂264和BHA(丁基化羟基苯甲醚)、酸丙酯。叔丁基氢醌(TBHQ)是美国1972年批准的食品用抗氧剂。抗氧剂264和BHA、AW在饲料中抑制维生素A、维生素E、胡萝卜素、叶黄素的氧化。抗氧剂264、BHA是主要的饲料抗氧剂。其它食品抗氧剂还有抗坏血酸、抗坏血酸钠、抗坏血酸钙、DLTP等。有关食品用抗氧剂的介绍可参见文献[4]。

1.7. 发 展

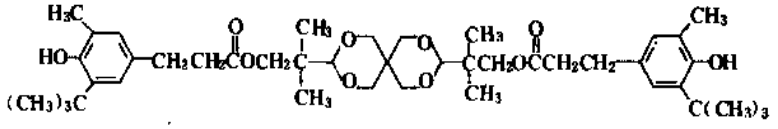
随着汽车、建材和电器市场塑料需求量的增长,回收材料的利用,加工技术的进步以及子午轮胎的普及,对抗氧剂的性能和效率提出了更高的要求。高效、低毒、耐热和耐抽出新产品的开发以及协同效应的应用是抗氧剂技术发展的趋势。

非对称受阻酚除Cyanox 1790外,Irganox 245(双[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸二缩三乙二醇酯])是一种熔点76～79℃的高效抗氧剂,与硫酯有很大的协同效应,主要用于高抗冲击聚苯乙烯。其结构式为(35)。



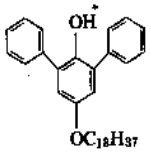
(35)

日本Sumitomo公司的Sumilier GA-80也是一种半受阻酚和高效抗氧剂,达到相同的稳定效果时,用量只有其它优秀抗氧剂的一半。它的特点是与硫酯类抗氧剂有高协同效应。该品主要用于高稳定性和严重着色场合的防护,主要用于聚丙烯。化学结构为:3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷[21]。其结构式为(36)。

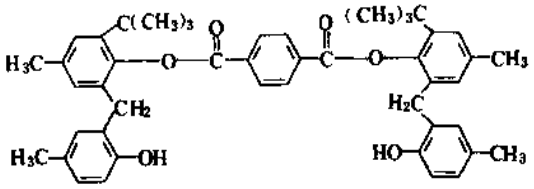


(36)

Akzo公司开发的Perkanox PC-19 [2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚，结构式为(37)，熔点62～63℃]和Rohne Poulenc公司开发的HPM-12 [结构式为(38)]也是高效酚类抗氧剂，与硫酯的协同效果极大，因而用量省。在这些物质中，羟基的空间位阻低，苯氧自由基稳定性高，尤其是2,6-二苯基苯酚衍生物的苯氧自由基在固相中以醌型结构存在，自由基稳定性更高[9]。

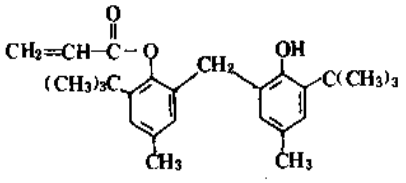


(37)



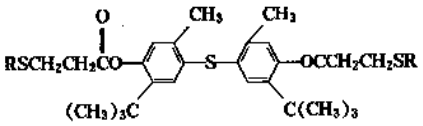
(38)

日本住友公司还开发了一类新抗氧剂，商品名为Sumilizer GM和GS。随着加工温度和生产速度的提高，聚合物在惰性气氛下进行加工，GM和GS能防护惰性气氛下加工的聚合物。在无氧热降解稳定中，它们主要稳定烷基自由基R·，而不是ROO·，据称GM和GS对无氧气氛下的丁二烯系聚合物特别有效。GS比GM的着色性更好。GM是2-叔丁基-4-甲基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)苯基丙烯酸酯，结构式为(39)[22]。研究表明，结构上的丙烯酸基捕获R·自由基生成稳定的苯氧自由基。



(39)

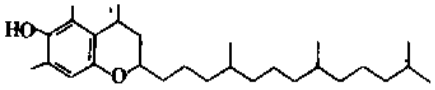
Mark AO-23是一种多功能的抗氧剂，其化学结构为(40)。它改进了硫代双酚相容性和着色性差的特点。本产品在苛刻条件下具有良好的抗热氧老化能力，主要用于聚烯烃PP、PE、ABS和弹性体[9]。



(R=$C_{12\sim14}$烷基)

(40)

随着抗氧剂264毒性问题的提出，人们对安全性的关心日益增高，开发了维生素E(α-生育酚)作自由基清净剂，商品名为Ronotec 200、201及202，推荐用于PP、PE。本品在300℃才挥发，作为加工稳定剂与抗氧剂1010、亚磷酸酯并用，有最好的高温稳定性和颜色稳定性。其化学结构为(41)[23]。



(41)

回收塑料的利用要求防止重复加工时的氧化降解，因此亚磷酸酯、膦酸酯的重要性增加。亚磷酸酯具有加工稳定作用和抑制醌类结构生成的作用，因此常和酚类并用，特别是用于高撕裂的加工条件。

Ultranox 626对PP、PE、HDPE、PET等多种聚合物都有很好的稳定效率，熔融指数和颜色变化减少，故可用于回收塑料加工。

Ethyl公司开发了一种含氟的亚磷酸酯，商品名为Ethanox 398，具有高热稳定性和高水解稳定性及很小的收湿性，在收湿和抗水解性能方面优于其它所有亚磷酸酯。GE公司开发的Ultranox 627A也是抗水解性能好的亚磷酸酯。Ultranox XR-633(2,4,6-三叔丁基苯基)双亚磷酸酯是一个正在开发的水解稳定性好的产品。

在含硫抗氧剂方面，アデカ、アーカス公司开发了Alark AO-412S，化学名称为季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸)酯。该产品耐挥发，抗热氧老化性能卓越，相容性优良。主要用于PP、PE、ABS，与酚类并用的效果大大优于DLTP、DSTP。

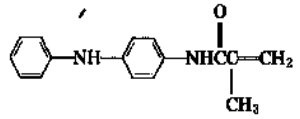
另一类低分子量的硫代二丙酸聚酯(Tenanena 2000)在PP、PE、ABS中有更好的耐热和耐抽出效能。Pennwalt公司的Anoxsym是一种硫酯，据称它的价值在于具有硫酯及亚磷酸酯的特点，性能优于亚磷酸酯和硫酯。该产品是只有C、H、S原子的双烷基硫醚，水解稳定性好，没有臭味。

在耐热和抗抽出方面的技术进展包括控制释放型抗氧剂及键合型抗氧剂等的开发及应用。链终止型抗氧剂在低温范围内发挥作用，预防型抗氧剂在100℃以上发挥过氧化物分解剂的作用，但高分子材料的加工温度远远超过这个温度，在实际应用时抗氧剂会因交联、挥发、

抽出而损失。

控制释放型抗氧剂是将抗氧剂包封在微细胶囊内，通过物理的方法控制其慢慢释放，从而使损失减少，并提高效率。交联基料法是把溶解在甲苯中的抗氧剂与基料藻朊酸钠乳化，然后用氢氧化钙使之交联，形成微胶囊状的释放控制型产品[24]。这种技术应用于高效但挥发性大的抗氧剂如抗氧剂 264 特别有效，使氧化诱导期增长，高温下损失量降低，最终提高了效率。古特异公司的一项研究工作是用醋酸纤维素做基料和防老剂 4020 一起喷雾干燥，闪蒸溶剂，制成微胶囊状 4020。得到的这种延迟释放型 4020 具有长期的和更高的抗氧效率[25]。

键合型抗氧剂是一类能和聚合物化学结合的反应性抗氧剂，它的抗氧基团连接在弹性体链上，因而这种抗氧剂不易抽出、迁移和挥发。例如固特异公司生产了一种使用键合型抗氧剂的丁腈橡胶 Chemiqum HR，这种橡胶在燃料及油类中使用或在高热环境下使用有很好的性能，键合型抗氧剂是 *N*-（4-苯胺基苯基）甲基丙烯酰胺，结构式为（42）。

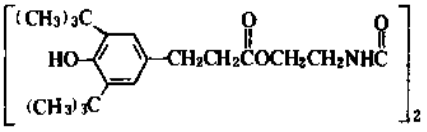


（42）

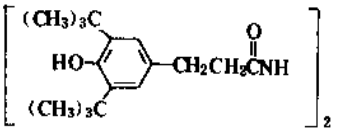
协同效应在抗氧剂的开发中占有重要位置，尤其是取代传统抗氧剂的新结构尚未有突破性的进展。在弹性体领域内，对苯二胺类与 RD、BLE、MB 的协同作用使胶料提高了抗热、抗曲挠的能力。在塑料范围内，受阻酚和亚磷酸酯复配型新产品的广泛应用提高了材料的加工和长期稳定性，例如新开发的受阻酚/亚磷酸酯的混合物 Cyanox 2777 可用于回收聚烯烃的薄膜及厚模制品[26]。

另外一种称做非化学协同效应的稳定途径最近也有报道。将不与氧反应的苯甲酸苯基酯、八甲基四硅氧烷作为惰性材料加到聚合物中，被聚合物吸附中心吸附，取代了吸附中心上的抗氧剂分子。这种处理减少了吸附中心对抗氧剂分子活性的约束，增加了链终止反应的速度。在等规聚丙烯、聚酰胺中对抗氧剂 1010 进行的研究表明，苯甲酸苯基酯降低了抗氧剂的临界浓度，增加了链终止反应的速度，降低了氧化的速度[27]。这种惰性物质使诱导期增加的作用即非化学协同效应具有一定的意义。

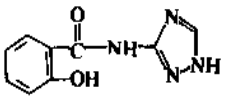
金属离子钝化剂能够螯合活性金属离子，降低其氧化还原电位，从而抑制氢过氧化物的分解。金属钝化剂的开发主要是改善升华性、喷霜性、分散性，以及研制多功能性品种。例如 Uniroyal 公司生产的 Naugard XL-1（43）、西巴嘉基公司研制的 Irganox MD-1024（44）、Adaka-Alkas 公司开发的 CDA-1（45），都具有良好的老化稳定性，着色性及变色性很低，在聚丙烯中有卓越的效果。



（43）



（44）



（Mark CDA-1）

（45）

2. 抗臭氧剂

2.1. 概 述

1925 年人们发现臭氧具有破坏橡胶的作用，之后开始了不饱和聚合物臭氧破坏的研究。随着光化学研究的进展，人们又发现臭氧对饱和烃有破坏。现在对于臭氧破坏聚合物的事实，以及臭氧老化是大气老化的一个部分的事实，已为人们熟知。

二次世界大战后，大气中的臭氧浓度缓慢增加，并且广泛应用了撕裂强度低的合成聚合物或共聚物，臭氧老化变得更加严重。50 年代人们开始研究橡胶臭氧龟裂的防护，继而出现了臭氧老化的抑制剂——抗臭氧剂的应用。抗臭氧剂是一类用于抑制和延缓聚合物臭氧龟裂的物质[1,17]。

2.1.1. 橡胶的臭氧龟裂老化[5]

大气中臭氧浓度大约 0～10pphm（亿分之一），随地区、气候条件、自然环境的差异而有不同。不饱和弹性体在一个临界应力的作用下与臭氧反应，产生表面龟裂。裂纹的方向与应力方向垂直，裂纹的深度比氧化降解产生的裂纹要深。许多高不饱和度的弹性体在含臭氧的大气和应力的作用下对臭氧龟裂是敏感的。

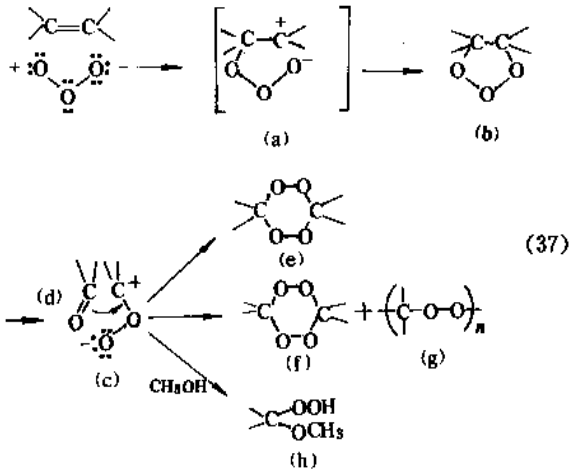
不饱和弹性体臭氧龟裂的研究表明，橡胶表面在松弛状态或应变状变下都会发生臭氧龟裂的化学反应。但是只有在足够的能量作用下（这个能量的大小与弹性体

的本质无关），才会出现龟裂裂纹和新的橡胶表面。

压缩应力不会引起龟裂。在橡胶臭氧老化时伴随产生链式自由基反应，这种链式自由基氧化可用抗氧剂来抑制。但是抗氧剂不能阻止拉力作用下的臭氧龟裂。

2.1.2. 臭氧龟裂反应的机理

烯烃臭氧裂解和不饱和弹性体臭氧龟裂的机理首先是Criegee提出的：烯烃和臭氧加成后生成1,2,3-三氧杂环烷（b），三氧杂环烷分解成两性离子（c）和羰基化合物（d），在大多数情况下，它们能再结合得到臭氧化物（e）。见式（37）。



(37)

两性离子和羰基化合物的再结合取决于它们的结构，即取决于和羰基团相联基团的空间位阻大小。当（d）为醛基时生成（e）。如果（d）的空间位阻很大，使（d）失去反应能力，两性离子（c）二聚合生成环状的二过氧化物（f），或者聚合得到多过氧化物（g）。在含有活泼氢的化合物（如甲醇）中，两性离子和它反应生成甲氧基氢过氧化物（h）。（g）是橡胶表面上生成的坚硬的皮膜，（h）是一种聚合物自动氧化的引发剂。弹性体的臭氧裂解就是第一个臭氧化物分裂成两性离子和羰基化合物的过程。在没有应力作用于橡胶表面时，（c）和（d）容易结合，而应力的存在阻止了（c）和（d）的结合。Criegee机理解释了臭氧龟裂的许多现象，但仍有一些现象不能解释。

另一种理论认为不饱和键与臭氧在表面上反应，使橡胶表面变成一些受有应力的环状臭氧化物。应力使弹性体分子链拉长，更多的不饱和键被暴露出来与臭氧反应，生成臭氧化物主架，导致龟裂。还有一种理论认为相邻弹性体分子链之间形成臭氧化物交联链的机率增多，导致橡胶表面脆化和龟裂。

2.1.3. 臭氧龟裂的防护

抑制和延缓臭氧龟裂有物理防护和抗臭氧剂防护两种方法。

2.1.3.1. 物理防护　物理防护是在聚合物的表面上涂以树脂（烷基树脂，酚醛树脂，PVC，PU）或将蜡加到聚合物中，蜡很快扩散到聚合物表面上，形成一个臭氧不能通过和对臭氧攻击不敏感的保护膜，从而能防止臭氧与弹性体分子的反应。石蜡往往从表面上一片一片地脱落，在挠曲力的作用下脱落更快；微晶蜡的脱落性小，但喷霜缓慢。石蜡与微晶蜡组成的混合物可使微晶蜡较快地迁移到表面上来，起到静态抗臭氧防护作用。在挠曲力的作用下微晶蜡也会脱落，因此选用一种在动态应力下具有更好效果的高粘度的微晶蜡最为合适。

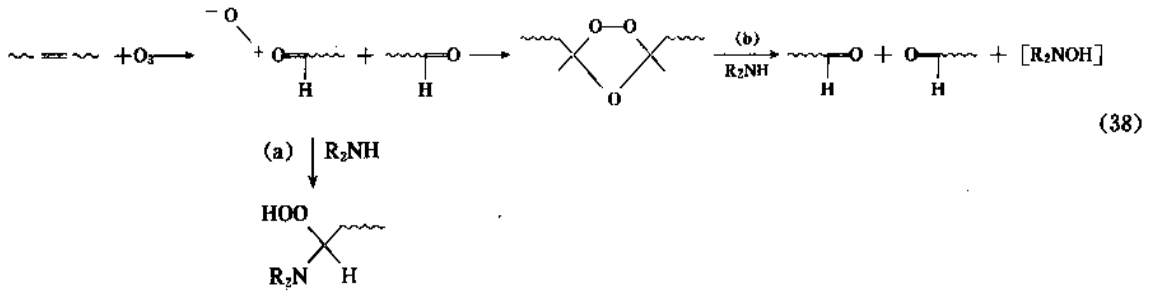
蜡的用量必须适当，用量太小不起作用，用量过大又会引起脱落。蜡和聚合物的相容性与蜡的防护能力有很大的关系。

2.1.3.2. 化学防护和抗臭氧剂　如上所述，物理防护不能很好地抵抗动态环境下臭氧的破坏作用，因此出现了更有效的化学防护方法——添加抗臭氧剂。1953年开始使用6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉作橡胶的抗臭氧剂，此后出现了醛胺、酮胺缩合物及对苯二胺衍生物。文献和专利介绍，许多化合物可作抗臭氧剂，如6-二乙基胺基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、*N*-取代尿素和二烷基硫脲、二丁基二硫代氨基甲酸镍、异丙基黄原酸镍、二芳基脒。但广泛用于工业制品，具有最大抗臭氧能力的化合物是对苯二胺衍生物。

2.2. 抗臭氧剂的稳定机理[6]

抗臭氧剂的作用机理仍是有争议的。有几种理论得到实验证据的支持。最先的清净剂理论认为抗臭氧剂与臭氧的反应速度比弹性体与臭氧的反应速度快得多，因而抗臭氧剂消耗或者清除了橡胶表面上的臭氧。丁苯橡胶在臭氧老化后经光谱分析可以看到，橡胶的臭氧裂解产物大为减少，臭氧与抗臭氧剂的反应产物很快地增加和积累。也已证实，某些对苯二胺与臭氧的反应速度比臭氧和橡胶中的烯烃链段的反应速度快几百倍，臭氧与抗臭氧剂先行反应而消耗。但是这种理论未能解释*N*,*N*'-二正烷基对苯二胺的结构与二仲烷基对苯二胺相似，且与臭氧有很高的反应性，却没有类似于二叔烷基对苯二胺的抗臭氧活性的原因。

在清净剂理论的基础上引伸出的保护膜理论认为，抗臭氧剂除与臭氧进行反应外，它们的反应产物还能扩散到表面上来，形成一个保护膜。理论的依据包括Enckson[28]发现含抗臭氧剂的丁苯橡胶开始的臭氧吸收速度较未防护的丁苯橡胶大得多，但速度很快地就开始下降，甚至低于未稳定的丁苯橡胶。另外还观察到在动态应力下抗臭氧剂有更大的消耗速度。这种现象不能用单一的抗臭氧剂的定量化学反应来解释。而以这个实验为基础得到的速度方程式和以扩散-薄膜理论为基础得



(38)

到的速度方程是一致的。上述两种理论不能解释为什么抗臭氧剂存在一个最适宜用量以及与臭氧有很强反应能力的二月桂基硒化物却没有抗臭氧能力。以 Lorenz 和 Parks 的研究为基础的第三种机理是抗臭氧剂可把在臭氧龟裂中破坏的弹性体链再联接起来。相当数量的抗臭氧剂通过与弹性体臭氧裂解反应的产物（两性离子和醛）生成加成物而键合到聚丁二烯上去，由于抗臭氧剂是双官能团的，而在断裂的聚合物分子的醛端基上建立扩链结构[29]。

Marray 提出的机理认为，当两性离子和羰基化合物的再结合由于抗臭氧剂和两性离子生成加成物而受阻时，抗臭氧剂促使短链聚合物生成，形成一种松弛的可移动的橡胶表面。这是由于抗臭氧剂通过在氧原子上的亲核取代切开了臭氧化物［式（37）中的（e）］，生成端醛基的链段。这个机理认为链的扩大（由于双官能团的胺与醛端基反应）不是抗臭氧剂的作用结果，双官能团的胺的功能是提高了这些取代反应中的亲核性，使臭氧化物更快地分解，促使短链聚合物的生成。从上述机理可以得知，那些能和臭氧裂解产物（臭氧化物、二过氧化物等）、臭氧裂解的中间生成物（两性离子）进行反应，干扰龟裂过程的物质，以及在过氧化物键上进行亲核取代的物质都是有效的抗臭氧剂。胺类抗臭氧剂的作用可用式（38）表示。

在式（38）中（a）处，胺类抗臭氧剂中断两性离子并干扰臭氧化物的生成；在（b）处，胺类抗臭氧剂在过氧化物键上进行亲核取代，切断了已经生成的臭氧化物链。如果这种反应继续下去，会使弹性体表面松弛，不能维持表面上的应变，从而阻止龟裂。

2.3. 主要的抗臭氧剂

2.3.1. 污染性抗臭氧剂

（1）对苯二胺类　*N*,*N*′-二取代基对苯二胺是抗臭氧效率最高的类别。防老剂 4030、4020、4010NA、4010、H 是最重要的工业用抗臭氧剂。对苯二胺类可分为以下几种。

① *N*,*N*′-二烷基取代对苯二胺　本类初期抗臭氧效果特别好。烷基碳原子数少，初期效果大，但挥发性、毒性、皮肤刺激性也大；烷基内碳原子数增加，初期抗臭氧效果下降，但持久性增加。碳原子数 6～10 为好。例如 *N*,*N*′-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺(Antioxidant 4030)在天然及合成橡胶制品中有突出的、优于防老剂 4010NA 的静态抗臭氧能力和短期动态抗臭氧能力，与防老剂 4010NA、4020 并用效果更好。

② *N*,*N*′,*N*,*N*′-四烷基取代对苯二胺　*N*,*N*′-二甲基-*N*,*N*′-双(1-甲基丙基)对苯二胺(Eastzone 32)也是效率很高的抗臭氧剂。

③ *N*-芳基-*N*′-烷基对苯二胺　本类因芳基比烷基有较小的挥发和氧化速度而有较高的持久性及更大的使用效果。烷基中碳原子数 3～8 最好。碳原子数目相同时，支链的烷基比直链的化合物有更高的抗臭氧效率。

防老剂 4010NA 对臭氧龟裂防护效能极好，喷霜性很小。防老剂 4020 对臭氧老化具有防护作用，耐水抽出性优于 4010NA。防老剂 4010 常和防老剂 AW 或微晶蜡并用，防龟裂效果很好。

④ *N*,*N*′-二芳基对苯二胺　*N*,*N*′-二苯基对苯二胺（防老剂 H）对臭氧有中等防护作用。

此外，对苯二胺衍生物作抗臭氧剂，其结构和效率有下述关系：

a. 无论何种取代基取代苯环上的氢，都使抗臭氧效率下降；

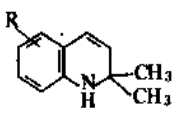
b. 芳基取代的对苯二胺效率低于烷基取代的对苯二胺；

c. 仲烷基取代的对苯二胺较伯烷基取代的对苯二胺抗臭氧效率高；

d. *N*,*N*′-二烷基对苯二胺氮原子上的氢如被甲基、较高级的取代基、未被取代的烷基所取代，抗臭氧效率减小；

e. 不对称的 *N*,*N*′-二烷基对苯二胺较对称的 *N*,*N*′-二烷基化合物抗臭氧效率小。

（2）二氢喹啉类　二氢喹啉类通式为（46）：



（46）

R 为乙氧基时是防老剂 AW。AW 是较早发现的一种抗臭氧剂，有良好的户外曝露防护效果，但其抗臭氧性能

较对苯二胺类差。一般可将AW与防老剂4010NA并用以得到更好的抗龟裂效果。据称此时4010NA显示抑制龟裂产生的作用，AW则表现抑制龟裂生长的作用。

在二氢喹啉的6位上有供电子取代基时，抗臭氧效率较高。例如，6位上有乙氧基、氨基、二乙基氨基的衍生物都有抗臭氧能力。

其它污染性抗臭氧剂中，二丁基二硫代氨基甲酸镍(NBC)、*N*-仲烷基对氨基苯酚、异丙基黄原酸镍也应用于橡胶制品。NBC作为防老剂和抗氧剂有中等的效率，其使用量将会增长。

2.3.2. 非污染性抗臭氧剂

在非污染性抗臭氧剂中二正丁基硫脲、三正丁基硫脲、二辛基硫脲效率超过蜡。

三正丁基硫脲分子式为$C_{13}H_{28}N_2S$，结构式为(47)，是一种黄色油状液体，为天然橡胶，异戊、氯丁和丁苯橡胶浅色制品的非污染性抗臭氧剂。用量0.5～2.0%。三丁基硫脲和二丁基硫脲有促进硫化的作用，使用必须小心。

$$(C_4H_9)_2NCNHC_4H_9$$
(47)

非污染性抗臭氧剂还可使用对烷氧基-*N*-烷基苯胺(效率中等)、肼类抗臭氧剂、硫代双酚。拜耳公司的Uulkanox AFC、AFD和AFS是投入工业化的使用品种。美国Uniroyal公司开发了一种高分子量的非污染性抗臭氧剂，它有对苯二胺的结构，商品名称Durazone87，用于轮胎，有更好的外观，可不用蜡。

2.4. 生产方法

参见1. 抗氧剂。

2.5. 评价方法

硫化橡胶中抗臭氧剂效率的评价是在动态和静态两种状态下分别进行的。检验是在可控制臭氧浓度的臭氧室中和在户外进行的。有几种表示试验结果的方法，包括出现龟裂需要的时间和观察龟裂及其增长速度。定量测定包括体积变化、应力松弛及龟裂的长度。

例如，抗臭氧剂在顺丁橡胶中的抗龟裂效果（臭氧浓度25±5pphm，温度40℃，橡胶伸长率20%）的评价结果如表12所示。

2.6. 应　用

在天然、顺丁、丁苯不饱和橡胶，尤其在轮胎等户外橡胶制品中，抗臭氧剂具有很大的抗龟裂防护效果。对比较稳定的氯丁和丁基橡胶，中等活性的抗臭氧剂就能提供满意的防护(EPDM是高饱和弹性体，因而对臭氧防护的要求较小)。现在各种民用和军用橡胶制品如轮胎侧面胶、花纹胶、传送带、胶管、胶垫、面具、电工手套、玩具都广泛使用抗臭氧剂，抗臭氧剂的重要性已为人们熟知。

抗臭氧剂是在密炼或混炼时加到生胶中，一般用量为1～5份。液体状态的抗臭氧剂还可以直接施加于橡胶表面。抗臭氧剂的用量和聚合物的类型、胶料中的其它成分、臭氧浓度、温度、应力大小等因素有关。

在二烯橡胶内，抗臭氧剂的应用浓度按氯丁、顺丁、异戊橡胶的顺序增加。应用于顺丁橡胶时，抗臭氧剂的用量随着反式异构含量的增加而增加；在丁苯橡胶中，随着苯乙烯含量的减少，抗臭氧剂的含量减少。

抗臭氧剂的用量和填充剂、补强剂、抗氧剂的存在也有一定关系。酸性的填充剂和补强剂（槽法炭黑，白炭黑，陶土），由于胺类抗臭氧剂呈碱性，要加大用量。抗臭氧剂的用量还要随炭黑含氧量的增加而增大。抗氧剂会降低抗臭氧剂的消耗速度，一般会使龟裂出现时间延长。交联体系的不同对抗臭氧剂的作用也不同。过氧化物交联体系、*N*,*N*,*N'*,*N'*-四烷基秋兰姆二硫化物交联体系和对苯二胺类抗臭氧剂不相容，而在硫化时互相消耗。2-巯基苯并噻唑及双戊次甲基秋兰姆四硫化物与抗臭氧剂有良好的相容性。在硫黄硫化体系中，对苯二胺

表12　抗臭氧剂的效果比较（用量1.5份）

抗臭氧剂		空白	防丁	BLE	RD	AW	4010	4010NA	288①	5L②	688③	2246
出现龟裂的时间	动态，h	3	3	5	3	8	14	16	16	15	14	3
	静态，h	3	3	4	3	4	4	6	6	45	5	3
	室外，d	3	2	3	2	8	13	18	24	17	15	2

① 288：*N*,*N'*-双(1-甲基庚基)对苯二胺。

② 5L：*N*-苯基-*N'*-(1-甲基丁基)对苯二胺。

③ 688：*N*-苯基-*N'*-(1-甲基庚基)对苯二胺。

类的效果比在氧化镁-氧化锌硫化体系中要好。

应用抗臭氧剂以及蜡类静态抗臭氧防护剂的主要产品是轮胎、传送带、管子、胶垫以及能量传送液体、工业橡胶模塑制品。

参考文献

[1] Bateman, L., *Q. Rev. Chem. Soc.*, **8**, 147(1954); Bolland, J. L., *Q. Rev. Chem. Soc.*, **3**, 1(1949).

[2] Фоитт, И., "Стабилизация синтетических полимеров против действия свет и тепла", Ленинград издательство《Хчмия》, Ленинградское, Отделение, 1972.

[3] "Ullmann", 5rd ed., vol. A3, p. 91, 1985.

[4] 猿渡健市, 西野堯 著, "酸化防止剤ハンドブック", p. 34, 株式会社大成社, 東京, 1976.

[5] Кулиев, А. М., "Химия и технология присадок к маслам и топливам", стр. 1～15, Издательство《Химия》, Москва, 1972.

[6] Lincoln Hawkins, W., "Polymer Stabilization", p. 33, p. 63, p. 215, Wiley-Interscience, New York, 1972.

[7] Štěpek, J. et al., "Additives for Plastics", pp. 167～177, Springer-Verlag New York Inc., New York, 1983.

[8] Norman Grassie, Gerala Scott, "Polymer De gradation and Stabilization", 1st ed., p. 123, Cambridge University Press, London, 1985.

[9] 檜垣寅雄, "新しいプラスチック・ゴム添加剤開発", Technical Report No. 34, p. 36, 株式会社シーエムシー, 東京, 1983.

[10] 山西省化工研究所编, 《塑料橡胶加工助剂》, 第1版, p. 114, 化学工业出版社, 北京, 1983年。

[11] Herman F. Mark et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 2, p. 171, Interscience Publishers, New York, 1965.

[12] Маслова, И. П. и др., "Химические добавки к полимерам", Справочник, pp. 11～40, Издательство《Химия》, Москва, 1973.

[13] Торбунов, Б. Н., "Химия и технолотия стабилизаторов полимерных материалов", Издательство《Химия》, 1981.

[14] 王梦蛟主编, 《橡胶工业手册·第2分册·配合剂》, 修订版, 172页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。

[15] Michael, Irene Ash, "Encyclopedia of Industrial Chemical Additives", vol. 1, p. 67, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1984.

[16] 李玉松, 老化与应用, (1), 29(1992)。

[17] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 3, p. 133, 1978.

[18] Gächter, R., Müller, H., "Plastics Additives Handbook", p. 20, Hanser Publishers, New York, 1984.

[19] 谢遂志主编, 《橡胶工业手册·第1分册·生胶与骨架材料》, 修订版, 93页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。

[20] 刘大华主编, 《合成橡胶工业手册》, 第1版, 化学工业出版社, 北京, 1991年。

[21] Shinchi Yachigo et al., *Polymer Degradation and stability*, **35**(2), 105～113(1992).

[22] Shinchi Yachigo et al., *Polymer Degradation and stability*, **22**(1), 63～67(1988).

[23] Marcie McHurrer, *Plastic Compounding*, **14**(2), 52(1991).

[24] Fiona E. Keen et al., *Polymer Degradation and Stability*, **38**(3), 219～227(1992).

[25] Larry R. Evans, *Rubber Chemistry and Technology*, **65**(1), 201～210(1992).

[26] "Modern Plastics Special Report", *Mordern Plastic*, **69**(9), 88(1992).

[27] Shlyapnikov, Yu. A., Marin, A. P., *Polymer Degradation and Stability*, **40**(3), 337(1993).

[28] Erickson, E. R., *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1062(1959).

[29] Lorenz, O., Parks, C. R., *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 194(1963).

kang youyu yao

抗忧郁药 Antidepressants

见精神病治疗药物；兴奋剂。

kangyuanchongyaowu

抗原虫药物　Antiprotozoals

张秀平　上海医药工业研究院
周伟澄　上海医药工业研究院

1. **抗疟原虫药**…… 866
1.1. 奎宁、喹啉和芳基甲醇类…… 867
1.1.1. 奎宁…… 867
1.1.2. 优奎宁…… 868
1.1.3. 盐酸米帕林…… 868
1.1.4. 磷酸氯喹…… 868
1.1.5. 磷酸伯氨喹…… 869
1.1.6. 盐酸阿莫地喹…… 869
1.1.7. 磷酸哌喹…… 869
1.1.8. 磷酸羟基哌喹…… 870
1.1.9. 磷酸咯啶…… 870
1.1.10. 磷酸咯萘啶…… 870
1.1.11. 盐酸甲氟喹…… 871
1.1.12. 盐酸卤泛群…… 871
1.2. 叶酸代谢拮抗剂…… 871
1.2.1. 盐酸氯胍…… 872
1.2.2. 乙胺嘧啶…… 872
1.2.3. 醋酸硝喹…… 872
1.3. 青蒿素及其衍生物…… 872
1.3.1. 青蒿素…… 873
1.3.2. 蒿甲醚…… 873
1.3.3. 青蒿琥酯…… 873
1.3.4. 双氢青蒿素…… 874
2. **抗锥虫药**…… 874
2.1. 舒拉明钠盐…… 874
2.2. 锥虫胂胺…… 875
2.3. 美拉胂醇…… 875
2.4. 喷他脒…… 875
2.5. 喹匹拉明…… 875
2.6. 胡溴胺…… 876
2.7. 呋喃莫司…… 876
2.8. 盐酸依氟鸟氨酸…… 876
3. **抗利什曼原虫药**…… 877
3.1. 葡萄糖酸锑钠…… 877
3.2. 羟蒽巴脒…… 877
3.3. 别嘌醇…… 877
3.4. 两性霉素 B …… 878
4. **抗阿米巴原虫药**…… 878
4.1. 胂剂——卡巴胂…… 878
4.2. 卤代喹啉类…… 878
4.2.1. 喹碘方…… 878
4.2.2. 氯碘羟喹…… 878
4.3. 硝基呋喃、咪唑和噻唑类…… 879
4.3.1. 呋喃唑酮…… 879
4.3.2. 甲硝唑…… 879
4.3.3. 替硝唑…… 879
4.3.4. 哌硝噻唑…… 879
4.4. 氯苯酰胺类…… 879
4.4.1. 二氯尼特…… 879
4.4.2. 氯胺苯酯…… 880
4.4.3. 氯苄醚胺…… 880
4.5. 植物药及其有效成分…… 880
4.5.1. 盐酸依米丁…… 880
4.5.2. 去氢依米丁…… 880
4.5.3. 大蒜辣素…… 881
4.6. 其它抗阿米巴原虫药…… 881
4.6.1. 抗生素类…… 881
4.6.1.1. 巴龙霉素…… 881
4.6.1.2. 夫马菌素…… 881
4.6.2. 泛喹酮…… 881
5. **抗贾第虫药**…… 881
6. **抗小袋虫药**…… 882
7. **抗球虫药**…… 882
7.1. 盐酸安普罗铵…… 882
7.2. 抗叶酸代谢剂…… 882
7.2.1. 磺胺喹喔啉…… 882
7.2.2. 乙氧酰氨苯甲酯…… 883
7.3. 聚醚类抗生素…… 883

7.4. 氯吡多…… 883
7.5. 喹啉类…… 883
7.5.1. 地考喹酯…… 883
7.5.2. 丁喹酯…… 883
7.6. 硝基酰胺类…… 884
7.6.1. 二硝托胺…… 884
7.6.2. 硝米特…… 884
7.7. 其它抗球虫药…… 884
7.7.1. 尼卡巴嗪…… 884
7.7.2. 盐酸双氯苯胍…… 884
7.7.3. 溴氢酸卤夫酮…… 885
7.7.4. 氯羟吟…… 885
8. 抗卡氏肺囊虫药…… 885
8.1. 抗叶酸代谢剂…… 885
8.2. 喷他脒…… 885
8.3. 盐酸依氟鸟氨酸…… 886
8.4. 阿托喹酮…… 886
9. 抗弓形虫药…… 886
9.1. 螺旋霉素…… 886
9.2. 阿齐红霉素…… 886
9.3. 克林霉素…… 887
10. 抗隐孢子虫药…… 887
11. 抗滴虫药…… 887
11.1. 硝基咪唑类…… 887
11.2. 硝基噻唑类…… 887
11.2.1. 氨硝噻唑…… 887
11.2.2. 哌硝噻唑…… 887
12. 抗组织滴虫药…… 887
12.1. 二甲硝咪唑…… 887
12.2. 罗硝唑…… 888
12.3. 其它抗组织滴虫药…… 888
13. 抗红血球孢子虫药…… 888
13.1. 雷凡诺尔…… 888
13.2. 格洛沙滕…… 888
13.3. 咪唑脲…… 888
14. 抗巴贝虫药…… 888
14.1. 三氮脒…… 889
14.2. 双脒苯脲…… 889
15. 抗泰勒焦虫药…… 889
15.1. 喹啉脲…… 889
15.2. 帕伐醌…… 889
15.3. 布帕伐醌…… 890
参考文献…… 890
基本参考文献…… 891

原虫为单细胞动物，虫体微小，构造简单，但其一切生理机能均由这个细胞来完成。使人和动物致病的原虫一般有疟原虫、锥虫、利什曼原虫、溶组织内阿米巴、兰氏贾第鞭毛虫、小袋纤毛虫、球虫、卡氏肺囊虫、弓形虫、隐孢子虫、滴虫、红血球孢子虫、巴贝西虫及泰勒焦虫等。若以上原虫侵入人体，可引起疟疾、锥虫病、利什曼病、阿米巴病、贾第虫病、小袋虫病、球虫病、卡氏肺囊虫病、弓形虫病、隐孢子虫病、滴虫病、组织滴虫病、红血球孢子虫病、巴贝虫病和泰勒焦虫病。抗原虫药物包括杀原虫和抑制原虫的药物。一般分为抗疟原虫药、抗锥虫药、抗利什曼原虫药、抗阿米巴原虫药、抗贾第虫药、抗小袋虫药、抗球虫药、抗卡氏肺囊虫药、抗弓形虫药、抗隐孢子虫药、抗滴虫药、抗组织滴虫药、抗红血球孢子虫药、抗巴贝虫药和抗泰勒焦虫药。

1. 抗疟原虫药

疟疾是世界上流行很广的一种疾病，寄生于人体的疟原虫有恶性疟、间日疟、三日疟和卵形疟4种。前两种对人类危害严重，后两种较少见。疟原虫的生活史可分为有性生殖和无性生殖两个阶段，前者在雌性按蚊体内进行，后者在人体内进行。在人体内的无性生殖又分为红细胞外期和红细胞内期两个阶段。对红细胞外期前的疟原虫有作用的药物称病因性预防药，如乙胺嘧啶；对红细胞外期疟原虫有作用的药物称根治药，如伯氨喹等8-氨基喹啉类药物，它们对各种疟原虫的配子体亦有强大的杀灭作用；对红细胞内期裂殖体有抑制、杀灭作用而能控制临床症状的药物有奎宁和氯喹等。

早在1～2世纪神农本草已有常山抗疟的记载，常山是世界上最早的抗疟药。17世纪中叶南美印地安人用来治疗疟疾的金鸡纳树皮传入欧洲，1820年分离出有效生物碱奎宁。1891年Ehrlich等发现亚甲兰对间日疟有一定作用，在改变边链二甲氨时发现以二乙氨基烷基代替其中一个甲基时出现良好的抗疟效果，即将此氨基侧链引入到奎宁的母核喹啉环的8位上，经结构改造后于1926年发现了第一个用于人类的合成抗疟药扑疟喹。以后又相继找到了阿的平、氯喹和伯氨喹等抗疟药。

第二次世界大战期间，由于奎宁不易获得而寻找新抗疟药，经广泛筛选发现磺胺类药物对疟疾有效。改造磺胺嘧啶的结构后发现氯胍、环氯胍和乙胺嘧啶等抗疟药，乙胺嘧啶至今仍在临床使用。

60年代初期疟原虫对氯喹产生的抗药性又引起寻找抗疟新药的高潮，随着抗疟药物基础研究的发展和筛选方法的改进，将第二次世界大战期间发现的部分抗疟有效物再度进行评价，对4-喹啉甲醇类化合物的深入研

究找到了甲氯喹和卤泛曲林等抗疟药。磺胺类药物和二氢叶酸还原酶抑制剂配伍使用可克服或延缓产生抗药性，如乙胺嘧啶和磺胺多辛合剂，中国称防疟片2号。

70年代初中国学者从黄花蒿中分离出抗疟有效单体青蒿素，是一个具有过氧基团的倍半萜内酯新类型，在抗疟药物化学史上是一重大发现，经结构改造又获得蒿甲醚、青蒿琥酯和双氢青蒿素等新抗疟药，它们控制临床作用快，对脑型疟等救治效果好。

现将国外上市的主要抗疟药列于表1，中国上市的抗疟药列于表2。

表1　国外上市的主要抗疟药

药　名	CAS登录号	外观	熔点，℃
奎宁	[130-95-0]	白色斜方形结晶	177(分解)
二硫酸奎宁	[549-56-4]	白色粉末	205
盐酸奎宁	[6119-47-7]	白色针晶	156
二盐酸奎宁	[60-93-5]	白色粉末	
优奎宁	[83-75-0]	白色针状结晶	90～92
盐酸米帕林	[6151-30-0]	亮黄色结晶	248～250(分解)
磷酸氯喹	[50-63-5]	白色粉末	192～196(分解)
磷酸伯氨喹	[63-45-6]	橙红色粉末	200～205
盐酸阿莫地喹	[6398-98-7]	黄色结晶	150～160(分解)
盐酸甲氟喹	[51773-92-3]		259～260(分解)
盐酸卤泛群	[36167-63-2]		203～204
盐酸氯胍	[637-32-1]	白色粉末	129
乙胺嘧啶	[58 14-0]	白色粉末	239～240

表2　中国上市的主要抗疟药

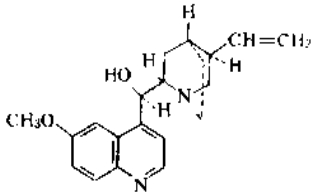
药　名	剂　　型
二硫酸奎宁	片剂，300mg/片
二盐酸奎宁	注射剂，250mg/ml或500mg/ml
优奎宁	片剂，300mg/片
磷酸氯喹	片剂，250mg/片
磷酸伯氨喹	片剂，13.2mg/片
磷酸哌喹	片剂，250mg/片
磷酸羟基哌喹	片剂，256mg/片
磷酸咯啶	片剂，100mg/片
磷酸咯萘啶	片剂，175.5mg/片；注射剂140.56mg/2ml
乙胺嘧啶	片剂，6.25mg/片
醋酸硝喹	片剂，12.5mg/片
青蒿素	栓剂
蒿甲醚	油注射剂，100kg/ml
青蒿琥酯	注射剂，100mg/5%$NaHCO_3$溶液1ml； 片剂，25mg/片
双氢青蒿素	片剂

1.1.　奎宁、喹啉和芳基甲醇类

自1908年定出奎宁的化学结构，至今它仍为控制疟疾发作的有效药物。将其结构进行改造，又发展延伸了许多新抗疟药，有保留奎宁母核的8-氨基喹啉、4-氨基喹啉、吖啶及萘啶类，亦有保留奎宁边链的芳基甲醇类等。

1.1.1.　奎　宁

奎宁（quinine）(1)，$C_{20}H_{24}N_2O_2$，6-甲氧基-α-(5-乙烯基-2-奎宁环基)-4-喹啉甲醇，分子量324.4。本品为白色斜方形结晶，无臭、味苦，略溶于水，易溶于沸水、乙醇。熔点177℃，$[\alpha]_D^{15}-169°$（$c=2$，97%乙醇）。奎宁是金鸡纳树（属茜草科植物）皮及根中所含的一种生物碱，分离所得含量最多的重要生物碱有奎宁、奎尼丁、金鸡尼及金尼丁4种。奎宁是常用抗疟药。药用其硫酸盐$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$，味极苦，溶于热水和乙醇；盐酸奎宁$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$，白色斜针状结晶，极易溶于沸水，易溶于氯仿、乙醇，溶于水中；二盐酸奎宁$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$，白色粉末，易溶于水，溶于乙醇，微溶于氯仿，可作注射用针剂。



(1)

奎宁的提取方法是将金鸡纳树皮粉末加入消石灰和氢氧化钠溶液中混合浸泡，以有机溶剂提取，然后加入硫酸，使硫酸奎宁沉淀析出，再行分步结晶制得精品[1]。硫酸奎宁和硫酸反应得二硫酸奎宁；硫酸奎宁通过氯化钡复分解得盐酸奎宁；二硫酸奎宁和氯化钡经复分解反应得二盐酸奎宁。如下列反应方程式：

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} 2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$$

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{BaCl_2} 2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O + BaSO_4\downarrow$$

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \xrightarrow{BaCl_2} C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + BaSO_4\downarrow$$

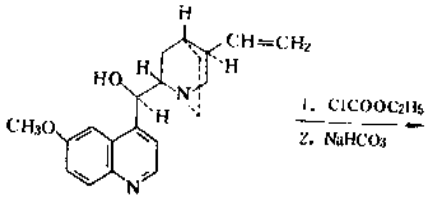
1944年由Woodward等首次全合成奎宁[2]，以后合成方法又不断改进并进行了立体选择性合成[3]。

本品属4-喹啉甲醇类抗疟药，能杀灭各种红内期的疟原虫，控制疟状较快。对间日疟疗效好；对三日疟和恶性疟较差；对红外期、红前期孢子体以及配子体无效。口服后在肠内吸收迅速，进入血液后即分布于肝、肾等组织中，服药后24h自尿中基本排泄完全。对脑型或严重恶性疟病人不能口服时，可用二盐酸奎宁注射或静脉滴注。副作用有耳鸣、头痛、恶心、呕吐、视听减退等，称"辛可那反应"，停药后可自行恢复，偶见病例对奎宁有过敏反应，发生急性溶血、皮疹、搔痒和哮喘等。

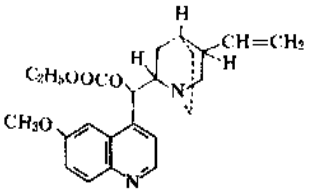
口服治疗时成人每次300~600mg，儿童每次10mg/kg体重，一日3次，连服7天；肌肉注射时成人每次250~500mg，儿童每次5~10mg/kg体重；静脉滴注时成人每次250~500mg，一日2次，儿童每次5~10mg/kg体重。

1.1.2. 优奎宁

优奎宁（quinine ethylcarbonate）（2），$C_{23}H_{28}N_2O_4$，6-甲氧基-辛可醇-9-碳酸乙酯，分子量396.47。本品为白色针状结晶，无味，微溶于水，溶于乙醇、氯仿、乙醚、遇光色变深。熔点90~92℃，$[\alpha]_D^{20}$ −43.7°。其制备方法是以奎宁和氯甲酸乙酯反应得盐酸优奎宁，再加碳酸氢钠而得[4]。



(1)

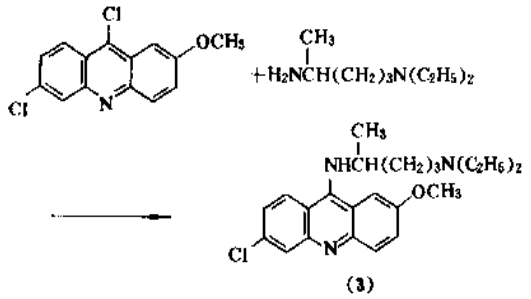


(2)

本品为奎宁甲羟基上的甲酸乙酯化合物，保持奎宁作用而无苦味，又称无味奎宁，适用于儿童。小儿口服每日30mg/kg体重，分3次服，连服7日。

1.1.3. 盐酸米帕林

盐酸米帕林（盐酸阿的平，quinacrine hydrochloride）（3），$C_{23}H_{30}ClN_3O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$，3-氯-7-甲氧基-9-（1-甲基-4-二乙氨基丁氨基）吖啶二盐酸盐，分子量508.91。本品为亮黄色结晶，味苦，易溶于热水，微溶于乙醇，不溶于乙醚、苯和丙酮。熔点248~250℃（分解）。其制备方法是将3，9-二氯-7-甲氧基吖啶和1-二乙氨基-4-氨基戊烷缩合而得[5]。



(3)

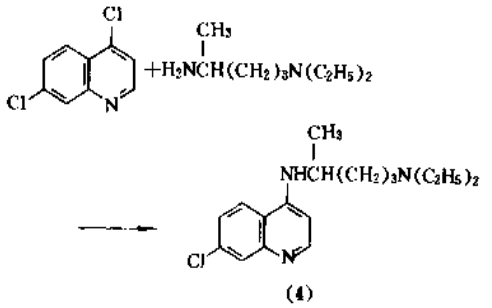
本品为红内期裂殖体杀灭剂，能控制疟疾症状，其作用比氯喹慢而短，比奎宁强而久。口服后吸收迅速，大部分沉积于肝、脾、肺、内脏及皮肤各组织中，其浓度可高于血中4倍，排泄缓慢，除有微量从汗液、唾液、胆汁排出外，主要由尿中排出。副反应主要是胃肠道反应，皮肤染黄（停药后1~2个月自行减退），偶见中毒性精神病及剥脱性皮炎。本品不能与磷酸伯氨喹同服，否则将增加后者毒性。

成人口服时第1日600mg，分3次服，第2日起每次100mg，每日3次，连服6日，儿童酌量减少。

本品对绦虫、阿米巴和阴道滴虫病亦有一定疗效。

1.1.4. 磷酸氯喹

磷酸氯喹（chloroquine phosphate）（4），$C_{18}H_{26}ClN_3 \cdot 2H_3PO_4$，7-氯-4-（1-甲基-4-二乙氨基丁氨基）喹啉二磷酸盐，分子量515.87。本品为白色粉末，无臭、味苦，易溶于水，几乎不溶于乙醇、氯仿、乙醚和苯中。熔点193~196℃（分解）。其制备方法是以4，7-二氯喹啉与1-二乙氨基-4-氨基戊烷缩合而得[6]。中国曾对合成4，7-二氯喹啉作较大工艺改进[7]。



(4)

本品为4-氨基喹啉类裂殖体杀灭剂，为控制良性疟和恶性疟症状发作的首选药物。口服后在肠内很快全部吸收，它在被疟原虫侵入的红细胞内的浓度高于正常红细胞的25倍，此种高度浓集产生了对血液中裂殖体的强大杀灭作用。本品又有与组织蛋白结合的特点，在肝、肾、脾、脑等组织中的浓度均高于存在血浆中的浓度，其代谢和排泄均较慢，故作用持久。本品对红外期无作用，须与磷酸伯喹合用才有根治作用。由于耐氯喹疟原虫株的

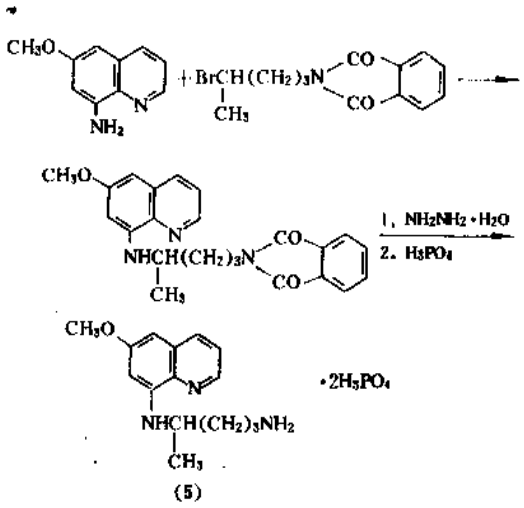
不断出现，使氯喹疗效有所下降。副反应偶见有恶心、呕吐等胃肠道反应及皮肤搔痒和耳鸣等，但停药后可缓解。老年人或心脏病患者慎用，长期大量使用可使视网膜出现病变而失明。

成人口服首次 1g，第 2、3 日各服 500mg（分 2 次服用）；儿童首次 25mg/kg 体重，第 2、3 日减半。

本品对阿米巴肝脓肿有良效，此外对红斑狼疮和类风湿等也有一定作用。治疗阿米巴肝脓肿第 1、2 日 1 次 500mg，每日 2～3 次，以后每日 500mg，连服 2～3 周。

1.1.5. 磷酸伯氨喹

磷酸伯氨喹（primaquine phosphate）（5），$C_{15}H_{21}N_3O \cdot 2H_3PO_4$，6-甲氧基-8-（1-甲基-4-氨基-丁氨基）喹啉二磷酸盐，分子量 455.3。本品为橙红色粉末，无臭、味苦，溶于水，不溶于氯仿和乙醚，熔点 200～205℃（分解），其制备方法是将 6-甲氧基-8-氨基喹啉和 *N*-（4-溴戊烷）-邻苯二甲酰亚胺缩合、肼解而得[8]。



(5)

本品为 8-氨基喹啉类抗疟药。对红外期和配子体均有较强的杀灭作用，能阻止疟疾的复发和传播；对红内期裂殖体作用很弱；对恶性疟红内期裂殖体无效。本品对现症病人需与氯喹或奎宁合用才可控制症状。本品毒性较大，剂量超过 52.8mg/d 时易发生头昏、恶心、呕吐和紫绀，停药后即恢复，对少数红细胞中缺少葡萄糖-6-磷酸脱氢酶的患者可产生急性溶血反应。

根治间日疟，口服 1 日 1 次，每次 26.4～52.8mg。

1.1.6. 盐酸阿莫地喹

盐酸阿莫地喹（盐酸氨酚喹 amodiaquine hydrochloride）（6），$C_{20}H_{22}ClN_3O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$，7-氯-4-（3-二乙氨基甲基）-4-羟基苯胺喹啉二盐酸盐，分子量 464.82。本品为黄色结晶，溶于水，微溶于乙醇，极少溶于苯、氯仿和乙醚。熔点 150～160℃（分解）。其制备方法是将 4,7-二氯喹啉和对氨基苯酚缩合，再与二乙胺、甲醛经 Mannich 反应而得，亦可将 4,7-二氯喹啉和 2-氨甲基-4-氨基苯酚缩合后与乙醛反应，氢化而得[9]。

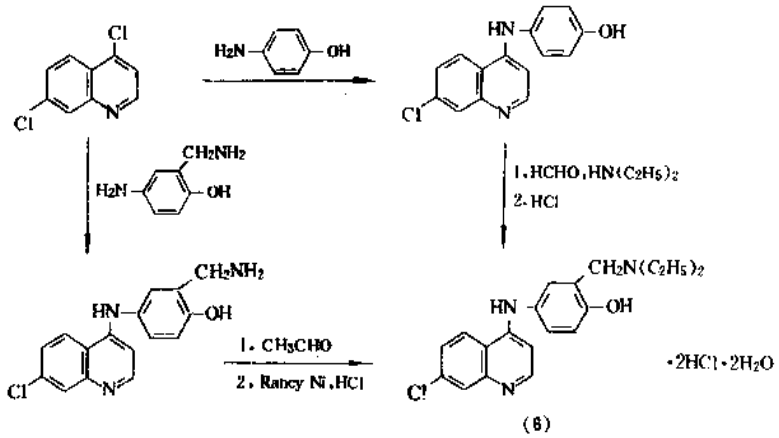
本品抗疟作用与磷酸氯喹相似，作用于疟原虫红内期，副反应较轻，与伯氨喹合用，效果亦佳。长期使用可发生皮肤的色素沉着。

口服第 1 天 1g，第 2、3 天各服 0.5g。

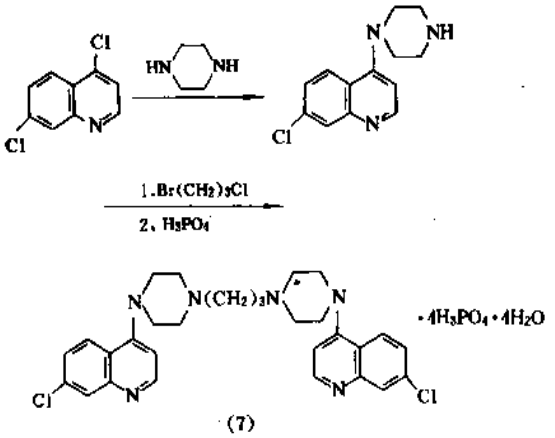
1.1.7. 磷酸哌喹

磷酸哌喹（piperaquine phosphate）（7），$C_{28}H_{32}Cl_2N_6 \cdot 4H_3PO_4 \cdot 4H_2O$，1,3-二［4-（7-氯代-4-喹啉基）-1-哌嗪基］丙烷四磷酸盐四水化合物，分子量 999.56。本品为类白色或浅黄色结晶性粉末，无臭、味微苦，遇光易变色，在热水中易溶，冷水中微溶。不溶于乙醇或氯仿，熔点 246～252℃（分解）。其制备方法是以 4,7-二氯喹啉与哌嗪缩合，再与 1,3-溴氯丙烷反应而得[10]。

本品为口服长效抑制性预防疟疾药。作用机理与磷



(6)



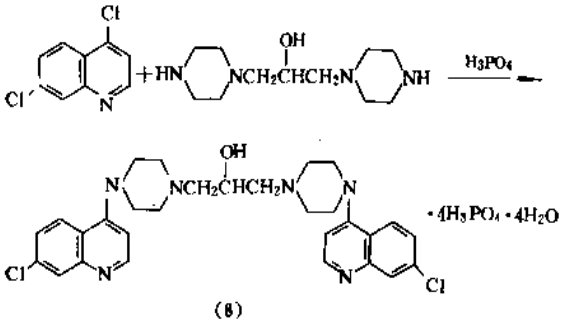
(7)

酸氯喹相同，口服后贮存于肝脏中，缓慢释放进入血液中以达到长效的作用。与磺胺多辛合并使用称“防疟片3号”，对不同地区的恶性疟和间日疟均有较好的效果。与伯喹合用，在流行高峰期间对抑制疟疾发病有好的效果。副反应为少数病人发生头痛、思睡、乏力，偶见有面部麻的感觉，患有严重的急性肝、肾、心脏病人忌用。

预防，成人每月口服1次，每次1g；治疗，首日1g，第2、3天各服0.5g。

1.1.8. 磷酸羟基哌喹

磷酸羟基哌喹（hydroxypiperaquine phosphate）（8），$C_{29}H_{32}Cl_2N_6O \cdot 4H_3PO_4 \cdot 4H_2O$，1,3-二［1-（7-氯-4-喹啉基）-4-哌嗪基］-2-丙醇四磷酸盐四水化合物，分子量1015.56。本品为浅黄色结晶，易吸水，遇光易变色，熔点238.5℃。其制备方法是以4,7-二氯喹啉与1,3-（-1-哌嗪）-2-丙醇缩合而得[11]。



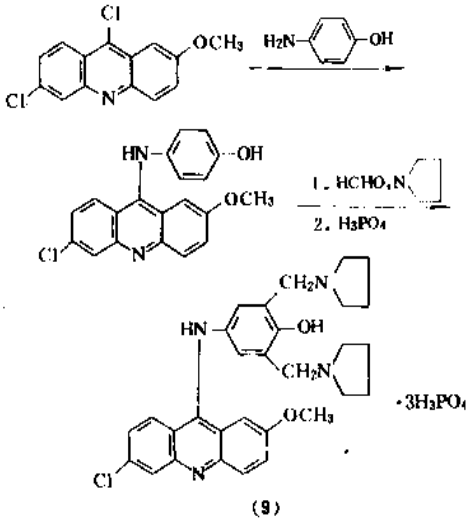
(8)

本品对恶性疟和间日疟原虫红内期有较强的杀灭作用，作用机理同氯喹，在对氯喹产生耐药性的地区使用本品治疗可获得满意效果[12]。

口服治疗第1日服4片，第2、3日服2片，10片为一疗程。

1.1.9. 磷酸咯啶

磷酸咯啶（pyracrine phosphate）（9），$C_{30}H_{33}ClN_4O_2 \cdot 3H_3PO_4$，9-［3,5-二（1-吡咯烷基甲基）-4-羟基苯胺基］-3-氯-7-甲氧基吖啶三磷酸盐，分子量811.07。本品为黄色或橙黄色粉末；无臭、味苦，易溶于水，在苯和乙醚中不溶。其制备方法是以3,9-二氯-7-甲氧基吖啶和对氨基苯酚缩合，再经Mannich反应制得[13]。



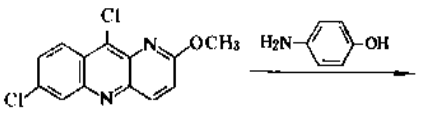
(9)

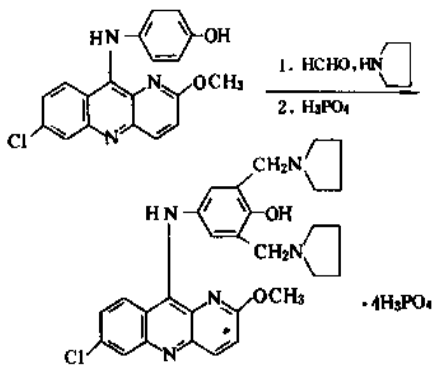
本品对红内期原虫有较强的杀灭作用，临床症状控制迅速，但复燃较快。未见有服用阿的平后皮肤染黄等不良反应，对用氯喹治疗效果差的恶性疟患者本品治疗有效。有轻微胃肠道副反应，个别偶见出现皮疹，服用大剂量对肝脏有损。

口服总量1.2g（基质），第1天服2次，第2天服1次，每次0.4g。肌肉注射和静脉注射总量6mg/kg体重，分2次给药，间隔6h。

1.1.10. 磷酸咯萘啶

磷酸咯萘啶（pyronaridine phosphate）（10），$C_{29}H_{32}ClN_5O_2 \cdot 4H_3PO_4$，2-甲氧基-7-氯-10［3′,5′-二（吡咯烷基甲基）-4′-羟基苯基］氨基苯并（*b*）1,5-萘啶四磷酸盐，分子量910.05。本品为黄色或橙黄色粉末，无臭、味苦，具吸湿性，易溶于水，难溶于乙醇，不溶于乙醚和氯仿。熔点226～230℃（分解）。其制备方法是将2-甲氧基-7,10-二氯苯并[*b*]-1,5-萘啶和对氨基苯酚作用，然后经Mannich反应，成盐而得[14]。





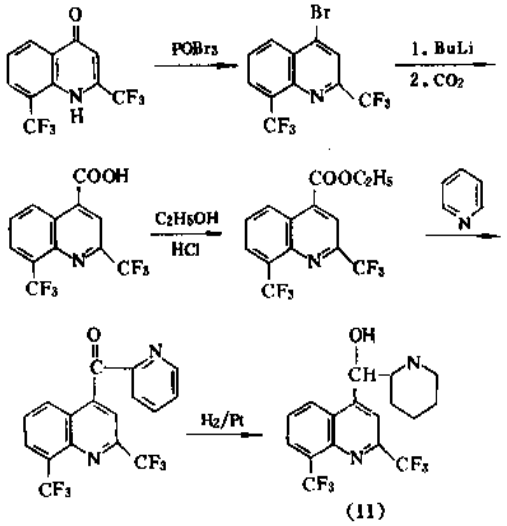
(10)

本品为红细胞内期裂殖体杀灭剂，主要是破坏滋养体的复合膜结构功能以及食物的代谢活力，同时破坏线粒体、内质网、核膜核糖体及染色质。本品口服、肌肉注射和静脉滴注均可，适用于控制疟疾症状。针剂可作凶险型、脑型疟疾抢救药。副反应有轻微胃肠道反应，偶有皮疹出现。肝、肾病患者和孕妇慎用[15,16]。

口服总剂量 24mg/kg 体重（基质），分 3～4 次服用。第 1 天服 2 次，第 2、3 天各服 1 次。肌肉注射和静脉滴注总剂量 6mg/kg 体重，分 2 次给药，间隔 6～8h。本品与磺胺多辛及乙胺嘧啶合用可以延缓抗药性的产生。与伯氨喹合用可根治间日疟。

1.1.11.　盐酸甲氟喹

盐酸甲氟喹（mefloquine hydrochloride）（11），$C_{17}H_{16}F_6N_2O \cdot HCl$，α-（2-哌啶基）-2,8-二（三氟甲基）-4-喹啉甲醇盐酸盐，分子量 414.71。熔点 259～260℃（分解），溶于甲基腈。其制备方法是 2,8-二（三氟甲基）-4-喹啉酮经溴化，与二氧化碳反应得 2,8-二（三氟甲基）-4-喹啉酸再经酯化，接上吡啶、还原而得[17]。

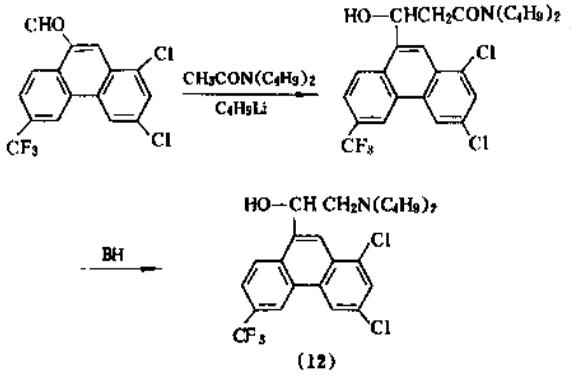


(11)

本品为疟原虫红内期杀灭剂，主要作用于大环状体和早期滋养体，口服吸收良好，主要分布在红细胞、肝、肺、胃、肠等组织，由粪便及胆汁中排泄。人一次口服本品 1.5g 后 18h 血峰浓度达 0.7～0.5μg/ml，半衰期平均为 14d，但个体差异较大。恶性疟患者顿服 1g，治愈率 98%，无明显不良反应，对抗氯喹或抗多种药的恶性疟原虫有效。成人每 3～4 周服用本品 500mg 有预防作用。甲氟喹、磺胺多辛和乙胺嘧啶（10∶20∶1）的复方制剂，商品名为 Fansidar，效果更为满意[18]。

1.1.12.　盐酸卤泛群

盐酸卤泛群（盐酸卤泛曲林，halofantrine hydrochloride）（12），$C_{26}H_{30}Cl_2F_3NO \cdot HCl$，1,3-二氯-α-［2-（二正丁氨基）乙基］-6-（三氟甲基）-9-菲甲醇盐酸盐，分子量 536.89。熔点 203～204℃。其制备方法是将 1,3-二氯-6-（三氟甲基）-9-菲甲醛与 *N*,*N*-二正丁基乙酰胺反应，然后氢化而得[19]。



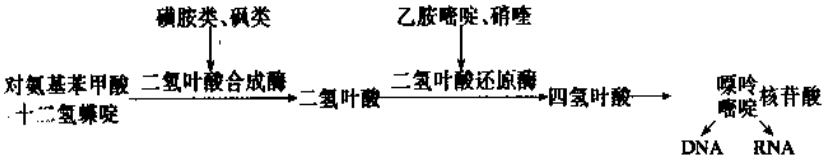
(12)

本品是红细胞内期裂殖体杀灭剂，与其它抗疟药无交叉耐药性，两种光学异构体的作用相同，有轻度光毒副反应，半衰期较短。

口服治疗 500mg（每 6h 服 1 次，日服 3 次），平均治愈率 95%。原虫转阴时间 36～72h，退热 24～60h，患者耐受良好，临床副反应轻[20]。

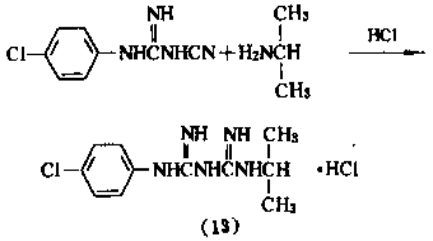
1.2.　叶酸代谢拮抗剂

疟原虫细胞与人体细胞中的叶酸代谢不同。人体细胞可利用来自食物中的叶酸，而疟原虫细胞不能利用，必须自行合成。合成叶酸原料之一是对氨基苯甲酸（PASA），磺胺及砜类药物是 PABA 拮抗剂，使原虫不能自行合成二氢叶酸。乙胺嘧啶、氯胍和硝喹是二氢叶酸还原酶抑制剂，可使二氢叶酸不能还原成四氢叶酸，不能参与嘌呤、嘧啶核苷酸的生物合成，使核酸合成减少而抑制疟原虫的繁殖。二氢叶酸还原酶抑制剂和二氢叶酸合成酶抑制剂合用，双重阻断了叶酸代谢环节，可提高疗效，特别对耐药虫株有更好的效果。如下所示：



1.2.1. 盐酸氯胍

盐酸氯胍（chloroguanide hydrochloride）（13），$C_{11}H_{16}ClN_6 \cdot HCl$，1-（对氯苯基）-5-异丙基双胍盐酸盐，分子量290.20。本品为白色粉末，无臭、味苦，微溶于水，溶于乙醇，不溶于氯仿和乙醚，其游离碱为长方形结晶，熔点129℃，其制备方法是以对氯苯二氰二胺与异丙胺反应而得[21]。

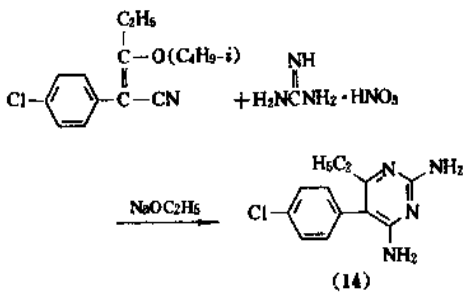


(13)

抗疟作用机理与乙胺嘧啶相同，抑制疟原虫的分裂和增殖。它对红细胞内期有作用但很慢，对血液内配子体无作用，但被按蚊吸进本品后可抑制蚊体内的孢子生殖，因此能起病因性预防作用。本品排泄快，极易产生耐药性，故近年来已很少用。氯胍在体内的代谢产物为环氯胍（cyclochloroguanide），因在体内排泄太快而无实用价值。环氯胍的次甲基双羟萘酸盐难溶于水，注射后在局部组织中缓慢释放而引起长效作用，但因注射部位疼痛，并出现溃烂而未能推广应用。

1.2.2. 乙胺嘧啶

乙胺嘧啶（pyrimethamine）（14），$C_{12}H_{13}ClN_4$，2，4-二氨基-5-（对氯苯基）-6-乙基嘧啶，分子量248.72。本品为白色粉末，无臭、无味，几乎不溶于水，微溶于乙醇或稀盐酸，溶于沸乙醇，熔点239～240℃，其制备方法是以3-异丁氧基-2-对氯苯基戊-2-烯腈与硝酸胍反应而得[22]。

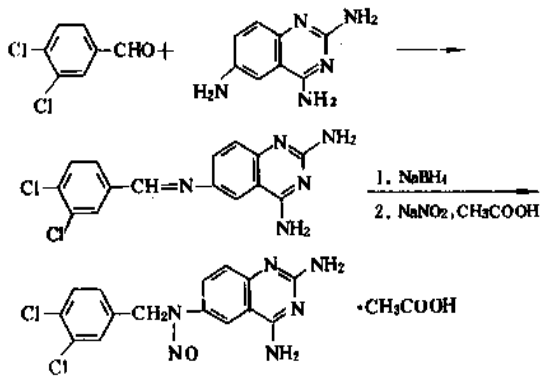


(14)

本品对恶性疟和间日疟的红内期有抑制作用，作用较持久，为较好的病因性预防药，并能抑制疟原虫在蚊体内的发育，有阻断疟疾传播流行的作用。口服后胃肠道吸收完全，但较缓慢。代谢产物由肾脏缓慢排出。本品与磺胺类或其它抗疟药合用可以提高抗疟效果，如与磺胺多辛合用有协同增效作用，其合剂称防疟片2号（国外称Fansidar），对氯喹产生抗药性的恶性疟原虫有较好的效果。

1.2.3. 醋酸硝喹

醋酸硝喹（nitroquine acetate）（15），$C_{15}H_{12}Cl_2N_2O \cdot C_2H_4O_2$，2，4-二氨基-6-［（3，4-二氯苄基）-*N*-亚硝基氨基］喹唑啉醋酸盐，分子量423.23。本品为浅黄色粉末，无臭，不溶于水，微溶于乙醇、甲醇和丙酮，极微溶于氯仿。熔点169～172℃。其制备方法是以2，4，6-三氨基喹唑啉和3，4-二氨苯甲醛缩合、还原再亚硝基化而制得[23]。



(15)

本品对疟原虫红细胞内期和组织期均有作用，并能切断疟原虫在蚊体内的发育，具有防止疟疾传播的作用。与氨苯砜合用有协同增效作用。复方硝喹片（每片含醋酸硝喹和氨苯砜各12.5mg）可用于疟疾预防。副反应偶见有较度头昏、恶心、腹痛、肠鸣等，不经处理可自行消失，对肝、肾患者慎用，肾上腺皮质功能不全者禁用[24]。

用于预防每10～15日口服1次，每次4片，可连服半年；用于治疗每日1次，每次4片，连服3日。

1.3. 青蒿素及其衍生物

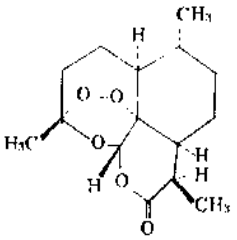
青蒿即黄花蒿（*artemisia annua L.*）始载于神农本草经。中国学者于1972年分离出抗疟有效成分青蒿素[25]，

经光谱测定、化学反应和X射线单晶衍射法证明是一种具有过氧桥的新型倍半萜内酯，并确定了构型[26]，1983年成功地实现了全合成[27,28]。经结构改造发现蒿甲醚、青蒿琥酯和双氢青蒿素等疗效比青蒿素更好的药物。

1.3.1. 青蒿素

青蒿素（artemisinin）（16），$C_{15}H_{22}O_5$，[3*R*-（3*α*，5a*β*，6*β*，8a*β*，9*α*，12*β*，12a*R*）]-（+）-八氢-3,6,9-三甲基-3,12-环氧-12*H*-吡喃并［4,3-*j*]-1,2-苯并二噁庚英-10（3*H*）-酮，分子量282.35。本品为白色针状结晶，味苦，几乎不溶于水，能溶于甲醇、乙醇和乙醚，易溶于醋酸乙酯、氯仿和丙酮，熔点156～157℃。青蒿素来自菊科植物黄花蒿，提取方法是将黄花蒿干粉用汽油浸泡渗漉、浓缩再用乙醇提取精制而得。

本品作用于疟原虫红内期，对组织期无效，作用机理主要是影响疟原虫表膜——线粒体功能，阻断以宿主红细胞浆为营养的供给，从而起到杀灭作用。本品适用于治疗恶性疟和间日疟，控制症状快，对抗氯喹疟原虫株效果亦佳。对间日疟原虫复燃较快，与伯氨喹合并应用可降低复燃率。副反应有轻度恶心、呕吐、腹泻等，不需治疗即可恢复。本品在水和油中溶解度均小，制成栓剂由直肠给药，对成人、儿童和昏迷病人均可应用。治疗总剂量为2.8g，采用3日6次疗法，每日给药2次。首日每次600mg，第2、3日每次400mg，对各类疟疾均能迅速控制症状使疟原虫转阴[29]。

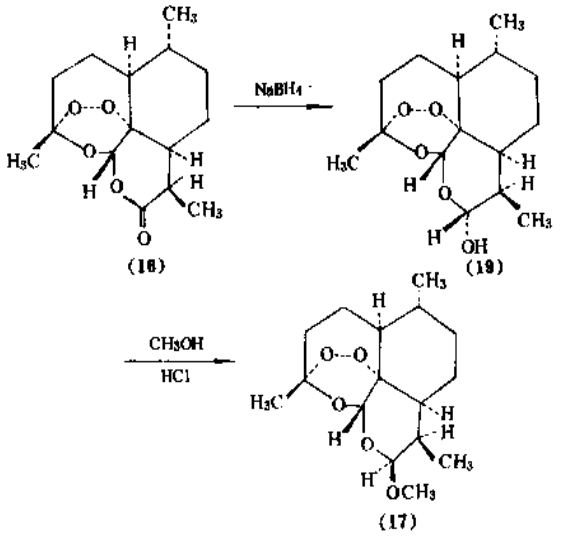


(16)

1.3.2. 蒿甲醚

蒿甲醚（artemether）（17），$C_{16}H_{26}O_5$，[3*R*-（3*α*，5a*β*，6*β*，8a*β*，9*α*，10*α*，12*β*，12a*R*）]-十氢-10-甲氧基-3,6,9-三甲基-3,12-环氧-12*H*-吡喃[4,3-*j*]-1,2-苯并二噁庚英，分子量293.38。本品为无色片状结晶。熔点86～88℃，溶于一般有机溶剂。其制备方法是以青蒿素经$NaBH_4$还原得（19），再与甲醇反应而得[30]。

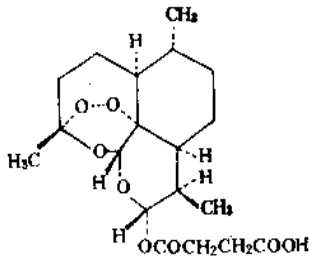
本品抗疟作用机理与青蒿素相同，对鼠疟活性比青蒿素强10～20倍，副反应较小。本品油溶性大，制成油剂肌肉注射后吸收快而完全。人体肌肉注射10mg/kg体重后，血药达峰时间为7h，峰值0.8μg/ml，血浆半衰期为13h。组织分布广，以脑中最多，肝、肾次之，排泄主要通过粪便，其次为尿。适用于各种疟疾，包括抗氯喹恶性疟的治疗和凶险型疟疾的抢救[31]。肌肉注射，每天1次80mg，首日加倍，连续5天。



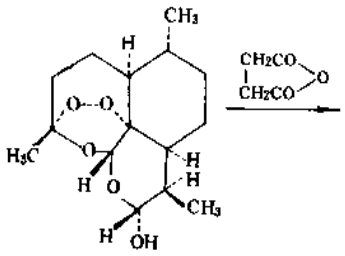
(16)　(19)　(17)

1.3.3. 青蒿琥酯

青蒿琥酯（artesunate）（18），$C_{19}H_{28}O_8$，[3*R*-（3*α*，5a*β*，6*β*，8a*β*，9*α*，10*β*，12*β*，12a*R*）]-十氢-3,6,9-三甲基-10-丁二酸-3,12-环氧-12*H*-吡喃[4,3-*j*]-1,2-苯并二噁庚英，分子量384.43。本品为白色棱柱状结晶或粉末状结晶。熔点130～137℃，略溶于水，易溶于乙醇、丙酮和氯仿。其制备方法是将青蒿素还原后再与琥珀酸酐反应而得[32]。



(18)



(19)

本品的钠盐$C_{19}H_{27}NaO_8$，易溶于水，抗疟作用比青蒿素快速，作用机理和青蒿素相同。成人静脉注射本品总剂量240mg，采用3日4次注射，首次注射后，4、24、48h各注射1次。治疗恶性疟、脑型疟和间日疟均能迅速控制症状，唯复燃率较高。适用抢救脑型疟和危重昏迷的

疟疾病人。在使用剂量时未见明显不良反应，但用量大于3.75mg/kg体重可出现外周网织红细胞一过性降低。

1.3.4. 双氢青蒿素

双氢青蒿素(dihydroartemisimin)(19)，$C_{15}H_{24}O_5$，3*R*-(3α，5aβ，6β，8aβ，9α，10α，12β，12a*R*)]-十氢-10-羟基-3，6，9-三甲基-3，12-环氧-12*H*-吡喃[4，3-*j*]-1，2-苯并二噁庚英，分子量284.35。本品为白色针状结晶，熔点145～150℃，几乎不溶于水，溶于氯仿、乙醚、丙酮等，略溶于乙醇，其制备方法是将青蒿素用钠硼氢还原而得。

本品为青蒿素(16)，蒿甲醚(17)和青蒿琥酯(18)的代谢产物，在体内吸收快，分布广，其抗疟活性是青蒿素的4～8倍。人口服本品1.1和2.2mg/kg体重后1.33h，血药峰值分别达0.13和0.71μg/ml，消除半衰期为1.63h。直肠给栓剂8mg/kg体重，4.7h达血峰浓度0.11μg/ml，生物利用度明显高于青蒿素[33]。临床上适用于恶性疟的治疗，复发率低，具有速效、安全、量小、口服方便的特点，总剂量为480或360mg，每天1次，每次60mg，首日加倍。

2. 抗锥虫药

人和动物被锥虫感染而引起锥虫病。锥虫病广泛流行于非洲和中南美洲。

中国尚未见有人锥虫病的报告，而动物锥虫病流行较广。

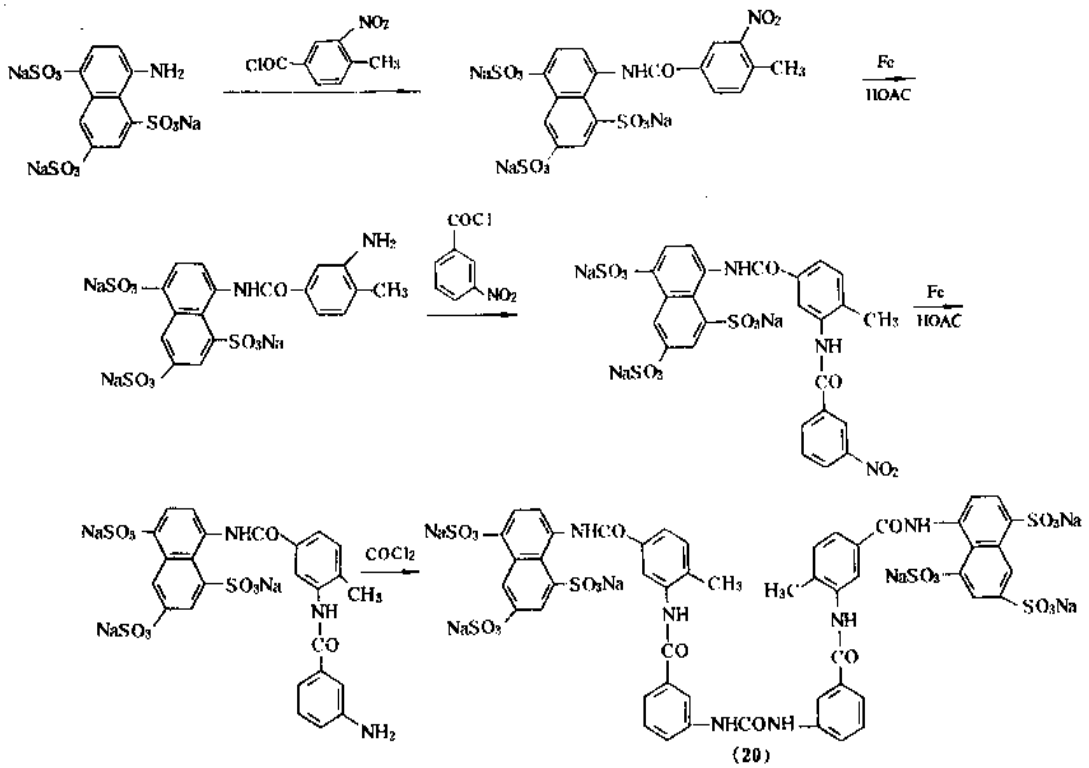
Ehrlich在研究合成染料作为杀锥虫剂时，首先发现了抗锥虫病药物苏拉明，至今仍为治疗非洲锥虫病的首选药物。以后又发现了对锥虫病有效的肿剂、双脒类、喹啉类和菲啶类等药物。在相隔40年后于1990年依氟鸟氨酸作为治疗非洲锥虫病新药在世界首次上市。南美锥虫病至今尚无特殊治疗药，仅呋喃噻嗪对部分临床有较好的作用。苯硝咪唑(benzidazole)对急性临床显示有较好作用。常用抗锥虫药物见表3。

表3 常用抗锥虫药物

药 名	CAS登录号	外 观	熔点，℃
苏拉明钠盐	[129-46-4]	白或乳黄色粉末	
锥虫胂胺	[554-72-3]	片状结晶	
三嗪苯胺肿	[494-79-1]	乳白色粉末	217(分解)
戊烷脒	[100-33-4]	白色片晶	186(分解)
喹嘧胺	[20493-41-8]	乳白色结晶	265～266
溴化乙基菲啶	[1239-45-8]	暗红色结晶	238～240
呋喃噻嗪	[23256-30-6]	桔红色结晶	180～182
依氟鸟氨酸	[67037-37-0]	白色粉末	183

2.1. 舒拉明钠盐

舒拉明钠盐(suraminsodium)(20)，$C_{51}H_{34}N_6Na_6O_{23}S_6$，六钠对称-二(间氨基苯甲酰-间氨基-对甲基苯甲酰-1-萘



(20)

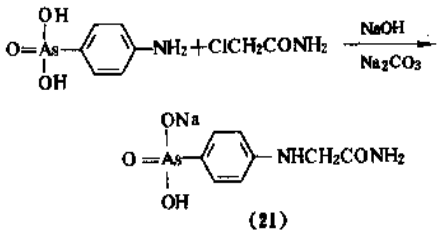
氨基-4,6,8-三磺酸盐）脲，分子量1429.6。本品为白至红白或乳黄色粉末，无臭，味微苦，易吸潮，易溶于水，稍溶于乙醇，不溶于苯。其制备方法是将8-氨基-1,3,5-三磺酸萘三钠和3-硝基-4-甲基苯甲酰氯缩合、还原再与3-硝基苯甲酰氯缩合、还原，然后与光气反应而得[34]。

本品用于治疗早期非洲锥虫病，特别是路得西亚锥虫病效果好。它进入人体后即与血浆蛋白结合，缓慢释放，在体内贮留时间可长达1.5～2个月，因此不仅有治疗作用亦可用于预防。由于本品不能透过脑脊膜，故不能控制锥虫侵入脑脊液时的后期疾病，其作用机理可能是抑制虫体糖代谢，导致虫体分裂受阻而溶解死亡。一般用药24h后出现疗效，因胃肠道吸收不佳故注射给药，即期副反应有呕吐、恶心、瘙痒等，后期产生蛋白尿、粒细胞缺乏症和溶血性贫血，对肾脏有损害[35]。

静脉注射开始剂量500mg，以后每周用1g，连续5周，总剂量为5g。本品可与其它锥虫病药合并使用，如喹嘧胺、戊脒和肿剂等，效果好而复发率低，但局部刺激较严重。

2.2. 锥虫胂胺

锥虫胂胺（tryparsamide）（21），$C_8H_{10}AsN_3NaO_4$，*N*-氨基甲酰甲基对氨苯基胂酸单钠盐，含1/2结晶水，分子量296.08。它是片状结晶，溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚、氯仿。其制备方法是将对氨基苯胂酸和氯乙酰胺在碱性水溶液中缩合而得[36]。

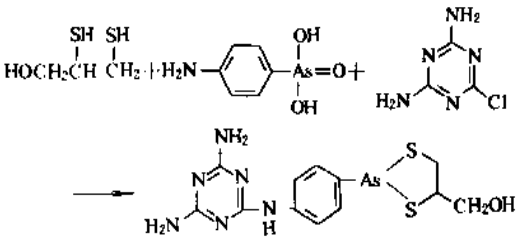


(21)

本品能透过血脑屏障，对早期和晚期锥虫病都有效。常用剂量每次30～60mg/kg体重，以10%水溶液静脉注射，每周注射1次，连续使用12～14周为一疗程，与舒拉明合用有协同增效作用。

2.3. 美拉胂醇

美拉胂醇（三嗪苯胺胂melarsoprol）（22），$C_{12}H_{15}AsN_6OS_2$，2-[对-(4,6-二氨基-均三嗪-2-氨基)苯基]-4-羟甲基-1,3,2-二硫代胂杂环，分子量398.33。本品为乳白色粉末，不溶于水、醇、醚，溶于丙二醇，易溶于热丙二醇，熔点217℃。其制备方法是将2,3-二巯基丙醇与对氨基苯胂酸及2-氯-4,6-二氨基均三嗪反应而得[37]。

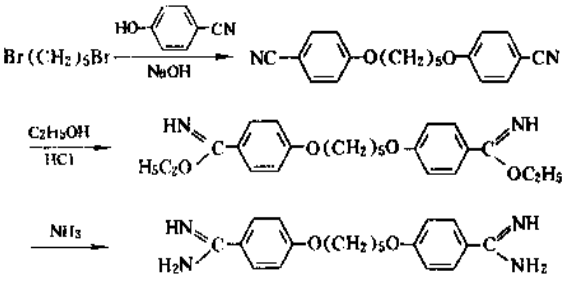


(22)

本品能透过血脑屏障，故对治疗后期锥虫病特别有效，可用于治疗早、晚期锥虫病。其作用机理主要是抑制虫体内巯基酶的活性。一般本品配成3.6%的丙烯乙醇溶液静脉注射，每次3.6mg/kg体重，每天注射1次，连续3～4天为一疗程。对早期锥虫病注射一个疗程，对晚期治疗需经多个疗程。副反应有狂燥、抽搐、失语、意识障碍及心肌损伤等，二巯基丙醇（BAL）有解毒作用。

2.4. 喷他脒

喷他脒（戊烷脒，pentamidine）（23），$C_{19}H_{24}N_4O_2$，4,4′-二脒基-α,ω-二苯氧基戊烷，分子量340.42。本品为无色片状结晶，熔点186℃（分解）。盐酸盐$C_{17}H_{24}N_4O_2 \cdot 2HCl$为针状结晶，熔点232～234℃；其二羟乙基磺酸盐$C_{17}H_{24}N_4O_2 \cdot C_4H_{12}O_8S_2$，熔点约180℃，具吸湿性，溶于水，略溶于乙醇。其制备方法是将1,5-二溴戊烷与对氰基苯酚缩合，再醚化、氨化而得[38]。



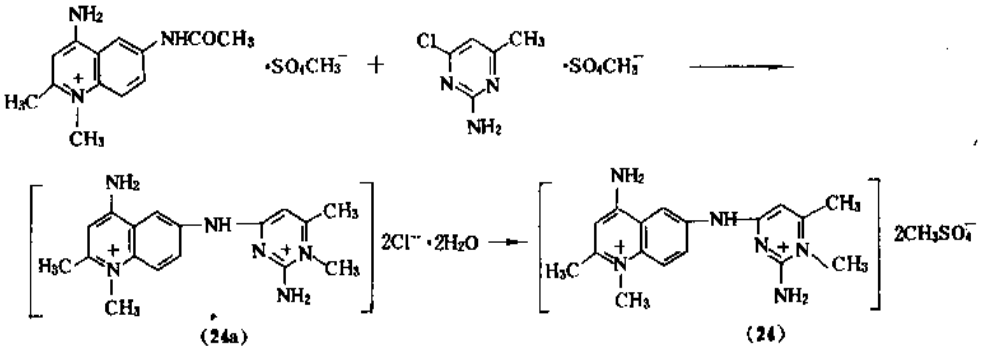
(23)

本品对治疗早期冈比亚锥虫病有良效，但因药物不易透过血脑屏障，对晚期锥虫病疗效差。对舒拉明产生抗药性的病人可用本品治疗[39]。肌肉注射每次3～4mg/kg体重，每日或隔日注射1次，连续5～10次为一疗程。主要副作用有血压下降或低血糖、注射部位出现红肿、头痛、心悸、胸腹痛等，应用大剂量可引起肾和脾的损害。

本品对利什曼原虫和肺孢子囊虫亦有效。

2.5. 喹匹拉明

喹匹拉明（喹嘧胺，quinapyramine）（24），



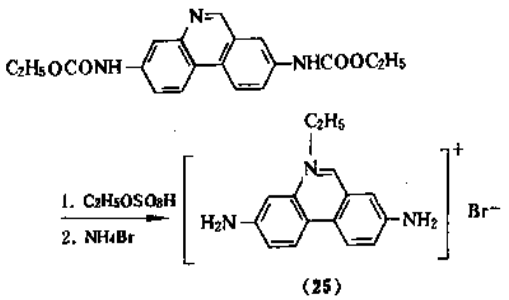
(24a) (24)

$C_{19}H_{28}N_6O_8S_2$，4-氨基-6-(2-氨基-1,6-二甲基-4-嘧啶胺基)-1,2-二甲基喹啉二甲硫酸盐，分子量 532.6。本品为乳白色结晶。从甲醇和水中析出的结晶的熔点 265～266℃。它易溶于水。从水中结晶出的二氯化物的熔点 316～317℃(分解)，微溶于水。其制备方法是将 1,2-二甲基-4-氨基-6-乙酰氨基喹啉硫酸甲酯和 1,6-二甲基-2-氨基-4-氯嘧啶硫酸甲酯缩合制得二氯化合物(24a)再与硫酸二甲酯反应而得[40]。

喹嘧胺二甲硫酸盐（24）易溶于水，吸收快而其氯化物（24a）微溶于水，吸收缓慢，故临床常使用其混合物（3∶4)。其作用机理主要是抑制虫体代谢，影响细胞分裂。一般用以治疗和预防牛、马、骆驼锥虫病。

2.6. 胡溴胺

胡溴胺（溴化乙基菲啶，homidium bromide）（25），$C_{21}H_{20}BrN_3$，3,8-二氨基-5-乙基-6-苯基菲啶溴化季铵盐，分子量 394.31。本品为暗色结晶，溶于水和乙醇，极微溶于氯仿。其制备方法是将 2,7-二（乙氧甲酰氨）-9-苯菲啶与乙氧硫酸酯反应，经水解后再加入溴化铵而制得[41]。

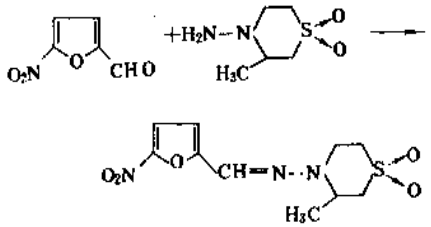


(25)

本品具有杀锥虫作用，对非洲感染刚果锥虫的牛疗效最好，毒副反应较低，但易产生抗药性。

2.7. 呋喃莫司

呋喃莫司(呋喃噻嗪，nifurtimox)（26），$C_{10}H_{13}N_5O_5S$，3-甲基-4-（5-硝基呋喃亚甲苯氨基）-四氢-4*H*-1，4-噻嗪-1，1-二氧化物，分子量 287.29。本品为桔红色结晶，溶于水、丙酮和甲醇，熔点 180～182℃。其制备方法是将 5-硝基糠醛和 4-氨基-3-甲基-四氢-1，4-噻嗪-1，1-二氧化物反应而得[42]。

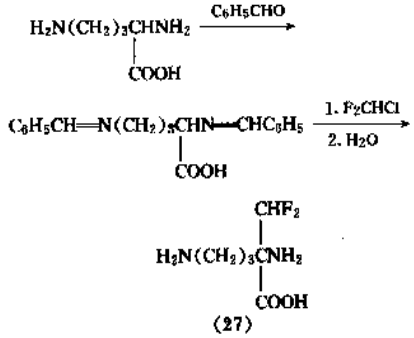


(26)

本品对枯氏锥虫（*T. cruzi*）有强烈杀灭作用，临床上可用以治疗急性和慢性查克斯病[43]。副反应有失眠、头痛、周围神经炎及胃肠道反应。开始治疗时每天 5～7mg/kg 体重，每隔 2 周每日增加 2mg/kg 体重，直到维持剂量每天 15～17mg/kg 体重。

2.8. 盐酸依氟鸟氨酸

盐酸依氟鸟氨酸（eflornithine hydrochloride）（27），$C_6H_{12}F_2N_2O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$，α-二氟甲基鸟氨酸，分子量 236.68。从稀乙醇中重结晶的产品，熔点 183℃。其制备方法是以苯甲酰保护鸟氨酸的氨基，经酯化与二氯一氟甲烷反应、水解而得[44]。



(27)

本品能抑制多胺的生物合成，对锥虫有较好的作用，毒性较低，但疗程较长，一个疗程需40～60天，总剂量1kg[45]。

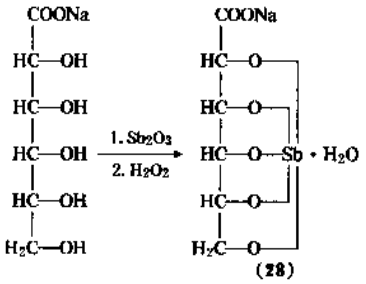
本品亦有抗癌和治疗肺孢子囊虫病的作用。

3. 抗利什曼原虫药

寄生于人体的利什曼原虫主要有杜氏利什曼原虫（*Leishmania donovani*）、热带利什曼原虫（*L. tropica*）、埃塞俄比亚利什曼原虫（*L. aethiopica*）、硕大利什曼原虫（*L. major*）、墨西哥利什曼原虫（*L. mexicana*）和巴西利什曼原虫（*L. braziliе*）6种，均以白蛉为传染媒介。中国的黑热病又称内脏利什曼病，是由杜氏利什曼原虫引起的慢性传染病。治疗药物一般分锑剂和非锑剂两大类。在锑化合物中早期曾用三价的酒石酸锑钾，因其毒性较大，后用五价锑，其中以葡萄糖酸锑钠（**28**）治疗效果最佳且毒性较低。曾有报道（**28**）与别嘌醇合用，有协同增效作用，能降低（**28**）剂量，减少毒性，防止复发。在非锑化合物中从发现双脒类化合物有抗锥虫作用发展到双脒类化合物用于治疗黑热病，其中疗效较好的有戊脒、戊脒（**23**）和羟基戊脒（**29**）等。别嘌醇（**30**）和二性霉素B对皮肤利什曼病有较好的疗效。

3.1. 葡萄糖酸锑钠

葡萄糖酸锑钠（antimony sodium gluconate）[12550-17-3]（**28**）。本品系组成不定的五价锑衍生物或三价锑和五价锑的混合物，为白色或浅黄色无定形粉末，一般含锑量30～40%，易溶于热水，不溶于乙醇或乙醚。其制备方法是以葡萄糖酸钠和锑酸反应或以葡萄糖酸钠经锑化再氧化而得[46]。

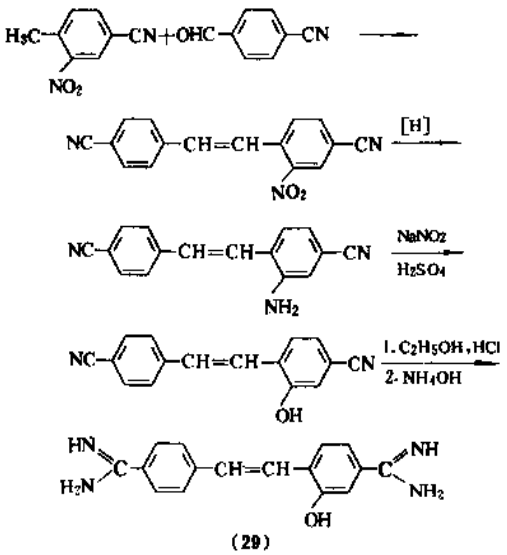


（**28**）

本品治疗黑热病效果显著，一般患者经注射后，全身症状好转，体温迅速降到正常，脾脏缩小，血象逐渐恢复，病原体消失达99%。肌肉或静脉注射每天1次，连续6天，成人总量为90～130mg/kg体重。副反应虽较三价锑为轻，但对心脏和肝脏仍有一定损害。本品静脉或肌肉注射20mgSb/kg体重，每天1次或2次，另加服别嘌醇（**30**）片6～8mg/kg体重，每天3次，连服30天，9～19天全部转阴，12个月后未见复发[47]。

3.2. 羟蒽巴脒

羟蒽巴脒（羟基蒽脒，hydroxystilbamidine）[533-22-2]（**29**），常用其二乙基磺酸盐，$C_{16}H_{16}N_4O \cdot 2C_2H_6O_4S$，2-羟基-4，4′-二脒基蒽二羟乙基磺酸盐，分子量532.58。本品为浅黄色结晶，熔点286℃（分解），易溶于水，略溶于乙醇，不溶于乙醚。其制备方法是将对甲基间硝基苯甲腈和对氰基苯甲醛缩合，经还原、重氮化、水解、醚化、氨化而得[48]。

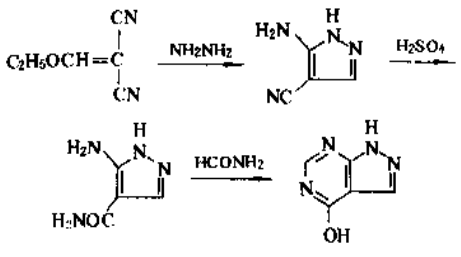


（**29**）

对于经锑剂治疗无效黑热病患者及产生耐锑虫株或对锑剂过敏以及在锑剂治疗中发生粒细胞缺乏症的患者，可用本品治疗。作用机理及副作用同戊烷脒，但毒性较低[49]。肌肉注射每次1～1.5mg/kg体重，静脉注射每天1次，成人总剂量50mg/kg体重。

3.3. 别嘌醇

别嘌醇（allopurinol）[315-30-0]（**30**），$C_5H_4N_4O$，4-羟基吡唑[3,4-*d*]并嘧啶，分子量136.11。本品为白色粉末，熔点大于350℃，难溶于水、醇，不溶于氯仿、乙醚，溶于碱液和DMSO。其制备方法是将乙氧基亚甲基丙二腈与肼反应、水解得3-氨基-4-甲酰氨吡唑，然后与甲酰胺反应而制得[50]。



（**30**）

本品为嘌呤类似物，利什曼原虫能使它转变成别嘌醇核糖核甘酸及 AMP、ADP 和 ATP 的 4-氨基吡咯嘧啶类似物，此物与利什曼原虫的 RNA 结合而阻断原虫蛋白质的合成。本品对皮肤利什曼病有好的疗效，成人口服 20mg/（d·kg 体重），分 4 次服用，15 天为一疗程。治疗后 3 个月内病灶完全愈合和结痂，原虫消失并保持 1 年未复发者为治愈，治愈率 80%[51]。

本品对锥虫、阿米巴等原虫亦有效。

3.4. 两性霉素 B

两性霉素 B（amphotericin B）对用锑剂治疗未愈的皮肤利什曼病，改用本品治疗后，症状有所改善，但毒性较大（见抗生素）。

4. 抗阿米巴原虫药

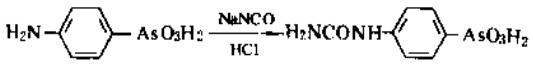
溶组织内阿米巴（*Entamoeba histolytica*）又称痢疾阿米巴。它以滋养体和包囊两种形式存在于人体内，滋养体是致病的主因，而包囊是传播的根源。现有抗阿米巴药物主要用于滋养体，对包囊一般很少或无直接作用。早期应用胂剂治疗肠道内阿米巴，由于毒性大现已作为辅助药物。以后发现卤代喹啉类、硝基呋喃、咪唑和噻唑类，氯苯酰胺类以及植物药和抗生素等有效药物，常用抗阿米巴原虫药物见表 4。

表 4 常用抗阿米巴原虫药物

药 名	CAS 登录号	外观	熔点，℃
卡巴胂	[121-59-5]	白色粉末	174
喹碘仿	[8002-90-2]	黄色粉末	260～270(分解)
氯碘羟喹	[130-26-7]	棕黄色粉末	178～179
磷酸氯喹	[50-63-5]	白色粉末	192～195(分解)
呋喃唑酮	[67-45-8]	黄色粉末	275(分解)
甲硝唑	[443-48-1]	白色结晶	158～160
替硝唑	[19387-91-8]	白色粉末	127～128
哌硝噻唑		黄色结晶	189～190
二氯尼特	[579-38-4]	白色结晶	174～178
氯胺苯酯	[3736-81-0]	白色结晶	114～116
氯苄醚胺	[3576-64-5]	微黄色结晶	136～137
盐酸依米丁	[7083-71-8]	白色粉末	235～255(分解)
去氢依米丁	[2228-39-9]	白色结晶	94～96
大蒜辣素	[539-86-6]	黄色液体	80～84/1mmHg(沸点)
巴龙霉素	[7542 37-2]	白色粉末	
烟曲霉素	[23110-15-8]	无色针晶	194～195
泛喹酮	[84-12-8]	橙色结晶	295(分解)

4.1. 胂剂——卡巴胂

卡巴胂（carbarsone）（31），$C_7H_9AsN_2O_4$，对脲基苯胂酸，分子量 260.1。本品为白色粉末，易溶于碱性水溶液，微溶于水、乙醇，不溶于氯仿或醚，熔点 174℃。其制备方法是将对氨基苯胂酸和氰酸钠反应而得[52]。



(31)

本品为五价胂剂，能直接杀灭阿米巴滋养体。其作用机理是胂能和阿米巴酶系统中的巯基结合，抑制原虫的生长和包囊的形成。它对慢性阿米巴痢疾及包囊携带者效果较好，而对肠外阿米巴肝脓肿无效。副反应常见有胃肠道反应，个别发生皮疹、胃炎、颗粒白细胞缺乏症等。口服每次 250mg，每天 2 次，连服 10 天。

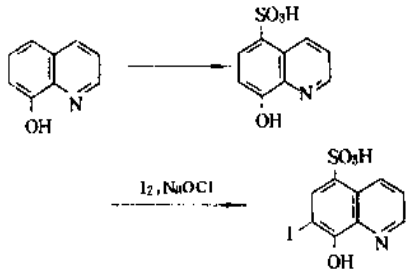
本品对丝虫和阴道滴虫病亦有效。

4.2. 卤代喹啉类

本类药物对阿米巴滋养体有强大的杀灭作用。如喹碘仿（32）和氯碘羟喹（33）等为肠道内抗阿米巴病的重要药物。氯喹（4）为肠道外抗阿米巴重要药物，用于治疗阿米巴肝、肺脓肿。

4.2.1. 喹碘方

喹碘方（chinioforn）（32），$C_9H_6INO_4S$，8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸，分子量 351.13。本品为黄色粉末，几乎无臭、无味，熔点 260～270℃（分解）。它溶于沸水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。其制备方法是 8-羟基喹啉经磺化和碘化而得[53]。药用为本品 4 份和碳酸氢钠 1 份的混合物，含碘量为 26.5～29%。



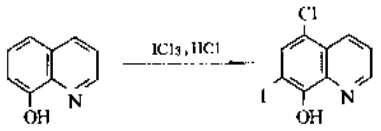
(32)

本品作用机理可能是由于间接抑制肠内共生性细菌，或是抑制阿米巴体内酶的活性，使阿米巴滋养体不能生存。主要用于治疗慢性阿米巴痢疾及阿米巴包囊携带者。使用治疗剂量安全无毒，大剂量可导致腹泻，成人每次 250mg，每天 4 次，10 天为一疗程。

4.2.2. 氯碘羟喹

氯碘羟喹（iodochlorhydroxyquin）（33），C_9H_5ClINO，5-氯-7-碘-8-羟基喹啉，分子量 305.52。本品为棕黄色粉

末，溶于沸乙醇和醋酸乙酯，不溶于水和乙醇、乙醚等。其制备方法是将8-羟基喹啉与三氯碘烷反应而得[54]。



(33)

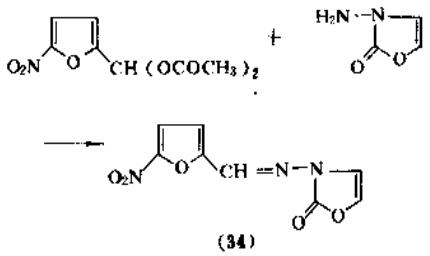
本品作用和喹碘仿（32）相同，可用于治疗急性和慢性阿米巴痢疾。

4.3. 硝基呋喃、咪唑和噻唑类

本大类对阿米巴滋养体、阴道毛滴虫、肠梨形鞭毛虫均有杀灭作用。

4.3.1. 呋喃唑酮

呋喃唑酮（furazolidone）（34），$C_8H_7N_3O_5$，3-（5-硝基呋喃亚甲基氨基）-2-噁唑烷酮，分子量225.16。本品为黄色粉末，熔点275℃（分解），几乎不溶于水、醇、醚和四氯化碳。其制备方法是将硝基呋喃醛缩二乙酯和3-氨基噁唑-2-酮反应制得[55]。

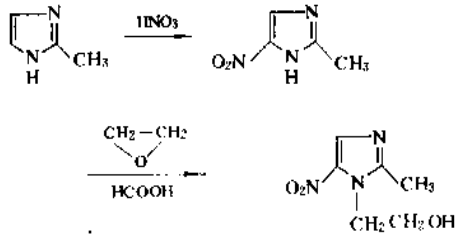


(34)

本品能抑制阿米巴滋养体生长，用于治疗菌痢、肠炎和阴道滴虫病。

4.3.2. 甲硝唑

甲硝唑（甲硝羟乙唑，metronidazole）（35），$C_6H_9N_3O_3$，1-（2-羟乙基）-2-甲基-5-硝基咪唑，分子量171.16。本品为白色结晶，熔点158～160℃，溶于水、乙醇、氯仿。其制备方法是2-甲基咪唑经硝化后与环氧乙烷反应而得[56]。

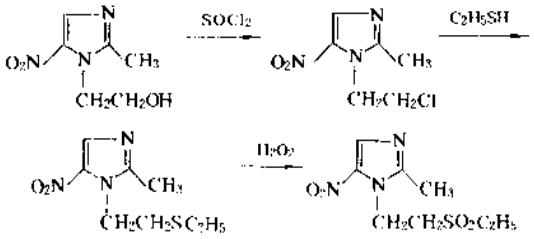


(35)

本品原为抗滴虫药，后发现对阿米巴滋养体亦有很强的杀灭作用。口服后吸收迅速，在人体内可维持有效浓度12h，从唾液和乳汁等分泌物中排出。临床上用以治疗肠内、外阿米巴痢疾，疗效显著，是目前治阿米巴病的首选药物。副反应常见有胃肠道反应。口服成人每次400～800mg，每天3次，连服5～10天为一疗程。

4.3.3. 替硝唑

替硝唑（替硝砜咪唑，tinidazole）（36），$C_8H_{13}N_3O_4S$，1-［2-（乙基砜基）乙基］-2-甲基-5-硝基咪唑，分子量247.27。本品为白色或浅黄色粉末，熔点127～128℃。难溶于水，溶于二甲基亚砜。其制备方法是甲硝羟乙唑经氯化后与巯乙基缩合，再氧化而得[57]。

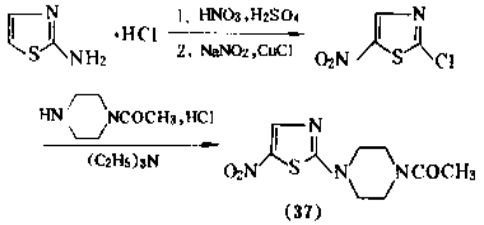


(36)

本品作用机理与甲硝羟乙唑（35）相同，可以治疗各种类型的肠内外阿米巴病，每天口服2g，连续3天。

4.3.4. 哌硝噻唑

哌硝噻唑（piperanitrozole）（37），$C_9H_{12}N_4O_3S$，1-（5-硝基噻唑-2）-4-乙酰哌嗪，分子量256.13。本品为黄色结晶，熔点189～190℃，难溶于水、醇、醚、丙酮和四氯化碳，可溶于热乙醇和热稀醋酸。其制备方法是将2-氨基噻唑盐酸盐硝化、氯化生成2-氯-5-硝基噻唑再与乙酰基哌嗪缩合而得[58]。



(37)

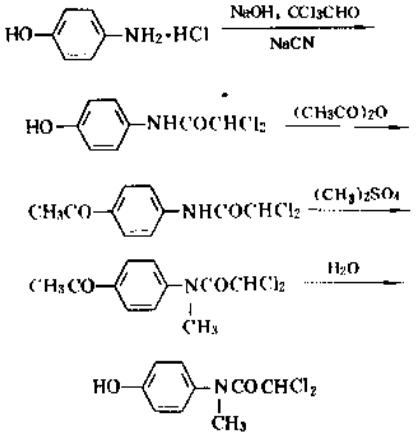
本品治疗慢性阿米巴痢疾和阿米巴肝脓肿均有很好的效果，无明显副反应。成人口服每次100mg，每天3次，7～10天为一疗程。

4.4. 氯苯酰胺类

4.4.1. 二氯尼特

二氯尼特（氯氨酚，diloxanide）（38），$C_9H_9Cl_2NO_2$，

2，2-二氯-4′-羟基-*N*-甲基乙酰替苯胺，分子量234.08。本品为白色粉末，无臭、无味，溶于乙醇和氯仿，微溶于水，熔点174～178℃。其制备方法是将对氨基苯酚与三氯乙醛和氰化钠反应，再经醋酰化、甲基化、水解而得[59]。

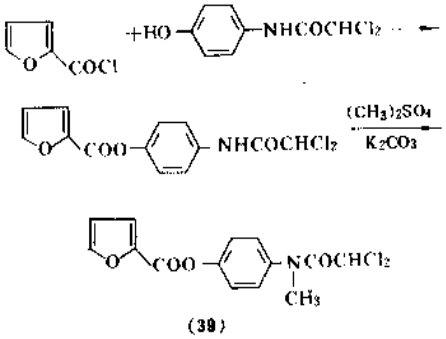


(38)

本品用于治疗肠道内外阿米巴病，作用缓和，与氯喹合用可治疗阿米巴肝脓肿。副反应有轻度肠道不适，偶有荨麻疹出现。成人每次500mg，每天3次，10天为一疗程。

4.4.2. 氯胺苯酯

氯胺苯酯(diloxanide furoate)(39)，$C_{14}H_{11}Cl_2NO_4$，4-(*N*-甲基-二氯乙酰氨基)-苯-2-糠酸酯，分子量328.2。本品为白色或类白色结晶，熔点114～116℃，微溶于水，溶于乙醇、乙醚和氯仿。其制备方法是将呋喃甲酰氯和二氯乙酰氨基苯酚反应再经甲基化而得[60]。

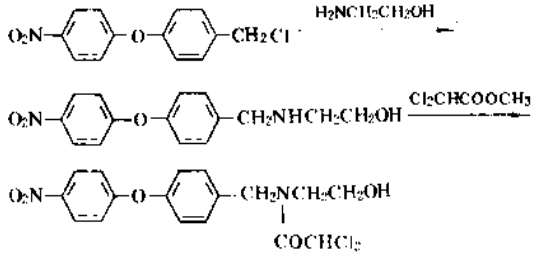


(39)

本品作用机理同氯胺酚(38)，因易被胃肠道吸收，故在肠腔中有效浓度高，治疗急性肠道阿米巴痢疾较慢性有效，对包囊携带者也有治疗作用。

4.4.3. 氯苄醚胺

氯苄醚胺(chlorphenoxamide)(40)，$C_{17}H_{16}Cl_2N_2O_5$，*N*-(β-羟乙基)-*N*-[对(4′-硝基苯氧基)苄基]二氯乙酰胺，分子量399.25。本品为微黄色粉末，不溶于水，溶于乙醇、氯仿和丙酮，熔点136～137℃。其制备方法是将对(4-硝基苯氧基)氯苄和氨基乙醇缩合，然后与氯乙酸甲酯反应而得[61]。



(40)

用本品治疗阿米巴痢疾，慢性患者疗效高于急性患者，对包囊携带者也有效。口服1.5～2.25g/d，分3次服用，10天为一疗程。

4.5. 植物药及其有效成分

吐根碱(41)为最早用于治疗阿米巴痢疾药物，但毒性大。吐根碱经脱氢后制得去氢吐根碱(42)，毒性较低。大蒜在民间早已被用于治疗痢疾，后经分离得有效成分大蒜辣素，其它尚有白头翁、石蒜碱和鸦胆子等亦有抗阿米巴滋养体的作用。

4.5.1. 盐酸依米丁

盐酸依米丁(盐酸吐根碱，emetine hydrochloride)(41)，$C_{29}H_{40}N_2O_4 \cdot 2HCl$，分子量553.57。吐根碱为茜草科植物(*Cephaelis ipecacuanha*)中的有效生物碱，白色粉末，不溶于水，难溶于苯和石油醚，易溶于乙醇、乙醚和丙酮，熔点76℃。其盐酸盐易溶于水，熔点235～255℃(分解)。制备方法一般从植物根中提取[62]，也可进行全合成[63]。

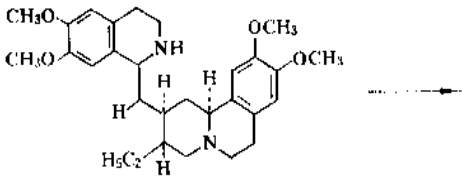
本品作用机理主要是干扰滋养体中胞核的分裂和繁殖，能直接杀灭阿米巴滋养体，对包囊无效，对急性阿米巴痢疾奏效虽快，但不能根治。它分布在肝、肺等组织的浓度高，对治疗肠外阿米巴病疗效亦佳。本品排泄极慢，易引起蓄积中毒，长期使用能产生心肌损害。口服后常引起恶心呕吐，故一般采用深部皮下注射，1mg/(d·kg体重)，总量不超过60mg，6～10天为一疗程。

本品对肝吸虫和肺吸虫也有一定的治疗作用。

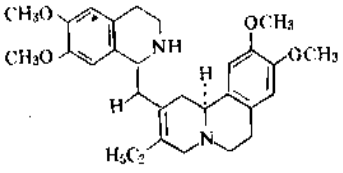
4.5.2. 去氢依米丁

去氢依米丁(去氢吐根碱，dehydroemetine)(42)，$C_{29}H_{38}N_2O_4$，2,3-去氢吐根碱，分子量478.63，熔点94～96℃。其盐酸盐为白色结晶，略溶于水，熔点235℃。制

备方法是将吐根碱脱氢而得[64]。



(41)

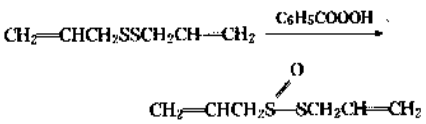


(42)

其作用机理同吐根碱，在体内排泄较快，故蓄积作用及毒性较低。用于皮下或肌肉注射，每次60～80mg，每天1次，10天为一疗程。

4.5.3. 大蒜辣素

大蒜辣素（allicin）（43），$C_6H_{10}OS_2$，硫-2-丙烯基-1-磺酸-S-丙烯酯，分子量162.27。本品为黄色液体，有蒜味，沸点53℃（表压76.6Pa，即0.5mmHg），d_4^{20} 1.112，n_D^{20} 1.561。能溶于水，易溶于醇、醚、苯。本品从百合科葱属植物蒜（*Allium sativum L.*）的鲜茎中提取，经水汽蒸馏再分馏而得[65]，也可将双丙烯基二硫化合物用有机过氧酸氧化而得[66]。



(43)

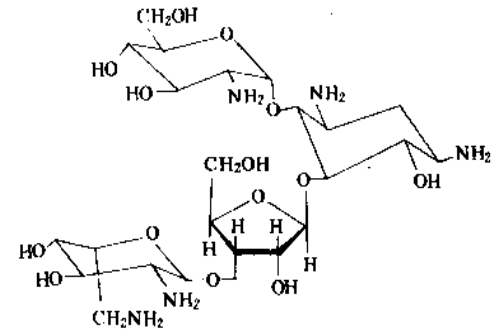
本品对多种阿米巴原虫、滴虫、球菌、病毒等均有抑制杀灭作用。副作用不明显。成人口服每次40～60mg，每天3次，亦可经静脉注射30～50ml/d。

4.6. 其它抗阿米巴原虫药

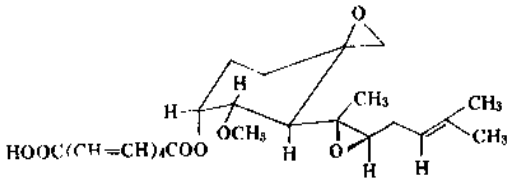
4.6.1. 抗生素类

4.6.1.1. 巴龙霉素　巴龙霉素（paromomycin）（44），对细菌性痢疾和阿米巴痢疾均有治疗作用，能改变肠道菌群的生态，抑制肠内阿米巴滋养体生长。

4.6.1.2. 夫马菌素　夫马菌素（烟曲霉素，fumagillin）（45），对阿米巴滋养体有较强的杀灭作用，由于吸收性差，对肠外阿米巴病无效，适用于治疗阿米巴痢疾，也可用于治疗包囊携带者。



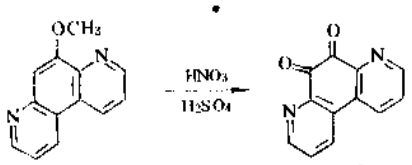
(44)



(45)

4.6.2. 泛喹酮

泛喹酮（安痢平，phanquone）（46），$C_{12}H_6N_2O_2$，二氮杂菲-5，6-二醌，分子量210.18。本品为橙色粉末，无臭、无味，微溶于水，几乎不溶于乙醇和氯仿，熔点295℃（分解）。其制备方法是将5（6）-甲氧基-4，7-二氮杂菲氧化而得[67]。



(46)

对阿米巴滋养体有较强的杀灭作用，用于治疗急、慢性阿米巴痢疾，对阿米巴肝脓肿亦有治疗作用。偶有恶心呕吐等现象。口服每次50～100mg，每天3次，7～10天为一疗程。

5. 抗贾第虫药

贾第虫病是由兰氏贾第鞭毛虫（*Giardia lamblia*）引起的一种寄生虫病，近20年来临床病例逐步增多，在世界各地都有发现，前苏联特别严重，中国亦常见。该虫寄生于小肠，以十二指肠多见，以其假吸盘吸附在肠粘膜上干扰脂溶性维生素和食物中脂肪的吸收，破坏肠粘膜的正常功能，引起肠功能紊乱，造成患者腹痛、腹泻和厌食等症状。过去曾有学者认为该虫也可寄生在胆管系统，引起胆管或胆囊炎。兰氏贾第鞭毛虫进行二分裂繁殖，不断形成包囊，随粪便排出体外。

治疗药物主要有呋喃唑酮（34），甲硝羟乙唑（35）和硝砜咪唑（36）[69]以及阿的平（3）和氨酚喹（6）等[69]。

6. 抗小袋虫药

由结肠小袋纤毛虫（*Balantidium coli*）寄生于肠道内引起结肠深部穿透性溃疡而产生痢疾综合症。人对感染有抗性，发病率不高，但猪吞吃被包囊污染的饮水或饲料，发病率高，多见于仔猪下痢、消瘦，严重者死亡。治疗一般使用抗阿米巴原虫药如呋喃唑酮（34），甲硝羟乙唑（35），氯胺苯酯（39）和盐酸吐根碱（41）等[70]。四环素、土霉素和巴龙霉素（44）等也有临床效果[71]。

7. 抗球虫药

球虫病分布很广，危害家禽性畜的球虫主要是艾美耳属（*Eimeria*）和等孢子属（*Isospora*）。艾美耳属球虫危害雏鸡和幼兔最为严重，能引起下痢、便血，以致大批死亡，或慢性阻碍生长发育，影响产蛋。

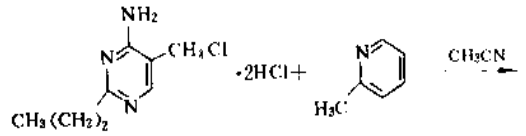
抗球虫药种类很多，主要有维生素 B_1 拮抗剂、抗叶酸剂、聚醚类抗生素和喹诺酮等。由于球虫产生耐药性较快，故抗球虫药的品种要不断更新，各种抗球虫剂使球虫产生耐药性的速度不同，抗药性慢的品种有尼卡巴嗪（62）和聚醚类抗生素；中等速度的有氨丙啉（47）、二硝托胺（60）和氯苯胍（63）等；较快的有喹啉类。70年代以来聚醚类抗生素用于抗球虫发展很快，但最近出现了鸡球虫对它们不敏感的现象。为了避免和推迟抗药性的产生，使用交替给药方案。常用抗球虫药见表5。

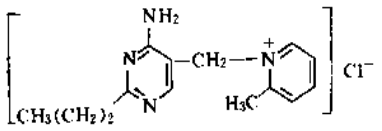
表5 常用抗球虫药物

药 品	CAS登录号	外观	熔点，℃
盐酸安普罗铵	[121-25-5]	白色或类白色粉末	248～249
磺胺喹噁啉	[59-40-5]	细晶	247～248
磺胺二甲基嘧啶	[122-11-2]	白色结晶	176
磺胺二甲氧基嘧啶	[57-68-1]	白色结晶	201～203
乙氧酰氨苯甲酯	[59-06-3]	白色或类白色粉末	148～149
莫能星素	[22373-78-0]	白色粉末	267～269
沙利霉素	[53003-10-4]	白色粉末	112.5～113.5
甲基盐霉素	[55134-13-9]		98～100
拉沙洛西	[25999-31-9]		110～114
马度来星	[84878-61-5]		193～195
氯吡多	[2971-90-6]	白色或类白色粉末	>320
地考喹酯	[18507-89-6]	白色结晶	243
丁喹酯	[5486-03-3]	白色结晶	288～291
二硝托胺	[148-01-6]	类白色粉末	177～181
硝米特	[121-81-3]	片状结晶	183
尼卡巴嗪	[330-95-0]	黄色粉末	260
盐酸双氯苯胍	[25875-50-7]	白色粉末	289～290
溴氢酸卤夫酮	[64924-67-0]	白色结晶	247(分解)
呋喃唑酮	[67-45-8]	黄色结晶	275
氯腺羚	[55779-18-5]		245～246

7.1. 盐酸安普罗铵

盐酸安普罗铵（盐酸氨丙啉，amprolium hydrochloride）（47），$C_{14}H_{19}ClN_4 \cdot HCl$，1-［（4-氨基-2-丙基-5-嘧啶）甲基］-2-甲基吡啶氯化物，分子量315.24，它是维生素 B_1 拮抗剂。本品为白色或类白色粉末，无臭，几乎无味，易溶于水、甲醇、乙醇、DMF，微溶于无水乙醇，不溶于异丙醇、丁醇、二氧六环、丙酮和醋酸乙酯，熔点248～249℃（分解）。其制备方法是将2-丙基-4-氨基-5-氯甲基嘧啶双盐酸盐和2-甲基吡啶在乙腈中反应而得[72]。





(47)

本品对柔嫩、毒害、巨型和艾氏球虫有好的防治效果，作用峰期在感染后第三天，抑制球虫第一代裂殖体的生长繁殖。其素性低，安全性高，应用广泛，可用于种鸡和产蛋鸡，但易产生抗药性。大剂量可引起多发性神经炎。一般配成复方使用，常用的有二合剂（氨丙啉和乙氧酰氨苯甲酯125∶8）和三合剂（氨丙啉、乙氧酰氨苯甲酯和磺胺喹噁啉100∶5∶60）。

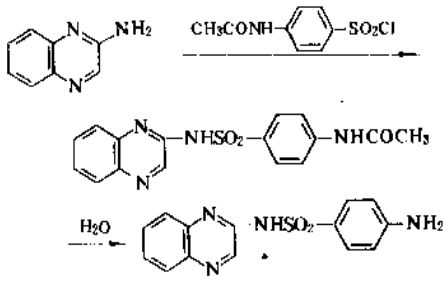
7.2. 抗叶酸代谢剂

磺胺是对氨基苯甲酸（PABA）拮抗剂，早在1940年开始用于家禽球虫病的控制，它主要抑制虫体内二氢叶酸合成酶，使核酸合成受阻，抑制球虫繁殖。其中常用的是磺胺喹噁啉（48）、磺胺二甲嘧啶和磺胺二甲氧嘧啶，其它尚有乙氧酰氨苯甲酯(49)，乙胺嘧啶(14)和盐酸氯胍(13)是二氢叶酸还原酶抑制剂，也有抗球虫作用。

7.2.1. 磺胺喹噁啉

磺胺喹噁啉（sulfaquinoxaline）（48），$C_{14}H_{12}N_4O_2S$，4-氨基-*N*-2-喹噁啉苯磺酰胺，分子量300.33。本品熔点247～248℃，其钠盐易溶于水。其制备方法是将2-氨基

喹喔啉与乙酰氨基苯磺酰氯反应、水解而得[73]。

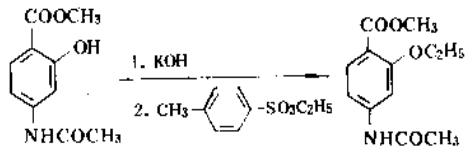


(48)

本品主要抑制第二代裂殖体的发育，对第一代裂殖体亦有一定作用。它极易产生耐药性，常与二氢叶酸还原酶抑制剂 TMP 合用，亦可与乙氧酰氨苯甲酯（49）合用以增强疗效。

7.2.2. 乙氧酰氨苯甲酯

乙氧酰氨苯甲酯（ethopabate）（49），$C_{12}H_{15}NO_4$，4-乙酰氨基-2-乙氧基苯甲酸甲酯，分子量 237.25。本品为白色或类白色结晶，熔点 148～149℃，溶于甲醇、乙醇和丙酮，微溶于异丙醇、二氧六环、醋酸乙酯，极少溶于水和异辛烷。其制备方法是将 4-乙酰氨基-2-羟基苯甲酸甲酯钾盐与对甲基苯磺酸乙酯反应而得[74]。



(49)

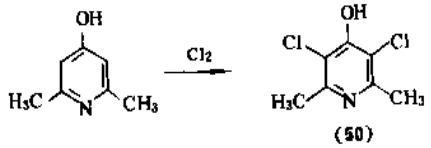
本品为对氨基苯甲酸衍生物，有抗球虫作用，一般与氨丙啉或磺胺类抗球虫药合用，有增效作用。

7.3. 聚醚类抗生素

聚醚类抗生素对球虫的子孢子和裂殖体均有作用。它能使虫体大量增加钠离子的运送，使细胞内的钠达到很高含量，从而降低了阳离子正常通透膜的电化学梯度。它们能以相当低的浓度对球虫的表膜起作用。本类抗生素间易产生抗药性，与化学合成抗球虫药之间无交叉耐药性。该类药物近年来发展很快，常用产品有莫能星（莫能霉素，monensin）、沙利霉素（盐霉素，salinomycin）、甲基盐霉素（narasin）、拉沙洛西（拉沙霉素，lasalocid）和马度米星（麦球霉素，maduramicin）。

7.4. 氯吡多

氯吡多（氯羟吡啶，clopidol）（50），$C_7H_7Cl_2NO$，3,5-二氯-2,6-二甲基-4-吡啶醇，分子量 192.06。本品为白色或类白色结晶，熔点大于 320℃，不溶于水，微溶于乙醇，溶于甲醇及强碱和强酸中。其制备方法是将 2,6-二甲基-4-吡啶醇在盐酸中氯化而得[75]。



(50)

本品对球虫发育初期的子孢子和滋养体有抑制作用，其活性最高是在球虫生命周期的第一天，即子孢子阶段，故需在鸡接触球虫卵囊开始就使用，以充分发挥其抗球虫作用。本品易产生抗药性，一般使用本品 80～120mg/kg 饲料，产蛋鸡禁用，屠宰前 5 天停药。

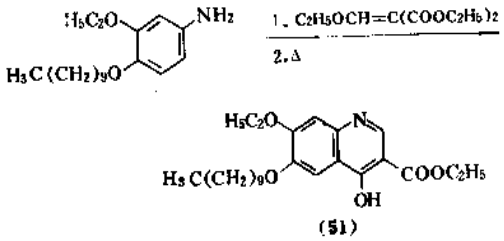
本品与萘喹酯（100∶8.35）混合的复方制剂称 lerbek，效果较好，对兔肝型球虫病有效，可防止兔肝脏病变的发展。

7.5. 喹啉类

本类药物主要作用于球虫的子孢子期，能抑制其发育，但不能杀灭球虫，故易产生抗药性，在鸡接触球虫那天就开始使用，效果较好。

7.5.1. 地考喹酯

地考喹酯（癸氧喹酯，decoquinate）（51），$C_{24}H_{35}NO_5$，6-癸氧基-7-乙氧基-4-羟基-3-喹啉甲酸乙酯，分子量 417.54。本品为白色或类白色粉末，溶于氯仿，熔点 243℃。其制备方法是将 3-乙氧基-4-癸氧基苯胺与乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯缩合、环合而得[76]。

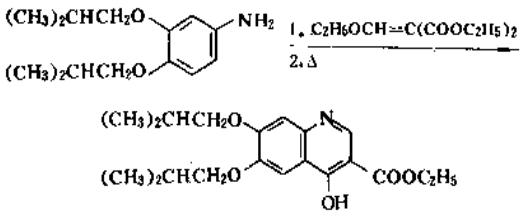


(51)

本品能干扰原虫细胞的核酸合成而发挥抗虫作用，它对 6 种艾美氏球虫均有效，在饲料中添加 20～40mg/kg 饲料，产蛋鸡禁用。

7.5.2. 丁喹酯

丁喹酯（buquinolate）（52），$C_{29}H_{27}NO_5$，6，7-二异丁氧基-4-羟基喹啉-3-羧酸乙酯，分子量 361.42。本品为白色或类白色粉末，熔点 288～291℃。其制备方法是将 3,4-二异丁氧基苯胺与乙氧基亚甲基丙二酸二乙酯缩合、环合而得[77]。

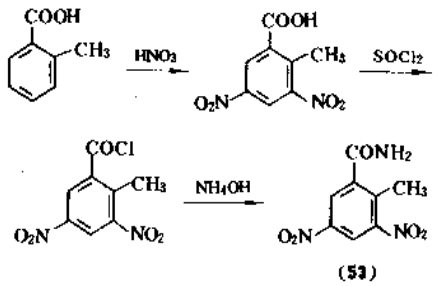


(52)

7.6. 硝基酰胺类

7.6.1. 二硝托胺

二硝托胺（dinitolmide）（53），$C_8H_7N_3O_5$，2-甲基-3,5-二硝基苯甲酰胺，分子量225.2。本品为类白色粉末，不溶于水，溶于丙酮，微溶于乙醇，难溶于氯仿、乙醚，熔点177～181℃，用稀乙醇重结晶而得。其制备方法是将2-甲基-3，5-二硝基苯甲酸氧化、氨化而得[78]。

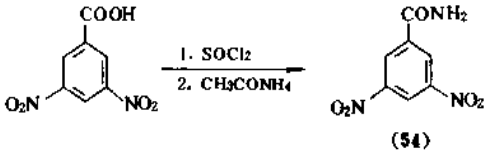


(53)

本品主要作用于第二代裂殖体，毒性小，安全范围大，对鸡发育、增重、产卵以及鸡蛋的质量、孵化率均无影响，对球虫有防治效果，以0.025%浓度混入饲料吃3～5天可治暴发性球虫感染。

7.6.2. 硝米特

硝米特（硝苯酰胺，nitromide）（54），$C_7H_5N_3O_5$，3,5-二硝基苯甲酰胺，分子量211.13。本品为片状结晶，熔点183℃，微溶于冷水，溶于热水。其制备方法是将3,5-二硝基苯甲酸氯化、氨化而得[79]。



(54)

其作用机理同二硝托胺，FDA批准使用。

7.7. 其它抗球虫药

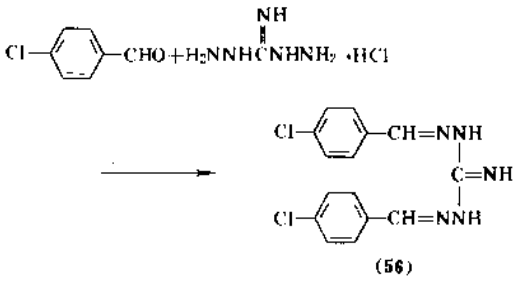
7.7.1. 尼卡巴嗪

尼卡巴嗪（nicarbazine）（55），$C_{19}H_{18}N_6O_6$，1，3-二（4-硝基苯）脲（DNP）和4，6-二甲基-2-嘧啶醇（DHP）的复合物，分子量426.39。DNP的制备是将对硝基苯胺和尿素反应，DHP是将尿素和乙酰丙酮反应，然后将DNP和DHP等摩尔复合而得[80]。本品为黄色粉末，熔点260℃（分解）。

本品为广谱抗球虫药，对球虫发育的第二代裂殖体有强的抑制作用，特点是抗药性产生缓慢，在鸡饲料中加入250ppm可预防和治疗鸡球虫病，产蛋鸡禁用。

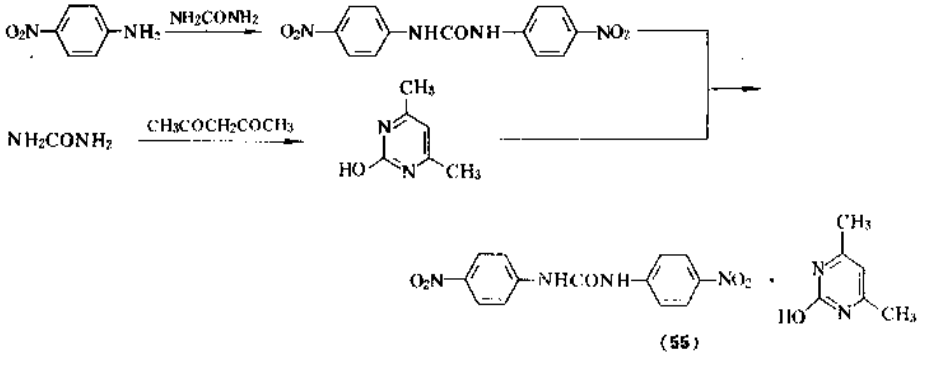
7.7.2. 盐酸双氯苯胍

盐酸双氯苯胍（robenidine hydrochloride）（56），$C_{15}H_{15}Cl_2N_5 \cdot HCl$，1,3-二（对氯苯亚甲基氨基）胍盐酸盐，分子量370.67。本品为白色粉末，不溶于水，微溶于乙醇，熔点289～290℃（分解）。其制备方法是将对氯苯甲醛和*N*,*N'*-二氨基胍盐酸盐在乙醇中缩合而得[81]。



(56)

本品疗效高，毒副反应轻，对第一期裂殖体有抑制

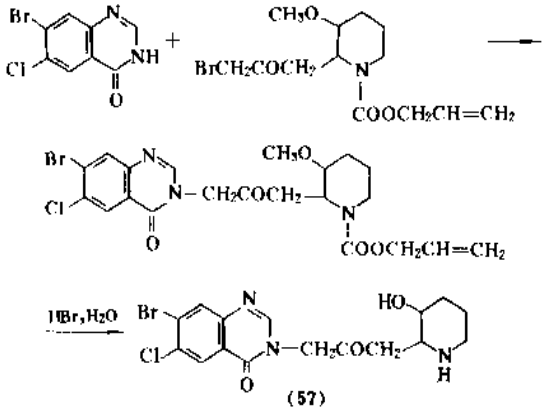


(55)

发育作用，对第二期裂殖体和孢子体有杀灭作用。还可抑制卵囊的发育，治疗急性和慢性球虫病效果均显著。缺点是使用后鸡肉有特殊气味，且易产生耐药性，一般用量30～36mg/kg饲料，宰前5天停药，产蛋鸡禁用。

7.7.3. 溴氢酸卤夫酮

溴氢酸卤夫酮（溴氢酸卤喹喔酮，halofuginone hydrobromide）（57），$C_{16}H_{17}BrClN_3O_3 \cdot HBr$，（±）-7-溴-6-氯-3-［3-（3-羟基-2-哌啶基）-2-氧代丙基］-4（3*H*）-喹唑啉酮溴氢酸盐，分子量495.54。本品为白色结晶，熔点247℃（分解）。制备方法是将7-溴-6-氯-4-喹唑酮和1-羰氧丙烯基3-甲氧基-2-溴丙酮哌啶缩合，水解而得[82]。



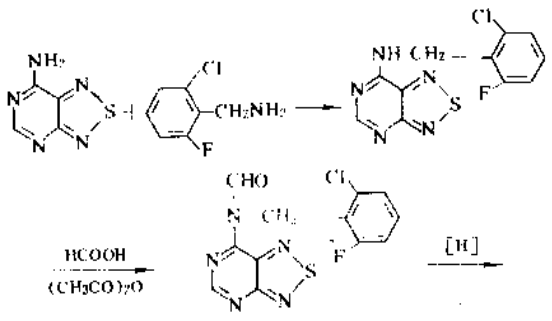
（57）

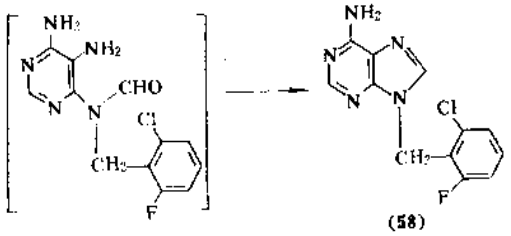
本品对几种艾美氏球虫均有高的杀灭作用，它对第一代和第二代裂殖体均有抑制作用，用量小且不易产生耐药性，停药后不易复发，毒性低，常用量为3ppm，屠宰前5天停药，产蛋鸡禁用。

7.7.4. 氯腺吟

氯腺吟（amprinocid）（58），$C_{12}H_9ClFN_5$，9-（2-氯-6-氟苄基）腺嘌呤，分子量277.69。本品用甲醇/水重结晶，熔点245～246℃。制备方法是将7-氨基-［1,2,5］噻二唑［3,4-*d*］嘧啶和2-氯-6-氟苄胺缩合、甲酰化、还原、环合而得[83]。

本品适用于治疗各种鸡球虫病，与其它球虫不产生交叉耐药性。它主要是抑制球虫早期无性繁殖阶段，对卵囊形成阶段也有效，可使卵囊毒力下降。





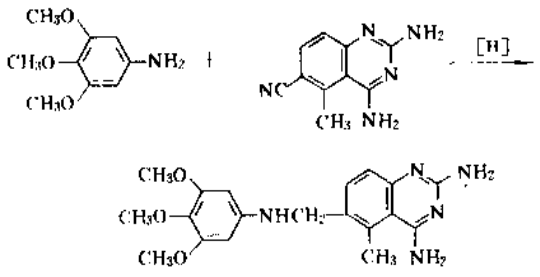
（58）

8. 抗卡氏肺囊虫药

卡氏肺囊虫（*pneumocystis carinii*）是细胞外原虫，普遍存在于世界各地，经飞沫传播，可感染人和家畜。患者常见症状有气促，呼吸困难，发热咳嗽，紫绀和心动过速。严重者可出现肺气肿或自发性气胸，如不进行治疗，可因呼吸衰竭而死亡。一般使用药物有抗叶酸代谢剂复方新诺明和双脒类化合物，近有报道三曲沙星（59）、依氟鸟氨酸（27）和阿托哇醌（60）对卡氏肺囊虫病亦有好的效果。

8.1. 抗叶酸代谢剂

常用复方新诺明（TMP/SMZ）和Fansidar（磺胺多辛/乙胺嘧啶），约有25%患者无效[84,85]。三甲曲沙（三曲沙星，trimetrexate）［52128-35-5］（59），$C_{19}H_{23}N_5O_3$，2,4-二氨基-5-甲基-6-［（3，4，5-三甲氧基苯基）氨甲基］喹唑啉，分子量369.42。它的单醋酸盐$C_{21}H_{27}N_5O_5 \cdot H_2O$，熔点215～217℃，微溶于水。制备方法是将3,4,5-三甲氧基苯胺和2，4-二氨基-5-甲基-6-氯甲喹唑啉还原、缩合而得[86]。



（59）

本品为二氢叶酸还原酶抑制剂，抑制肺囊虫的生物合成，影响它的生长。由于它的脂溶性易渗透入细胞膜，治疗卡氏肺囊虫肺炎有好的疗效，副反应比复方新诺明和戊烷脒低[87]。

8.2. 喷他脒

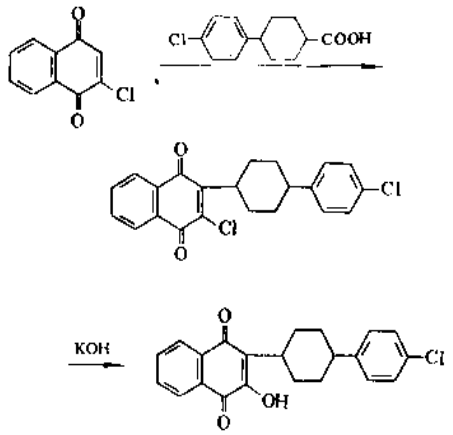
喷他脒（23），对卡氏肺囊虫肺炎有较好的疗效，新剂型气雾剂使用方便，副反应比注射剂轻，药物在肺组织中停留时间长，每2周吸1次即可[88]。

8.3. 盐酸依氟鸟氨酸

盐酸依氟鸟氨酸(27)，对治疗艾滋病患者的卡氏肺囊虫肺炎有好的效果，常用静脉注射75～100mg，每6h 1次[89]。

8.4. 阿托哇醌

阿托哇醌(atovaquone) [95233-18-4] (60)，$C_{22}H_{19}ClO_3$，2-[反-4-(4-氯苯)环己烷]-3-羟基-1,4-萘二酮，分子量366.87。本品为黄色针状结晶。制备方法是将2-氯-1,4-萘二醌与4-(4-氯苯)环己甲酸反应后水解而得[90]。



(60)

本品安全性高，半衰期长，可以口服，对中度和轻度急性卡氏肺囊病患者如不能接受复方新诺明和喷他咪的治疗即可用本品，疗效与复方新诺明类似，推荐剂量成人2.25g/d，分3次服，连服21天[91]。

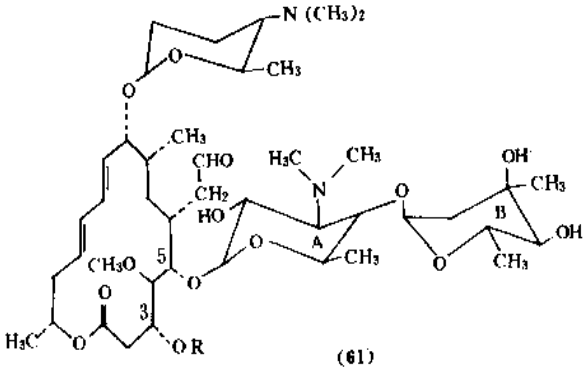
9. 抗弓形虫药

弓形虫病(*Toxoplasmosis*)是一种人畜共患的传染病，广泛分布于世界各地，许多国家的平均感染率在25～50%，高者可达80%以上，对家畜危害亦很严重。弓形虫病分有先天性和获得性两种，该病常见于原因不明的发热和淋巴结肿大的病人，对免疫力正常者由于它的繁殖受到抑制而形成包囊，但对新生儿或免疫力低下者，包囊破裂散出原虫。它在艾滋病患者身上引起严重疾病。

治疗弓形虫病主要用抗叶酸代谢剂磺胺和乙胺嘧啶(14)复方，但艾滋病患者用此法治疗，副反应发生率高[92]，其它可用螺旋霉素(61)[93]、红霉素衍生物罗希红霉素(62)和阿齐红霉素(63)[94,95]以及氯洁霉素(64)等。双氯苯胍(56)、氟腺呤(58)[96]、三甲曲沙(59)[97]和青蒿素类衍生物[98]对感染弓形虫小鼠亦有好的治疗作用。

9.1. 螺旋霉素

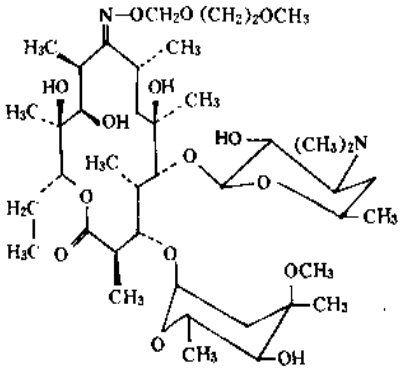
螺旋霉素(spiramycin)(61)，口服吸收较完全，能很快分布到组织和体液中，用于治疗脏器弓形虫病，特别对中枢神经系统的弓形虫病有较好的效果。本品毒性较低能渗透入胎盘，孕妇在分娩前用，可阻止先天性弓形虫病的发生[93](见抗生素)。



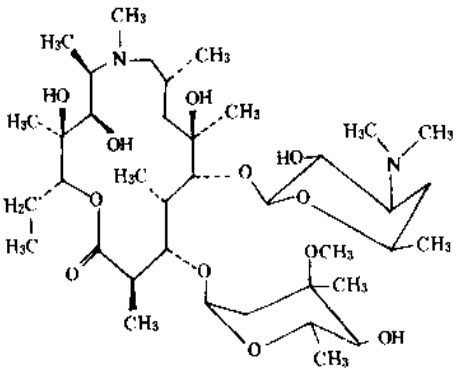
(61)

9.2. 阿齐红霉素

阿齐红霉素(azithromycin)(63)，本品在体内分布良好，有杀灭弓形虫包囊和滋养体的作用，血中半衰期为68h，治疗每天1次150mg，能使病情改善，恢复说话和定向能力。2周后CT扫描显示脑部病变可完全消失。临床结果表明本品是一种抢救弓形虫病患者生命的有效药物，优于罗希红霉素(roxithromycin)(62)，无明显副反应出现[95]。



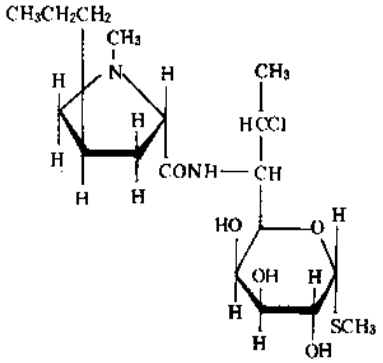
(62)



(63)

9.3. 克林霉素

克林霉素（氯洁霉素，clindamycin）（64），本品主要作用机理是抑制蛋白质和DNA的合成，吸收完全，易分布到体液和各组织中（如眼睛、脑膜等），都可以达到有效治疗浓度。但对患有肝病者，血浓度比正常人低，可能肝功能损害有碍于本品的代谢。它对胎儿发育有影响，故孕妇慎用[93]（见抗生素）。



(64)

10. 抗隐孢子虫药

隐孢子虫（*Cryptosporidium*）是一种肠道原虫，患者由于腹泻和营养不良而引起大量死亡，免疫力正常的患者水泻一周后一般可以恢复，而免疫力低下者及艾滋病人水泻经数月也无法控制，死亡率超过50%。隐孢子虫病至今尚无理想的治疗药物，目前螺旋霉素（61）是治疗该病的首选药物，还有红霉素和氯洁霉素（64）也可用以治疗。但对艾滋病患者作用有限，症状改善率低于50%，其中半数停药后复发[99]。用乙胺嘧啶（14）和磺胺嘧啶复方治疗该病后暂时获得症状改善，但停药后又复发[100]。抗球虫药氟腺呤（58）治疗感染隐孢子虫的仓鼠，能显著减少动物粪便中囊合子的排出量[101]。

11. 抗滴虫药

滴虫是单细胞原虫，寄生于人体的滴虫有口腔、肠和阴道毛滴虫三种，前二种无致病作用。阴道毛滴虫（*Trichomonas vaginalis*）常寄生于男女的生殖系统和泌尿系统，由阴道毛滴虫引起的阴道炎和尿道炎是妇女的常见病，其生活史很简单，仅有滋养体期，以二分裂法繁殖，常用抗滴虫病药是硝基咪唑类的甲硝羟乙唑（35），还有硝基噻唑类药物等。

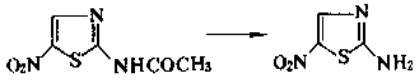
11.1. 硝基咪唑类

抗生素硝咪唑（azomycin）有抗滴虫作用，是研究该类药物的先驱。继而发现甲硝唑（35），可以口服亦可以栓塞，口服每次200～250mg，每天3次，连服7天为一疗程。硝砜咪唑（36）代谢比甲硝羟乙唑缓慢，患者口服1次1.8～2g，滴虫全部转阴[102,103]。

11.2. 硝基噻唑类

11.2.1. 氨硝噻唑

氨硝噻唑（enheptin）[121-66-4]（65），$C_5H_5N_3O_2S$，2-氨基-5-硝基噻唑，分子量145.15。本品为黄绿色或桔黄色粉末，熔点202℃（分解），味微苦，易溶于水，微溶于95%乙醇，难溶于乙醚，不溶于氯仿。其制备方法是将2-乙酰氨基-5-硝基噻唑水解脱乙酰基而得[104]。



(65)

本品对毛滴虫感染的小鼠显示良好的作用，但对人体阴道滴虫疗效并不理想。

11.2.2. 哌硝噻唑

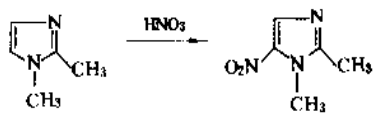
哌硝噻唑（37），对阴道滴虫病有好的疗效，可以单用，每次100mg，每天3次，7～10天为一疗程，对耐药性严重病人可与甲硝唑（35）合用，以增强疗效。

12. 抗组织滴虫药

本品是由组织滴虫（*Histomonas meleagridis*）寄生于禽类盲肠和肝脏引起，又称盲肠肝炎或黑头病，多发于雏鸡，死亡率高，以二分裂法繁殖。

12.1. 二甲硝咪唑

二甲硝咪唑（dimetridazole）[551-92-8]（66），$C_5H_7N_3O_2$，1，2-二甲基-5-硝基咪唑，分子量141.13。本品为针状结晶，熔点138～139℃，溶于乙醇、热水，微溶于冷水，乙醚。其盐酸盐$C_5H_7N_3O_2 \cdot HCl$为棱形结晶，熔点195℃，易溶于水，乙醇，微溶于丙酮。其制备方法是将1,2-二甲基咪唑硝化而得[105]。

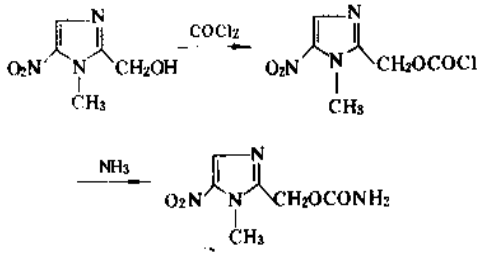


(66)

本品对感染组织滴虫的鸡有高度预防作用。

12.2. 罗硝唑

罗硝唑（甲硝胺咪唑，ronidazole）［7681-76-7］(67)，$C_6H_8N_4O_4$，1-甲基-2-甲醇氨甲酸酯-5-硝基咪唑，分子量200.15。本品为浅黄色结晶，熔点167～169℃，溶于水（pH值6.5），在碱液中不稳定，不溶于丙酮，溶于甲醇、乙醇、氯仿和醋酸乙酯。其制备方法是将甲硝羟乙唑（35）与光气反应再氨化而得[106]。



(67)

本品对组织滴虫感染的鸡有好的疗效[107]。

12.3. 其它抗组织滴虫药

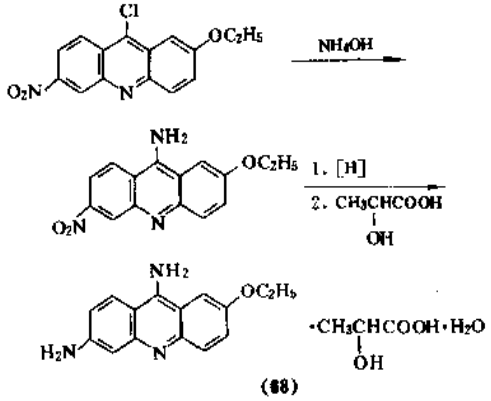
滴虫病药氨硝噻唑（72）以及抗阿米巴药呋喃唑酮(34)[108]，氯碘羟喹（33）[109]和巴龙霉素（44）[110]均对治疗组织滴虫病有效。

13. 抗红血球孢子虫药

红血球孢子虫病又称牛边缘无形体病，无形体究竟属于原虫还是立克次氏体尚未定论，常见病原体*Anaplasma marginale*在牛的红细胞内以二分裂法进行繁殖，微小牛蜱是传染媒介，如不及时治疗，死亡率可达50～60%。

13.1. 雷凡诺尔

雷凡诺尔（rivanolum）［1837-57-6］（68），$C_{15}H_{15}N_3O \cdot C_3H_6O_3 \cdot H_2O$，6，9-二氨基-2-乙氧基吖啶乳酸盐，分子量361.39。本品为浅黄色结晶，熔点235℃（200℃开始变暗），溶于沸水。其制备方法是将2-乙氧基-6-硝基-9-氯吖啶经氨化，还原而得[111]。

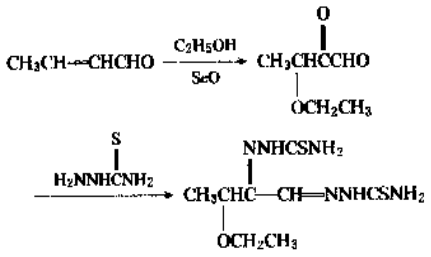


(68)

本品可用于治疗牛的红血球孢子虫病。

13.2. 格洛沙腙

格洛沙腙（二硫缩氨脲，gloxazone）［2507-91-7］(69)，$C_8H_{16}N_6OS_2$，（1-乙氧基乙基）乙二醛双缩氨基硫脲，分子量276.37。本品为黄色结晶性粉末。其制备方法是将巴豆醛和乙醇在氧化硒存在下缩合、氧化，然后与氨基硫脲缩合而得[112]。

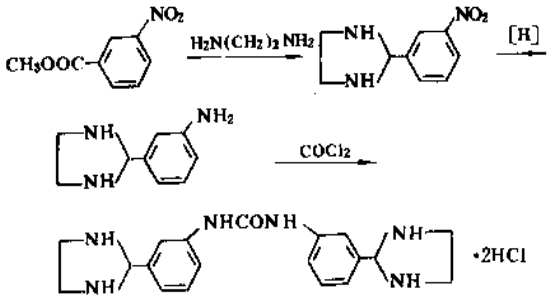


(69)

本品对感染*A. marginale*的牛很有效，但毒性较大，与土霉素合并使用有增效作用。本品对巴贝虫及球虫亦有效。

13.3. 咪唑脲

咪唑脲（imidocarb dihydrochloride）［5318-76-3］(70)，$C_{19}H_{20}N_6O \cdot 2HCl$，3，3′-二（2-咪唑）-苯基脲二盐酸盐，熔点350℃（分解）。其制备方法是将3-硝基苯甲酸甲酯与乙二胺反应，然后经还原与光气反应而得[113]。



(70)

本品对家畜焦虫病，红血球孢子虫病有治疗和预防作用，经治疗后可防止寄生虫血症和贫血的进一步发展，药效优于三氮脒（71），毒性比其它药物低。常用剂量为1～2mg/kg，经肌肉注射或皮下注射，在体内代谢缓慢[114]。

14. 抗巴贝虫药

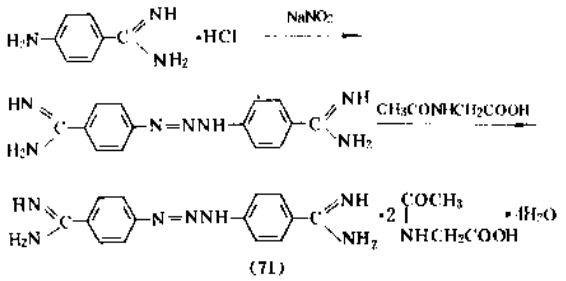
巴贝虫病是由蜱为媒介传播各种巴贝虫（*Babesia*）而引起的一种病变，对狗、马、羊等动物致病率相当高，死

亡率亦高，症状是发烧、贫血、厌食、血红蛋白尿等。

许多治疗锥虫病药对巴贝虫病有效。常用药物有双脒类如戊烷脒（23）、贝尼尔（71）、双脒苯脲（72）和硫酸喹啉脲（73）等，抗生素药物如金霉素和噁唑霉素等亦有效。

14.1. 三氮脒

三氮脒(berenil)[908-54-3](71)，$C_{22}H_{29}N_9O_6$，1,3-二(4-脒基苯基)三氮烯二（*N*-乙酰甘氨酸）盐，分子量515.54。本品为黄色粉末，熔点217℃（分解），溶于水，微溶于乙醇，难溶于氯仿和乙醚。其制备方法是将盐酸4-氨基苯甲脒重氮化，再与*N*-乙酰甘氨酸成盐而得[115]。

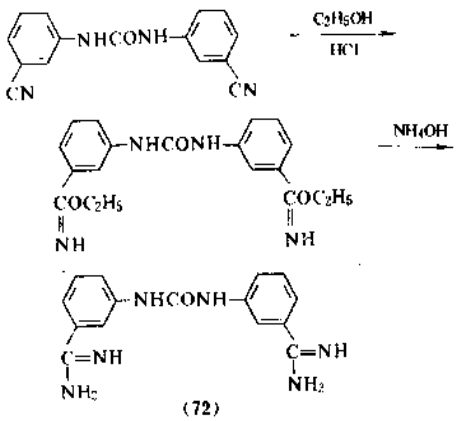


(71)

本品对家畜巴贝虫病有治疗和预防作用，对焦虫病和锥虫病亦有效，但毒性较大，安全范围小[116]。

14.2. 双脒苯脲

双脒苯脲（amicarbalide）[3459-96-9]（72），常用其盐酸盐 $C_{15}H_{16}N_6O \cdot 2HCl \cdot H_2O$，*N*，*N'*-双（3-脒基苯基）脲盐酸盐，分子量387.34。本品为针状结晶，熔点286℃（分解），用甲醇和丙酮混合溶剂重结晶。其制备方法是将3，3-二氰基苯脲和乙醇、盐酸反应，然后再氨解而得[117]。



(72)

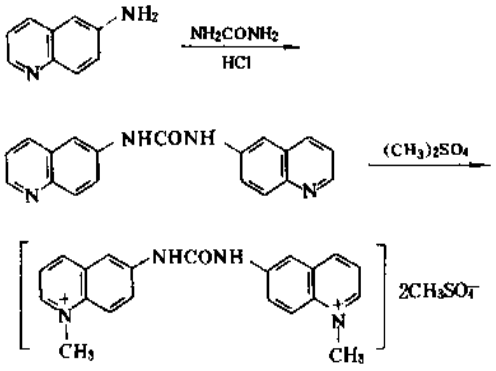
本品毒性较低，对家畜多种巴贝虫病均有一定作用。

15. 抗泰勒焦虫药

环形泰勒焦虫(*Theileria annulata*)在牛等宿主体内进行无性繁殖，而在蜱体内进行有性繁殖。治疗药物主要有咪唑脲（70）、三氮脒（71）、喹啉脲（73）、环萘醌酮（74）和丁哌醌（75）等。

15.1. 喹啉脲

喹啉脲（acaprinum）[532-05-8]（73），$C_{19}H_{14}N_4O$，6,6'-二（1-甲基喹啉）脲，分子量314.33。本品可溶于稀酸，熔点262℃，其二甲基硫酸盐 $C_{23}H_{26}N_4O_9S_2$ 为黄色结晶，易溶于水，熔点237℃（分解）。其制备方法是将6-氨基喹啉与脲在盐酸中反应而得[118]。

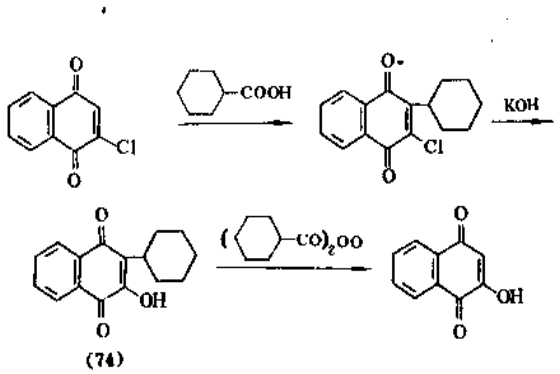


(73)

本品有抗巴贝虫的作用。

15.2. 帕伐醌

帕伐醌（环萘醌酮，parvaquone）[4042-30-2]（74），$C_{16}H_{16}O_3$，2-环己烷-3-羟基-1,4-萘二酮，分子量256.30。本品为黄色针状结晶，熔点135～136℃。其制备方法是将2-氯-1,4-萘二酮与环己甲酸反应后水解而得[90]。亦可将2-羟基-1,4-萘二酮与环己过氧甲酸直接反应而得[119]。



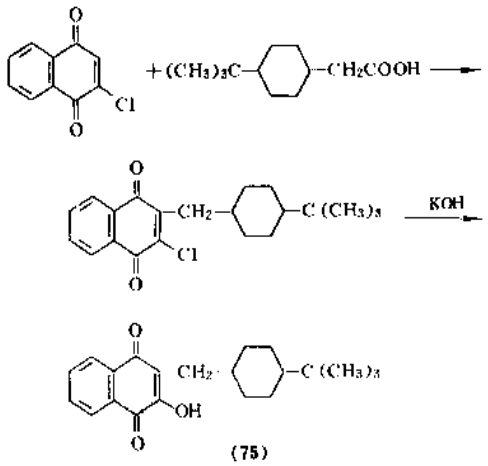
(74)

本品对泰勒焦虫有较好疗效，毒性低，一次肌肉注射即有效，总有效率80%以上。对疥螨和球虫病亦有

效[120]。

15.3. 布帕伐醌

布帕伐醌（丁哌醌，buparvaquone）[88426-33-9]（75），$C_{21}H_{26}O_3$，2-[(4-叔丁基环己烷）甲基]-3-羟基-1,4-萘二醌，分子量326.44。本品为浅黄色结晶，熔点124～125℃。其制备方法是将2-氯-1,4-萘二酮与4-叔丁基环己乙酸反应后水解而得[90]。



(75)

本品为环萘醌酮（74）的衍生物，抗焦虫作用较（74）强20倍。牛患早期泰勒焦虫病肌肉注射一剂就可快速杀死寄生虫，使免疫系统恢复；晚期注射一剂后间隔2天再注射一剂。本品毒性极低，奶牛撤药期为48h，肉牛为42d。剂量一般为单剂2.5mg/kg体重[121]。

参考文献

[1] Stoll, J. et al., "Ullmanns Encyklopadie der technishen Chemie", 3., Aufl., Bd. 3, S. 213, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1953.

[2] Woodward, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 849(1944).

[3] Imanishi, T. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 1925(1982).

[4] Schwyzer, J. et al., "Die Fabrikation Pharmazeutische und Chemisch-technischer Produkte", S. 314, Springer-Verlag, Berlin, 1931.

[5] DE 553072, 571499(1934), Mietzsch, F. et al..

[6] Surry, A. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 113(1945).

[7] 王其灼等，药学学报，**10**，183(1963)。

[8] Elderfield, R. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4816(1955).

[9] Natarajan, P. N. et al., *Arznei. Forsch.*, **22**, 1230(1972).

[10] 上海医药工业院等，《疟疾研究-化学合成与临床观察专集》，1页，全国疟疾防治研究领导小组办公室编印，1975年。

[11] 许德余等，药学通报，**15**，36(1980)。

[12] 雒逢伊等，药学学报，**16**，298(1981)。

[13] 同[10]，68页。

[14] 陈昌等，医药工业，(9)，12(1981)。

[15] 上海寄生虫病研究所前疟疾研究室新药组，药学学报，**15**，630(1980)。

[16] 黄在松等，中华医学杂志，**65**，366(1985)。

[17] Ohnmacht, C. J. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 926(1971).

[18] Kofi Ekue, J. M. et al., *Bull. WHO*, **63**, 339(1985).

[19] Colwell, W. T. et al., *J. Med. Chem.*, **15**, 771(1972).

[20] Coulaud, J. P. et al., *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg.*, **80**, 615(1986).

[21] Curd, F. H. S. et al., *J. Chem. Soc.*, 729(1946).

[22] Chase, B. H. et al., *J. Chem. Soc.*, 3518(1953).

[23] 上海医药工业研究院合成室，医药工业，(6)，4(1980)。

[24] 李广云等，新药与临床，**3**，18(1984)。

[25] 青蒿研究协作组，药学通报，**14**，49(1979)。

[26] 刘静明等，化学学报，**37**，129(1979)。

[27] 许杏祥等，化学学报，**41**，574(1983)。

[28] Schmid, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 624(1983).

[29] 邓蓉仙，中国医药工业杂志，**20**，372(1989)。

[30] 李英等，药学学报，**16**，429(1981)。

[31] 顾浩明等，中国药理学报，**2**，138(1981)。

[32] 刘旭，药学通报，**15**，39(1980)。

[33] 赵凯存等，药学通报，**28**，342(1993)。

[34] 国家医药管理局编，《全国原料药工艺汇编》，1401页，1980年。

[35] Hawking, F., *Adv. Pharmacol. Chemother.*, **15**, 289(1978).

[36] Jacobs, W. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1587(1919).

[37] US 2659723(1953), Friedheim, E. A. H..

[38] Ashley, J. N. et al., *J. Chem. Soc.*, 567(1946).

[39] Lourie, E. M. et al., *Ann. Trop. Med. Parasitol.*, **33**, 289(1939).

[40] US 2585917(1952), Curd, F. H. S..

[41] Watkins, T. I., *J. Chem. Soc.*, 3059(1952).

[42] DE 1170957, Herlinger, H. et al..

[43] Bock, M. et al., *Arznei. Forsch.*, **22**, 1563(1972).

[44] Bey, P. et al., *J. Org. Chem.*, **44**, 2732(1979).

[45] Bacchi, C. J. et al., *Science*, **210**, 332(1980).

[46] 同[34]，335页。

[47] Chung, C. N. et al., *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, **79**, 715(1985).

[48] US 2510047, Ewins, A. J. et al..

[49] Snapper, I. et al., *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **14**, 269(1952).

[50] Robins, R. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 784(1956).

[51] Marting, S. et al., *Engl. J. Med.*, **326**, 741(1992).

[52] Stickings, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 3131(1928).

[53] Botton, L. P. et al., *Chem. Abstr.*, **52**, 18407e(1958).

[54] DE 117767(1899).

[55] US 2759931, Drake, G. H. et al..

[56] US 2944061(1960), Jacob, R. M. et al..

[57] ZA 6607466, Buttler, K..

[58] JP 14586(1963), Yokoyama, M. et al..

[59] GB 850394,Oxley,P. et al..
[60] US 2912438,Oxley,P. et al..
[61] US 2824894,Logemann,W. et al..
[62] Merck,E. ,*BIOS Final Rpt.* ,766(1947).
[63] Kametani, T. et al. , *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* I,1211 (1979).
[64] Brossi,A. et al. ,*Helv. Chim. Acta* ,**42**,722(1959).
[65] Cavallito,C. J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**66**,1950(1944).
[66] US 2508745,Cavallito,C. J. et al..
[67] Druey,J. et al. ,*Helv. Chim. Acta* ,**33**,1080(1950).
[68] Bassily,S. et al. ,*J. Trop. Med. Hyg.* ,**73**,15(1970).
[69] Gupta,A. K. et al. ,*Indian med. Assoc.* ,**49**,117(1967).
[70] D'offay,R. M. ,*J. Trop. Med. Hyg.* ,**63**,321(1962).
[71] Burrows,R. B. et al. ,*Am. J. Trop. Med. Hyg.* ,1,626,981 (1952).
[72] Rogers,E. F. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**82**,2974(1960).
[73] Weijiard,J. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**66**,1957(1944).
[74] Grimme,W. et al. ,*Ber.* ,**87**,179(1954).
[75] US 3206358,(Dow Chemical Co.).
[76] DE 2058002,Janos,E..
[77] BE 659237,Watson,E. J..
[78] McGookin et al. ,*J. Soc. Chem. Ind.* ,**59**,92(1940).
[79] Finan,P. A. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,2824(1962).
[80] Cuckler,A. C. et al. ,*Science*,**122**,244(1955).
[81] DE 1933112,Tomcufcik,A. S..
[82] US 3320124,Waletzky,E. et al..
[83] Hartman,G. D. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**43**,960(1978).
[84] Sattler,F. R. et al. ,*Amer. J. Med.* ,**70**,1215(1981).
[85] Post,C. et al. ,*Curr. Ther. Res. Clin. Exp.* ,**13**,273(1971).
[86] Elslager,E. F. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**26**,1753(1983).
[87] Allegra,C. J. et al. ,*N. Engl. J. Med.* ,**317**,978(1987).
[88] Conte,J. E. et al. ,*Ann. Int. Med.* ,**107**,495(1987).
[89] Gilman,T. M. et al. ,*J. Am. Med. Assoc.* ,**256**,2197(1986).
[90] Hudson,A. T. et al. ,*Eur. J. Med. Chem.* , **21**,271(1986).
[91] *Scrip*,**1776**,20(1992).
[92] Weiss,L. M. et al. ,*J. Infect. Dis.* ,**157**,508(1988).
[93] McCabe,R. E. et al. ,*Drugs*,**38**,973(1989).
[94] Araujo, F. G. et al. , *Antimicrob. Ag. Chemother.* ,**32**,755 (1988).
[95] Farthing,C. et al. ,*Lancet*,(No. 8790),339(1992).
[96] Bakhtari,S. K. et al. ,*Folia Parasitol.* ,**35**,193(1988).
[97] Kovacs,J. A. et al. ,*J. Infect. Dis.* ,**155**,1027(1987).
[98] 中华医学编委会,中华医学杂志,**71**,122(1991)。
[99] Portmorg,D. et al. ,*Ann. Inter. Med.* ,**101**,202(1984).
[100] Cenac,J. et al. ,*Ann. Biol. Clin.* ,**42**,384(1984).
[101] 倪小平等,《国外医学·寄生虫分册》,5卷,207页,1989年。
[102] Rufer,C. et al. ,*Chem. Ther.* ,**8**,567(1973).
[103] McLoughlin,D. K. ,*J. Parasit.* ,**53**,646(1967).
[104] US 2573641,Hubbard,H. L. et al..
[105] Bhagwat,W. V. et al. ,*J. Chem. Soc.* ,**127**,1832(1925).
[106] NL 6609552,(Merck & Co. ,Inc.).
[107] Sullivan,T. W. et al. ,*Poult. Sci.* ,**52**,1287(1973).
[108] Hall,C. F. et al. ,*Avian Dis.* ,**9**,400(1965).
[109] Devolt,H. M. et al. ,*Poult. Sci.* ,**28**,641(1948).
[110] Lindquist,W. D. ,*Am. J. Vet. Res.* ,**23**,1053(1962).
[111] Albert,A. et al. ,*J. Soc. Chem. Ind.* ,**61**,159(1942).
[112] Tiffany,B. D. et al. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**79**,1682(1957).
[113] GB 1007334,(Dr. A. Wander A. G.).
[114] Schmidt,G. et al. ,*Res. Vet. Sci.* ,**10**,530(1969).
[115] US 2838483,Brodersen,R. et al..
[116] Bryant, J. E. et al. , *J. Am. Vet. Med. Assoc.* ,**154**,1034 (1969).
[117] Ashley,J. N. et al. ,*Nature*,**185**,461(1960).
[118] Haskelberg,L. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**12**,434(1947).
[119] Fieser,L. F. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**70**,3165(1948).
[120] Boehm,P. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**24**,295(1981).
[121] Hudson,A. T. et al. ,*Parasitol.* ,**90**,45(1985).

基本参考文献

1. "Martindale the Extra Pharmacopoeia", 28th ed. , The Pharmaceutical Press,London,1982.
2. 上海医药工业研究院主编,《药品集·第八分册·抗寄生虫病药物》,上海科学技术出版社,上海,1982年。

kangzhenjunyao he kanglikecishitiyao

抗真菌药和抗立克次氏体药　Chemotherapeutics, Antimycotic and Antirickettsial

王书玉　北京医科大学药学院
杨济秋　第二军医大学

1. **抗真菌药**…… 893
1.1. 概述…… 893
1.2. 合成抗真菌药…… 894
1.2.1. 十一烯酸…… 894
1.2.2. 卤普罗近…… 894
1.2.3. 吖啶瑞辛…… 894
1.2.4. 蕉胂…… 894
1.2.5. 托萘酯…… 894
1.2.6. 嘧啶、吡啶类…… 895
1.2.6.1. 氟胞嘧啶…… 895
1.2.6.2. 环吡司胺…… 895
1.2.7. 氮唑类…… 896
1.2.7.1. 克霉唑…… 896
1.2.7.2. 咪康唑…… 896
1.2.7.3. 益康唑…… 897
1.2.7.4. 奥昔康唑…… 897
1.2.7.5. 硫康唑…… 898
1.2.7.6. 酮康唑…… 898
1.2.7.7. 伊曲康唑…… 898
1.2.7.8. 氟康唑…… 899
1.2.8. 烯丙胺类…… 900
2. **抗立克次氏体药**…… 900
2.1. 概述…… 900
2.2. 抗立克次氏体药…… 901
参考文献…… 901

1. 抗真菌药

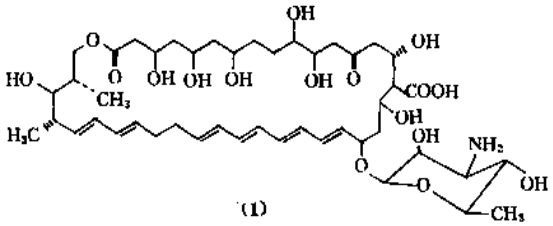
1.1. 概　述

真菌感染的病症一般可分为皮肤真菌病(癣)及内脏真菌病(深部真菌病),由于当前临床广泛应用抗细菌的广谱抗生素、激素、免疫抑制剂等类药物,致使继发感染真菌病例日益增多,已成临床急需解决的一个大问题。

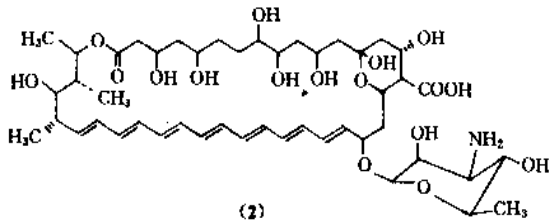
相形之下,治疗真菌病药物的发展却相当缓慢。一般可分为3个阶段。开始应用一些非特异性的简单化合物治疗真菌病,如以碘酒,水杨酸、苯甲酸治疗皮肤真菌病;用碘化钾治疗内脏真菌病。现已知碘化钾除对孢子丝菌有些效果外,其它基本无效。

自抗细菌抗生素出现后,激励一些科学家开始寻找抗真菌抗生素。50年代中期陆续发现一些抗真菌抗生素,如制霉菌素(nystatin)(1),两性霉素B(amphotericin B)(2),灰黄霉素(griseofulvin)(3)及西卡宁(癣可宁,siccanin)(4)等,这期间可视为抗真菌药研究的第二阶段,但这些抗生素中,制霉菌素只能外用;两性霉素B虽可用于治疗内脏真菌病,但毒性大,患者在治疗剂量或低于治疗剂量出现毒、副反应,且不能耐受时只能停药。灰黄霉素有致癌之嫌,癣可宁外用治疗真菌感染,疗效与灰黄霉素相似,但不良反应较少。因此这些抗生素的使用受很大限制。抗生素类抗真菌药见抗生素。

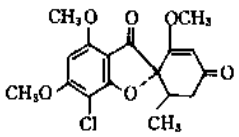
化学合成抗真菌药物在40～50年代业已开始,但品种很少,进展不大,多因毒性大限于外用。60年代逐渐增多。至咪唑类(imidazoles)药物出现后,情况有所改观,如克霉唑(chlotrimazole)、咪康唑(miconazole)、益康唑(econazole)、等,外用治疗皮肤真菌病有一定疗效。1979年又出现了酮康唑(ketoconazole)可口服治疗内脏真菌病。目前又发展了三唑类(triazoles)化合物,有的品种已在临床试用。相信经过一定时间的临床观察,对这些能内用的新咪唑类和三唑类抗真菌药会作出较客观的评价。以上可视为抗真菌药物研究的第三阶段。



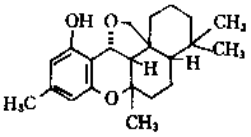
(1)



(2)



(3)



(4)

1.2. 合成抗真菌药

早期使用的抗真菌药主要为非特异性的局部杀菌剂，干燥剂和角质溶解剂。例如，将苯甲酸和水杨酸按6%和12%的比例配成以凡士林为基质的膏剂，其中水杨酸为角质层溶解剂，能将感染的角质上皮软化松解；苯甲酸能抑制真菌，防止新生成的上皮组织重新感染。此剂型仅用于治疗光滑皮肤感染，如足癣，有时也可用于治疗头癣。由于感染的角质上皮的脱落，新上皮的生成需要一定时间，常需连续用药数周至数月方能根除感染[1]。

1.2.1. 十一烯酸

十一烯酸(10-undecenoic acid)[112-38-9](5)，为无色至浅黄色液体或白色至乳白色结晶。有特殊臭味。凝固点21～24℃，沸点275℃，密度0.9 g/cm³。难溶于水，可与乙醇和氯仿等混合，其锌盐为白色细粉。

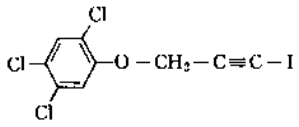
$$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$$

(5)

十一烯酸对皮肤癣菌、毛发癣菌和小孢子菌等有抑制作用，浓度高时可有杀菌作用[2]，局部外用治疗各种癣菌病，特别是脚癣。其锌盐还是收敛剂，能减轻炎症。十一烯酸可制成各种剂型，也可与水杨酸等配成复方制剂。

1.2.2. 卤普罗近

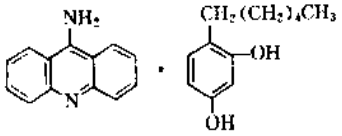
卤普罗近(碘氯苯炔醚，haloprogin)[777-11-7](6)，碘氯苯炔醚是一种外用广谱抗真菌和抗细菌药物。对皮肤癣菌、念珠菌和康疹癣菌具有良好作用。用1%霜剂或溶液治疗皮肤粘膜念珠菌病有明显疗效，有效率68～92%，对皮肤癣菌病效果亦佳，可用于治疗股癣、体癣及脚癣等[3]。



(6)

1.2.3. 吖啶瑞辛

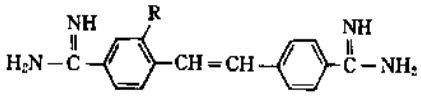
吖啶瑞辛氨基吖啶环己基雷琐辛(acrisorcin)[7527-91-5](7)，是一种对细菌、真菌及原虫皆有效的广谱非特异性吖啶类染料，浓度为1～78μg/ml时对多种微生物皆有杀灭作用。局部应用其2%霜剂仅对花斑癣有效，治疗后常复发，毒性反应有荨麻疹等[4]。



(7)

1.2.4. 蒽胂

蒽胂(stilbamidine)[122-06-5](8)，为芳香联胂类化合物，用于治疗芽生菌病有效[5～7]。每天注射200mg，30天后疗效显著。其副作用为气喘、心动过速、眩晕、血压下降、甚至全身性疾患。由于毒性大，副作用多，可改用羟蒽巴胂(羟基蒽胂，hydroxy stilbamidine)(9)和羟基蒽胂羟乙基磺酸盐(hydroxy stilbamidine isethionate)(10)，既保持了原来药物的活性，又除掉了神经方面的毒性，但仍有一些副作用，如不适、恶心、头痛及肝功能的变化，每天可用本品225mg，最大剂量为8g。因对光敏感，其溶液必须避光。



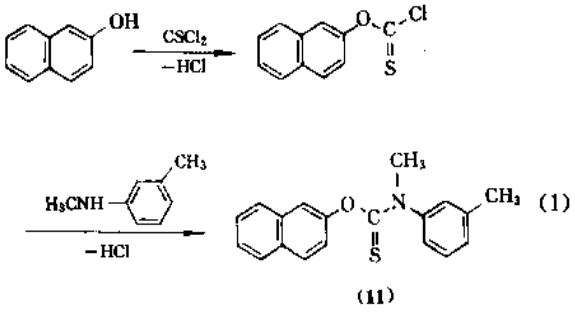
(8) R=H

(9) R=OH

(10) R=OH·2HOCH₂CH₂SO₃H

1.2.5. 托萘酯

托萘酯(发癣退，tolnaftate)[2389-96-1](11)，$C_{19}H_{17}NOS$，*N*-甲基-*N*-间甲苯基-硫代氨基甲酸-*β*-萘酯。为白色结晶，熔点110.5～111.5℃，易溶于氯仿、二氯甲烷和苯，难溶于乙醚；微溶于乙醇，几不溶于水。其制备方法为*β*-萘酚与硫代光气在碱性条件下反应生成的酯，再与*N*-甲基-间甲苯胺反应即得本品[8]。见反应式(1)。



(11)

本品抗菌谱较窄，仅限于皮肤癣菌和少数曲霉菌，对红色小孢子菌，奥杜安氏小胞子菌、石膏样小孢子菌等有抗真菌作用。对须发癣菌的最低抑菌浓度(MIC)为 0.0125～0.025 ug/ml。对酵母菌和革兰氏阳性细菌无效。临床上主要用于治疗由絮状表皮癣菌，小孢子菌及发癣菌等引起的皮肤癣病，如体癣、手足癣、股癣及花斑癣。

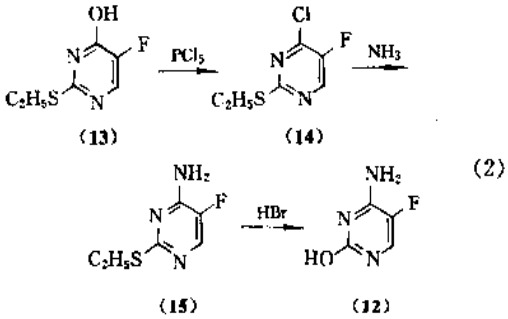
由于本品穿透力不强，故对甲癣及头癣无效。本品的毒副作用很小，也无过敏性，当有瘙痒出现时，常在 24～72h 内减轻[9]。

1.2.6.　嘧啶、吡啶类

过去人们用嘧啶类衍生物作为抗代谢物治疗癌症。后来发现其中某些化合物并无抗癌活性，而抗真菌活性却较高，如 5-氟胞嘧啶、环吡酮胺均具有较好的抗真菌活性，故将其归此类。

1.2.6.1.　氟胞嘧啶　5-氟胞嘧啶(5-flucytosine，5-fluorocytosine)[2022-85-7](12)，$C_4H_4FN_3O$，2-羟基-4-氨基-5-氟胞嘧啶。为白色结晶，295℃分解，微溶于水，水溶液 pH 值 5.5～7.5，室温中稳定，温度稍高有少量脱氨转变为 5-氟脲嘧啶。

5-氟胞嘧啶的制备方法为由嘧啶化合物(13)经 PCl_5 作用生成氯代嘧啶化合物(14)，然后在液氨作用下生成氨基嘧啶(15)，经氢溴酸水解，即得本品(12)[10]。见式(2)。



(13)　(14)　(15)　(12)

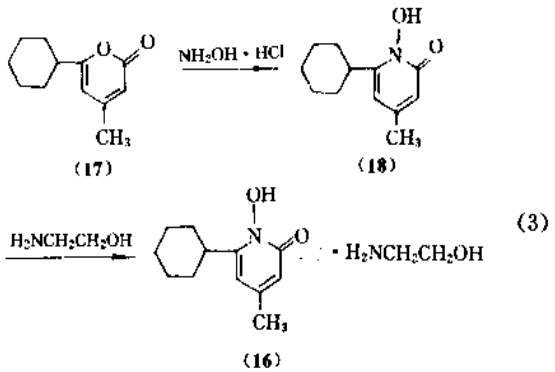
(2)

氟胞嘧啶对念珠菌、隐球菌和新型囊球菌等有明显抑制和杀灭作用。其它敏感的霉菌尚有色芽生菌、曲霉菌和分支孢子菌等。它的抗真菌作用是进入真菌细胞后，通过胞嘧啶脱氨酶生成氟尿嘧啶[11]。在真菌细胞内氟尿嘧啶可替代尿嘧啶掺入 RNA，干扰蛋白质和氨基酸池，也可通过生成氟尿嘧啶脱氧核苷酸，抑制胸腺嘧啶核苷酸的合成，从而损伤 PNA 的合成。在人体组织中则因缺乏此种胞嘧啶脱氨酶，因此氟胞嘧啶对人体毒性较轻。而氟尿嘧啶本身则因不易进入霉菌细胞，对人体组织毒性较大，故不宜作为抗真菌药物。

氟胞嘧啶可在胃肠道迅速和几乎完全吸收。口服给药后 0.5～3h 血浆浓度达高峰，广泛、均匀地分布于机体各组织，并可进入脑脊液。本品主要通过尿排泄，主要代谢产物为 α-氟代-β-脲基丙酸和 α-氟代-β-丙氨酸。半寿期 2.5～6h。

本品对念珠菌和隐球菌深部感染有效，最低抑菌浓度(MIC)为 0.46～3.9μg/ml；治愈率达 80%[12,13]。对曲霉菌病和色芽生菌病也有一定疗效。与两性霉素 B 合并应用可显著提高疗效。常用剂量为口服或静脉滴注，每天 150～200mg/kg，分 4 次服。肾功能损害病人应减量。临床常见不良反应为恶心、呕吐、腹泻和皮疹。部分病人有头痛、眩晕、肝功能受损和骨髓抑制。

1.2.6.2.　环吡司胺　环吡司胺(环吡酮胺，ciclopiroxolamine)[41621-49-2](16)，$C_{12}H_{17}NO_2 \cdot C_2H_7NO$，6-环己基-1-羟基-4-甲基-2(1*H*)-吡啶酮与氨基乙醇形成的盐，前者熔点为 143℃。环吡司胺为白色结晶，可溶于水，易溶于有机溶剂，其 1%水溶液的 pH 值为8～9，其制备方法为内酯物(17)在盐酸羟胺作用下生成吡啶酮(18)，再与氨基乙醇成盐即得[14]。见式(3)。



(17)　(18)　(16)

(3)

本品是广谱抗真菌药[15,16]，对白色念珠菌、新型隐球菌、皮肤癣菌、絮状表皮癣菌等引起的皮肤感染及脚癣、体癣和股癣有良好的抗真菌作用，最低抑菌浓度(MIC)为 0.5～3.9μg/ml[17]，治愈率 80～90%，它还能抑制曲霉菌，卵状糠疹癣菌和细菌如链球菌、金黄色葡萄球菌等的生长也有抑制作用。环吡司胺主要作用部位在细胞膜上，它可在真菌细胞内蓄积[18]，阻断甘氨酸的跨膜转运，干扰合成大分子所需前体物质的摄取，影响对真菌细胞膜的通过。高浓度时可改变细胞膜的通透性，从而使细胞内容物漏出，最终导致真菌细胞的死亡。

环吡司胺易由皮肤吸收，药物浓度随皮肤深度的增加而递减。它还能进入深层皮脂腺，足底角质层，穿透指

甲而达到抗真菌作用。挫掉指甲表面层后，用其1%溶液或霜剂治疗甲癣效果良好。每天用50mg环吡司胺阴道乳剂治疗阴道念珠菌病，1周后总治愈率为90.9%[19]。本品用于皮肤及阴道时耐受良好。很少见副反应，仅限于局部刺激、红肿、灼烧及痉挛等。

1.2.7. 氮唑类

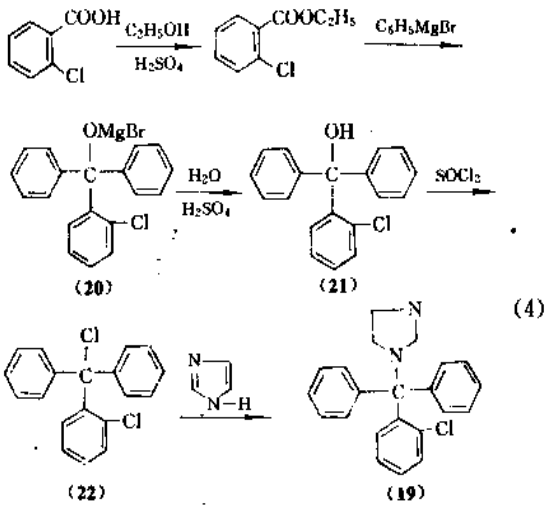
许多氮唑类化合物体外具有广谱抗真菌活性，对临床上的致病真菌有效。常用的有克霉唑、美康唑、益康唑、肟康唑、酮康唑等，应用它们治疗浅表真菌病；酮康唑、伊曲康唑及氟康唑用于治疗全身性真菌病。这类药物基本上具有相同的抗菌谱。它们的抗菌谱广、能抑制表皮癣菌、酵母菌、曲霉菌、分支孢子菌、组织胞浆菌、白霉菌、巴西芽生菌等。对放线菌、一些革兰氏阳性菌及原虫也有作用。用药后除白色念珠菌外较少产生耐药性。

氮唑类化合物可与真菌细胞色素P-450结合，抑制甾醇积聚，从而损害细胞膜和细胞，同时抑制去甲基化反应，使麦角甾醇合成受阻，细胞膜内麦角甾醇减少或消失，细胞膜内酯质甾体相互作用发生显著改变，最后导致真菌细胞死亡[20]。这是氮唑类药物抗真菌作用的共同机理。也有人主张高浓度的克霉唑和美康唑可直接产生膜损害，故它们的杀菌作用快[21]。

1.2.7.1. 克霉唑 克霉唑(clotrimazole)[23593-75-1](19)，$C_{22}H_{17}ClN_2$，双苯基-(2-氯苯基)-1-咪唑基-甲烷。

本品为白色结晶，熔点143～144℃，不溶于水，微溶于乙醚，可溶于乙醇、氯仿、丙酮和二甲基亚砜等有机溶剂中。在偏碱性溶液中可保持抗真菌活性，于酸性基质中可缓慢分解。其高浓度溶液应避光，4℃时效价稳定，可保存多年。

克霉唑的合成，可以邻氯苯甲酸为原料，在硫酸存在下用乙醇酯化，生成的邻氯苯甲酸乙酯与溴化苯基镁进行格利雅(Grignard)反应得三苯甲烷化合物(20)，水解成羟基物(21)，用氯化亚砜使成氯化三苯甲烷化合物(22)，最后与咪唑缩合即得克霉唑[22]。见式(4)。



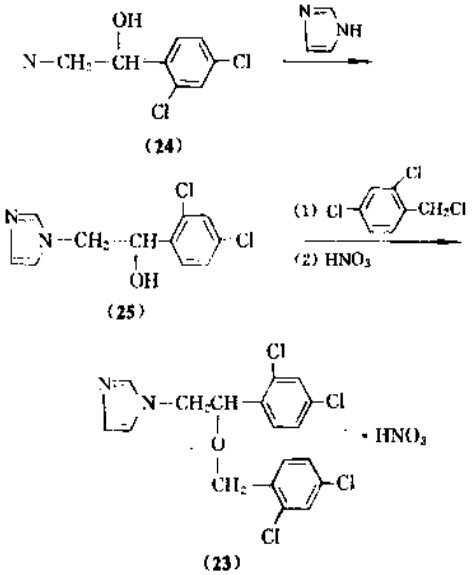
(4)

本品为广谱抗真菌药，体外10μg/ml浓度时即可抑制绝大部分真菌生长，对敏感真菌的MIC一般在2μg/ml以下[23]。本品对皮肤癣菌、毛发癣菌、曲霉菌、着色真菌、隐球菌和念珠菌等均有良好的抗菌作用。体外本品会使白色念珠菌产生耐药性。

克霉唑口服很少吸收[24]，成人口服3g后，2h的平均血峰浓度仅为1.29μg/ml，6h为0.78μg/ml，由于它可诱导肝微粒体酶的活性，故连续用药时，药物在肝内的代谢加速，血药浓度反而下降。故目前主要供局部外用治疗皮肤粘膜的真菌病。当局部用于人体皮肤时，表皮，特别是角质层浓度最高，6h后可抑制大部分皮肤癣菌。常用其1%霜剂或软膏剂治疗皮肤癣菌或念珠菌的感染，一般1～2周内症状改善，3～9周痊愈。也可制成阴道片(100mg)治疗念珠菌和滴虫的阴道感染。副反应有局部刺激、烧灼感。疗程1～2周，治愈率在80%以上。口服给药治疗深部真菌感染，毒、副反应较重，有胃肠道刺激、中性粒细胞减少和肝功能异常等。

1.2.7.2. 咪康唑 咪康唑(双氯苯咪唑，miconazole)[22832-87-7](23)，$C_{18}H_{14}Cl_4N_2O \cdot HNO_3$，1-[β-(2′,4′-二氯苄氧基)-2′,4′-二氯苯乙基]咪唑硝酸盐。

本品为白色结晶或结晶性粉末，熔点180℃，难溶于水，可溶于一般有机溶剂。干燥情况下性质稳定，其1%二甲基甲酰胺溶液于4℃暗处贮存1年以上仍全部保持抗真菌活性。咪康唑的制备方法为氯代醇(24)在碱性条件下与咪唑反应，生成咪唑代醇(25)，再与氯苄反应，与硝酸成盐即得[25]。见式(5)。



(5)

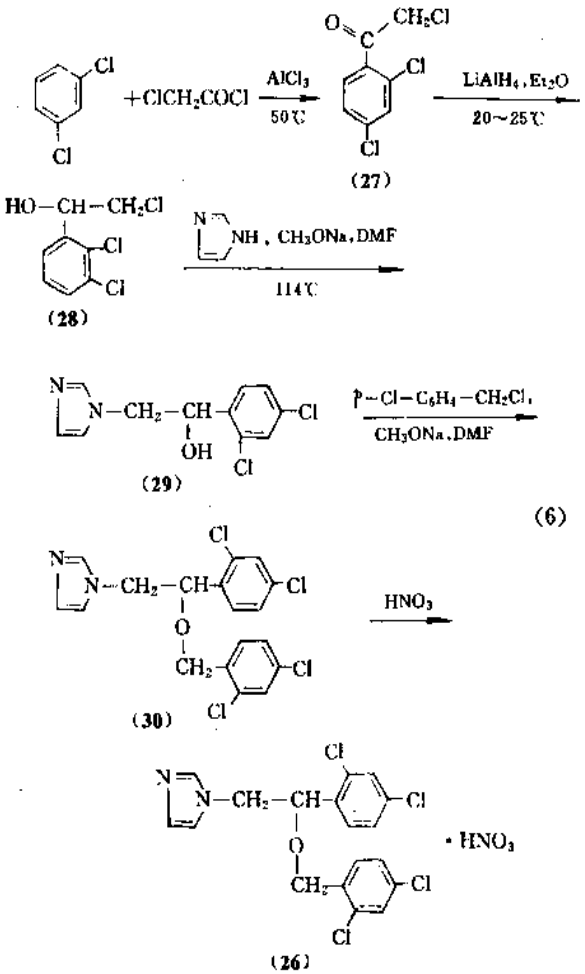
咪康唑具有广谱抗真菌活性[26,27]，体外试验在2μg/ml浓度时，可抑制几乎全部有临床意义的真菌生长，在10μg/ml时可杀灭之。动物试验局部外用有预防和治疗

真菌感染的作用。口服或肌肉注射也可治疗念珠菌的深部感染。其作用方式可能与改变细胞膜的通透性有关，影响膜重要组分麦角甾醇的生物合成，抑制甾醇 14-C 的去甲基化。

本品局部外用或阴道给药，全身吸收很少。口服给药可自胃肠道吸收，2～4h 后血药浓度达高峰，但其值较低。静脉注射给药可广泛分布身体各组织，达到最低有效血浓度的时间大约为 2h。

咪康唑临床主要局部外用于由皮肤癣菌、念珠菌等引起的皮肤真菌感染，应用霜剂疗效良好，治疗时间一般为 4 周[28]。甲癣疗程为 6 个月以上[29]。咪康唑还被用于治疗阴道念珠菌病，治愈率达 90%以上。无论口服或静脉给药均未见严重副反应。对肝、肾、骨髓等重要器官也未见明显毒性反应。偶尔可见寒战、眩晕、皮疹和腹泻。大剂量时可发生恶心、呕吐、厌食等。静脉给药有时可能发生血栓性静脉炎。局部应用刺激性小，一般耐受良好。阴道用药时，少数病人有阴道灼烧感或瘙痒。

1.2.7.3　益康唑　益康唑(氯苯甲氧咪唑，econazole)[68797-31-9](26)，1-{2-[(4-氯苯基)甲氧基]-2-(2,4-二氯苯基)乙基}咪唑硝酸盐，白色或微黄色的结晶粉末，熔点 164℃，可溶于乙醇、氯仿和甲醇，难溶于水。纯品在暗处可长期保存，本品的 1%二甲基甲酰胺溶液于 4℃暗处存放效价稳定。益康唑的制备方法为间二氯苯与氯代乙酰氯经弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)酰化反应生成(27)；还原为(28)；在甲醇钠存在下与咪唑缩合为 1-(2,4-二氯苯基)-2-咪唑乙醇(29)；然后与对氯苄氯缩合为(30)，再与硝酸成盐即得本品[25]。见式(6)。

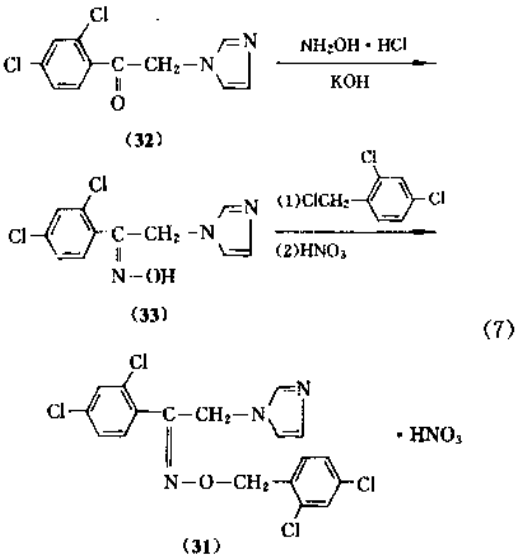


(6)

益康唑抗真菌作用与咪康唑相似[30]，对毛发癣菌、表皮癣菌、羊毛状小孢子菌等皮肤癣菌皆有抑制或杀灭作用。最低抑菌浓度在 0.12～25μg/ml 之间，临床上主要供局部外用[31]，常用其 1%霜剂或粉剂治疗皮肤真菌感染或阴道真菌感染。每天应用两次，能治疗脚癣、股癣、体癣、花斑癣及皮肤念珠菌病，治愈率可达 90%。局部应用益康唑时，渗透力强，大部分可渗透到角质层，约 15%进入真皮，只有 1%的量进入血液，故外用于皮肤癣病有效。毒、副作用小，仅少数病人感到局部刺激，如微红或瘙痒，但消退迅速不影响继续治疗。

1.2.7.4　奥昔康唑　奥昔康唑(肟康唑，oxiconazole nitrate)[64211-46-7](31)，$C_{18}H_{13}Cl_4N_3O \cdot HNO_3$，顺-1-(2,4-二氯苯基)-2-(1*H*-咪唑-1-基)-*O*-(2,4-二氯苯甲基)乙肟硝酸盐。

奥昔康唑为白色、无臭、无味结晶性粉末，熔点 138～140℃，不溶于水、乙醚和石油醚；微溶于氯仿、丙酮和乙醇，易溶于二甲基甲酰胺及二甲基亚砜。常温下稳定，对光和空气不敏感。奥昔康唑的制备方法为咪唑苯乙酮(32)与盐酸羟胺在碱性条件下生成肟化物(33)，再与氯苄反应，与硝酸成盐，即得奥昔康唑[32]。见式(7)。



(7)

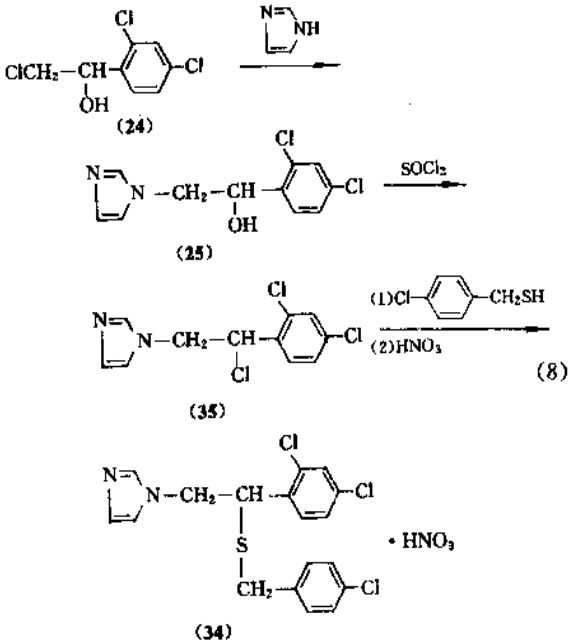
奥昔康唑对各种致病真菌具有广谱的抗真菌活性，对常见的皮肤癣菌都有效[33,34]。最低抑菌浓度(MIC)为 0.16～3μg/ml。对念珠菌的作用较差，MIC 值为 0.5～100μg/ml。奥昔康唑的抗菌作用主要是抑制真菌，在高浓度时也有杀菌作用，其杀菌作用的强弱取决于接触时间的长短。如对熏烟色曲霉菌的杀菌作用很快也完全，且杀

菌浓度与MIC值接近。但对石膏样癣菌的杀菌作用需要较长的接触时间和较高的浓度。临床上常用于浅表真菌病的治疗[35]，如四肢、躯干、头皮及生殖器部位的皮癣菌、念珠菌等的感染。对阴道白色念珠菌感染治疗安全有效，治愈率达90%[36]。由于对革兰氏阳性细菌如金黄色葡萄球菌等有一定作用，故也可用于真菌和革兰氏阳性菌的混合感染。

本品局部用药时，有30～40%可透皮吸收[37]。其中80%留在角质层，故角质层药物浓度足够杀灭真菌；表皮深层药物浓度也达到足以抑制真菌的浓度。只有约0.2%的药物进入血液被全身吸收。本品毒副作用小，主要是抑制中枢神经系统。动物实验高剂量时可产生肝损害。

1.2.7.5. 硫康唑 硫康唑(sulconazole)[61318-90-9](34)，$C_{18}H_{15}Cl_3N_2S \cdot HNO_3$，1-[2-(4-氯苯基甲硫基)-2-(2,4-二氯苯基)乙基咪唑硝酸盐。

硫康唑为白色结晶，熔点为130～131.5℃，可溶于水和极性有机溶剂，难溶于非极性有机溶剂。1%水溶液pH值为6～6.5。硫康唑的制备方法为氯代醇(24)在碱性条件下和咪唑反应生成咪唑代醇(25)，在氯化亚砜作用下生成相应的氯化物(35)，然后与苄硫醇反应，再与硝酸成盐即得硫康唑(34)[38]。见式(8)。



(8)

硫康唑为广谱抗真菌药[39]，体外实验浓度低于5μg/ml即可抑制皮癣菌、酵母菌和二型性真菌。对细菌如金黄色葡萄球菌，溶血性链球菌等革兰氏阳性细菌也有抑制作用。临床上用于治疗皮肤癣病和念珠菌病，有效率分别为79%和88%。用其1%溶液，每日2～3次，两周内即可根治体癣和股癣。4周内根治足癣。花斑癣两周治愈率达80%。

硫康唑可经皮肤吸收，用药24h后[40]，血药浓度达到最大值。体内分布肾上腺最多；其次是肝、肾、肺；在脾、脑和肌肉组织中分布较少。皮肤用药7天后，尿中含量为6.7%，粪便中为2%。

用1%硫康唑霜剂治疗各种真菌感染的临床实验中，不良反应发生率为3.4%，通常在1～2周内出现副作用，表现为潮红、疼痛、接触性皮炎和瘙痒。

1.2.7.6. 酮康唑 酮康唑(Ketoconazole)[65277-42-1](36)，$C_{26}H_{28}Cl_2N_4O_4$，顺1-乙酰基-4-{4-[2,4-二氯苯基-2-(1*H*-咪唑基-1-甲基)-1,3-二噁茂烷基-4-甲氧基]-苯基}-哌嗪。

为白色无臭、无味结晶性粉末，熔点146～149℃，可溶于氯仿、乙酸乙酯和酸性溶液(如稀盐酸)，微溶于乙醇，难溶于水。酮康唑的合成，由二氯苯乙酮(37)先与甘油环合，生成的中间体(38)不经分离进一步反应生成溴化物(39)，再进行苯甲酰化得苯甲酸酯(40)为顺、反混合物，经结晶法分离得顺式异构体，其与咪唑反应得相应的咪唑化合物(41)，再经水解生成醇化物(42)，与甲磺酰氯在吡啶催化下生成磺酸酯(43)，再与*N*-乙酰-*N'*-羟苯基哌嗪钠盐在二甲基亚砜中反应即得酮康唑[41]。见式(9)。

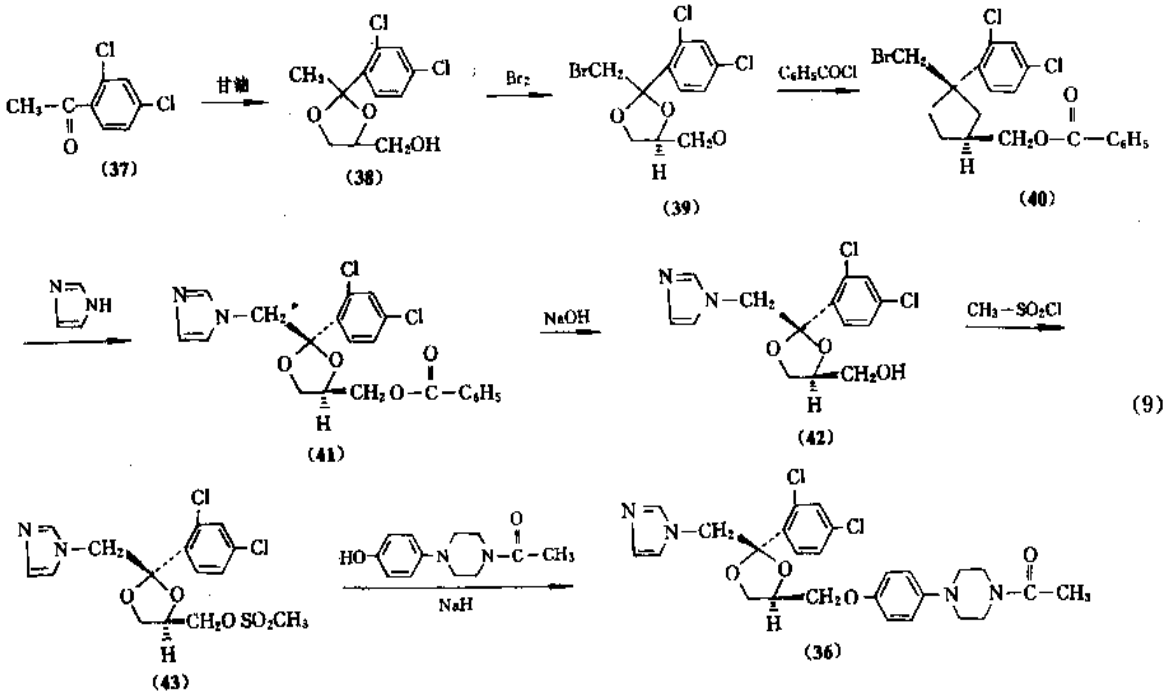
酮康唑抗菌谱广，其抗菌谱和抗菌活性与美康唑相似[42]，对红色皮癣菌，羊毛状小孢子菌、絮状表皮癣菌、皮炎芽生菌等各种皮肤癣菌，念球菌、新型隐球菌、粗球孢子菌、荚膜组织胞浆菌等皆有较高的抗真菌活性。

酮康唑主要作用于真菌细胞膜[43]，抑制麦角甾醇的生物合成，增加膜的通透性，导致细胞内容物外漏。它也影响真菌细胞的三磷酸甘油酯和脂肪酸的生物合成及组成；抑制真菌细胞内氧化和过氧化酶系统的活性，导致细胞内有毒过氧化物的积聚，使亚细胞器官功能失调和细胞坏死。

酮康唑可口服吸收[44,45]，其吸收程度取决于胃液的pH值，当胃酸降低时，酮康唑的吸收减少，益在饭前服用，服后2～4h达血峰浓度。酮康唑口服后分布于全身各组织和脏器，一次服用200mg后，在尿液、唾液、皮脂和乳汁中皆含少量酮康唑。但不易通过血脑屏障，故脑脊液内含量甚微[46]。临床除用其治疗各种癣菌病外，也用于治疗深部真菌病。

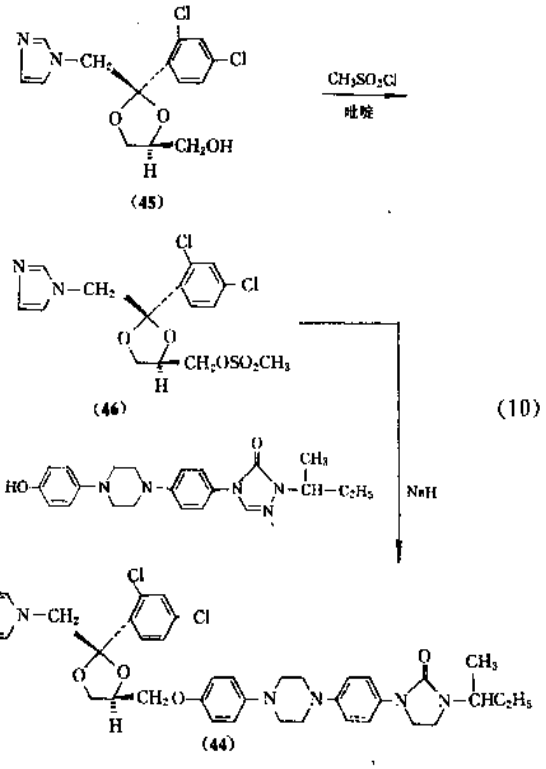
酮康唑副作用小，仅轻度胃肠道反应，以及少数病人出现畏光、皮肤瘙痒、肝转氨酶轻度升高等。一般不影响继续用药，少数病人出现肝毒性。长期使用，可使性欲减退。

1.2.7.7. 伊曲康唑 伊曲康唑(itraconazole)[84625 61-6](44)，$C_{35}H_{38}Cl_2N_8O_4$，顺-4-[4-[4-[4-[2-(2,4-二氯苯基)-2-(1*H*-1,2,4-三唑基-1-甲基)-1,3-二噁茂烷基]-4-甲氧基]苯基]-1-哌嗪基]苯基]-2,4-二氢-2-(1-甲基丙基)3*H*-1,2,4-三唑-3-酮。为白色结晶，熔点166℃，可溶于甲苯。伊曲康唑的合成方法为醇化物(45)



(37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (36)　　(9)

与甲磺酰氯在吡啶作用下生成磺酸酯(46)，然后与酚化物的钠盐在二甲基亚砜中反应即得[47]。见式(10)。



(45) (46) (44)　　(10)

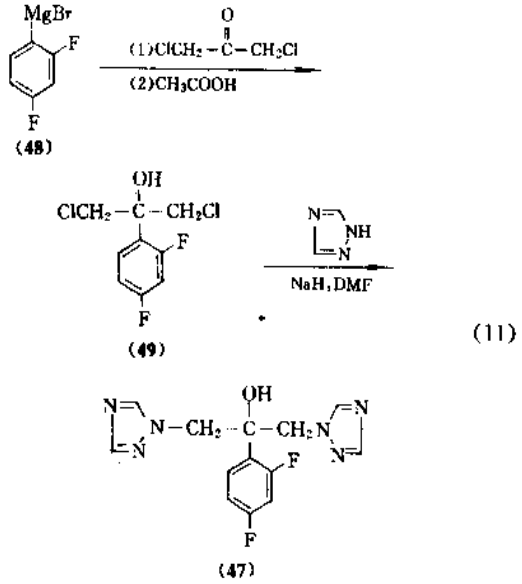
伊曲康唑比酮康唑具有更广的抗真菌谱和更强的抗菌活性[48,49]，对皮肤癣菌，如发癣菌、小孢子癣菌、表皮癣菌；酵母菌如念珠菌、糠疹癣菌、新型隐球菌等都有较强的抑制作用，临床上用其治疗浅部真菌病，如对皮肤癣菌病最佳剂量是200mg，每日一次，对体癣、股癣、足癣和手癣的治愈率>80%[50]。对念珠菌、隐球菌、曲霉菌引起的深部真菌病都很有效[51]。

本品口服吸收良好，体内分布广泛。每天100mg，两周后达稳定血浓度，平均血浓度为0.4～0.6 μg/ml，在某些组织中浓度可以是血浆浓度的10倍，停药4周后在角质层中仍可检测到它的存在。有利于发挥它的治疗作用。但伊曲康唑在脑脊液中浓度较低，血浆蛋白结合率达95%。

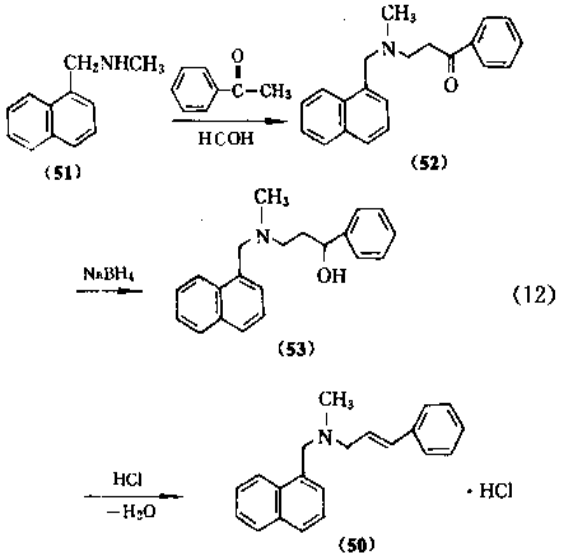
服用伊曲康唑后耐受性良好，常见的副反应是胃肠道不适，服药一个月后的副反应发生率一般为17.7%，其中4.7%的患者须中途停药。

1.2.7.8.　氟康唑　氟康唑(fluconazole)[86386-73-4](47)，$C_{13}H_{12}F_2N_6O$，2-(2,4-二氟苯基)-1,3-双(1*H*-1,2,4-三唑-1-基)-2-丙醇。为白色结晶性粉末，熔点138～140℃。可溶于水，易溶于有机溶剂。氟康唑的制备方法为格氏物(48)与二氯代丙酮反应，在乙酸中生成醇(49)，再与三氮唑反应即得[52,53]。见式(11)。

氟康唑抗菌谱很广，它与酮康唑一样是抑制真菌的生长、繁殖。体外抑菌试验表明，氟康唑对新型隐球菌、孢子丝菌、絮状表皮癣菌、红色发癣菌、裴氏着色菌等具有很强的抑制作用。临床上广泛用于治疗全身性真菌病，如念珠菌引起的肺炎、肾盂肾炎、眼炎、阴道念珠菌病，隐球菌脑膜炎、烟曲霉菌肺炎及隐球菌肺炎等。每日口服50～100mg，平均疗程1个月。静注最大速度为200mg/h。



(11)



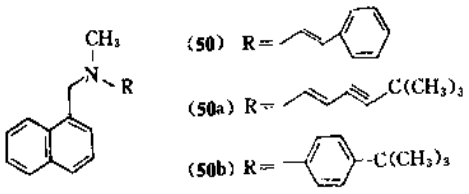
(12)

氟康唑口服吸收快而完全，半衰期长(22～32h)体内分布均匀，能很好的透过血脑屏障，并渗透到脑脊液内[54]。口服100mg后，脑脊液平均浓度为血浆浓度的0.58～0.89倍。70%原药由肾脏排除。

大多数病人对氟康唑耐受良好[55]。常见的副作用为头痛、恶心、疲劳、发热、浮肿、出疹、腹部不适及转氨酶升高。但发生率小于5%，极少数病人出现血小板减少，停药后即恢复。

1.2.8. 烯丙胺类

1981年发现萘替芬(haftifine)(50)具有较高的广谱抗真菌活性。由于其优良的抗真菌活性，新颖的结构特点，很快引起了人们的重视，通过对其结构改造和抗菌活性的研究，发现了活性高、毒性低的衍生物特比萘芬(terbinafine)(50a)和丁萘芬(butenafine)(50b)。



萘替芬已于1985年在欧洲面市，特比萘芬和丁萘芬分别于1991年和1992年在英国和日本用于临床。

萘替芬(naftifine)[65472-88-0](50)，$C_{21}H_{21}N \cdot HCl$，*E*-*N*-甲基-*N*-(3-苯基-2-丙烯基)-1-萘甲胺盐酸盐。

萘替芬为白色结晶，熔点175～177℃，微溶于水，可溶于乙醇。萘替芬的合成方法为萘甲胺(51)与苯乙酮和甲醛经Mannich反应生成Mannich碱(52)，再经硼氢化钠还原为醇(53)，用盐酸脱水即得本品[56,57]。见式(12)。

萘替芬具有极高的广谱抗真菌活性[58]，对皮肤癣菌活性最大，最低抑菌浓度(MIC)为0.01～0.2 μg/ml；对申克氏孢子丝菌和曲霉属真菌次之，MIC分别为0.8～1.5μg/ml和0.8～12.5 μg/ml。萘替芬的体外抗皮肤真菌活性明显优于咪唑类抗真菌药，而与托萘酯(发癣退)和灰黄霉素相似。

萘替芬对真菌细胞超微结构有影响，还干扰真菌细胞的脂质代谢，故有杀菌作用。在作用机理上萘替芬与氮唑类药物一样，都是抑制麦角甾醇的生物合成，但作用部位二者不同，萘替芬是角鲨烯的环氧化酶的特异性抑制剂。通过抑制角鲨烯的环氧化，使角鲨烯蓄积和麦角甾醇缺乏，使真菌细胞膜的组成和通透性发生改变，导致杀菌作用[59]。

萘替芬是一个高效低毒的外用抗真菌药，其疗效与克霉唑、美康唑、益康唑等外用抗真菌药相似。但临床症状消失的更快，毒副作用很小。

2. 抗立克次氏体药

2.1. 概 述

立克次氏体(Rickettsiae)有多形态性，为短杆状或球状，大小一般为600nm×300nm，比细菌小，为单个或成对排列，也有时为短链状或丝状。在薄切片中可察见它们有细菌的全部结构特征，例如，有细胞壁(由脂多糖蛋白质组成)、细胞膜等。立克次氏体虽具有细菌的主要酶类，但其酶系统不完备，不能利用葡萄糖，只能进行三羧酸循环中的部分新陈代谢活动，必须依赖宿主细胞供给谷氨酸盐，丙酮酸盐，ATP，辅酶A，辅酶1等，所以立克次氏体是一些只能在活细胞内生长，专过寄生性生活的微生物。

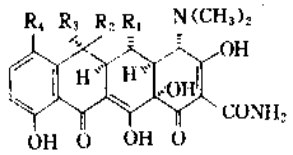
立克次氏体一般以啮齿动物(鼠类)为储存宿主，节肢动物(蚤、虱、恙螨、蜱等)为传播媒体。它们在宿主体内虽能长期生存、繁殖，而不引起任何疾病，但当传递到非

自然宿主(如人体)时，则能致病。人受立克次氏体的感染发病时一般发高热和皮肤出疹，这是由于立克次氏体在小血管的内皮细胞内繁殖，引起被寄生的细胞发生肿胀和坏死，形成血栓，导致血管破裂和坏死。血管病变主要发生在皮肤，但血管炎可发生在许多器官内，这可能是出现淤血的原因。立克次氏体内的毒素散入血流中引起高热。根据临床症状，流行病学情况及免疫学特点，可将立克次氏体病分成5个类型：(1) 斑疹伤寒；(2) 恙虫热；(3) Q热；(4) 斑点热；(5) 战壕热。中国存在的主要有前3种。由于感染立克次氏体造成的疾病，除Q热没有皮肤病变外，其它患者都以发热、头痛、不适、衰竭、皮疹及肝脾肿大为特征。

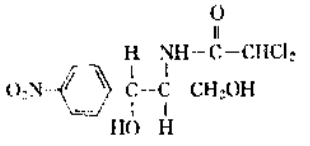
2.2. 抗立克次氏体药

四环素族的抗生素(包括天然发酵和半合成的药物，如表内所示)和氯霉素(61)是患立克次氏体疾病的有效治疗药。

四环素族抗生素的结构



抗生素名称	R_1	R_2	R_3	R_4	半衰期,h
四环素(54)	H	OH	CH_3	H	8.5
金霉素(55)	H	OH	CH_3	Cl	5.6
土霉素(56)	OH	OH	CH_3	H	9.6
去甲金霉素(57)	H	OH	H	Cl	12.0
甲烯土霉素(58)	OH	—CH	—CH	H	15.0
脱氧土霉素(59)	OH	H	CH_3	H	20(10～22)
二甲胺四环素(60)	H	H	H	$N(CH_3)_2$	13.7 (10.1～20.1)



(61)

例如治疗开始24h内，口服四环素或氯霉素总量4～6g。对于严重病人，开始静脉注射四环素或氯霉素1g，此后每天2～3g，分4次服用，治疗效果应在1～2d内即可看到，临床症状常在治疗开始时即停止发展，为了预防复发，应在体温正常后继续治疗3～5d。

磺胺类药物能促进疾病的发展，须禁用。

在人体内，抗生素虽不能消除立克次氏体，但能抑制其生长。病人能否恢复健康，取决于自身免疫能力。免疫能力常需两周时间才能发展到控制立克次氏体生长的程度。如果在疾病的第六天开始治疗，则机体能够形成如同未经治疗的病例一样的免疫力，使病不复发。反之，早期应用抗生素或疗程甚短，则不能发挥免疫机能，病原体未被全部杀死，病能复发。用有效药物治疗10天以上，即可预防复发。

另外，在斑疹伤寒等立克次氏体疾病流行区，也可利用氯霉素或四环素族抗生素作预防药，每周口服3g，可控制感染，即使血中有立克次氏体出现，也不会发生疾病。

四环素族抗生素和氯霉素也广泛用于治疗许多细菌或其它病原体感染疾病的治疗（见抗生素）。

参考文献

[1] Conant, N. E. et al., "Manual of Medical Mycology", 2nd ed., p. 298, W. B. Saunders Co., Philadelphia, Pa., 1954.

[2] 同[1], p. 298.

[3] American Medical Association, "AMA Drug Evaluations", 3rd ed., pp. 821～838, Publishing Sciences Group, Inc., Acton, Mass., 1977.

[4] Hildick-Smith, G. et al., "Fungus Diseases and Their Treatment", p. 438, Little, Brown and Co., Boston, Mass., 1964.

[5] Curtis, A. C. et al., *AMA Arch. Dermatol. Syphilol.*, **66**, 676 (1952).

[6] Emmons, C. N. et al., "Medical Mycology", p. 74, Lea and Febiger, Philadelphia, Pa., 1977.

[7] Busey, J. F., "Management of Fungus Diseases of the Lungus", p. 47, Charles C. Thomas. Springfield, Ill., 1971.

[8] Nogichi, T. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1962**, 259 (1961～1970).

[9] Kinsky, S. C., *J. Bacteriol.*, **83**, 351 (1962).

[10] Duschinsky, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4559 (1957).

[11] Scholer, H. J., *Chemotherapy*, **22**, 103 (1976).

[12] Crunberg, E. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **3**, 566 (1963).

[13] Speller, D. C. E. et al., *J. Med. Microb.*, **6**, 315 (1973).

[14] Lohaus, G. et al., *Chemische Berichte*, **100**, 658 (1967).

[15] Dittman, W. et al., *Arzneim. Forsch.*, **23**, 607 (1973).

[16] Dittman, W. et al., *Arzneim. Forsch.*, **31**, 1317 (1981).

[17] Engst, R. et al., *Deutsche Dermatologie*, **31**, 1019 (1983).

[18] Sakurai, K. et al., *Chemotherapy*, **24**, 68 (1978).

[19] Peril, H. G., *Arzneim. Forsch.*, **31**, 1366 (1981).

[20] Van den Bossche, H. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **17**, 922 (1980).

[21] Dyer, R. L. et al., *J. Med. Chem.*, **26**, 442 (1983).

[22] 彭司勋主编，《药物化学》，249页，化学工业出版社，北京，1988年。

[23] Holt,R. J. et al. ,*J. Clin. Path.* ,**25**,1089(1972).
[24] Tettenborn,D. ,*Drugs Germ.* ,**15**,94(1972).
[25] Godefrai,E. F. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**12**,784(1969).
[26] Holt,R. J. ,*Infection*,2,95(1974).
[27] Van Cutsem,J. et al. ,*Chemotherapy*,17,392(1972).
[28] Guimanaes,N. et al. ,*Folia Med.* ,**66**,303(1973).
[29] Heinke,E. ,*Mykosen*,**15**,405(1972).
[30] Yamasaki,Y. et al. ,*Shinkin to Shinkinsho*,**18**,216(1977).
[31] 李宇宁等,中华皮肤科杂志,**14**,67(1981)。
[32] Mixich,G. et al. ,*Arzneim. Forsch.* ,**29**,1510(1979).
[33] Polak,A. ,*Arzneim. Forsch.* ,**32**,17(1982).
[34] Hirat ni,T. et al. ,*Chemotherapy*,**32**,568(1984).
[35] 伊藤正俊,ほか,薬理と治療,**12**,2925(1984).
[36] 宮沢偵二,ほか,新薬と臨床,**33**,1144(1984).
[37] Stuttgen,G. et al. ,*Mykosen*,**28**,138(1985).
[38] Keith,A. M. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**21**,840(1978).
[39] Benfied,P. et al. ,*Drugs*,**35**,143(1988).
[40] Frang,T. J. et al. ,*J. Pharm. Sci.* ,**77**,489(1988).
[41] Heeres,J. V. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**22**,1003(1979).
[42] Dixon,D. et al. ,*J. Infect. Dis.* ,**138**,245(1979).
[43] Bargers,M. ,*Rev. Infect. Dis.* ,**2**,520(1980).
[44] Yamaguchi,H. et al. ,*J. Antimicrob. Chemother.* ,**11**,135 (1983).
[45] Thienpont,D. et al. ,*Experientia*,**35**,606(1979).
[46] Graybill,J. R. et al. ,*Drugs*,**25**,41(1983).
[47] Heeres,J. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**27**,894(1984).
[48] Van Cutsem,J. et al. ,*Rev. Infect. Dis.* ,**9**,15(1987).
[49] Perfect,S. R. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**29**,579 (1986).
[50] Degreef,H. et al. ,*Rev. Infect. Dis.* ,**9**,114(1987).
[51] Dupont,B. et al. ,*Rev. Infect. Dis.* ,**9**,71(1987).
[52] GB 2099818;*CA*,**99**,38476g(1983).
[53] 李永福等,中国医药工业杂志,**21**,152(1990)。
[54] Tucker,R. M. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**32**,369 (1988).
[55] Bernard,E. et al. ,*Pathol. Biol. Paris.* ,**37**,690(1989).
[56] Stütz,A. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**29**,112(1986).
[57] 陈卫平等,中国医药工业杂志,**20**,148(1989)。
[58] Georgopoules,A. et al. ,*Antimicrob. Agents Chemother.* ,**19**,386 (1981).
[59] Petranyi,G. et al. ,*Science*,**224**,1239(1984).
[60] E. Jawetz 等著,邓瑞麟等译,《医学微生物学》,第14版,313～321页,人民卫生出版社,北京,1983年。

kangzhongliuyao

抗肿瘤药　Antineoplastics

张椿年　上海医药工业研究院（1.～6.，统稿）
马维勇　上海医药工业研究院（1.，2.，4.，5.，6.）
崔慧莲　上海医药工业研究院（3.）

1.　烷化剂…… 904
1.1.　氮芥类…… 904
1.1.1.　氮芥…… 904
1.1.2.　环磷酰胺…… 905
1.1.3.　苯丁酸氮芥…… 906
1.1.4.　美法仑…… 906
1.1.5.　异环磷酰胺…… 907
1.2.　甲烷磺酸酯类…… 907
1.2.1.　白消安…… 907
1.3.　氮丙啶类…… 907
1.3.1.　噻替哌…… 907
1.3.2.　替哌…… 908
1.3.3.　曲他胺…… 908
1.3.4.　地吖醌…… 908
1.3.5.　卡波醌…… 908
1.4.　亚硝脲类…… 909
1.4.1.　卡氮芥…… 909
1.4.2.　洛莫司汀…… 909
1.4.3.　吡葡亚硝脲…… 910
1.4.4.　雷莫司汀…… 910
1.4.5.　福提司汀…… 910
1.4.6.　尼莫司汀…… 910
1.4.7.　司莫司汀…… 911
1.5.　环氧乙烷类…… 911
1.5.1.　二溴甘露醇…… 911
1.5.2.　二溴卫矛醇…… 911
1.5.3.　二乙酰脱水半乳糖醇…… 912
2.　抗代谢剂…… 912
2.1.　叶酸类抗代谢剂…… 913
2.1.1.　甲氨蝶呤…… 913
2.1.2.　氯甲氨蝶呤…… 913
2.2.　嘧啶类抗代谢剂…… 914
2.2.1.　5-氟尿嘧啶…… 914
2.2.2.　氟尿苷…… 914
2.2.3.　替加氟…… 914
2.2.4.　卡莫氟…… 915
2.2.5.　去氧氟尿苷…… 915
2.2.6.　阿糖胞苷…… 916
2.2.7.　安西他滨…… 916
2.2.8.　依诺他滨…… 917
2.2.9.　阿扎胞苷…… 917
2.2.10.　6-氮杂尿苷…… 917
2.3.　嘌呤类抗代谢剂…… 918
2.3.1.　巯嘌呤…… 918
2.3.2.　硫鸟嘌呤…… 918
2.3.3.　氟达拉滨…… 918
3.　抗肿瘤抗生素…… 919
3.1.　概述…… 919
3.2.　蒽环类抗肿瘤抗生素…… 919
3.2.1.　柔红霉素…… 919
3.2.2.　阿霉素…… 919
3.2.3.　表阿霉素…… 920
3.2.4.　吡柔比星…… 920
3.2.5.　依达比星…… 921
3.2.6.　阿柔比星…… 922
3.3.　放线菌素类抗肿瘤抗生素…… 922
3.3.1.　放线菌素C…… 922
3.3.2.　放线菌素D…… 922
3.4.　博莱霉素类抗肿瘤抗生素…… 922
3.4.1.　博莱霉素…… 924
3.4.2.　平阳霉素…… 924
3.4.3.　培洛霉素…… 924
3.4.4.　泰来霉素…… 924
3.5.　丝裂霉素类抗肿瘤抗生素…… 924
3.5.1.　丝裂霉素C…… 925
3.5.2.　甲基丝裂霉素C…… 925

3.6. 光神霉素类抗肿瘤抗生素…… 925
3.6.1. 普卡霉素…… 925
3.6.2. 色霉素 A_3 …… 926
3.6.3. 橄榄霉素 A …… 926
3.7. 其它抗肿瘤抗生素…… 926
3.7.1. 链佐星…… 926
3.7.2. 净司他丁…… 926
3.7.3. 链黑霉素…… 926
4. 植物来源及半合成的抗肿瘤药物…… 926
4.1. 生物碱类抗肿瘤药物…… 927
4.1.1. 长春花碱类…… 927
4.1.1.1. 长春碱…… 927
4.1.1.2. 长春新碱…… 927
4.1.1.3. 长春地辛…… 927
4.1.2. 三尖杉碱类…… 928
4.1.2.1. 三尖杉酯碱…… 928
4.1.2.2. 高三尖杉酯碱…… 928
4.1.3. 喜树碱类…… 928
4.1.3.1. 喜树碱…… 928
4.1.3.2. 羟基喜树碱…… 928
4.2. 木脂体类…… 929
4.2.1. 鬼臼毒素…… 929
4.2.2. 依托泊甙…… 929
4.2.3. 替尼泊甙…… 930
4.3. 左旋门冬酰胺酶…… 930
4.4. 紫杉醇…… 930
5. 金属络合物…… 931
5.1. 顺铂…… 931
5.2. 卡铂…… 931
5.3. 异丙铂…… 931
6. 其它结构类型抗肿瘤药物…… 932
6.1. 激素拮抗剂…… 932
6.1.1. 他莫昔芬…… 932
6.2. 达卡巴嗪…… 932
6.3. 丙卡巴肼…… 933
6.4. 米托胍腙…… 933
6.5. 羟基脲…… 933
6.6. 米托蒽醌…… 933
6.7. 全反式维生素 A 酸 …… 934
参考文献…… 934

恶性肿瘤是严重危害人类健康和生命的疾病之一。恶性肿瘤患者的死亡率在诸多国家中居全部死亡率的首位或第二位。据1990年统计，中国每年诊断的肿瘤患者为120万，每年肿瘤死亡病例约80万，全世界每年新诊断出的病例约700万，每年死亡病例约500万。

目前肿瘤的临床治疗中，化学疗法的重要性日益受到重视。和手术治疗、放射治疗一起成为治疗恶性肿瘤的三大手段。近年来，随着对肿瘤化学治疗药物作用原理、耐药机制、肿瘤细胞增殖动力学的认识及合并用药研究的进展，更提高了肿瘤化学治疗的水平。

近代恶性肿瘤的化学治疗起源于治疗中引入了双功能团烷化剂。1942年发现并用于临床的氮芥及稍后发现的叶酸拮抗剂和抗生素等。

临床使用的抗肿瘤药物，按作用原理和药物的来源通常分为若干大类，即烷化剂、抗代谢剂、植物药、抗生素、金属化合物、激素及其拮抗剂和不能归入上述类别的杂类抗肿瘤药物。近年来，由于对肿瘤细胞和正常细胞生长代谢时激素水平、细胞DNA合成等知识的增长，又发展了一些提高机体免疫功能的药物(有时称为生物效应调节剂，biological response modulator，BRM)、抗转移药和诱导分化剂等。将依次叙述除激素以外的抗肿瘤药物。

1. 烷化剂

烷化剂有时也称为生物烷化剂，属细胞毒类药物。此类药物具有活泼的烷基化功能团，能与DNA交叉连接。DNA中的鸟嘌呤的7位对烷化剂特别敏感。腺嘌呤的3位和其它碱基的氮或环化氨基也可发生烷基化反应[1]。碱基被烷基化后，可导致DNA脱嘌呤作用，遗传密码错误，或致DNA链断裂。烷基化反应发生时，既可能按 SN_1 (单分子亲核取代反应)也可能按 SN_2 (双分子亲核取代反应)进行[2]。

目前烷化剂有以下5种结构类型：双-2-氯乙胺类(氮芥类)；甲烷磺酸类；氮丙啶类；亚硝脲类；环氧乙烷类。

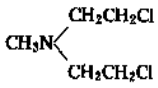
烷化剂的缺点是作用选择性差，除对肿瘤细胞外，对正常增殖细胞如骨髓、胃肠道和生殖系统都有较强的细胞毒作用，也有致畸胎和致癌副作用。

1.1. 氮芥类

1.1.1. 氮 芥

氮 芥 (mechlorethamine，chlormethine，nitrogen mustard)，NSC-762❶，[51-75-2](1)，$C_5H_{11}Cl_2N$，分子量156.07。2-氯-*N*-(2-氯乙基)-*N*-甲基乙胺(2-chloro-*N*-(2-chloroethyl) *N*-methylethanamin)。

❶ 美国国立癌症研究所(NCI，National Cancer Institute)筛选登记号。

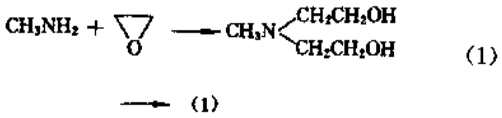


(1)

氮芥系第一个用于癌症的化学治疗剂，1942 年首次用于治疗恶性淋巴瘤。从此开辟了恶性肿瘤化学治疗的新领域和新途径。氮芥通过失去一个氯原子而被活化，α 碳原子然后与亲核的氮原子反应形成一个带正电荷及高度活化的环状氮丙啶锒化合物，再受到 DNA 中亲核基团进攻得到烷基化产物。另一个氯原子同样能按上述历程形成第二个烷化基团和另一亲核基团发生交叉烷化。

由于氮芥和许多生物大分子如 DNA、RNA 和蛋白质发生交叉烷化、共价结合，确切的烷化作用位点尚难以确定。但是，已有研究表明，氮芥等烷化剂的细胞毒作用很可能是因 DNA 模板损伤、造成 DNA 合成受抑制[3~5]。

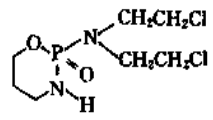
氮芥由甲胺与环氧乙烷反应生成 *N*，*N*-双羟乙基甲胺，然后以氯化剂［氯化亚硫酰（$SOCl_2$）或氧氯化磷（$POCl_3$）］氯化而制得[6~8]，如式（1）所示。



(1)

1.1.2. 环磷酰胺

环磷酰胺（cyclophosphamide，cytoxan），NSC-26271，［50-18-0］（2），$C_7H_{15}Cl_2N_2O_2P$，分子量 261.10。2-氧化 *N*，*N*-双(2-氯乙基)四氢-2*H*-1，3，2-噁唑磷酰-2-胺［*N*，*N*-*bis*(2-chloroethyl)tetrahydro-2*H*-1，3，2-oxazaphosphorin-2-amine-2-oxide］。

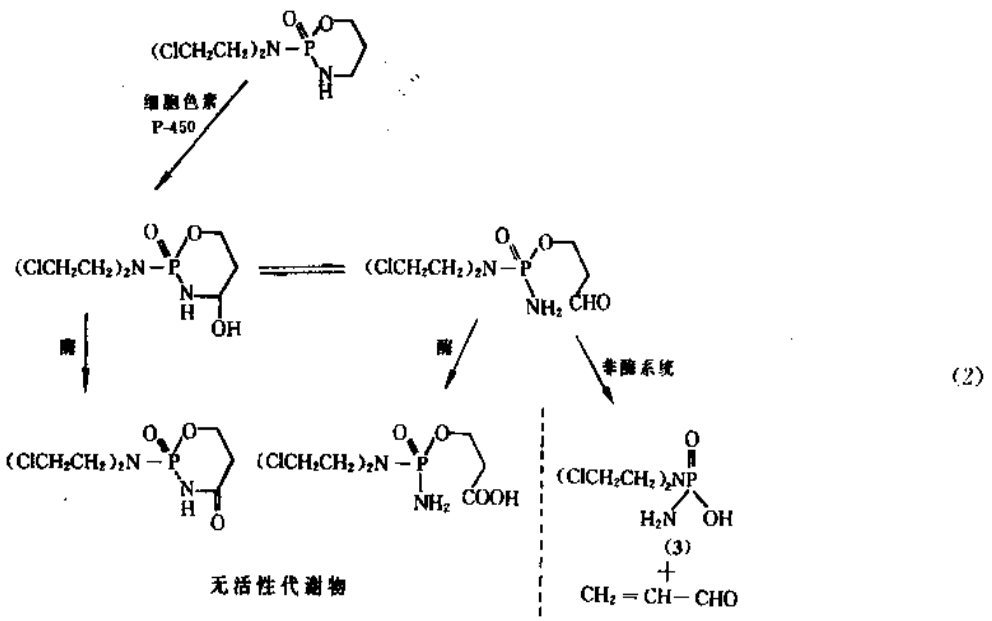


(2)

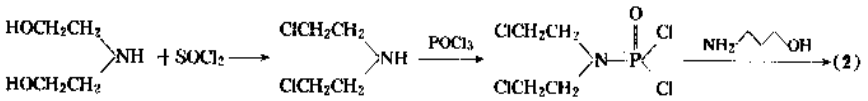
环磷酰胺本身无抗肿瘤活性。进入体内后，在肝脏内经微粒体细胞色素 P-450 混合功能氧化酶系统转化为 4-羟基环磷酰胺，它与醛基磷酰胺平衡。在肝、肾正常细胞内，4-羟基环磷酰胺经酶促反应转化为无活性的代谢物 4-酮基环磷酰胺和羧磷酰胺、醛基磷酰胺分解为对肿瘤细胞有强抗肿瘤活性的磷酰胺氮芥（3），如式（2）所示。

环磷酰胺广泛用于治疗淋巴瘤、白血病、各种肉瘤、乳腺癌、卵巢癌和儿童恶性肿瘤，是一广谱抗肿瘤药物。毒副作用较氮芥轻微。环磷酰胺已确证为致癌剂[9]。

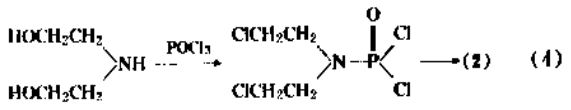
环磷酰胺由二乙醇胺氯化、磷酰胺化及与 3-氨基丙醇-1 环合制得[10,11]，如式（3）所示。或直接氯化-磷酰化后环合制得[12]，如式（4）所示。



(2)

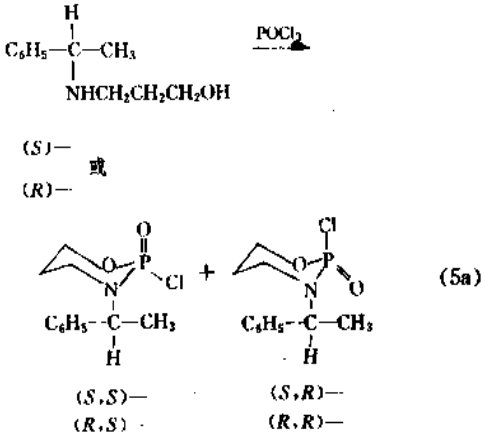


(3)

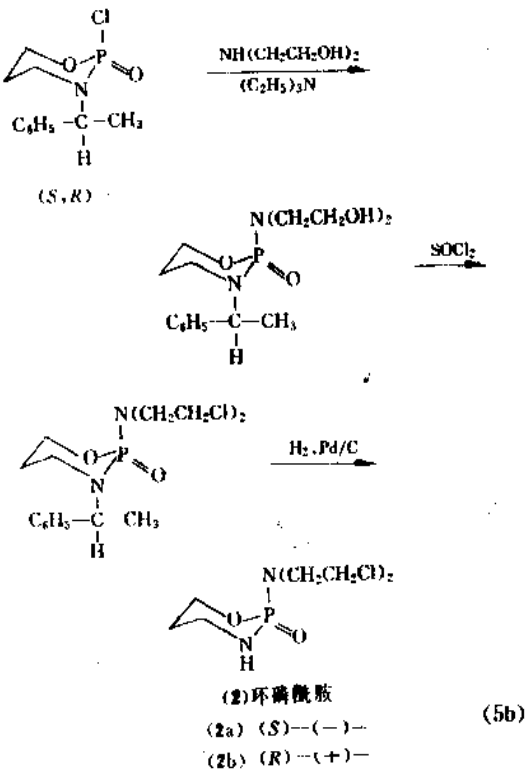


(4)

环磷酰胺(2)系具有手征性磷原子的有机磷化合物。(*S*)-(−)-环磷酰胺(2a)的活性高于其对映异构体(*R*)-(+)环磷酰胺(2b)的活性[13]。在用拆分试剂(*S*)-(+)或(*R*)-(−)-[[(1-萘基)苯基甲基氯硅烷拆分消旋体环磷酰胺后[14]，又合成了(2a)和(2b)，如式(5a)，(5b)所示[15]。



(5a)

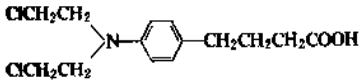


(5b)

临床上用药为环磷酰胺一水合物，熔点41～45℃，水中溶解度40g/L，稍溶于醇、苯、乙二醇和四氯化碳，难溶于乙醚和丙酮。

1.1.3. 苯丁酸氮芥

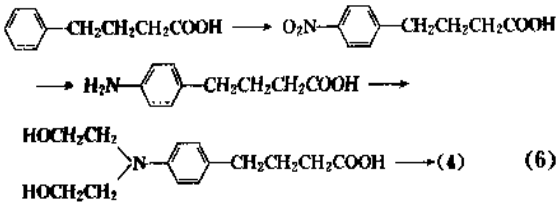
苯丁酸氮芥(chlorambucil，leukeran，CB 1348)，NSC-3088，[305-03-3](4)，$C_{14}H_{19}Cl_2NO_2$，分子量304.33。4-[双(2-氯乙基)氨基]-苯丁酸{4-[*bis*(2-chloroethyl)amino]benzenebutanoic acid}。苯丁酸氮芥为针状结晶，熔点64～66℃，溶于乙醚。



(4)

分子内由于吸电子基团苯环的存在，使苯丁酸氮芥较稳定。口服用于治疗慢性淋巴细胞性白血病、多发性骨髓瘤和淋巴瘤。

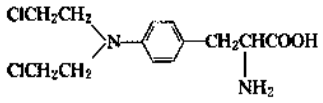
本品由苯丁酸硝化、还原、双羟乙基化和氯化制得[16,17]，如式(6)所示。



(6)

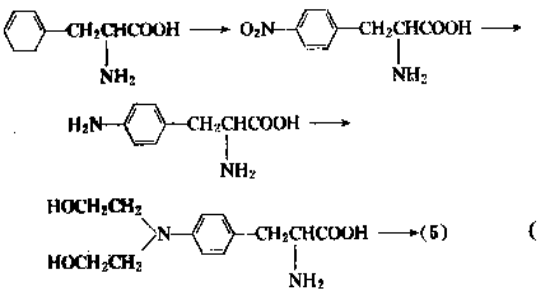
1.1.4. 美法仑

美法仑(左旋苯丙氨酸氮芥，左旋溶肉瘤素，melphalan，L-PAM)，NSC-8806，[148-82-3](5)，$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O_2$，分子量305.20。4-双(2-氯乙基)氨基-L-苯丙氨酸{4-[*bis*(2-chloroethyl)amino]-L-phenylalanine}。



(5)

考虑到氮芥本身的作用选择性差，对正常组织有高毒性，故在药物设计中，将氮芥基团连接到某些具有生理活性的化合物如氨基酸、糖、多肽中。利用苯丙氨酸或酪氨酸在体内产生黑色素(melanin)引入苯丙氨酸于氮芥



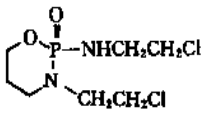
(7)

上，欲制得对黑色素瘤有特异性抗肿瘤活性的左旋苯丙氨酸氮芥，虽然实际上美法仑（左旋溶肉瘤素）并未显示特异性的抗黑色素瘤活性，但它具有抗多发性骨髓瘤，乳腺癌和淋巴瘤的广谱抗肿瘤活性，选择性也高于氮芥。

美法仑由L-苯丙氨酸直接合成[18]，如式（7）所示。

1.1.5. 异环磷酰胺

异环磷酰胺（isofosfamide，ifosfamide），NSC-109424，[3778-73-2]（6），$C_7H_{15}Cl_2N_2O_2P$，分子量261.07。2-氧化-*N*-3-双[(2-氯乙基)-四氢-2*H*-1,3,2-噁唑磷酰胺[*N*-3-*bis*(2-chloroethyl)tetrahydro-2*H*-1,3,2-oxazaphosphorin-2-amine 2-oxide]。异环磷酰胺为白色结晶，熔点47～50℃，易溶于水，溶于乙醇、醋酸乙酯，难溶于乙醚、石油醚。



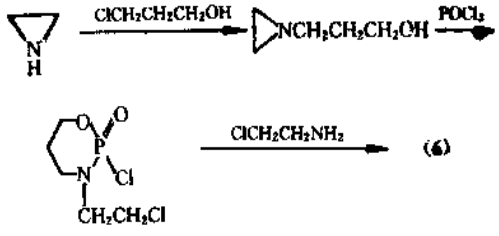
(6)

异环磷酰胺为环磷酰胺的结构类似物，两者的差异仅在于环磷酰胺分子中的一个氯乙基从侧链上移到环的氮原子上。作用机制同环磷酰胺，通过体内微粒体P-450混合氧化酶系统代谢转化为磷酰胺氮芥起抗肿瘤作用。异环磷酰胺的烷基化活性是环磷酰胺的三分之一。毒性低于环磷酰胺而化学治疗指数却高于环磷酰胺。

异环磷酰胺也是广谱抗肿瘤药物，治疗儿童骨肉瘤、软组织肉瘤、复发的睾丸癌、儿童Wilm's瘤及小细胞肺癌。合并使用美司纳（mesna，2-巯基乙基磺酸钠，2-mercaptoethane sulfonic acid sodium salt）可减轻因异环磷酰胺的代谢物丙烯醛（见式（2）环磷酰胺的代谢）所致的出血性膀胱炎和对肾的毒性[19]，如式（8）所示。

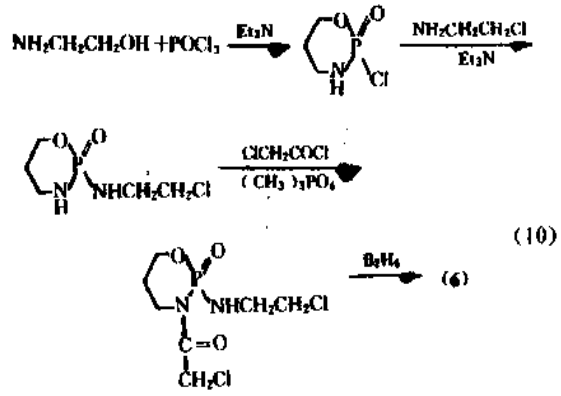
$$HSCH_2CH_2SO_3Na + CH_2{=}CH{-}CHO \longrightarrow NaO_3SCH_2CH_2SCH_2CH_2CHO \quad (8)$$

异环磷酰胺由氮丙啶（aziridine，ethyleneamine）和3-氯丙醇缩合、环合和氯乙基化制得[20a]，如式（9）所示。



(9)

波兰专利[20b]报道另一条路线，总收率达37%，如式（10）所示。



(10)

1.2. 甲烷磺酸酯类

甲烷磺酸酯类烷化剂中的甲烷磺酸酯功能团是良好的离去基团（leaving group）。同样在体内能与多种生物分子中的氨基、巯基、羟基和羧基发生烷基化反应。该类烷化剂中惟有白消安为肿瘤的化学治疗剂。

1.2.1. 白消安

白消安（马利兰，busulfan，myleran，CB 2041），NSC-750，[55-98-1]（7），$C_6H_{14}O_6S_2$，分子量246.31。1,4-丁二醇二甲烷磺酸酯（1,4-butanediol dimethanesulfonate）。白消安为白色结晶体，熔点114～118℃，溶于丙酮（2.4g/100ml，25℃），难溶于乙醇（0.1g/100ml，25℃），不溶于水。

$$CH_3SO_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OSO_2CH_3 \quad (7)$$

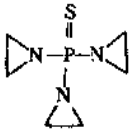
白消安合成简易，由1,4-丁二醇直接甲烷磺酰化制得[21]。

低剂量时，白消安对粒细胞的生成有明显的选择性抑制作用。临床上用于治疗慢性粒细胞性白血病，对^{32}P耐药的红细胞增多症也有较好的疗效。

1.3. 氮丙啶类

1.3.1. 噻替哌

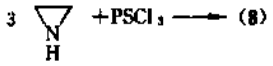
噻替哌（thiotepa，triethylenethiophsphoramide），NSC-6396，[52-24-4]（8），$C_6H_{12}N_3PS$，分子量189.23。三(1-氮丙啶基)硫膦化合物[*tris*(1-aziridinyl)phosphine sulfide]，噻替哌相当不稳定，熔点51.5℃，易聚合而失效。易溶于水（19g/100ml，25℃）、醇；溶于苯、醚、氯仿。



(8)

化学结构中的氮丙啶基能与细胞内 DNA 的碱基结合，改变 DNA 的功能，影响癌细胞的分裂生长。临床上用于治疗乳腺癌和卵巢癌。本品除作为肿瘤的化学治疗剂外，也是致癌剂[9]。

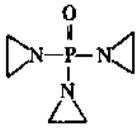
本品由氮丙啶和三氯硫磷反应直接制得[22a]，如式（11）所示。



(11)

1.3.2. 替 哌

替哌（triethylenephosphoramide，TEPA）[545-55-1]（9），$C_6H_{12}N_3OP$，分子量 173.15。三(1-氮丙啶基)氧磷化物[*tris*(1-aziridinyl)phosphine oxide]。

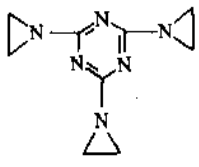


(9)

其作用和活性与噻替哌相近，由氧氯化磷和亚乙基亚胺在脱酸剂存在下反应制得。目前临床上已停用。

1.3.3. 曲他胺

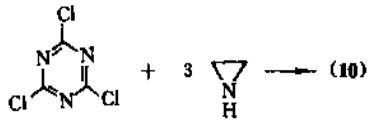
曲他胺（三亚胺嗪，三亚乙基密胺 triethylenemelamine，TEM），NSC-9706，[51-18-3]（10），$C_9H_{12}N_6$，分子量 204.23。2,4,6-三-(1-氮丙啶基)-*s*-三嗪[2,4,6-*tris*(aziridinyl)-*s*-triazine]。



(10)

三亚胺嗪口服用于治疗淋巴系统和造血系统恶性肿瘤。对实体瘤如卵巢癌和肺癌也有治疗作用。与氮芥相比较，作用较慢而持续时间较长，故积蓄作用较大。目前临床上仅用于视网膜母细胞瘤。

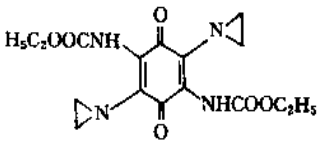
曲他胺由氮丙啶和三聚氯氰（cyanuric chloride）反应制得[22b,23]，如式（12）所示。



(12)

1.3.4. 地叶醌

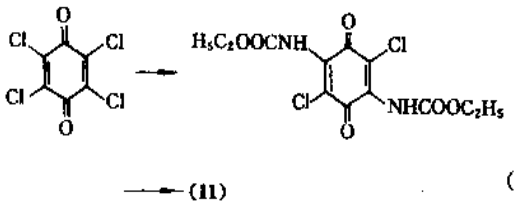
地叶醌[23]（diaziquone，AZQ），NSC-182986，[57998-68-2]（11），$C_{16}H_{20}N_4O_6$，分子量 364.36。2,5-双(1-氮丙啶基)-3,6-二氧代-1,4-环己二烯-1,4-二氨基甲酸二乙酯[2,5-*bis*(1-aziridinyl)-3,6-dioxo-1,4-cyclohexadiene-1,4-dicarbamic acid diethylester]。（11）从乙醇中结晶，为桔黄色针状结晶或淡黄棕色结晶，在 230℃以上分解。溶于水。



(11)

本品主要作用于细胞核，影响核酸功能和代谢。对肿瘤细胞的糖酵解和代谢也有作用。它对网状细胞肉瘤，何杰金氏病疗效较好，对慢性淋巴细胞性白血病，淋巴肉瘤也有疗效。毒性反应与其它氮丙啶类抗肿瘤药相似。

地叶醌从四氯苯醌（chloranil）和氨基甲酸乙酯反应制得中间体，然后和乙烯亚胺反应制得[24a]，如式（13）所示。



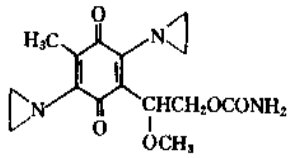
(13)

1.3.5. 卡波醌

卡波醌（卡巴醌，carboquone，carbazilquinone）[24b]［24279-91-2］（12），$C_{15}H_{19}N_3O_5$，分子量 321.34。2,5-双-(1-氮丙啶基)-3-(2-氨甲酰氧基-1-甲氧乙基)-6-甲基-1,4-苯醌[2,5-*bis*(1-aziridinyl)-3-(2-carbamoyloxyl-1-methoxyethyl)-6-methyl-1,4-benzoquinone]。本品系红色或微红棕色结晶，熔点 202℃（分解），微溶于氯仿，丙酮和无水乙醇，不溶于水。

卡波醌具有与丝裂霉素 C(mitomycin C)相同的氨基

甲酸酯、氮丙啶和醌式结构。临床上对肺癌、慢性粒细胞白血病、卵巢癌和恶性淋巴瘤有较好的疗效。



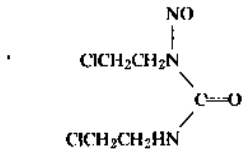
(12)

1.4. 亚硝脲类

亚硝基脲是60年代以来发展的一类新型烷化剂。其分子内兼有氯乙基和亚硝基脲的结构特征。在体内既能产生乙烯正碳离子（$CH_2{=}\overset{+}{C}H_2$），起烷基化作用而与DNA的鸟嘌呤 N^7 或胞嘧啶 N^1 位上形成羟乙基结合[25a]，又可发生中间代谢生成的氯乙基异氰酸酯与蛋白质的结合[25b]，又抑制DNA聚合酶，使受损伤的DNA难以修复。氯乙基异氰酸酯又可分解为2-氯乙胺，也属强烷化剂。

1.4.1. 卡氮芥

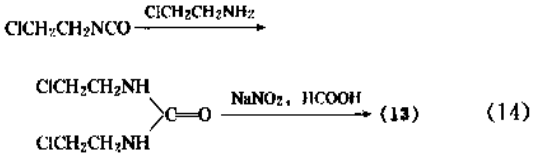
卡氮芥(carmustine，BCNU)，NSC-409962，[154-93-8] (13)，$C_5H_9Cl_2N_3O_2$，分子量214.04。*N*，*N'*-双(2-氯乙基)-*N*-亚硝基脲[*N*，*N'*-*bis*(2-chloroethyl)-*N*-nitrosourea]，卡氮芥为浅黄绿色结晶粉末，溶于氯仿，乙醚，石油醚和乙醇，难溶于水，熔点30～32℃(分解)。



(13)

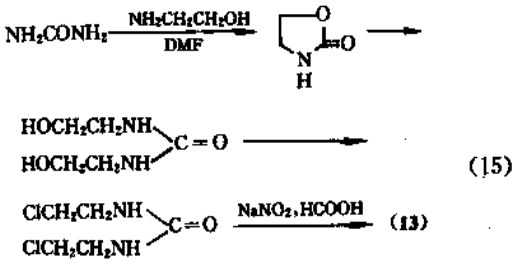
卡氮芥是第一个用于肿瘤化学治疗的合成亚硝脲类抗肿瘤药物。其脂溶性高，能透过血脑屏障，在中枢神经系统发挥药效，临床用于治疗脑膜白血病，多发性骨髓瘤、何杰金氏病和淋巴瘤，对于原发性脑瘤和脑转移肿瘤也有缓解作用。

本品有二种制法。第一种方法用氯乙基异氰酸酯和氯乙胺反应生成双氯乙基脲，然后在无水甲酸中亚硝化制备卡氮芥[26]，如式（14）所示。



(14)

第二种合成方法用氨基乙醇和尿素制得2-噁唑烷酮。然后和氨基乙醇反应制得双-（2-羟乙基）脲，再经氯化和亚硝化制得卡氮芥[27]，如式（15）所示。

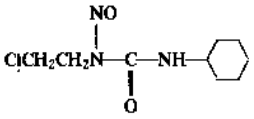


(15)

该方法避免使用具有强刺激性的氯乙基异氰酸酯，更适宜于工业规模生产。

1.4.2. 洛莫司汀

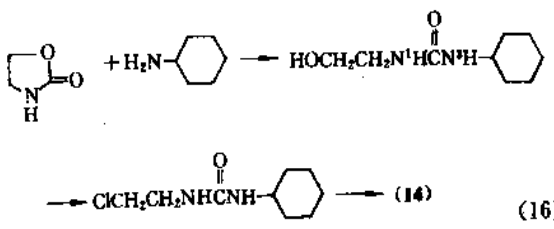
洛莫司汀（lomustine，CCNU），NSC-79037，[13010-47-4] (14)。$C_9H_{16}ClN_3O_2$，分子量233.69。*N*-(2-氯乙基-*N'*-环己基-*N*-亚硝基脲[*N*-（2-chloroethyl）-*N'*-cyclohexyl-*N*-nitrosourea]。黄色粉末，熔点90℃，溶于水，须保持冷冻下贮存。



(14)

洛莫司汀系单烷基化剂，以产生的正碳离子交链和烷化，是该药的细胞毒的主要作用方式。洛莫司汀也能透过血脑屏障，对脑胶质瘤、何杰金氏病的疗效优于卡氮芥，对脑瘤的疗效则稍次于卡氮芥。合并氯尿嘧啶用于治疗结、直肠癌。

本品有两种不同的制取洛莫司汀的方法。如同卡氮芥一样，用噁唑烷酮和环己胺反应生成 N^1-2-羟乙基-N^3-环己基脲，然后氯化和亚硝化法制取洛莫司汀[28]，较用异氰酸氯乙酯更适宜于工业生产，如式（16）所示。



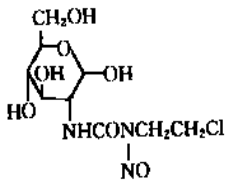
(16)

由于中间体系不对称双取代脲，亚硝化时必须控制区域选择性。在含水甲酸（85%）中亚硝基化时，亚硝基既可进入 N^1 也可进入 N^3，生成的亚硝基脲的比例约为2∶1。两异物体的混和物在无水甲酸中低温（0～5℃）或在乙醇/浓盐酸中低温（0～5℃）处理[28]，N^3-亚硝基化物可转变为 N^1-亚硝基脲。在无水甲酸中亚硝化时，则选

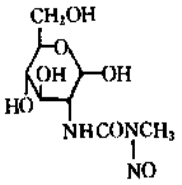
择性地只生成 N^1-亚硝基脲，即洛莫司汀。

1.4.3. 吡葡亚硝脲

吡葡亚硝脲（chlorozotocin，DCNU），NSC-178248，[54749-90-5]（15），$C_9H_{16}ClN_3O_7$，分子量 313.69。2-[3-(2-氯乙基)-3-亚硝基]-脲基-2-脱氧-D-葡吡喃糖{2-[3-(2-chloroethyl)-3-nitrosoureido]-2-deoxy-D-glucopyranose}。其化学结构与天然产生的链佐星（链脲霉素，streptozotocin）（16）相似。唯一不同处为以氯乙基脲代替了甲基脲。熔点 147～148℃（分解）。



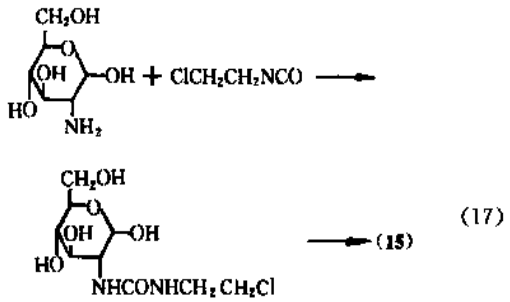
(15)



(16)

亚硝基脲的主要毒副作用为延迟性骨髓抑制。故设计水溶性的亚硝基脲以改善或降低该类药物的骨髓抑制毒性。吡葡亚硝脲即为此而合成。它的烷基化作用高于卡氮芥，洛莫司汀，而氨甲酰化能力低于上述两药物。

由 2-氨基-2-脱氧吡喃葡萄糖与异氰酸氯乙酯直接缩合制得氯乙脲后亚硝化（N_2O_3）制取吡葡亚硝脲[29,30]，如式（17）所示。

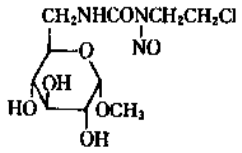


(17)

1.4.4. 雷莫司汀

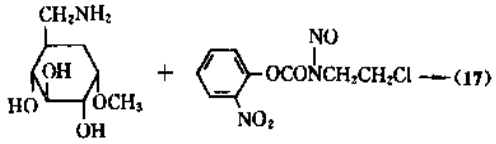
雷莫司汀（ranimustine，MCNU），NSC-0270516，[58994-96-0]（17），$C_{10}H_{18}ClN_3O_7$，分子量 327.72。*N*-氨甲酰-*N'*-(2-氯乙基)-*N'*-亚硝基-6-氨基-6-脱氧-α-D-吡喃葡萄糖甲基甙[methyl *N*-carbamyl-*N'*-(2-chloroethyl)-*N'*-nitroso-6-amino-6-deoxy-α-D-glucopyranoside]，雷莫司汀为灰浅黄色针状结晶，熔点 111～112℃（无水乙醇-乙醚比为 1∶1）。$[\alpha]_D^{20}+93.2°$（c=0.5，甲醇）。另有报道熔点 101～103℃（异丙醇）。

雷莫司汀系吡葡亚硝脲的类似物，作用模式及抗肿瘤活性与其它亚硝脲类抗肿瘤药物相似。用于治疗血液系统恶性肿瘤。



(17)

雷莫司汀由 6-氨基-6-脱氧-α-D-葡萄糖甲基甙和邻硝基 *N*-(2-氯乙基)-*N*-亚硝基氨基甲酸苯酯反应直接制得，如式（18）所示。



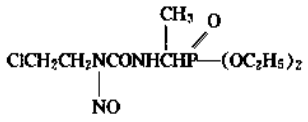
(18)

此方法较氨基糖与氯乙基异氰酸酯缩合得氯乙基取代脲再经亚硝化的收率高[31,32]。

雷莫司汀是 80 年代末投入市场的亚硝脲类抗肿瘤药物。

1.4.5. 福提司汀

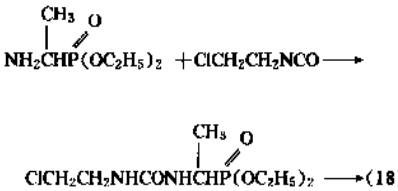
福提司汀（fotemustine）[92118-27-9]（18），$C_9H_{19}ClN_3O_5P$，分子量 315.69。[1-[[[(2-氯乙基)亚硝基氨基]羰基]氨基]乙基]磷酸二乙酯{1-[[[(2-chloroethyl)nitrosoamino]carbonyl]amino]ethyl]phosphonic acid diethyl ester}。



(18)

福提司汀是以氨基磷酸为载体的亚硝脲类抗肿瘤药物。对播散性黑色素瘤[33]、晚期恶性肿瘤有治疗价值[34]。该药由法国研究，80 年代末，90 年代初投入临床应用。

化学合成路线[35]，如式(19)所示。

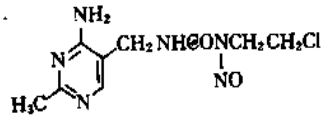


(19)

1.4.6. 尼莫司汀

尼莫司汀（嘧啶亚硝脲，nimustine）[36]，NSC-245382（盐酸盐），[42471-28-3]（19），分子式 $C_8H_{13}ClN_6O_2$，分子

量272.68。*N'*-[(4-氨基-2-甲基-5-嘧啶基)甲基]-*N*-(2-氯乙基)-*N*-亚硝基脲{*N'*-[(4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl)methyl]-*N*-(2-chloroethyl-*N*-nitrosourea)}。尼莫司汀为白色或淡黄色结晶粉末。溶于甲醇，微溶于无水乙醇、正丁醇，实际上不溶于醋酸乙酯、乙醚、氯仿、苯和正已烷。受光照射时，渐转变为浅黄绿色，受潮时缓慢分解。

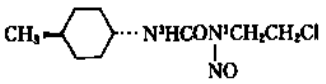


(19)

尼莫司汀也是水溶性亚硝脲类抗肿瘤药。临床上用于治疗小细胞肺癌。其制造方法与其它亚硝脲基本相同。即由氨基甲基取代嘧啶选择性地与异氰酸氯乙酯反应制得双取代脲后亚硝化而成[37]。

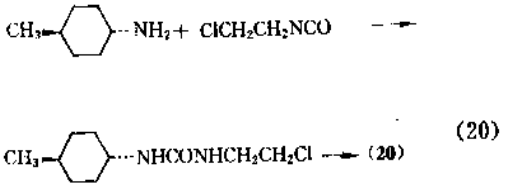
1.4.7. 司莫司汀

司莫司汀（semustine，甲基CCNU）[33073-59-5](20)，N^1-(2-氯乙基)-N^3-(4-反式-甲基环已基)-N^1-亚硝基脲[N^1-(2-chloroethyl)-N^3-(4-*trans*-methylcyclohexyl)-N^1-nitrosourea]。司莫司汀的作用与洛莫司汀相同，毒性较洛莫司汀低。



(20)

由反式-4-甲基环已胺与异氰酸氯乙酯反应得到双取代脲，然后在无水甲酸中亚硝化制得司莫司汀，如式(20)所示。



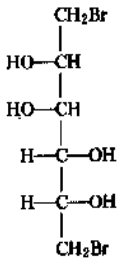
(20)

1.5. 环氧乙烷类

该类烷基化类抗肿瘤药物在体内与相应的生物大分子如DNA，蛋白质等发生交链烷基化反应而起细胞毒作用。作为肿瘤化学治疗药物，目前用于临床的多数是环氧乙烷的前体药物——二溴化物。它比相应的甲基磺酸酯形成环氧化物的速度更慢。至今，这类药物的作用方式已不能单纯用烷基化作用解释。

1.5.1. 二溴甘露醇

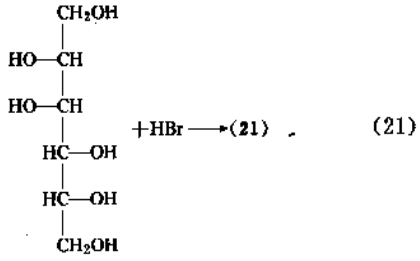
二溴甘露醇（dibromomannitol，mitobronitol），NSC-94100，[488-41-5](21)，$C_6H_{12}Br_2O_4$，分子量307.98。1,6-二溴-1,6-二脱氧-D-甘露醇(1,6-dibromo-1,6-dideoxy-D-mannitol)。熔点176～178℃。



(21)

二溴甘露醇是第一个临床使用的二溴代糖醇化物，用于治疗慢性粒细胞性白血病。

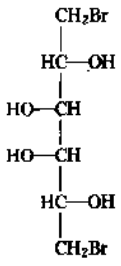
二溴甘露醇由甘露醇溴化制得[38]，如式(21)所示。



(21)

1.5.2. 二溴卫矛醇

二溴卫矛醇（mitolactol dibromodulcitol），NSC-104800，[10318-26-0](22)，$C_6H_{12}Br_2O_4$，分子量307.98。1,6-二溴-1,6-二脱氧半乳糖醇(1,6-dibromo-1,6-dideoxy-galactitol)。熔点187～188℃(分解)。



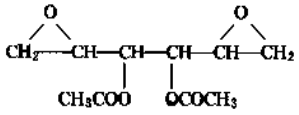
(22)

二溴卫矛醇和二溴甘露醇互为立体异构体，二者作用相似。二溴卫矛醇可进入脑脊液。对腺癌、淋巴系统恶性肿瘤、肺癌有效[39]。

二溴卫矛醇由半乳糖醇溴化制得[40]。

1.5.3. 二乙酰脱水半乳糖醇

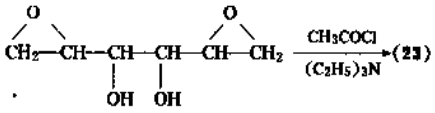
二乙酰脱水半乳糖醇（diacetyl-dianhydrogalactitol）[57230-48-5]（23），$C_{10}H_{14}O_6$，分子量230.22。3,4-二-*O*-乙酰基-1,2:5,6-二脱水半乳糖醇(3,4-di-*O*-acetyl-1,2:5,6-dianhydrogalactitol)。



(23)

其作用原理不能完全由烷基化机制解释。DAG抑制DNA合成的能力大于抑制RNA合成和蛋白质合成的能力。抑制程度比二卤己糖醇强，并易于与DNA形成交链。临床试验表明，脱水半乳糖醇对肺癌（鳞癌和小细胞肺癌）、胃肠道肿瘤有效。

二乙酰脱水半乳糖醇由半乳糖醇经甲烷磺酰化后消除磺酸基而合成脱水半乳糖醇（DAG），再和乙酰氯反应制得二乙酰脱水半乳糖醇，如式（22）所示。



(22)

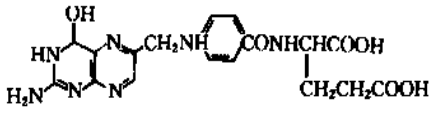
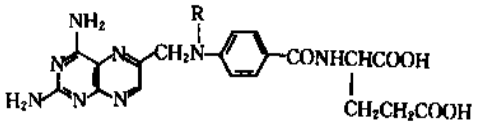
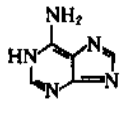
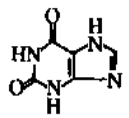
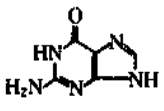
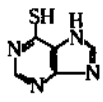
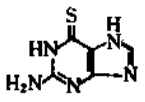
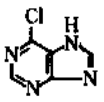
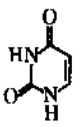
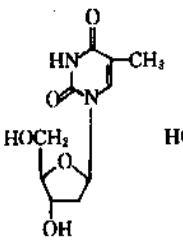
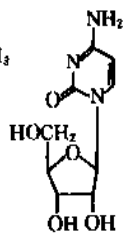
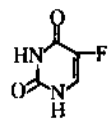
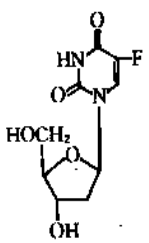
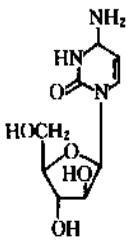
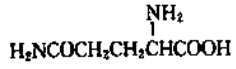
2. 抗代谢剂

抗肿瘤药物中的抗代谢剂是一类能干扰细胞正常代谢过程的药物。它们可抑制细胞增殖，导致细胞死亡而起抗肿瘤作用。抗代谢剂的化学结构和必需代谢物相似，两者仅有细微差别，如以F代替H，以N代替CH═，以S或CH_2—代替O、NH或以SH基代替OH，S代替—CH═CH—等等。由于结构上的相似性，可与代谢物在酶上发生竞争、阻止正常代谢过程的进行。或代替代谢物参与反应，合成异常的生物大分子，造成致死代谢。

抗代谢剂较有选择性地抑制体内繁殖最旺盛的细胞、包括骨髓、消化道粘膜、生殖细胞、毛发、指甲、发育中的胎儿和恶性肿瘤。

临床上常用的抗代谢剂按竞争性代谢物的结构分为叶酸类、嘌呤类、嘧啶类和氨基酸类及维生素拮抗剂，如表1所示。

表1 正常代谢物及有抗代谢作用的类似物的结构式

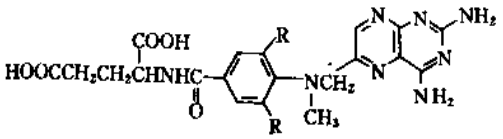
代谢物	抗代谢物
 叶酸	 R═H 氨基蝶呤 (24) R═CH_3 甲氨蝶呤
 腺嘌呤	 次黄嘌呤 (38)
 鸟嘌呤 (40)	 硫嘌呤 (37)
 硫鸟嘌呤 (39)	 6-氯嘌呤
 尿嘧啶	 胸腺嘧啶脱氧核苷
 胞嘧啶核苷	 5-氟尿嘧啶 (26)
 5-氟尿嘧啶脱氧核苷	 阿糖胞苷 (31)
 谷氨酰胺	 偶氮丝氨酸

抗代谢类抗肿瘤药物多数作用于核酸合成，对肿瘤组织和正常组织的作用选择性小，但因抗代谢剂抑制的酶系不同，作用点各异，所以各个药物之间一般无交叉耐药性，与其它类型药物也无交叉耐药性。

2.1. 叶酸类抗代谢剂

2.1.1. 甲氨蝶呤

甲氨蝶呤（methotrexate，amethopterin），NSC-740，[59-05-02]（**24**），$C_{20}H_{22}N_8O_5$，分子量 454.46。*N*-[4-[[(2,4-二氨基-6-蝶啶基)甲基]甲氨基]苯甲酰基]-L-谷氨酸{*N*-[4-[[(2,4-diamino-6-pteridinyl) methyl] methylamino]benzoyl]-L-glutamic acid}。甲氨蝶呤为黄色结晶性粉末，熔点 182～189℃，溶于稀酸或稀碱溶液，几乎不溶于水、醇、氯仿和乙醚。遇光不稳定。



(**24**) R=H
(**25**) R=Cl

甲氨蝶呤为叶酸的拮抗剂。对多种动物肿瘤有抑制作用。体内合成嘌呤核苷酸和嘧啶核苷酸时，必需有叶酸的参与。叶酸被相应的酶——二氢叶酸还原酶还原为四氢叶酸后与相应的一碳基团（CHO 或 CH_2）结合，形成 N^{10}-甲酰四氢叶酸及 N^5，N^{10}-亚甲基四氢叶酸，在嘌呤、嘧啶核苷酸的生物合成过程中起一碳基团的转移作用。而甲氨蝶呤通过对二氢叶酸还原酶的抑制使叶酸不能转变为生理活性的四氢叶酸而发挥辅酶作用，因而使脱氧尿苷酸不能转变为脱氧胸腺苷酸，DNA 生物合成受到阻碍。甲氨蝶呤主要作用于细胞周期的 S 期，对 G_1 期也有一定作用。对 G_1/S 边界有延缓作用。甲氨蝶呤可阻止嘌呤核苷酸类的合成，也干扰 RNA 合成。

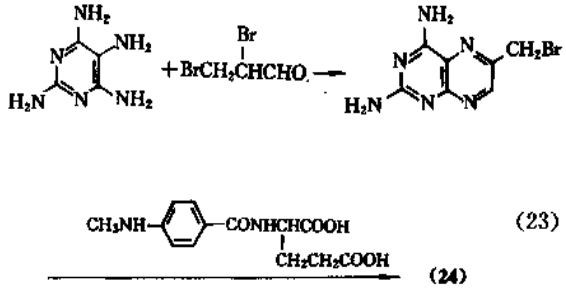
甲氨蝶呤抑制二氢叶酸还原酶的作用可为甲酰四氢叶酸钙（leacovarin calcium）所拮抗。

临床上，甲氨蝶呤合并甲酰四氢叶酸钙用于治疗急性白血病，尤对儿童急性白血病效果较好，甲氨蝶呤与强的松，长春新碱和巯嘌呤等联合使用，治疗儿童急性淋巴细胞性白血病，完全缓解率可达 90%以上。甲氨蝶呤治疗绒毛膜上皮癌和恶性葡萄胎也有良好的疗效，有效率高达 85%，其中完全缓解 40%。对肺癌、头颈部肿瘤、宫颈癌、卵巢癌、结肠癌、恶性淋巴瘤也有一定疗效。用作脊髓腔内注射时，甲氨喋呤对脑转移癌、白血病脑或脊髓转移也有效。大剂量甲氨蝶呤合并甲酰四氢叶酸钙可用于治疗成骨肉瘤。

甲氨蝶呤的主要毒副作用为胃肠道反应，骨髓抑制如白细胞和血小板计数减少和肝功能损伤，严重时致肝硬化和肝纤维化。其它还有脱发、皮炎、色素沉着等。

甲氨蝶呤可由以下诸路线合成。

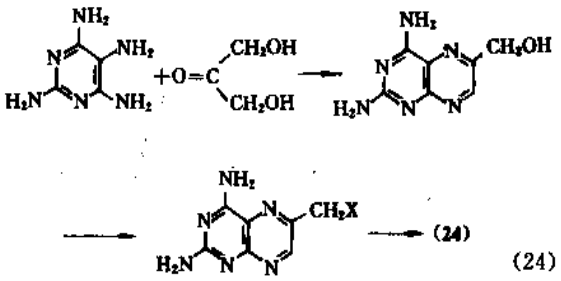
（1）由四氨基嘧啶和 2，3-二溴丙醛缩合制得 6-溴甲基喋啶，然后和 4-*N*-甲基氨基苯甲酰基谷氨酸缩合制得甲氨蝶呤[41a]。如式(23)所示。该路线中，环合反应时，同时可能产生异构体 7-溴甲基蝶啶。两者较难分离。



(23)

(**24**)

（2）由四氨基嘧啶和 1，3-二羟基丙酮在 L-半胱氨酸存在下缩合环合为 6-羟甲基蝶啶。此 6-羟甲基在三苯膦/溴作用下转化为相应的溴化物，或在氯化亚硫酰作用下生成相应的氯化物。然后按路线（1）的方法合成甲氨蝶呤。该路线可控制副反应，避免生成异构体[41b]。如式(24) 所示。



(24)

X=Br 或 Cl

中国目前主要采用路线（1）合成甲氨蝶呤。

2.1.2. 氯甲氨蝶呤

氯甲氨蝶呤（dichloromethotrexate），NSC-29630，[528-74-5]（**25**），$C_{20}H_{20}Cl_2N_8O_5$，分子量 523.35。*N*-[3,5-二氯-4-[[[(2,4-二氨基-6-蝶呤基)]甲基]甲氨基]苯甲酰]-L-谷氨酸{*N*-[3,5-dichloro-4-[[[(2,4-diamino-6-pteridinyl)methyl]methylamino]benzoyl]-L-glutamic acid}。为甲氨蝶呤的二氯代衍生物，强二氢叶酸还原酶抑制剂，作用比甲氨蝶呤强 3～4 倍，而毒性仅为甲氨蝶呤的1/50至 1/100。

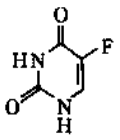
2.2. 嘧啶类抗代谢剂

嘧啶类抗代谢剂中最广泛使用的药物为5-氟尿嘧啶。在阐明5-氟尿嘧啶的作用机制后，又合成了系列的衍生物或类似物，并已经临床前药理、毒理及临床试验或已上市。

2.2.1. 5-氟尿嘧啶

5-氟尿嘧啶（fluorouracil，5-FU），NSC-19893，[51-21-8]（26），$C_4H_3FN_2O_2$，分子量130.08。5-氟-2,4(1*H*,3*H*)嘧啶二酮(5-fluoro-2,4(1*H*,3*H*)-pirimidinedione)。5-氟尿嘧啶是合理设计抗癌药物并取得成功的第一个例子[42]。

5-氟尿嘧啶为白色结晶粉末，几乎无味，熔点282～283℃，溶于水和乙醇，几乎不溶于氯仿和乙醚。

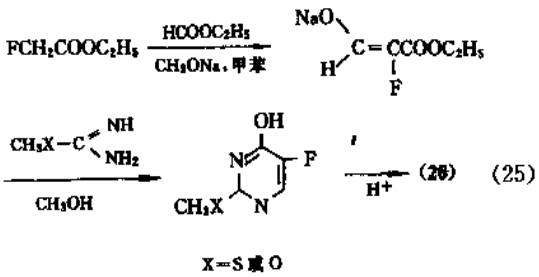


(26)

在体内，5-氟尿嘧啶转变为相应的氟尿嘧啶核苷和脱氧核苷酸，而抑制胸腺嘧啶脱氧核苷酸合成酶、阻断脱氧尿嘧啶核苷酸转变为胸腺嘧啶脱氧核苷酸，影响DNA的生物合成。氟尿嘧啶属细胞周期特异性药物，对S期最敏感，同时它又可以假代谢物形式掺入RNA中，影响RNA功能。

5-氟尿嘧啶主要用于治疗消化系统恶性肿瘤、绒毛膜上皮癌、乳腺癌、卵巢癌。也可用于治疗宫颈癌、膀胱癌、肝癌、胰腺癌和肺癌。它有多种剂型，除口服片剂及注射剂外，又发展了脂肪乳剂等。

5-氟尿嘧啶由氟乙酸乙酯为起始原料，经缩合、环合多步反应合成而得[43]，如式（25）所示。总产率以氟乙



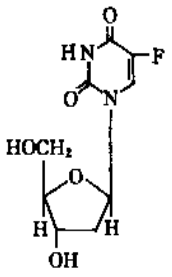
(25)

X=S或O

酸乙酯计算为40%左右。上述合成路线中，可用盐酸或磺酸型离子交换树脂水解。

2.2.2. 氟尿苷

氟尿苷（脱氧氟尿苷，氟苷，floxuridine，FUDR），NSC-27640，[50-91-9]（27），$C_9H_{11}FN_2O_5$，分子量246.21。5-氟-2′-脱氧尿嘧啶核苷(5-fluoro-2′-deoxy-β-uridine)。无色结晶，熔点150～151℃，$[\alpha]_D$ +37°（水），+48.6°（DMF）。



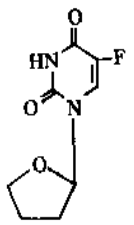
(27)

本品为5-氟尿嘧啶的脱氧核苷衍生物，又为5-氟尿嘧啶的活性代谢物。作用与5-氟尿嘧啶相同。当缓慢注射时，可转化为单磷酸酯，从而阻断DNA合成。临床上脱氧氟尿苷用于治疗消化道恶性肿瘤，毒性反应与5-氟尿嘧啶相似。

氟尿苷（脱氧氟尿苷）由脱氧尿苷直接氟化制得[44,45]。

2.2.3. 替加氟

替加氟（呋氟尿嘧啶，喃氟啶，ftorafur，tegafur），NSC-148958，[17902-23-7]（28），$C_8H_9FN_2O_3$，分子量200.16。1-(2-四氢呋喃基)-5-氟尿嘧啶[5-fluro-1-(tetrahydro-2-furyl)-uracil]。



(28)

替加氟（呋氟尿嘧啶）为白色结晶粉末，熔点167～168℃，易溶于热水、碱性溶剂和极性溶剂，难溶于非极性溶剂。

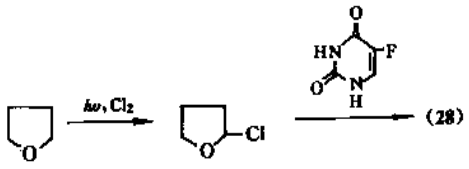
替加氟系5-氟尿嘧啶的*N*-取代衍生物，也是氟尿嘧啶的前体药物。在体内，替加氟经肝脏代谢转变为5-氟尿嘧啶，然后经5-氟尿嘧啶的代谢途径发挥作用。它的化学治疗指数是5-氟尿嘧啶的二倍，而毒性为5-氟尿嘧

啶的1/5～1/6。

临床上，替加氟用于治疗消化道肿瘤、乳腺癌、头颈部癌和肺癌。毒副反应包括胃肠道反应、轻度骨髓抑制、头痛、发热、乏力和色素沉着等。迄今，替加氟的制剂有口服胶囊和片剂，以及注射剂、栓剂等。

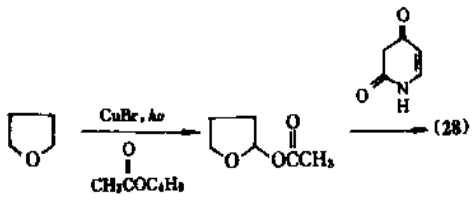
替加氟有两种制造方法[46～48]。

第一种由2-氯四氢呋喃和5-氟尿嘧啶缩合，如式(26)所示。



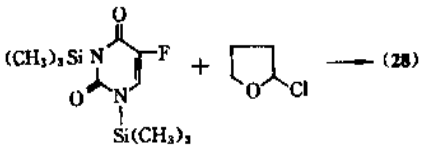
(26)

第二种由2-乙酰氧基四氢呋喃与5-氟尿嘧啶缩合，如式(27)所示。



(27)

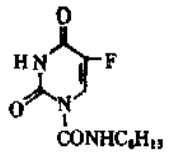
它也可将氟尿嘧啶经三甲基硅烷保护生成1,3-N^1,N^3-三甲硅烷基-5-氟尿嘧啶，然后和2-氯四氢呋喃缩合生成替加氟[49]，如式(28)所示。



(28)

2.2.4. 卡莫氟

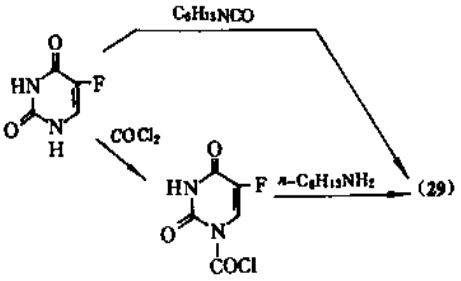
卡莫氟(carmofur，HCFU)[61422-45-5](29)，$C_{11}H_{16}FN_3O_3$，分子量257.27。1-(正己氨基甲酰基)-5-氟尿嘧啶[1-(*n*-hexylcarbamoyl)-5-fluorouracil]。为白色结晶，熔点110～111℃(乙醇中结晶)。



(29)

卡莫氟也是氟尿嘧啶的前体药物。在体内，经代谢脱去正己基氨甲酰基逐渐释放出氟尿嘧啶而起作用。临床上用于治疗消化道肿瘤。

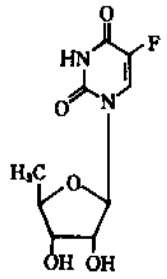
卡莫氟从5-氟尿嘧啶经二种途径制得[50,51]，如式(29)所示。



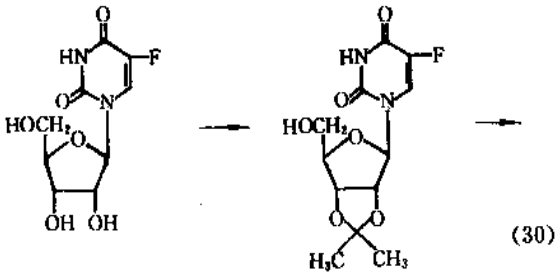
(29)

2.2.5. 去氧氟尿苷

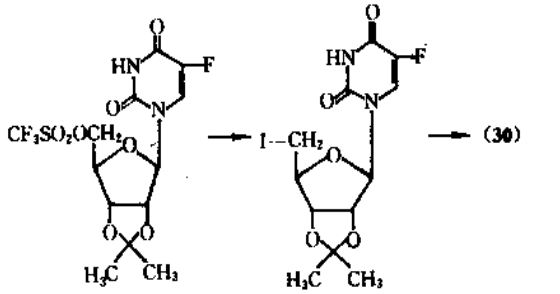
去氧氟尿苷(5′-脱氧-5-氟尿苷，doxifluridine，5-DFUR)[3094-09-5](30)，$C_9H_{11}FN_2O_5$，分子量246.20。1-(β-D-5′-脱氧呋喃核糖基)-5-氟尿嘧啶，[1-(β-D-5′-deoxyribofuranosyl)-5-fluorouracil]。系嘧啶类抗代谢剂。为针状结晶(甲醇＋乙酸乙酯)，熔点192～193℃，$[\alpha]_D^{25}$ ＋18.4°(c=0.419，水)。



(30)



(30)



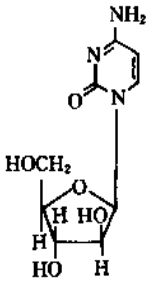
(30)

在体内，经嘧啶核苷酸磷酰化酶转化为5-氟尿嘧啶而发挥抗肿瘤作用，为氟尿嘧啶的前体药物[52~54]。用于消化道恶性肿瘤的治疗。

(30)由氟尿嘧啶核苷经化学转化而制取[55,56]，在酸性条件下保护氟尿嘧啶核苷中糖的2′，3′-双羟基。中间体再转化为5′-*O*-三氟甲基磺酸酯。经碘化钠的双分子亲核取代(SN_2)用碘原子置换三氟甲磺酰氧基、氢化脱碘、脱除保护基制得，如式(30)所示。

2.2.6. 阿糖胞苷

阿糖胞苷(cytarabine，β-cytosine arabinoside)，NSC-63878，[147-94-4](31)，$C_9H_{13}N_3O_5$，分子量243.22。1-β-D-呋喃阿糖基胞嘧啶(1-β-D-arabinofuranosylcytosine)。阿糖胞苷为白色梭状固体，熔点212～213.5℃，溶于水，水中溶解度为0.4g/ml。$[\alpha]_D^{23}$ +158°，$[\alpha]_D^{4}$+153°(c=0.5，水)，在pH2时，阿糖胞苷的紫外最大吸收值为281.0，212.5nm(ε 13171，10230)，在pH12时，紫外最大吸收值为272.5nm(ε 9259)。



(31)

阿糖胞苷在体内先需经激酶磷酸化转化为活化型才能显示抗癌活性，它显著地抑制DNA聚合酶活性和DNA合成。也能阻止胞嘧啶核苷二磷酸还原为脱氧胞嘧啶核苷二磷酸。在肝、肾等组织内，阿糖胞苷易被嘧啶核苷酸脱氨酶迅速脱氨生成阿糖尿苷而失活。一次静脉大剂量注射阿糖胞苷后，15min内，阿糖胞苷血药浓度就下降到极微量乃至无法测定。临床上以静脉滴注或分次静脉注射给药效果发挥较好。

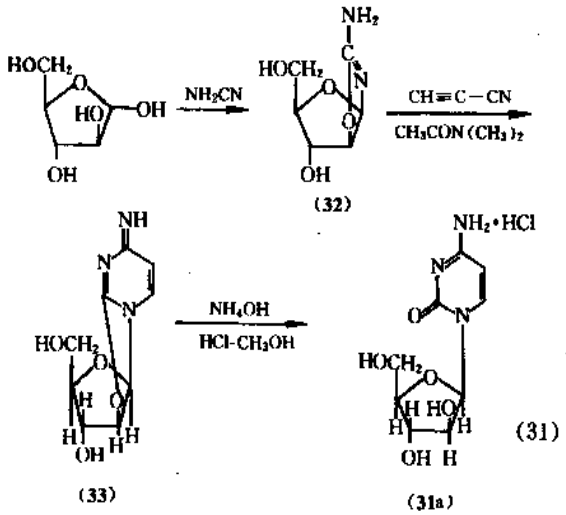
合并使用脱氨酶抑制剂如四氢尿苷或胞苷，可延长阿糖胞苷半衰期和提高血药浓度。

临床上，阿糖胞苷主要用于各类急性白血病，是治疗急性粒细胞白血病的首选药物。与硫鸟嘌呤(6-TG)(39)合并使用，是治疗成人急性粒细胞白血病的有效方案。

阿糖胞苷的毒副作用主要为骨髓抑制，其它有呕吐、恶心、腹泻。静脉滴注给药较快时出现口角炎。

阿糖胞苷的制造分化学法和生物合成法两种[57~60]。化学合成法又分为半合成法和全合成法。半合成法即由核苷经化学转化为阿糖胞苷，全合成法由D-阿拉伯糖为起始原料经三步反应制得阿糖胞苷。目前生产上采用全合成法。

全合成法制取阿糖胞苷，以D-阿拉伯糖与氰氨加成环合得2-氨基-D-阿拉伯糖-噁唑啉(32)，再和丙炔腈在二甲基乙酰胺中环合制得环胞苷(33)，最后用氨水水解开环、成盐制得阿糖胞苷盐酸盐(31a)，如式(31)所示。



(31)

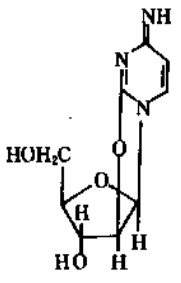
(32)

(33)

(31a)

2.2.7. 安西他滨

安西他滨(环胞苷，cyclo cytidine，ancitabine)，NSC-145668，[31698-14-3](33)，$C_9H_{11}N_3O_4$，分子量225.20。2,3,3a,9a-四氢-3-羟基-6-亚氨基-6*H*-呋喃并[2′,3′：4,5]噁唑并[3,2-a]嘧啶-2-甲醇{2,3,3a,9a-tetrahydro-3-hydroxy-6-imino-6*H*-furo[2′,3′：4,5]oxazolo[3,2-a]pyrimidine-2-methanol}。为白色结晶性粉末，其盐酸盐的熔点为248～250℃(分解)，$[\alpha]_D^{3}$ −21.8°(c=2.0，水)。另有报道，熔点252～258℃(分解)。安西他滨易溶于水，微溶于醇，不溶于乙醚、氯仿和苯。



(33)

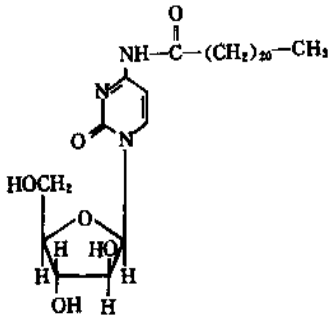
安西他滨为阿糖胞苷的脱水化合物，经碱性溶液处理可转变为阿糖胞苷。对胞嘧啶脱氨酶稳定，在37℃培养3h，不被脱氨酶破坏，同样条件下，阿糖胞苷在1h内全部脱氨破坏。

安西他滨在细胞内转变为阿糖胞苷，进而转化为三磷酸阿糖胞苷而干扰DNA聚合酶。抑制胞嘧啶核苷酸还原酶而抑制增殖细胞周期的DNA合成。它为细胞周期特异性药物。作用于S期，对G_1/S，S/G_2边界有延缓作用。与巯嘌呤、甲氨蝶呤，环磷酰胺，5-氟尿嘧啶，长春新碱等都无交叉耐药作用。临床上用于治疗急性白血病和慢性粒细胞白血病的急变期。也用于治疗单纯疱疹病毒角膜炎，有较好疗效。毒副作用与安西他滨相似但较轻微。

生产中，安西他滨采用全合成法同阿糖胞苷全合成，见式(31)。实际上，安西他滨确系合成阿糖胞苷的中间体。

2.2.8. 依诺他滨

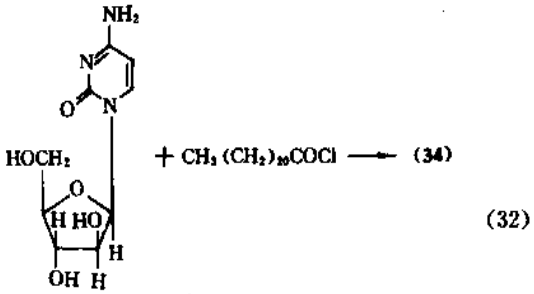
依诺他滨(山嵛酰阿糖胞苷，(enocitabine，behenoylcytosine arabinoside)，NSC-239336，[55726-47-1] (**34**)，$C_{31}H_{55}N_3O_6$，分子量565.80。*N*-(1-*β*-D-呋喃阿拉伯糖基-1,2-二氢-2-氧代-4-嘧啶基)-山嵛酸酰胺[*N*-(1-*β*-D-arabinofuranosyl-1,2-dihydro-2-oxo-4-pyrimidinyl) docosanamide]。从二甲基亚砜中重结晶得结晶，熔点141～142℃，$[\alpha]_D^{22}$+70°(c=1.0，THF)，其紫外最大吸收值(异丙醇)：216，248，303nm(*ε*16400，15200，8200)。



(**34**)

依诺他滨(山嵛酰阿糖胞苷)在体内脱氨速度由于山嵛酰基的存在而被降低，从而提高阿糖胞苷的血药浓度和体内半衰期。该药用于治疗急性粒细胞白血病。毒副作用类似于阿糖胞苷[61a,61b]。

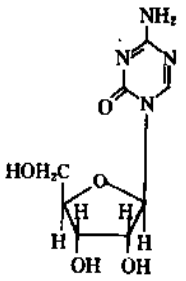
本品由阿糖胞苷经氮-酰化而制得[62]，如式(32)所示。



(32)

2.2.9. 阿扎胞苷

阿扎胞苷(氮杂胞嘧啶核苷，azacitidine ladakamycin)[65,66]，NSC-102816，[320-67-2] (**35**)，$C_8H_{12}N_4O_5$，分子量244.21。4-氨基-1-*β*-D-呋喃核糖基-1,3,5-三嗪-2(1*H*)-酮[4-amino-1-*β*-D-ribofuranosyl-1,3,5-triazine-2(1*H*)-one]。为结晶化合物，熔点228～230℃(甲醇)，$[\alpha]_D^{25}$+39°(c=1.0，H_2O)。其紫外最大吸收值(水)：241nm(*ε* 8767)；　(0.01mol/L HCl)：249(*ε* 3077)；(0.01mol/L KOH)：223nm(*ε* 24200)。



(**35**)

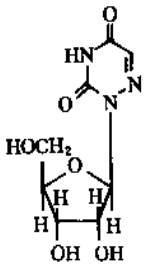
阿扎胞苷(氮杂胞嘧啶核苷)可掺入DNA中，抑制DNA和RNA的合成，主要杀伤S期的细胞。静脉注射给药后，在血浆中的半衰期为3.5h，略高于阿糖胞苷[63,64]。临床上试用于乳腺癌、黑色素瘤、肠癌、急性粒细胞白血病、儿童白血病。

2.2.10. 6-氮杂尿苷

6-氮杂尿苷(6-azauridine，AzUR) [54-25-1] (**36**)，$C_8H_{11}N_3O_6$，分子量245.19。2-*β*-D-呋喃核糖基-1,2,4-三嗪-3,5(2*H*,4*H*)-二酮[2-*β*-D-ribofuranosyl-1,2,4-triazine-3,5(2*H*,4*H*)-dione]，从乙醇、乙醚中得结晶，熔点160～161℃，$[\alpha]_D^{24}$－132°(吡啶)。其紫外最大吸收值(水)262nm(*ε* 6100)。

6-氮杂尿苷可由6-氮杂尿嘧啶(6-azauracil)通过大肠杆菌转化[67]，也可用化学合成法制得[68]。

6-氮杂尿苷在细胞内转化为6-氮杂尿苷酸。它不干



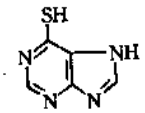
(36)

扰尿核苷的有效利用，但抑制尿苷酸的形成。与巯嘌呤、长春新碱联合应用治疗儿童急性粒细胞白血病。毒副作用有骨髓抑制、嗜睡、代谢性酸中毒等。

2.3. 嘌呤类抗代谢剂

2.3.1. 巯嘌呤

巯嘌呤（6-巯基嘌呤，6-mercaptopurine，leukerin，6MP），NSC-755[50-44-2]（37），$C_5H_4N_4S$，分子量152.19。6-嘌呤基硫醇（6-purinethiol）。从水中重结晶得黄色棱柱状一水化合物，加热至140℃时转化为无水化合物，在313～314℃分解。巯嘌呤溶于碱性溶液、热乙醇，几乎不溶于丙酮、乙醚等有机溶剂。



(37)

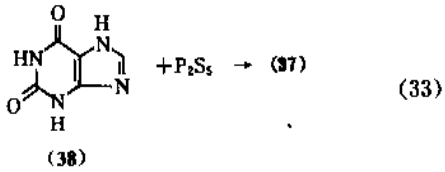
巯嘌呤为次黄嘌呤类似物，属嘌呤类抗代谢剂。在体内转变为相应的核苷酸、抑制肌苷酸转变为黄嘌呤核苷酸及腺嘌呤核苷酸；也干扰嘌呤合成的早期阶段，抑制DNA和RNA合成。

在体内，巯嘌呤（6-巯基嘌呤）受黄嘌呤氧化酶氧化而失活。合用黄嘌呤氧化酶抑制剂别嘌呤醇（allopurinol），巯嘌呤的使用剂量可减少至原来的⅓～½。巯嘌呤本身易产生耐药性，因而常与甲氨喋呤、长春新碱和强的松合用以提高疗效。与其它常用抗肿瘤药物如5-氟尿嘧啶，阿糖胞苷，甲氨蝶呤，氮芥，环磷酰胺等不产生交叉耐药性。但与其它嘌呤类抗代谢剂如硫鸟嘌呤和8-氮杂鸟嘌呤产生交叉耐药性。

临床上，巯嘌呤用于治疗急性白血病，尤其是儿童急性白血病。对儿童淋巴细胞性白血病的疗效优于粒细胞白血病和单核细胞白血病。对慢性粒细胞白血病、绒毛膜上皮癌、恶性葡萄胎也有疗效。它本身又是免疫抑制剂，可用于自身免疫性疾病，如红斑狼疮、类风湿性关节炎、肾病综合症等。

其毒副作用也与其它常用抗癌药物类似，表现为白细胞、血小板减少并伴有出血倾向，其它有胃肠道反应如恶心、呕吐、腹泻、食欲不振。剂量过大时，将出现肠上皮溃疡，口腔溃疡，亦可能因积蓄作用引起致死性肝中毒。

本品由次黄嘌呤（38）与五硫化磷反应而得[69~71]，如式（33）所示。

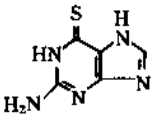


(33)

(38)

2.3.2. 硫鸟嘌呤

硫鸟嘌呤（6-硫代鸟嘌呤，thioguanine，6-TG），NSC-752，[154-42-7]（39），$C_5H_5N_5S$，分子量167.21。2-氨基嘌呤-6-硫醇（2-aminopurine-6-thiol）。为淡黄色、无臭针状结晶（从水中结晶），熔点大于360℃，不溶于醇、氯仿，易溶于稀碱溶液。

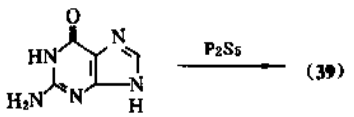


(39)

作用原理同巯嘌呤，阻止嘌呤核苷酸相互转变，在体内，能以脱氧核糖核苷酸形式掺入细胞DNA中，或以核糖核苷酸形式掺入RNA中。它与巯嘌呤有交叉耐药性。和阿糖胞苷合用，可降低毒性，提高疗效。临床上，用于治疗各种类型白血病，特别对某些抗白血病药产生耐药性的病例（如对阿糖胞苷），仍有效。

毒副作用与巯嘌呤相类似，包括有骨髓抑制。但胃肠道反应不多见，大剂量应用时才出现恶心、呕吐和口腔炎。

硫鸟嘌呤由鸟嘌呤（40）和五硫化二磷反应制得。收率近60%[72~74]，如式（34）所示。



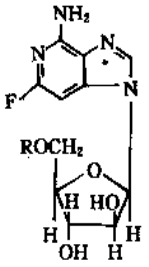
(34)

(40)

2.3.3. 氟达拉滨

氟达拉滨（阿糖氟腺嘌呤，fludarabine，2-F-araA），

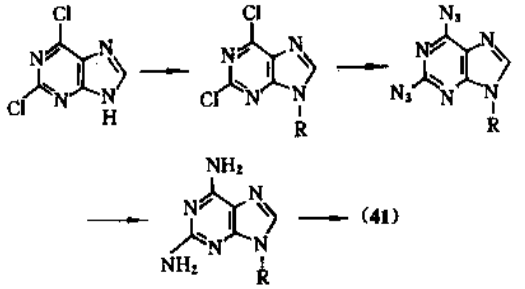
NSC-118218，[21679-14-1]（41），$C_{10}H_{12}FN_5O_4$，分子量285.23。9-β-D-呋喃阿拉伯糖基-2-氟-9*H*-嘌呤-6-胺（9-β-D-arabinofuranosyl-2-fluoro-9*H*-purin-6-amine）。从乙醇和水中得结晶，熔点260℃，$[\alpha]_D^{25}+17\pm2.5°$（c=0.1，乙醇），其5′-单磷酸酯（42）NSC-328002，NSC-312887，$C_{10}H_{13}FN_5O_7P$易溶于水。



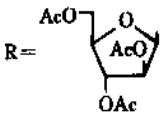
(41) R=H

(42) R=$-P(O)(OH)_2$

阿糖氟腺嘌呤是耐腺苷脱氨酶的嘌呤核苷类抗代谢剂。临床上用于治疗急性白血病。化学合成由J. A. Montgomery等首先完成[75]，其后，又加以改进[76]，如式（35）所示。



(35)



3. 抗肿瘤抗生素

3.1. 概　述

抗肿瘤抗生素是由微生物发酵产生的具有抗肿瘤活性的化学物质。它兼具抗肿瘤和抗菌活性。结构多种多样，如醌类的蒽环类抗生素、链黑霉素、丝裂霉素；具有亚硝脲结构的链脲霉素；具有多肽和蛋白质结构的博莱霉素、放线菌素；糖苷类的光神霉素、色霉素A_3等。此外还有一些带有特殊结构类型的抗肿瘤抗生素。

抗肿瘤抗生素的作用大多是抑制DNA、RNA和蛋白质的合成。近年又发现部分作用特殊的抗肿瘤抗生素如作用于膜运转；作用于特定酶等。

迄今，在肿瘤化学治疗中起重要作用的抗肿瘤抗生素有十余种。

中国从国内土壤中分离研究并投入临床应用的抗生素有放线菌素D（中国名为更生霉素）、光神霉素（中国名为光辉霉素），博莱霉素（中国名为争光霉素），柔红霉素（中国名为正定霉素）。近年还陆续发现一些新抗肿瘤抗生素[77~79]。

3.2. 蒽环类抗肿瘤抗生素

蒽环类抗肿瘤抗生素（anthracyclines）[80~82]中含有一四环的发色团—7,8,9,10-四氢-5,12-并四苯二酮（7,8,9,10-tetrahydro-5,12-naphthacenedione）。50年代已发现了蒽环类抗生物质如紫红霉素类（rhodomycins），阿克拉菌酮（aklavin），烬灰红菌素（cinerubins）等，因毒性过高，未深入研究。1963年Di Marco等发现柔红霉素在实验动物中的抗肿瘤作用。其后陆续发现阿霉素（adriamycin，doxorubicin），洋红霉素（carminomycin）、阿克拉霉素[83]（aclacinomycin）等在临床上有重要价值的抗肿瘤抗生素。为改善这类抗生素的骨髓抑制和心脏毒性，除了以用药方式或合并其它药物减少毒副作用外，从构效关系研究中，又发展了一些新的蒽环类抗生素如吡柔比星（4-*O*-四氢吡喃阿霉素，pirarubicin），表阿霉素（epirubicin），依达比星（idarubicin）等，用于肿瘤化学治疗。

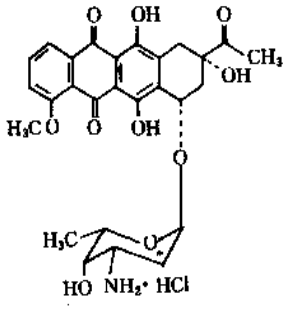
3.2.1. 柔红霉素

柔红霉素（柔毛霉素，daunorubicin，daunomycin）[84]，NSC-82151，[20830-81-3]，$C_{27}H_{29}NO_{10}$，分子量527.51。中国从土壤中发现柔红霉素产生菌，名为正定霉素。其盐酸盐（daunoblastina）[23541-50-6]（43），$C_{27}H_{30}ClNO_{10}$，系淡红色针状结晶，熔点188～190°（分解），$[\alpha]_D^{20}+248\pm5°$（c=0.05～0.1，甲醇），易溶于水、甲醇，不溶于氯仿、乙醚和苯。其水溶液酸性时呈粉红色，碱性时呈蓝色。

柔红霉素是第一个用于临床的蒽环类抗生素[85]，主要用于治疗急性粒细胞性和急性淋巴细胞性白血病。主要的毒副作用为心脏毒性。

3.2.2. 阿霉素

阿霉素（14-羟基柔红霉素，adriamycin，doxorubicin）[86]，NSC-123127，[23214-92-8]（44a）。临床上广泛使用的蒽环类抗肿瘤抗生素，由*Streptomyces peucetius* var *caesius*发酵而得[87]。其盐酸盐[25316-40-9]（44b），为橙红色针状结晶，熔点204～205℃（分解）。



(43)

$[\alpha]_D^{20}$+248°（c=0.1，甲醇），溶于水、甲醇和醇水溶液，不溶于丙酮、苯、氯仿、乙醚和石油醚。酸性时，阿霉素水溶液呈橙色，中性时呈橙红色，碱性（pH>9）时呈蓝紫色。

阿霉素具有脂溶性蒽环配基和水溶性柔红糖胺（daunosamine），又有酸性酚羟基和碱性氨基，易于通过细胞膜进入细胞，影响DNA和RNA的合成，以嵌入方式和DNA结合。但对蛋白质合成无明显影响。阿霉素抗瘤谱较广[88]，除白血病外，对多种实体瘤有效。与其它抗癌药很少交叉耐药。与阿糖胞苷、长春新碱、博莱霉素或环磷酰胺等联合应用，可增强疗效。

由于用发酵的方法生产阿霉素的发酵产量太低，目前用柔红霉素[89a,89b]为原料以半合成方法制取阿霉素，如式（36）所示。也可以用化学全合成法合成[90~92]。

3.2.3. 表阿霉素

表阿霉素（4′-*epi*-adriamycin，epirubicin）[56420-45-2]（45），$C_{27}H_{29}NO_{11}$，分子量543.53。是阿霉素的主体异构体，与阿霉素的结构区别仅在于阿霉素糖基中的C-4位羟基的立体取向的不同。其盐酸盐（$C_{27}H_{30}ClNO_{11}$）为橙红色晶体，熔点185℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$+274°（c=0.01，甲醇）。

抗瘤谱与阿霉素相似，但对心脏毒性较阿霉素低，其累积用药总量可超过阿霉素一倍。

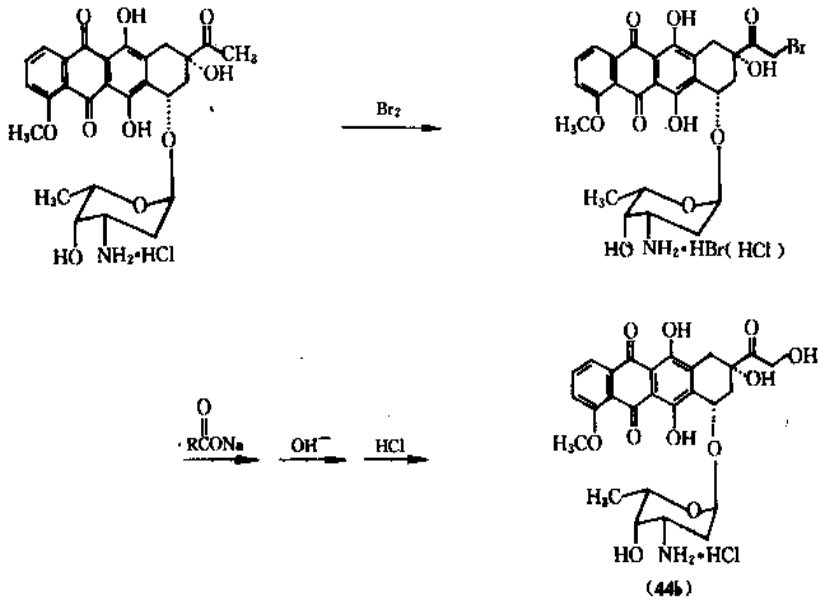
表阿霉素由柔红霉素经氧化还原，转化为表柔红霉素（46）后，依据阿霉素的半合成法制得[93]，如式（37）所示。

3.2.4. 吡柔比星

吡柔比星（pirarubicin，THP-ADM）[72496-41-4]（47a），$C_{32}H_{37}NO_{12}$，分子量627.65。4′-*O*-四氢吡喃基阿霉素（4′-*O*-tetrahydropyranyl doxorubicin）。

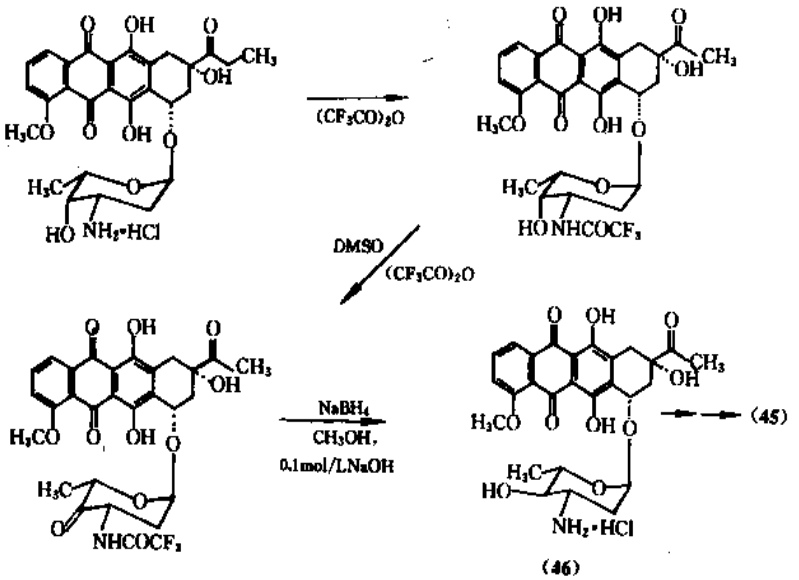
吡柔比星系红色固体，熔点188～192℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$175±25°（c=0.2，氯仿）。溶于醋酸乙酯、氯仿和乙醇，微溶于水、正己烷和石油醚。在体内对白血病实验肿瘤的治疗作用优于阿霉素。在动物试验中，心脏毒性和脱发副作用是现有蒽环类抗生素中最低的。

吡柔比星盐酸盐（47b）由阿霉素盐酸盐转化制得[94]，如式（38）所示。

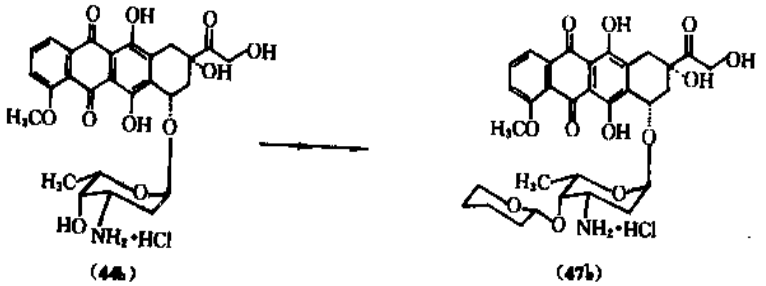


(36)

(44b)



(37)

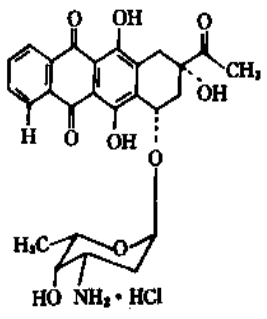


(44b)　　(47b)

(38)

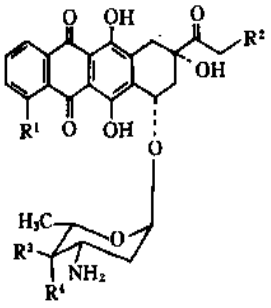
3.2.5. 依达比星

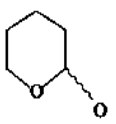
依达比星（4-去甲氧基柔红霉素 idarubicin）[58957-92-9]　(48a)，$C_{26}H_{28}NO_9$，分子量 496.48；盐酸盐 (48b)。依达比星的治疗作用与柔红霉素相似，用于急性白血病，对心脏毒性较低。



(48b)

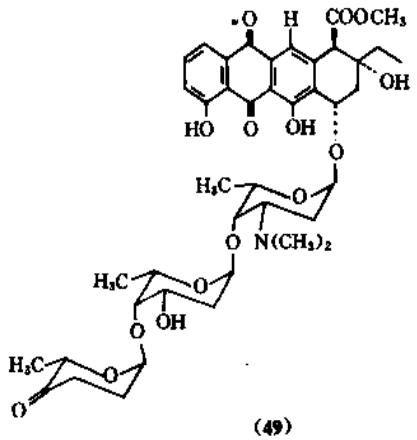
蒽环类抗生素的化学结构式汇总如下：



	R^1	R^2	R^3	R^4
(44a)	OCH_3	OH	H	OH
(45)	OCH_3	OH	OH	H
(47a)	OCH_3	OH	H	
(48a)	H	H	H	OH

3.2.6. 阿柔比星

阿柔比星（阿柔比星A，aclacinomycin A，aclarubicin），[57563-44-0]（49），$C_{42}H_{53}NO_{15}$，分子量811.89。它是由*Streptomyces galilaeus* MA144-M1所产生，为一含有三糖的蒽环类抗肿瘤抗生素[95]。



(49)

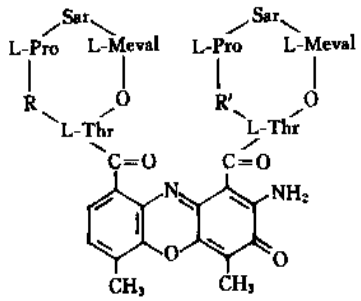
阿柔比星为黄色微晶粉末(从氯仿-正己烷结晶)，熔点151～153℃（分解）。$[\alpha]_D^{24}$ −11.5°（c=1.0，二氯甲烷）。溶于氯仿、醋酸乙酯，不溶于乙醚、正己烷和石油醚。临床上，阿柔比星用于治疗急性白血病和一些实体瘤[83]。

3.3. 放线菌素类抗肿瘤抗生素

放线菌素类（actinomycins）是一类含有环肽的抗生素。结构中含有两条对称的五肽内酯环，连接于一个吩噁嗪酮发色团。它也是最早用于临床的抗肿瘤抗生素。自发现放线菌素对何杰金氏病有效后，人们开始从微生物产物中寻找抗肿瘤药物。至今，报道的放线菌素已有50种以上，临床上应用的仅为放线菌素C和D[98a]。

3.3.1. 放线菌素C

放线菌素C（cactinomycin，actinomycin C），NSC-18268，[8052-16-2]，主要由放线菌素C_2和C_3组成，二者各占45%左右。放线菌素C_2（actinomycin C_2）[2612-14-8]（50），$C_{63}H_{89}N_{12}O_{16}$，红色针状结晶，熔点237～239℃，$[\alpha]_D^{27}$ −325°±10°（c=0.23，甲醇）；放线菌素C_3（actinomycin C_3）[6156-47-4]（51），$C_{64}H_{90}N_{12}O_{8}$，红色结晶，熔点235℃（分解），$[\alpha]_D^{27}$ −328°（c=0.5，乙醇）。

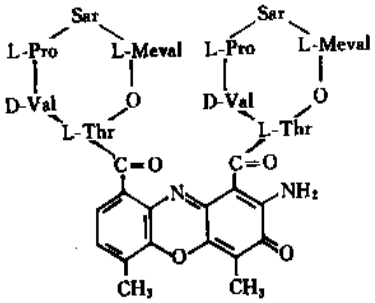


(50) R=D-缬氨酸 R'=D-*allo* 异亮氨酸
(51) R=R'=D-*allo*-异亮氨酸
D Val=D-缬氨酸
L-Thr=L-苏氨酸
L-MeVal=L-甲基氨基酸
L Pro=L-脯氨酸
Sar=肌氨酸

临床上用于何杰金氏病、肾母细胞瘤、慢性淋巴细胞性白血病和粒细胞性白血病及子宫和睾丸肿瘤。

3.3.2. 放线菌素D

放线菌素D（dactinomycin，meractinomycin），NSC-3053，[50-76-0]（52），$C_{62}H_{86}N_{12}O_{16}$，分子量1255.47。其三水化合物为亮红色菱状结晶（从无水乙醇中结晶）。熔点241.5～243℃（分解）。稀溶液对光十分敏感。溶于乙醇、丙二醇-水和乙二醇的混合溶剂中。



(52)

放线菌素D于1954年从*Streptomyces parvullus*发酵液中分离，并鉴定结构[97a,97b]。中国从*Streptomyces melanochromogenes* No. 1779中也得到放线菌素D，定名为更生霉素(kenshengmycin)[96b]。

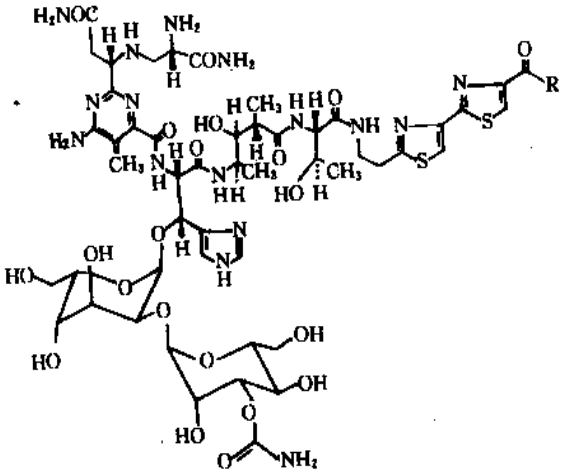
放线菌素D对肾母细胞瘤疗效较好，对横纹肌肉瘤、何杰金氏病及其它恶性淋巴瘤也有效。治疗绒毛膜上皮细胞癌和恶性葡萄胎疗效较明显。

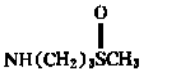
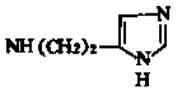
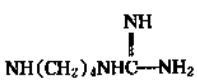
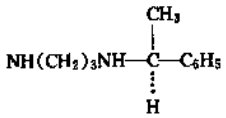
3.4. 博莱霉素类抗肿瘤抗生素

博莱霉素类（bleomycins）是一糖肽类抗生素，1960年从轮生链丝菌(*Streptomyces verticillus*)发酵液中提取到的含有多种组分的糖肽复合物[98a]。分子中含有一氨基酸残

基和一双糖[99b]。各组分间的差别仅在于末端氨基的不同[99a]，如表 2 所示。它的主要作用机制为引起 DNA 单链和双链断裂。在细胞学上表现为染色体缺失和断片，但它对 RNA 不会引起断裂。毒副作用主要为引起肺炎样病变和肺纤维化。在治疗剂量时通常不抑制造血系统和不影响免疫功能。

表 2　博莱霉素不同组分的结构式及 CAS 登录号



结构式编号	中 文 名	英 文 名	CAS 登录号	R（末端氨基）
	博莱霉酸	bleomycinic acid	[37364-66-2]	OH
(53)	博莱霉素 A_1	bleomycin A_1	[58995-26-9]	
	去甲博莱霉素 A_2	demethyl bleomycin A_2	[41089-03-6]	$NH(CH_2)_3SCH_3$
	博莱霉素 A_2	bleomycin A_2	[11116-31-7]	$NH(CH_2)_3S^+(CH_3)_2 \cdot X^-$
	博莱霉素 $A_{2'-a}$	bleomycin $A_{2'-a}$	[73666-81-6]	$NH(CH_2)_4NH_2$
	博莱霉素 $A_{2'-b}$	bleomycin $A_{2'-b}$	[41138-53-8]	$NH(CH_2)_3NH_2$
	博莱霉素 $A_{2'-c}$	bleomycin $A_{2'-c}$	[62960-69-4]	
(54)	平阳霉素（博莱霉素 A_5）	bleomycin A_5	[11116-32-8]	$NH(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2$
	博莱霉素 A_6	bleomycin A_6	[37293-17-7]	$NH(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2$
	博莱霉素 B_1	bleomycin B_1	[41138-54 9]	NH_2
	博莱霉素 B_2	bleomycin B_2	[9060-10-0]	
	博莱霉素 B_4	bleomycin B_4	[9060-11 1]	
(55)	培洛霉素	pepleomycin	[68247-85-8]	

3.4.1. 博莱霉素

博莱霉素，NSC-125066，(53)，天然产生的博莱霉素为含铜的蓝色复合物。最多由13种组分构成。分为A、B两组（A_1，A_2，A_3，A_4，A_5，A_6，A_2'和B_1，B_2，B_3，B_4，B_5，B_6）。临床应用的为A_2（50～60%），B_2（25～32%）等组成的混和物。制剂为去铜化合物。含铜螯合物为蓝色，去铜化合物为无色或淡黄色粉末。溶于水，甲醇，稍溶于乙醇。几乎不溶于丙酮、乙酸乙酯、乙醚。无确定熔点，溶液在pH4.5～6.5时较稳定。

博莱霉素易被体内广泛存在的酰胺酶水解失活。皮肤及鳞状上皮细胞中酰胺酶活力很低，不易被水解，故能选择性地抑制鳞癌。临床上主要用于头颈部及皮肤的鳞状细胞癌、肺癌、子宫颈癌、阴道癌等。对银屑病等皮肤病也有较好疗效。因不抑制骨髓和免疫功能，故适用于联合化疗。

毒副作用最严重的是引起间质性肺炎和不可逆的肺纤维化，尤对老年患者为甚。大剂量时引起脱发，手、足趾端肿胀肥大、皮肤色素沉着、血管硬化闭塞。其它尚有发热、食欲不振、恶心、呕吐等。

博莱霉素及其衍生物的生物合成和全合成等已有大量报道[99b～102]。

3.4.2. 平阳霉素

平阳霉素（pingyangmycin），[11116-32-8]（54），是从链丝菌平阳新变种（*Streptomyces verticillus* var pingyangensin n. var）所产生的抗肿瘤抗生素，经结构鉴定为博莱霉素A_5组分。

平阳霉素对小鼠的急性毒性较博莱霉素A_2为低。肺毒性也较轻，A_2所致的肺病变面积为平阳霉素的6倍。临床试验中对头颈部鳞癌、宫颈癌有显著疗效。

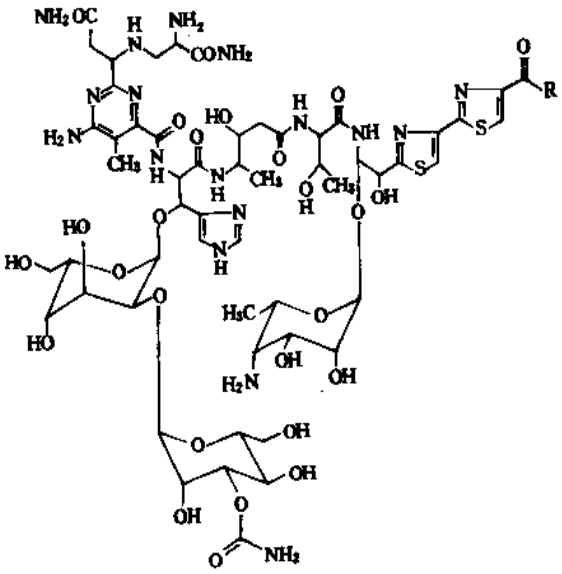
3.4.3. 培洛霉素

培洛霉素（pepleomycin，peplomycin）[68247-85-8]（55），是博莱霉素的苯乙丙双胺衍生物。由博莱霉素半合成或在博莱霉素产生菌发酵液中加入前体苯乙丙双胺而产生[103a,103b]。其药理及临床特点为培洛霉素在瘤中浓度比博莱霉素高2～3倍，而肺纤维化副作用却为博莱霉素的1/4。比博莱霉素抗瘤作用强，见效快，可缩短给药时间。

3.4.4. 泰来霉素

泰来霉素（tallysomycin，talisomycin，BU2231），为第三代博莱霉素类抗肿瘤抗生素，由 *Streptoalloteichus hindustanus* E 465-94 产生。含A、B两种组分[104a,104b]。泰来霉素A [65057-90-1]（56），$C_{68}H_{110}N_{22}O_{27}S_2$。为白色无定形固体，无确定熔点，渐渐加热时，达210℃时分解。溶于水、甲醇和DMF，微溶于乙醇，不溶于其它有机溶剂。$[\alpha]_D^{23}-21°$（c=0.5，水）；泰来霉素B [65057-91-2]（57），$C_{62}H_{98}N_{20}O_{26}S_2$，$[\alpha]_D^{23}-19°$（c=0.5，水）。

泰来霉素的末端氨基与肽链均不同于博莱霉素，抗癌作用稍强，对肺毒性较小。

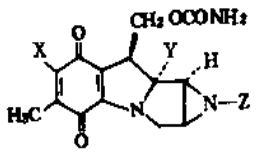


(56) R—NH(CH$_2$)$_3$CHCH$_2$CONH(CH$_2$)$_3$NH(CH$_2$)$_4$NH$_2$
　　　　NH$_2$

(57) R—NH(CH$_2$)$_3$NH(CH$_2$)$_4$NH$_2$

3.5. 丝裂霉素类抗肿瘤抗生素

丝裂霉素类（mitomycins），1956年从 *Streptomyces caespitosus* 的培养液中分离到丝裂霉素A和B。丝裂霉素A [4055-39-4]（58），$C_{16}H_{19}N_3O_6$。紫红色结晶，熔点159～161℃（分解）；丝裂霉素B [4055-40-7]（59），$C_{16}H_{19}N_3O_6$。紫色结晶，熔点182～184℃（分解）。其后又分离到C[105,106a]，分子中含氮丙啶环、醌和氨甲酰基三个



	X	Y	Z
(58)	OCH_3	OCH_3	H
(59)	OCH_3	OH	CH_3
(60)	NH_2	OCH_3	H
(61)	NH_2	OCH_3	CH_2

功能团。作用机制为烷基化作用，与DNA双螺旋形成交链，结构中的两个烷基化中心：氮丙啶基和氨甲酰基与DNA碱基结合的部位是鸟嘌呤的6位O和2位N以及腺嘌呤的6位N。除交链作用外，还可引起DNA单链断裂。

3.5.1. 丝裂霉素C

丝裂霉素C (mitomycin C, MMC)[106b], NSC-24980, [56-07-7] (60), $C_{15}H_{18}N_4O_5$, 分子量344.14。为蓝紫色结晶，溶于水、甲醇、丙酮、醋酸丁酯和环己酮，微溶于苯、四氯化碳、乙醚，不溶于石油醚。

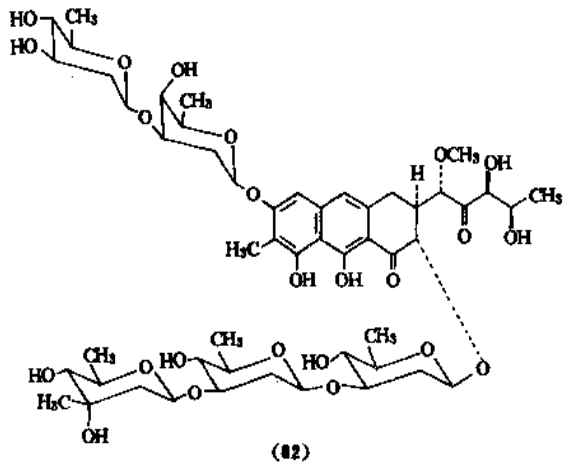
临床上用于缓解肺癌、淋巴肉瘤、恶性淋巴瘤、慢性白血病。与手术治疗合并用于胃癌、胃癌术后肝转移，可得到缓解。也用于联合化疗。如与5-氟尿嘧啶、阿糖胞苷合用于胃肠道癌、与环磷酰胺、噻替哌、色霉素合用于恶性淋巴瘤、肺癌、胃癌。丝裂霉素C的毒副作用特别是骨髓抑制较严重，对肝、肾也有毒性。我国也从土壤中分得丝裂霉素C，取名为自力霉素。

3.5.2. 甲基丝裂霉素C

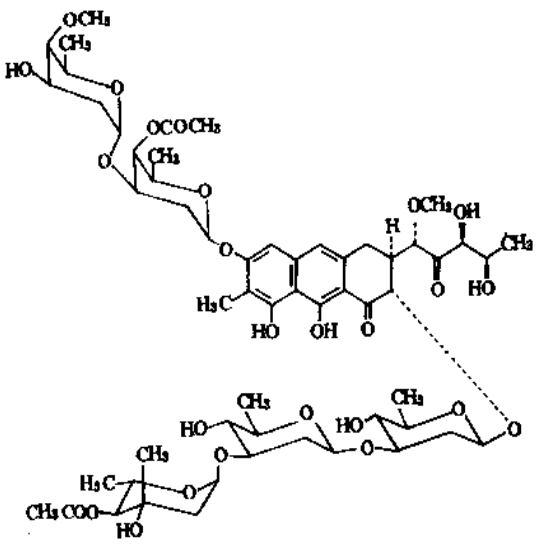
甲基丝裂霉素C (porfiromycin) [801-52-5] (61), $C_{16}H_{20}N_4O_5$, 分子量348.35。暗紫色结晶，熔点201～201.5℃ (分解), $[\alpha]_D^{25}+275\pm55°$ (c=0.1, 甲醇)。结构上同丝裂霉素C，为丝裂霉素C的氮丙啶环上*N*-甲基化衍生物。从*Streptomyces ardus*或*S. verticillatus*[107]中分离。抗肿瘤和抗菌作用与丝裂霉素C相似，抗肿瘤作用较强，但毒性较大。

3.6. 光神霉素类抗肿瘤抗生素

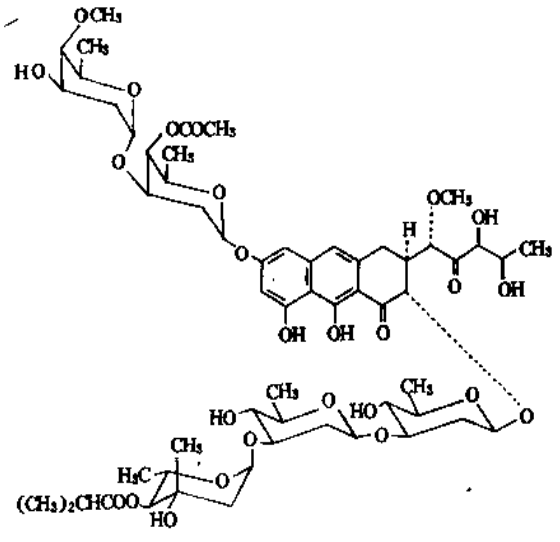
光神霉素类 (mithramycins) 包括普卡霉素（光神霉素，mithramycin) (62)，色霉素A_3(chromomycin A_3)(63)和橄榄霉素A(olivomycin)(64)。



(62)



(63)



(64)

3.6.1. 普卡霉素

普卡霉素（光神霉素，光辉霉素，mithramycin，plicamycin), NSC-24559, [18378-89-7] (62), $C_{56}H_{76}O_{24}$, 分子量1085.18。1953年从*Streptomyces argillaceus*培养液中分离得到金霉酸 (aureolic acid)，1960年从*Streptomyces*属糖苷类抗生素，含一个配基和各种糖基。光神霉素和色霉素A_3有相同的配基，橄榄霉素则缺少一个芳环上的甲基。该类抗生素作用原理为与DNA形成稳定的复合体，抑制依赖DNA的RNA聚合酶，从而抑制RNA的合成，对RNA合成的抑制主要是影响RNA链的延伸而不影响其起始。该类抗生素中最重要的是普卡霉素。

tanashiensis 培养液中分离得到普卡霉素，经结构研究，证实两者为同一物质[108a~110]。中国1966年从放线菌中分离出光辉霉素（guanghuimycin），结构研究证实即为普卡霉素（光神霉素）。

普卡霉素为黄色固体，熔点180~183℃，$[\alpha]_D^{20}$ −51°（c=0.4，乙醇），易溶于水、低级醇、丙酮、乙酸乙酯，微溶于乙醚和苯。

临床用于治疗睾丸胚胎瘤、脑星形细胞瘤、脑转移恶性肿瘤。对淋巴肉瘤、何杰金氏病、鼻咽癌、卵巢癌、胃肠道肿瘤也有一定疗效。对癌症引起的高血钙也有降低作用。

3.6.2. 色霉素 A_3

色霉素 A_3（chromomycin A_3）[7059-24-7]（63），$C_{57}H_{82}O_{26}$，分子量1183.25。系从 *Streptomyces griseus* 培养液中产生的光神霉素类抗肿瘤抗生素。色霉素 A_3 为主要成分，黄色粉状固体，加热到185℃时分解。$[\alpha]_D^{23}$ −55°（乙醇）。紫外最大吸收值（乙醇）：230，281，304，318，330，412nm（lgε 4.39，4.72，3.85，3.92，3.84，4.07）。

色霉素 A_3 与DNA鸟嘌呤结合，抑制依赖DNA的RNA聚合酶，而抑制RNA的合成。用于胃癌等治疗。毒副作用有胃肠道反应、口腔炎、肾功能损害等。常用其注射剂，注射区时出现疼痛、坏死。

3.6.3. 橄榄霉素 A

橄榄霉素A（olivomycin A），[6988-58-5]（64），$C_{58}H_{84}O_{26}$，分子量1197.28。是从 *Streptomyces olivoreticuli* 产生的抗生素混合物中的一种。为黄色结晶，熔点160~165℃，$[\alpha]_D^{20}$ −36°（c=0.5，乙醇）。紫外最大吸收值（乙醇）：228，277，318，406nm（lgε 4.39，4.67，3.81，4.05）。钠盐为黄绿色粉末，易溶于水，不溶于苯、四氯化碳、石油醚。结构与作用机制与色霉素 A_3 相同。临床上用于治疗播散性睾丸肿瘤、淋巴上皮癌，神经纤维肉瘤和黑色素瘤。

3.7. 其它抗肿瘤抗生素

3.7.1. 链佐星

链佐星（链脲霉素，streptozotocin，streptozocin，U-9889），NSC-85998，[8883-66-4]（16），$C_8H_{15}N_3O_7$，分子量265.22。链佐星是从 *Streptomyces achromogenes* 产生的天然亚硝脲化合物[111,112]。2-脱氧-2-[[(甲基亚硝基氨基)羰基]氨基]-D-吡喃葡萄糖{2-deoxy-2-[[(methylnitrosoamino)-carbonyl]amino]-D-glucopyranose}。从95%乙醇中重结晶得鳞片状或棱柱状结晶，熔点115℃（分解）。溶于水、低级脂肪醇和酮。两端基异构体（α和β）在水溶液中很快达到平衡。$[\alpha]_D^{25}$ +39°（水）。

链佐星可能与DNA起烷化作用，能抑制大肠杆菌DNA的合成而不显著抑制RNA和蛋白质的合成。它可引起胰岛β-细胞核的形态变化，使染色体凝集，增长和凝缩。临床用于治疗胰岛细胞癌。主要不良反应为致糖尿症，对肝、肾有毒性，骨髓抑制作用较轻微。

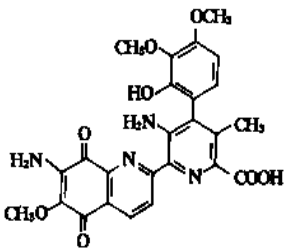
除发酵法外，链佐星可用化学合成方法制造。

3.7.2. 净司他丁

净司他丁（新制癌菌素，zinostatin，neocarzinostatin）[113]，NSC-69856，[9014-02-2]。从 *Streptomyces carzinostaticus* var F-41 产生的蛋白质，含109个氨基酸组成的肽链和发色团。抑制DNA合成。临床用于治疗急性粒细胞性白血病、急性淋巴细胞性白血病、单核细胞性白血病。主要毒副作用为骨髓抑制及肝肾功能损害，偶然出现过敏性休克。

3.7.3 链黑霉素

链黑霉素（streptonigrin，nigrin），NSC-45383，[3930-12-6]（65），$C_{25}H_{22}N_4O_8$，分子量506.46。是由 *Streptomyces flocculus* 产生的醌类抗肿瘤抗生素[114]。本品从丙酮中重结晶得到咖啡色或近黑色结晶，275℃分解。溶于二噁烷、吡啶、二甲基甲酰胺、碳酸氢钠水溶液并伴有分解。微溶于水、低级醇、乙酸乙酯和氯仿。紫外最大吸收值（甲醇）：248，375~380nm（ε 38400，17400）。



(65)

它选择性地抑制DNA的合成，可引起DNA的降解和单链断裂。临床上主要用于急性或慢性淋巴细胞性白血病、何杰金氏病、淋巴肉瘤、网状细胞肉瘤，肾母细胞瘤等。主要毒副作用是骨髓抑制。

4. 植物来源及半合成的抗肿瘤药物

从植物中提取分离的抗肿瘤药物或提取的天然产物经化学修饰后产生的抗肿瘤药物构成了整个抗肿瘤药物家族中的一个重要部分。因为从植物中提取分离的或经结构修饰后获得的抗癌药有其独特的作用机制。例如作为DNA拓朴异构酶Ⅱ抑制剂的依托泊甙、替尼泊甙；作用于微管聚合的紫杉醇；抑制有丝分裂的秋水仙碱；影

响细胞中纺缍体形成的长春碱类等。

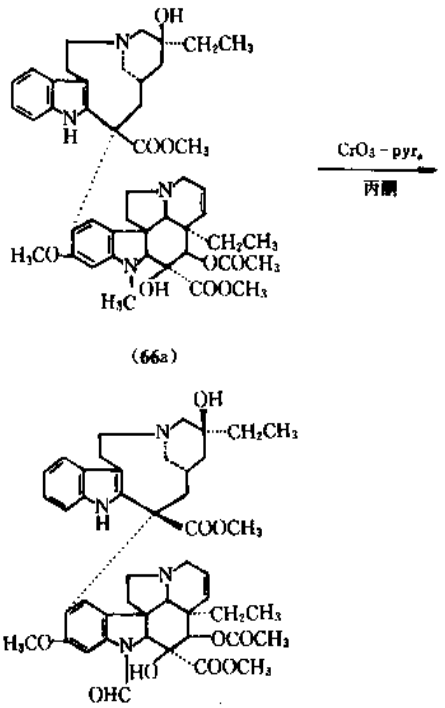
从化学结构分类，植物来源的抗肿瘤药物有生物碱、萜类、木脂体类、蛋白质类和其它结构类型。

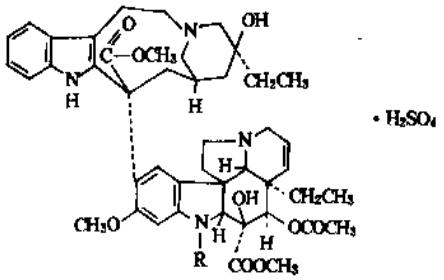
4.1. 生物碱类抗肿瘤药物

4.1.1. 长春花碱类

4.1.1.1. 长春碱　长春碱（vinblastine，VLB），NSC-49842，[865-21-4]（66a），$C_{46}H_{58}N_4O_9$，分子量811.00。是从夹竹桃科植物长春花［*Cath aranthus roseus* (L.) G. Don或*Vinca rosea* L.］中提取的一种生物碱[115]。从甲醇中结晶得白色针状结晶，熔点211～216℃（分解），$[\alpha]_D^{25}$ +42°（氯仿），不溶于水，石油醚。溶于醇类、丙酮、醋酸乙酯、氯仿。临床用长春碱硫酸盐［143-67-9］（66b），$C_{46}H_{60}N_4O_{13}S$。熔点284～285℃，易溶于水，白色或微黄色结晶粉末，$[\alpha]_D^{25}$ −28°（c=1.01，甲醇）。

自提取分离长春碱后，其化学结构[116,117]和立体化学和各手性中心的绝对构型都已阐明[118]。同时进行了长春花碱类生物碱的化学合成[119]及全合成研究[120]。





长春碱能影响细胞中纺缍体的形成，使有丝分裂停止于中期，故它为对M期有效的周期特异性药物。主要用于治疗何杰金氏病、绒毛膜上皮癌，对其它恶性淋巴病、急性白血病、乳腺癌、睾丸癌、头颈部癌、卵巢癌、肾母细胞瘤等也有一定疗效。毒副反应有白细胞和血小板减少。胃肠道反应有恶心，呕吐，腹泻等，但一般不严重。但对末梢神经有损害，且恢复慢。

4.1.1.2. 长春新碱　长春新碱（醛基长春碱，vincristine，VCR），NSC-67574，［57-22-7］（67a），$C_{46}H_{56}N_4O_{10}$，分子量824.94。从夹竹桃科植物长春花中提取，现今由长春碱氧化而制得。与长春碱的结构不同之处在于分子中N-CH_3被N-CHO所置换。本品为片状结晶，熔点218～220℃，$[\alpha]_D^{25}$ +17°；$[\alpha]_D^{25}$ +26.2°（二氯乙烷）。紫外最大吸收值（乙醇）：220，255，296nm（lgε 4.65，4.21，4.18）。硫酸盐［2068-78-2］（67b），$C_{46}H_{58}N_4O_{14}S$。

作用原理同长春碱，为细胞周期特异性药物，对M期有延缓或阻滞作用，剂量增大时可杀伤S期细胞。长春新碱在神经细胞内分布较血细胞多。因而，神经毒性较长春碱严重。且对神经系统具累积毒性，总剂量超过15mg/m² 体表面积时，呈现明显的神经毒性症状，成为剂量限制性毒性。临床表现为全身乏力，四肢肌肉酸痛，尤以手指、足趾尖麻木感为常见，可持续2～3个月。

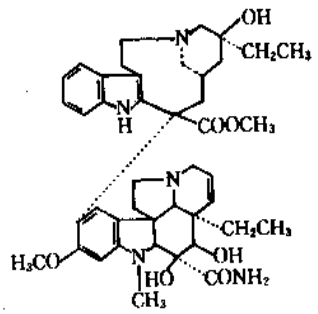
长春新碱广泛用于联合化疗中，与其它抗癌药合用，治疗急性白血病，特别儿童急性白血病、何杰金氏病、淋巴肉瘤、网状细胞肉瘤等有较好疗效。缓解期较单用长春碱时长。

当前长春新碱由长春碱在丙酮溶液中用铬酐-吡啶氧化剂氧化而得。如式（39）所示。

4.1.1.3. 长春地辛　长春地辛（长春花碱酰胺，vindesine，VDS），NSC-245467，［53643-48-4］（68）。$C_{43}H_{55}N_5O_7$，分子量753.95。3-（氨基羰基）-O^4-去乙酰基-3-去甲氧羰基长春花碱［(3-(aminocarbonyl)-O^4-deacetyl-3-de(methoxycarbonyl)vincaleublastine)］。从乙醇-甲醇中得结晶，熔点230～232℃，$[\alpha]_D^{25}$ +39.4。（c=1，甲醇），紫外最大吸收值（甲醇）：214，266，288，296nm（ε 53400，17450，13950，12500）。其硫酸盐［59917-39-4］，$C_{43}H_{57}N_5O_{11}S$。为无定形固体，熔点250℃。

临床上用长春地辛硫酸盐。长春地辛（长春花碱酰胺）的抗瘤谱较长春碱和长春新碱广，和长春碱无交叉耐药性，毒性介于长春碱和长春新碱之间。70年代由美国Eli Lilly公司研究。

长春地辛由长春碱经化学转化、改造而制得[121,122]。



(68)

4.1.2. 三尖杉碱类

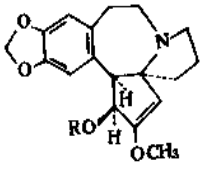
三尖杉酯碱（harringtonine）和高三尖杉酯碱(homoharringtonine)是从三尖杉科三尖杉属(*Cephalotaxus*)植物三尖杉（*C. fortunei* Hook)、中华粗榧(*C. sinensis* L.)和海南粗榧中分离到的两种有抗白血病活性的生物碱。

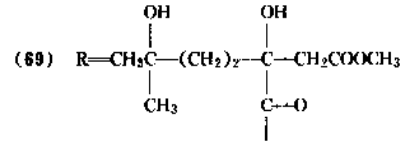
三尖杉酯碱属细胞周期非特异性药物，但对S期细胞的杀伤较明显。已用于治疗急性粒细胞性白血病、急性单核细胞性白血病和急性早幼粒细胞性白血病[123]。

临床中，三尖杉酯碱类的主要毒性表现在头晕、乏力、恶心、呕吐和食欲减退。对骨髓有明显抑制作用。部分还出现心脏毒性反应如心悸、心动过速。心电图检查示心肌损害。个别甚至出现房室传导阻滞，心衰。

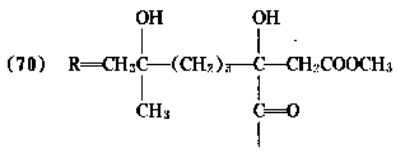
4.1.2.1. 三尖杉酯碱　三尖杉酯碱(harringtonine) [26833-85-2] (**69**)，$C_{28}H_{37}NO_9$，分子量531.30，为无定形固体，难溶于水，溶于乙醇，熔点69～72℃。

4.1.2.2. 高三尖杉酯碱　高三尖杉酯碱(homoharringtonine) [26833-87-4] (**70**)，$C_{29}H_{39}NO_9$，分子量545.30，无定形固体，难溶于水，溶于乙醇，熔点142～146℃。





(69)

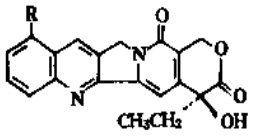


(70)

4.1.3. 喜树碱类

从珙桐科乔木喜树(*Camptotheca acuminata Decsne*)的根皮或种子中提取的生物碱，主要有喜树碱(camptothecine)和羟基喜树碱(10-hydroxycamptothecine)。

4.1.3.1. 喜树碱　喜树碱，NSC-100800，[7689-03-4] (**71**)，$C_{20}H_{16}N_2O_4$，分子量348.34。4-乙基-4-羟基-1*H*-吡喃[3′,4′：6,7]吡咯[1,2-b]喹啉-3,14(4*H*,12*H*)-二酮{(4-ethyl-4-hydroxy-1*H*-pyrano-[3′,4′：6,7]indolizino[1,2-b]quinoline-3,14(4*H*,12*H*)-dione)}。喜



(**71**) R=H
(**72**) R=OH

树碱从甲醇和乙腈中重结晶得灰黄色结晶，熔点264～267℃（分解）。$[\alpha]_D^{25}$+31.3°（氯仿-甲醇4∶1）。喜树碱在紫外光照射下显现强蓝色荧光。其紫外最大吸收值为220，254，290，370nm（ε 37320，29230，4980，19900）。

1966年分离得到喜树碱并确定了结构[124]，稍后，对其消旋体及纯光学异构体进行了大量的全合成研究[125～131]。70年代起对其抗肿瘤活性和临床作用作了评价[132,133]。

喜树碱对多种实验动物肿瘤如肉瘤37、B22、艾氏腹水癌（实体型）、Walker 256癌肉瘤和吉田肉瘤有明显的抑制作用。喜树碱与甲氨蝶呤、巯嘌呤、阿糖胞苷、长春新碱和卡氮芥均无交叉耐药性。其作用机制为破坏DNA结构，又抑制DNA聚合酶而影响DNA的复制。它对细胞周期中S期细胞有明显的抑制作用，对G_1和G_2期细胞也有影响，对G_0期细胞无作用。

喜树碱对胃癌、结直肠癌、口腔颌面癌和膀胱癌有效。喜树碱的主要毒副反应是对泌尿道的刺激，如发生尿频、尿痛和血尿等。加用甘草酸钠可降低喜树碱的泌尿道毒性但不影响它的抗癌活性[134]。

4.1.3.2. 羟基喜树碱　羟基喜树碱（**72**），$C_{20}H_{16}N_2O_5$，分子量364.34。10-羟基喜树碱。

羟基喜树碱是从珙桐科植物喜树根皮中提取分离到的喜树碱衍生物。两者结构差异仅在第10位碳原子上增加了一个羟基基团。

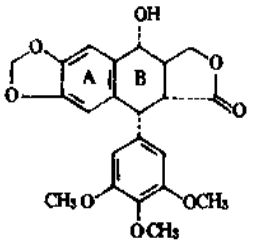
羟基喜树碱对小鼠L1210白血病和KB细胞的抑制活性与喜树碱相近，抗瘤谱较喜树碱广，但毒性较小。临床试用，极少出现血尿及肝肾功能损害。

4.2. 木脂体类

木脂体（lignans 或 lignanoids）是一类从被子植物和裸子植物中分离出的化学成分。具有抗肿瘤活性的木脂体类是从小檗科鬼臼属植物鬼臼（*Podophyllum Versipelle* Hance）、美洲鬼臼（*P. peltatum L.*），西藏鬼臼（*P. emodi* Wall）（又名足叶草）和山荷叶属植物南方山荷叶（*Diphylleia sinensis*）中分离到的鬼臼毒素（podophyllotoxin）。

4.2.1. 鬼臼毒素

鬼臼毒素，NSC-24818，[518-28-5]（73）$C_{22}H_{22}O_8$，分子量414.40。1-羟基-2-羟甲基-6,7-次甲二氧基-4-(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2,3,4-四氢萘-3-羧酸内酯[1-hydroxy-2-hydroxymethyl-6,7-methylenedioxy-4-(3′,4′,5′-trimethoxyphenyl)1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-3-carboxylic acid lactone]熔点183.3～184.0℃，$[\alpha]_D^{20}$ −132.7°（氯仿）。



(73)

鬼臼毒素具有抑制细胞有丝分裂活性，但因毒性太大，不易吸收，限制了它的临床应用。

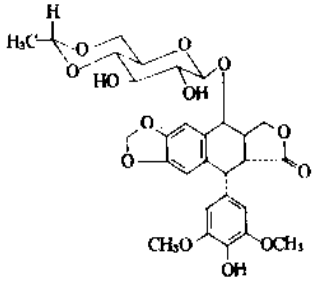
瑞士Sandoz制药公司的M. Kuhn等在系统研究鬼臼毒素类的化学后，终于发现和合成了依托泊甙和替尼泊甙并用于肿瘤化学治疗。

4.2.2. 依托泊甙

依托泊甙（etoposide，VP16-213），NSC-141540，[33419-42-0]（74），$C_{29}H_{32}O_{13}$，分子量588.58。4′-去甲基表鬼臼毒素-9-[4,6-*O*-亚乙基-β-D-葡萄吡喃糖甙[4′-demethylepipodophyllotoxin-9-(4,6-*O*-ethylidene-β-D-glucopyranoside)]。熔点236～251℃，$[\alpha]_D^{20}$ −110.5°（c=0.6，氯仿）。

依托泊甙用于治疗小细胞肺癌、睾丸癌、非何杰金氏病淋巴瘤等，与顺氯氨铂（CDDP）和阿霉素合用治疗胃肠道肿瘤。

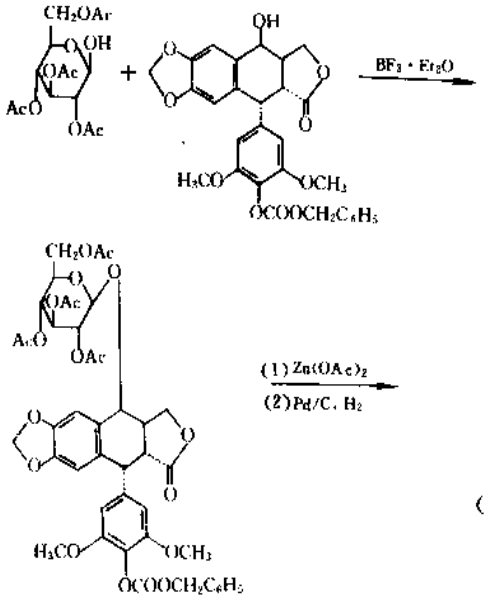
依托泊甙对实验动物肿瘤S180、艾氏腹水癌和Walker 256癌肉瘤有效，并显著抑制L1210白血病和颅内接种的L1210。细胞动力学研究表明，依托泊甙主要作用于细胞周期的M期。



(74)

依托泊甙是半合成的抗肿瘤药物。化学上有以下三种主要的合成方法。

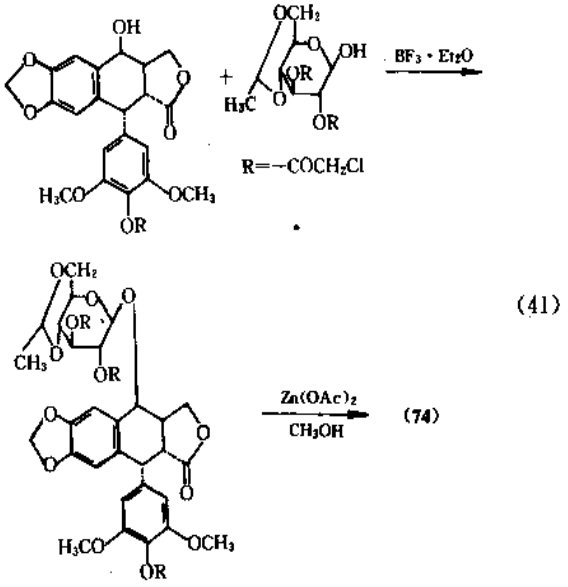
（1）瑞士路线。由2,3,4,5-四-*O*-乙酰基-β-D-葡萄糖溴化物与4′-去甲基-4′-苄氧羰基-4-表鬼臼毒素在路易士酸三氟化硼-乙醚催化下制得糖甙化产物。醋酸锌催化醇解、氢解（钯-炭催化）和亚乙基化制得依托泊甙。总产率以4′-去甲基表鬼臼毒素计算为18%[135a,135b]，如式（40）所示。



(40)

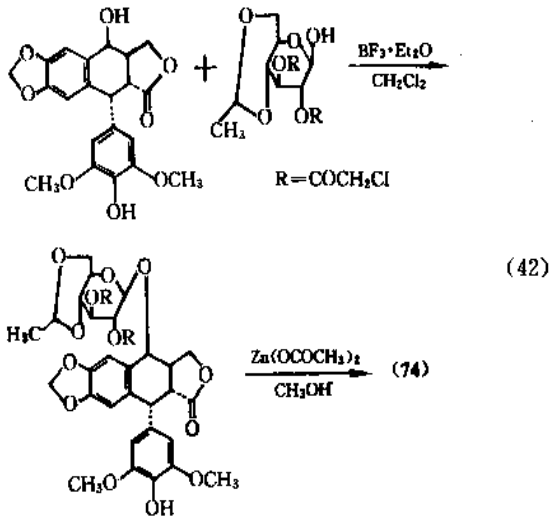
（2）日本化药公司进一步提出改良方法。4,6-*O*-亚乙基-2,3-*O*-双氯乙酰基-β-D-葡萄糖和4′-去甲基-4′-*O*-氯乙酰基表鬼臼毒素在三氟化硼-乙醚催化下得缩合物，

再在醋酸锌催化醇解合成依托泊甙。总产率以4′-去甲基表鬼臼毒素计为40%以上[136]，如式（41）所示。



(41)

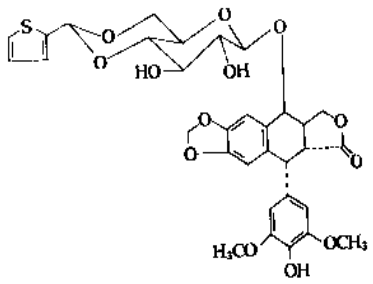
（3）中国学者在综合瑞士和日本路线基础上又直接用4′-去甲基表鬼臼毒素和取代-β-D-葡萄吡喃糖缩合，脱保护基合成依托泊甙。总产率以4′-去甲基表鬼臼毒素计算为54%[137]，如式（42）所示。



(42)

4.2.3. 替尼泊甙

替尼泊甙（teniposide，VM-26），NSC-122819，[29767-20-2]（75），$C_{32}H_{32}O_{13}S$，分子量656.67。4′-去甲基表鬼臼毒素-9-[4,6-*O*-2-噻吩亚甲基]-β-D-葡萄吡喃糖甙[4′-demethylepipodophyllotoxin-9-(4,6-*O*-2-thenylidene-β-D-glucopyranoside)]。替尼泊甙为白色结晶，熔点242～246℃，$[\alpha]_D^{20}$ −107°（氯仿-甲醇（9∶1））。



(75)

替尼泊甙也为半合成鬼臼毒素类抗肿瘤药物，合成路线基本同依托泊甙[138,139]。

实验治疗和临床上[140,141]，替尼泊甙合用其它抗肿瘤药物用于治疗脑瘤。毒副作用有骨髓抑制、恶心、呕吐、脱发和过敏反应等[142]。

4.3. 左旋门冬酰胺酶

左旋门冬酰胺酶（L-asparagenase），NSC-109229，[9015-68-3]。单体由四个分子量约33000的亚单元构成，分子量为133000±5000[143]。已测定了从大肠杆菌中提取L-门冬酰胺酶的一级结构[144]。其商品名为Crasnitin，Elspar，Leucogen等。为白色略有吸湿性的粉末，溶于水，不溶于丙酮、氯仿、乙醚和甲醇，$[\alpha]_D^{20}$ −30～−32°，紫外最大吸收值（0.03mol/L磷酸钠液，pH7.3）278nm（$A_{cm}^{1\%}$ 7.1±0.15）。它是一种催化L-门冬酰胺水解为门冬氨酸和氨的酶。某些肿瘤细胞（如淋巴白血病细胞等）不能合成门冬酰胺，需依赖宿主供给。L-门冬酰胺酶能使血液中门冬酰胺分解为门冬氨酸，使肿瘤细胞缺乏门冬酰胺而导致蛋白质合成障碍。正常细胞能自身合成门冬酰胺而不受影响。

L-门冬酰胺酶广泛存在于真菌如 *Penicillum camemberli* 和 *Aspergillus niger*（黑根霉菌）、酵母、细菌如大肠杆菌、*Mycobacteria phlei*，*Pseudomonas fluorescens*，*Bacillus coagulans*，*Brucella abortus*，*Serratia marcescens*，也存在于植物、动物组织。从豚鼠血清、酵母菌 *B. coagulans* 和大肠杆菌中获得纯的酶。

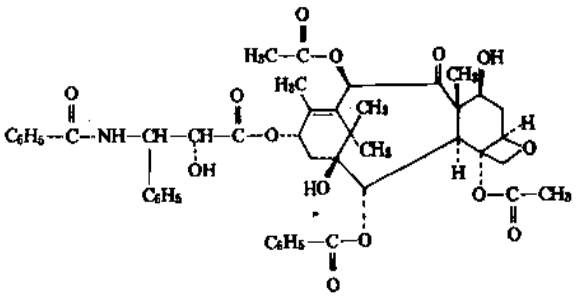
L-门冬酰胺酶对急性淋巴细胞性白血病疗效较好，对急性粒细胞白血病和急性单核细胞性白血病也有效[145,146]。

4.4. 紫杉醇

紫杉醇（taxol），NSC-125973，[33069-62-4]（76），$C_{47}H_{51}NO_{14}$，分子量853.92。针状结晶，熔点213～216℃（分解），$[\alpha]_D^{20}$ −49°（甲醇）。

70年代初从紫杉科（*Taxaceae*），红豆杉（*Taxus breniofolia*）的树皮中分离并鉴定了紫杉醇[147]。体外试验，紫

杉醇促进微管装配和抑制微管到管状结构的解聚过程[148,149]。



(76)

紫杉醇结构新颖，抗肿瘤作用机制不同于其它抗肿瘤药物。自1992年底起，正式用于临床，治疗卵巢癌和其它一些恶性实体肿瘤。

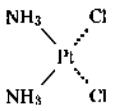
紫杉醇的化学研究受到普遍关注。J. N. Danis首先报道了对映体选择性合成紫杉醇侧链[150a]。L. Patlersson等合成了紫杉醇A环部分结构[150b]。R. A. Holton等合成了含整个紫杉醇完整环系的taxusin[151]。此外，紫杉醇的生源合成研究[152]，从10-脱乙酰贝卡亭（10-deacetyl baccatin）的半合成紫杉醇[153a,153b]和紫杉醇的衍生物研究相继进行[154]。

5. 金属络合物

铂类金属络合物是首先在临床上正式使用的金属类抗肿瘤药物。

5.1. 顺　铂

顺铂（顺氯氨铂，cisplatin，*cis*-DDP），NSC-119875，[15663-27-1]（77），$Cl_2H_6N_2Pt$，分子量300.05。顺式-二氯二氨合铂（*cis*-diamminedichloroplatinum）。黄色粉末或黄色或桔黄色结晶，加热至约270℃时，顺氯氨铂分解和发黑。



(77)

1969年发现顺铂具有强抗癌活性[155]。作用机制研究显示顺铂起烷化剂样作用，分子中的氯原子为良好的离去基团，能与水或OH离子取代形成正电荷离子，水化的铂能与大分子的亲核部位如DNA中胞嘧啶的N^3位和鸟嘌啶的N^7位烷化[156]。顺铂对DNA的亲核进攻造成DNA构象的改变，从而抑制RNA从DNA模板的转录[157]或可能直接抑制DNA本身的合成。此外，顺铂能与肿瘤细胞膜反应生成新的抗癌的决定子（determinant）。

顺铂的立体异构体反氯氨铂无烷化能力，也无抗肿瘤活性。

顺铂与其它抗肿瘤药物联合使用，治疗睾丸癌、头颈部肿瘤等[158]。

作为金属类抗肿瘤药，顺铂有独特的临床毒性。主要表现为肾小管损伤、严重恶心，呕吐。听神经的损伤可致耳聋及外围神经损伤。其它还有中等程度的骨髓抑制、溶血性贫血和免疫反应。肾毒性与顺铂的剂量有关。

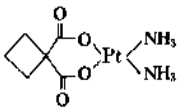
顺铂由氯铂酸钾经转化为碘铂酸钾后合成[159,160]，如式（43）所示。

$$K_2PtCl_4 \longrightarrow K_2PtI_2 \longrightarrow (NH_3)_2PtI_2 \longrightarrow (NH_3)_2Pt(NO_3)_2(H_2O)_2 \longrightarrow (NH_3)_2PtCl_2 \quad (43)$$

5.2. 卡　铂

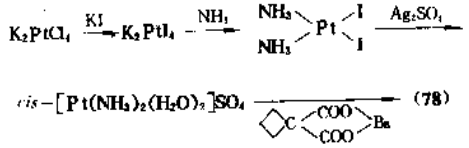
卡铂（carboplatin，paraplatin，JM-8），NSC-241240，[41575-94-4]（78），$C_6H_{12}N_2O_4Pt$，分子量371.25。（*SP*-4-2）-二氨[1，1-环丁烷-羧酸(2-)-*O*，*O*']合铂[160]{(*SP*-4-2)-diammine[1，1-cyclobutanedicarboxylato(2-)-*O*，*O*']platinum}。

水中溶解度高于顺铂，肾脏毒性较低。临床上卡铂用于治疗小细胞肺癌，其它抗癌作用与抗癌谱与顺铂相接近[161,164]。



(78)

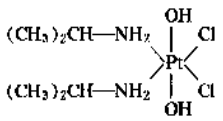
卡铂的化学合成由环丁烷二羧酸和碘铂酸钾反应而实现[162,163a,163b]或由环丁烷二羧酸（钡）和从碘铂酸钾转化而得的铂中间体反应实现。如式（44）所示。



(44)

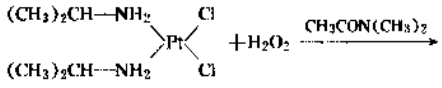
5.3. 异丙铂

异丙铂（iproplatin，JM-9，CHIP）［62928-11-4］（81），$C_6H_{20}Cl_2N_2O_2Pt$，分子量418.22。顺式-二氯-反式-二羟基-双-（异丙氨基）合铂（Ⅳ）[*cis*-dichloro-*trans*-dihydroxy-*bis*-(isopropylamino)platinum]。临床试验显示异丙铂毒副作用较轻。

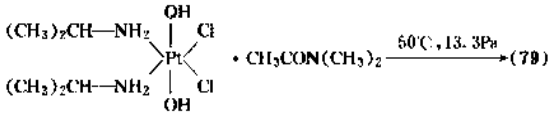


(79)

异丙铂由顺式-二氯-二异丙胺基合铂(Ⅱ)和过氧化氢在 *N*, *N*-二甲基乙酰胺中反应生成加合物，然后在50℃和 13.3Pa (0.1Torr) 脱去 *N*, *N*-二甲基乙酰胺而制得[164a]。如式 (45) 所示。



(45)



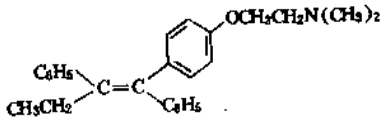
6. 其它结构类型抗肿瘤药物

除上述各结构类型或已知作用机制分类的几类抗肿瘤药物以外，还有若干其它结构或作用机制不明确的抗肿瘤药物。如激素拮抗剂他莫昔芬；可能起烷化剂样作用的氮烯咪唑和甲基苄肼；能引起恶性肿瘤细胞逆转为正常细胞的分化诱导剂——维生素 A 酸。此外还有新发展的合成的 DNA 嵌入剂米托蒽醌等。

6.1. 激素拮抗剂

6.1.1. 他莫昔芬

他莫昔芬 (tamoxifen, ICI-46474) [10540-29-1] (80)，$C_{26}H_{29}NO$，分子量 371.53。2-[4-(1,2-二苯基-1-丁烯基)-苯氧基]-*N*,*N*-二甲基乙胺{2-[4-(1,2-diphenyl-1-butenyl)phenoxy]-*N*,*N*-dimethylethanamine}。熔点 96～98℃，临床使用的是他莫昔芬枸橼酸盐。他莫昔芬枸橼酸盐[54965-24-1]，$C_{32}H_{37}NO_8$。白色无嗅结晶性细粉，熔点 140～142℃。微溶于水，溶于乙醇、甲醇、丙酮。易吸湿。



(80)

他莫昔芬属非激素类雌激素拮抗剂，用于乳腺癌的治疗。

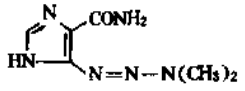
动物试验表明，他莫昔芬能抑制雌二醇对小鼠子宫和阴道的作用。在细胞水平上，它作为雌二醇的竞争者与胞浆中的雌激素受体结合，该药物-受体复合体可转入细胞核内而阻止染色体基因的开放，而不能进行转录等过程。

临床上，他莫昔芬用于晚期播散性乳腺癌病人。雌激素受体阳性病人的缓解率高。他莫昔芬是对绝经期后的晚期乳腺癌疗效较好，毒性较低的抗肿瘤药物。与阿霉素、长春新碱、甲氨蝶呤、环磷酰胺、5-氟尿嘧啶合并使用可提高疗效[165,166]。

他莫昔芬毒副作用较轻微，用药后可出现面部潮红、暂时性白细胞和血小板减少，但长期高剂量用药可能导致视网膜疾病以至视觉障碍。

6.2. 达卡巴嗪

达卡巴嗪 (氮烯咪胺, dacarbazine DTIC)，NSC-45388，[4342-03-4] (81)，$C_6H_{10}N_6O$，分子量 182.18。5-(3,3-二甲基-1-三氮烯基)-1*H*-咪唑-4-甲酰胺[5-(3,3-dimethyl-1-triazenyl)-1*H*-imidazole-4-carboxamide]。为棕色固体，遇热、酸和光不稳定。熔点 250～255℃ (同时分解)。



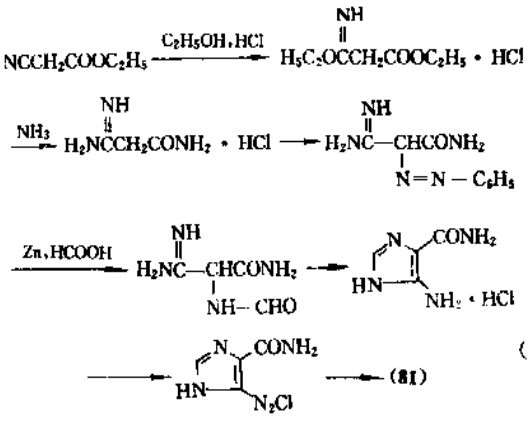
(81)

达卡巴嗪 (氮烯咪胺) 对多种实验动物肿瘤如 S180，腺癌 755，黑色素瘤 B16 和 L1210 白血病等有抑制作用。其作用机制尚未完全阐明，但认为在体内释放甲基正离子起烷化作用或作为嘌呤核苷酸前体的类似物局部抑制嘌呤核苷酸的合成。

达卡巴嗪主要用于治疗黑色素瘤，与长春新碱、卡氮芥联合使用，可提高疗效，对肉瘤如纤维肉瘤、平滑肌肉瘤和横纹肌肉瘤、脑瘤、肺癌也有一定疗效。

它的毒副反应有胃肠道反应如恶心、呕吐、食欲减退。骨髓抑制毒性表现为白细胞和血小板减少。在用药 3 至 4 周降至最低点，停药后 1～2 周恢复正常。

达卡巴嗪的化学合成[167,168]，如式 (46) 所示。



(46)

中国已生产达卡巴嗪，用于黑色素瘤等的治疗。

6.3. 丙卡巴肼

丙卡巴肼（甲基苄肼，procarbazine，ibenzmethyin），NSC-77213，[671-16-9] $C_{12}H_{19}N_3O$，分子量 221.30。*N*-异丙基-*α*-(2-甲基肼基)-对甲苯甲酸酰胺[*N*-isopropyl-*α*-(2-methylhydrazino)-*p*-toluamide]。临床使用其盐酸盐。其盐酸盐 [366-70-1] (82)，$C_{12}H_{20}ClN_3O$，分子量 257.80。熔点 223～226℃（甲醇），易溶于水。



(82)

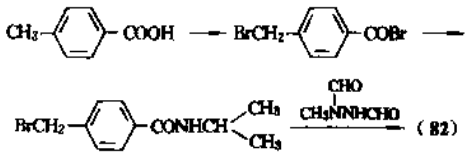
丙卡巴肼可使染色体断裂，延长细胞周期的有丝分裂间歇期 G_1 到 G_2 期。在体内，丙卡巴肼释放出甲基正离子与 DNA 结合，使 DNA 解聚。它与烷化剂，皮质激素，长春新碱均无交叉耐药性。

丙卡巴肼对何杰金氏病有较好疗效，与烷化剂、长春新碱、激素合用能显著提高疗效。

临床应用时的毒副反应有胃肠道反应如恶心、呕吐、口腔炎。骨髓抑制表现为白细胞和血小板减少。神经系统毒性有眩晕、嗜睡、精神错乱。此外有溶血、肝功能损害、皮炎、皮肤搔痒，色素沉着、脱发等。

丙卡巴肼又为单胺氧化酶抑制剂，与吩噻嗪、吗啡、杜冷丁等药物有协同作用，但应防止中枢神经过渡抑制。临床应用时，不宜食用高酪胺食物如香蕉、奶酪等。

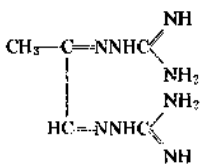
丙卡巴肼由对甲基苯甲酸合成[169～170]，如式 (47) 所示。



(47)

6.4. 米托胍腙

米托胍腙（丙脒腙 mitoguazone），NSC-32946，[459-86-9] (83)，$C_5H_{12}N_8$，分子量 184.21。甲基乙二醛双脒腙[methylglyoxal bis(guanylhydrazone)]，熔点 225℃（分解）。其双盐酸盐用于临床，米托胍腙双盐酸盐又名 methyl-GAG，$C_5H_{14}Cl_2N_8$，白色结晶性粉末，熔点 256～257℃，易溶于水。

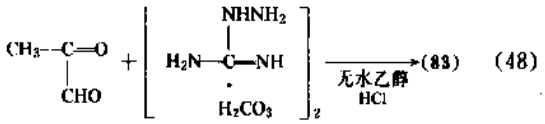


(83)

米托胍腙与抗代谢药及长春花生物碱等抗肿瘤药物无交叉耐药性，故常用于与这类药物的联合治疗急性粒细胞白血病，对急性非淋巴细胞白血病、恶性淋巴瘤、食管癌也有一定疗效。

米托胍腙的毒性，如骨髓抑制，胃肠道反应较严重。其它尚有皮炎、红斑、低血糖、耳鸣和听力下降等。对注射部位的静脉有刺激性，可引起静脉炎。

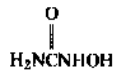
丙脒腙的化学合成[171,172]，如式 (48) 所示。



(48)

6.5. 羟基脲

羟基脲 (hydroxyurea，hydroxycarbamide，HU)，NSC-32065，[127-07-1] (84)，$CH_4N_2O_2$，分子量 76.06。羟基脲为白色或无色针状结晶，无臭无味，熔点 133～136℃，溶于水及热乙醇中。

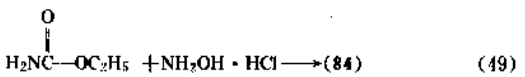


(84)

羟基脲为核苷酸还原酶抑制剂，能明显地抑制核糖核酸还原为脱氧核糖核酸，例如能阻止胞嘧啶核苷二磷酸还原为脱氧胞嘧啶核苷二磷酸，阻止鸟嘌呤核苷二磷酸还原为脱氧鸟嘌呤核苷二磷酸等。从而抑制 DNA 的合成。羟基脲为细胞周期特异性药物，选择性地对 S 期细胞有杀伤力，对 G_1/S 边界有延缓作用，从而使细胞同步化，集中于 G_1 期。因 G_1 期对放射线敏感。与放射治疗合并应用，可双重抑制细胞增殖周期的环节，提高治疗效果。

羟基脲因作用机制的不同，而与烷化剂、抗代谢剂无交叉耐药性。临床用于治疗慢性粒细胞白血病，对转移性黑色素瘤也有疗效。副反应主要为骨髓抑制，血红蛋白降低。消化道反应有恶心、呕吐、腹泻、口腔炎等。

羟基脲由盐酸羟胺和氰化钾[173]或由氨基甲酸乙酯和盐酸羟胺反应制得[174]，如 (49) 所示。

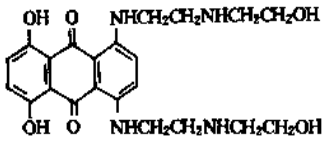


(49)

6.6. 米托蒽醌

米托蒽醌 (mitoxantrone，DHAQ)，NSC-279836，[65271-80-9] (85) $C_{22}H_{28}N_4O_6$，分子量 444.09。1,4-二羟基-5,8-双[[2-[(2-羟乙基)氨基]乙基]氨基]-9,10-蒽二酮，(1,4 dihydroxy-5,8-*bis* [[2-[(2-hydroxyethyl) amino]ethyl]amino]-9,10-anthracenedione)。本品从乙醇/

己烷中得结晶，熔点160～162℃，其紫外最大吸收值(乙

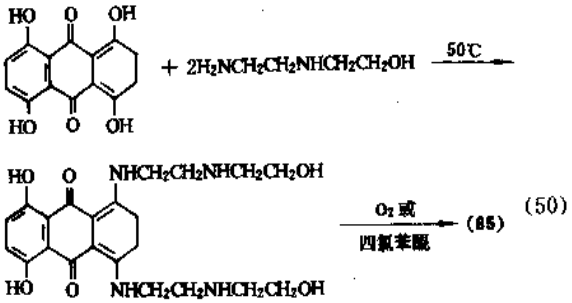


(85)

醇)：244，279，525，620，600nm (lgε 4.64，4.31，3.70，4.37，4.38)。难溶于水，微溶于甲醇，不溶于乙腈、氯仿、丙酮。临床使用米托蒽醌的双盐酸盐(DHAD)，NSC-301739，$C_{22}H_{30}Cl_2N_4O_6$，分子量517.41。从水/乙醇中得蓝黑色结晶，熔点203～205℃，其紫外最大吸收值(水)：241，273，608，658nm (ε 41000，12000，19200，20900)。

米托蒽醌作用于DNA，对于增生性和非增生性的人培养细胞均有杀灭作用，因而对快速和慢速生长的肿瘤均有活性。临床用于治疗晚期乳腺癌、非何杰金氏淋巴瘤和成人非急性淋巴细胞白血病。主要毒副反应为白细胞和血小板减少。常见副作用为恶心和呕吐。其它有过敏反应、经闭、厌食、便秘、腹泻，胃肠道出血、胃炎、粘膜炎等。

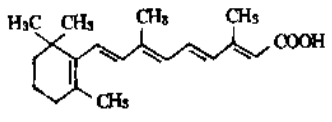
其合成路线[175,176]，如(50)所示。



(50)

6.7. 全反式维生素A酸

全反式维生素A酸(维生素A酸，retinoic acid)[302-79-4](86)，$C_{20}H_{28}O_2$，分子量300.42[177]。3,7-二甲基-9-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2,4,6,8-壬四烯酸[3,7-dimethyl-9-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2,4,6,8-nonatetraenoic acid]。天然存在及用于肿瘤化学治疗的是全反式维生素A酸，从乙醇中得结晶，熔点180～182℃，其紫外最大吸收值(甲醇)：351nm (ε 45000)。



(86)

维生素A酸能诱导HL-60细胞和急性早幼粒细胞白血病病人的早幼粒细胞[178,179]。13-顺式维生素A酸及全反式维生素A酸对肿瘤细胞都有诱导分化作用，当浓度在10^{-6}mol/L时，两者作用效果相近，但在10^{-8}mol/L时，13-顺式维生素A酸几乎无诱导分化作用，而同样浓度的全反式维生素A酸仍有明显的分化作用[180]。临床上，全反式维生素A酸治疗急性早幼粒白血病，完全缓解率高。它的治疗作用是促使白血病细胞诱导分化成熟，控制DIC和纠正异常的促凝血过程，且使外周白细胞上升，成熟的中性粒细胞也增多，功能趋正常[181～183]。

全反式维生素A酸可由维生素A经氧化制得[184]。

迄今为止，世界各国仍十分注重抗肿瘤新药的研究与开发，这不仅包括化学治疗药物，也包括生物效应调节剂，其中有部分正在进行临床前药理、毒理评价或正在进行临床研究。预计在不久将有一批新型药物投入临床应用。这将会改善肿瘤患者的生命质量、延长患者生命率、提高缓解率。随着研究开发的不断深入，人们离开攻克癌症这一顽症的日子将越来越接近。

参考文献

[1] Price, C. C., Gancher, G. M., Koneru, P. et al., *Biochem. Biophys. Acta* **168**,327(1968).

[2] Olvin, M., "Pharmacologic Principles of Cancer Treatment",pp. 276～308,Saunders,S. W.,Philadelphia.1982.

[3] Goldstein, N. O., Rutman, R. J., *Cancer Res.*, **24**.1363 (1964).

[4] Ruddon, R. W., Johnson, J. M., *Mol. Pharmacol.*, **4**,258 (1968).

[5] Wheeler, G. P., Alexander, J. A., *Cancer Res.*, **29**,98 (1969).

[6] Prelog, V. et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **7**,93(1935).

[7] Hanby, W. E., Rydon, H. N., *J. Chem. Soc.*, 513(1947).

[8] Abrams et al., *J. Chem. Soc. Ind.*, (*London*), **68**,280 (1949).

[9] "Fourth Annual Report on Carcinogens (NTP 85-002)", p. 64,1985.

[10] Arnold, H. et al., *Naturwiss.*, **45**,64(1957).

[11a] Arnold, H. et al., *Nature*, **181**,931(1958).

[11b] Arnold, H. et al., *Angew. Chem.*, **70**,539(1958).

[12] 上海第十二制药厂，医药工业，(5)，35(1976)。

[13] Cox, P. J., Former, P. B., Jarman, M. et al., *Biochem. Pharmacol.*, **25**,993(1976).

[14] Kawashima, T. et al., *J. Org. Chem.*, **43**,1111(1978).

[15] Sato, T. et al., *J. Org. Chem.*, **48**,98(1983).

[16] Everett, J. L., Robert, J. J. et al., *J. Chem. Soc.*, 2386 (1953).

[17] US 3046301(1962), Phillips(Burrough Wellcome).

[18] Berger, F. et al., *J. Org. Soc.*, 2409(1954); 1223(1955).

[19] Dreckart, K. L. et al., *Drugs*, **42**(3), 428～467(1991).

[20a] ES 526194(1983),(Sociedad Espanola Especialidates Farmaco Terapeuticas S. A.).
[20b] PL 149593(1991),Stec,W. J. et al. ,(Instityt Przemyslu Farmaceutycznego,Polska Academia Nauk).
[21] US 2917432(1959),Timmis,G. M. (Burroughs Wellcome).
[22a] US 2670347 (1954), Kuhn, M. et al. (Amer. Cyanamid Co.).
[22b] Bestian et al. ,*Ann.* ,**566**,210(1950).
[23] US 2520619 (1950), Wystrach, K. (Amer. Cyanamid Co.).
[24a] Khan,A. H. et al. ,*J. Med. Chem.* **19**(2),313(1976).
[24b] Nakao,H. et al. ,*Chem. Pharm. Bull.* ,**20**(9),1968(1972).
[25a] Weinkam, R. J. , Deca, D. F. , *Cancer Res.* ,**42**,1008 (1982).
[25b] Kohn,K. W. et al. ,*Cancer Res.* **37**,1450(1977).
[26] Johnston,T. P. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**6**,669(1963).
[27] 上海医药工业研究院,医药工业,(7),24(1972)。
[28] 上海医药工业研究院,医药工业,(4),17(1975)。
[29] Burns,H. D. et al. ,*Org. Prep. Proced. Int.* ,**6**,259(1974).
[30] Johnston,T. P. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**18**,104,568(1975).
[31] US 4057684(1977),Kimura,C. ,Sekine,J. (Tokyo Tanabe Co.).
[32] US 4156777(1979),Kimura,G. (Tokyo Tanabe Co.).
[33] Khayat,D. et al. ,*J. Nat. Cancer Inst.* ,**80**,1407(1988).
[34] Khayat,D. et al. ,*Cancer Res.* ,**47**,6782(1987).
[35] FR 2536075 (1984); US 4567169 (1986), Lavjelle, G. , Cadennec,C. (ADIR).
[36] DE 2257360(1973),Nakao,H. et al. ,(Sankyo Co.).
[37] Nakao. H. et al. ,*Yakugaku Zasshi*,**94**,1932(1974).
[38] GB 959407(1964),(Chinoin Co.).
[39] Medina,W. ,Kirwood,J. M. ,*Cancer Treat. Rep.* ,**66**,195 (1982).
[40] NL 6600395(1966),Horvath-Lengyel,P. et al. (Chinoin Co.).
[41a] Seeger,D. R. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**71**,1753(1949).
[41b] Piper,J. R. et al. ,*J. Heterocycl. Chem.* ,**12**,279(1974).
[42] Heidelberger,C. ,Chandhavi,N. K. et al. ,*Nature*. **179**,663 (1957).
[43] Duschisky,R. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**79**,4559(1957).
[44] US 2970139 (1961), Heidelberger, C. et al. (Hoffmann-La Roche).
[45] US 2949451 (1960); US 3041335 (1962), Hoffer (Hoffmann-La Roche).
[46] Hillers, S. A. et al. , *Doklady Akad. Nauk. SSSR.* **176**,332 (1967).
[47] GB 1168391(1969),Hillers,S. et al. (Institute of Organic Synthesis,Academic Science,Latvian,S. S. R.).
[48] FR 1574684(1969),Hillers,S. et al. (Institute of Organic Synthesis,Academic Science,Latvian,S. S. R.).
[49] Kametani,T. et al. ,*J. Heterocycl. Chem.* ,**14**,473(1977).
[50] JP 77-78886 (1977), Ozaki, S. et al. (Mitsui Toatsu Chemicals).
[51] US 4071519(1978),Ozaki,S. (Mitsui Toatsu Chemicals).
[52] Hartmann,H. ,Maiter,A. ,*Cancer Res.* ,**42**,2412(1982).
[53] Armstrong,R. D. et al. ,*Cancer Chemoth. Pharmacol.* ,**11**,102 (1983).
[54] Abele,R. et al. ,*J. Clin. Oncol.* ,**1**,750(1983).
[55] Cook,A. F. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**22**,1330(1979).
[56] US 4071680(1978),Cook,A. F. (Hoffmann La Roche).
[57] US 3116282(1963),Hunter,et al. (Upjohn Co.).
[58] Shen,T. Y. et al. ,*J. Org. Chem.* ,**30**,835(1965).
[59] Fromageot,H. P. M. ,Reese,C. B. ,*Tetrahedron Lett.* ,3499 (1966).
[60a] Robert,W. ,*J. Org. Chem.* ,**32**,816(1967).
[60b] Hessler,E. J. ,*J. Org. Chem.* ,**41**,1828(1976).
[61a] Aoshima,M. et al. ,*Cancer Res.* ,**36**,2726(1976);**37**,2481 (1977).
[61b] Yamada,K. et al. ,*Cancer Res.* ,**70**,219(1980).
[62] DE 2426304 (1975), Ishida, T. et al. (Asahi Chemical Industry Co. ,Ltd.).
[63] Kelley,C. J. et al. ,*Cancer Treat. Rep.* ,**62**,1025(1978).
[64] Pregemann,P. G. et al. ,*Cancer Res.* ,**38**,2458(1978).
[65] Piskala, A. et al. , *Coll. Czech. Chem. Commun.* ,**29**,2060 (1964).
[66] NL 6403587(1965),Sorm,F. ,Piskala,A. (Cesk. Acad. Ved.).
[67] Skoda,et al. ,*Experientia*,**13**,150(1957).
[68] Prystas,M. et al. ,*Chem. & Ind.* (*London*)947(1961);CS 92697(1959),Sorm,F. et al. ;*CA*,**54**,15411g(1960).
[69] Elion,G. B. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**74**,411(1952).
[70] US 2721866(1955);2724711(1955),Elion,G. B. et al. (Burroughs Wellcome).
[71] Beaman, A. G. et al. , *J. Amer. Chem. Soc.* , **83**,4038 (1961).
[72] Elion,G. B. et al. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**77**,1676(1955).
[73] US 2687709(1954);2800473(1957);2884667(1959), Hitchings,G. H. et al. (Burroughs Wellcome).
[74] US 3019224(1962);3132144(1964),Hitchings,G. H. (Burroughs Wellcome).
[75] Montgomery,J. A.,Hewson,K. et al. ,*J. Med. Chem.* ,**12**, 498(1969).
[76] Montgomery, J. A. et al. , *J. Heterocycl. Chem.* ,**16**,157 (1979).
[77] 甄永苏,韩锐,"肿瘤化学预防及药物治疗",266～272页,北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社,北京,1991年。
[78] 同[77],435～455页。
[79] Denny, W. A. et al. , in Neidle, S. (ed.), "Molecular Aspects of Anticancer Drug Action", Macmillan, London,

1983.
[80] Di Marco, A. et al., in Hahn, F. E., Corcoran, J. W., (eds), "Antibiotics", vol. 3, pp. 101～128, ;Springer Verlag, New York, 1975.
[81] Arcamone, F., "Topics in Antibiotics Chemistry", vol. 2, p. 8;99, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1978.
[82] Wierrik, P. H., "Anthracyclines: Current Status and Development", p. 273, Academic Press, New York, 1980.
[83] Oki, T. et al., *J. Antibiot.*, **28**, 830(1975).
[84] Cassinelli, G, et al., *Giorn. Microbiol.*, **11**, 167(1963); *CA*, **62**, 948(1965).
[85] Di Marco, A. et al., *Nature*, **201**, 706(1964).
[86] Arcamone, F, et al., *Tetrahedron Lett.*, (13), 1007(1969).
[87] Arcamone, F. et al., *Biotechnol. Bioeng.*, **11**, 1101(1969).
[88] Di Marco, A. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **53**, 33(1969).
[89a] Arcamone, F. et al., *Chim. Ind. (Milan)*, **51**, 834(1969).
[89b] Acton, E. M. et al., *J. Med. Chem.*, **17**, 659(1974).
[90] Suzuki, F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 2272(1978).
[91] Swenton, U. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6188 (1978).
[92] Workulich, P. M. et al., *Tetrahedron*, **41**, 3455(1985).
[93] DE 2516866(1975); US 4058519(1977), Arcamone, F. et al. (Soc. Farmaceut. Italia).
[94] Umezawa, H. et al., *J. Antibiot.*, **32**, 1082(1979); EP 14853(1980), (Microbiochem. Res. Found. Japan).
[95] DE 3532568(1974), Umezawa, H. et al. (Microbiochem. Res. Found. Japan).
[96a] Brockmann, H., *Angew. Chem.*, **72**, 939(1960).
[96b] 林文良等,抗生素, **5**(1), 1(1980)。
[97a] Manaker, R. A. et al., *Antibiot. Ann.*, 853(1954/1955).
[97b] Bullock, B. et al., *J. Chem. Soc.*, (7), 3280(1957).
[98a] Umezawa, H., et al., *J. Antibiot. Ser. A.*, **18**, 200(1966).
[98b] Takita, T. et al., *J. Antibiot.*, **22**, 237(1969); **25**, 755 (1972).
[99a] Fujii, A. et al., *J. Antibiot.*, **26**, 398(1973).
[99b] Aoyagi, Y. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 5537(1982).
[100] Saitp, S. et al., *J. Antibiot.*, **36**, 92(1983).
[101] Takita, T. et al., *J. Antibiot.*, **26**, 254(1973).
[102] Fujii, A. et al., *J. Antibiot.*, **27**, 73(1974).
[103a] Tanaka, W. et al., *Heterocycles*, **13**, 469(1979).
[103b] Kawassuchi, H. et al., *J. Antibiot.*, **30**, (10), 779;789 (1977).
[104a] US 4051237(1977), Kawaguchi, H. et al. (Bristol-Myers).
[104b] Kawaguchi, H. et al., *J. Antibiot.*, **30**, 779.789(1977).
[105] Hata, L. et al., *J. Antibiot., Ser. A.*, **9**, 142(1956).
[106a] Shirahata, K. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 7199 (1983).
[106b] Wakaki, S. et al., *Antibiot. & Chemother.*, **8**, 228(1958).
[107] Webb, J. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3185;3187 (1962).
[108a] Grundy, W. et al., *Antibiot & Chemother.*, **3**, 1215(1953).
[108b] Philip, J. E. et al., *Antibiot & Chemother.*, **3**, 1258(1953).
[109] Rao, K. V. et al., *Antibiot & Chemother.*, **12**, 182(1962).
[110] Beplin, V. A. et al., *Nature*, **218**, 193(1968).
[111] Herr, Q. R. et al., *Antibiot. Ann.*, 236(1959/1960).
[112] FR 1434920(1960), Bergy, M. F. (Upjohn Co.); *CA*, **65**, 17661(1966).
[113] Ishida, N. et al., *J. Antibiot., Ser. A*, **18**, 68(1965).
[114] Rao, K. V. et al., *Antibiot. Ann.*, 950(1959/1960).
[115] Noble, R. L. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **76**, (3), 882～894(1958).
[116] Gorman, M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4745;4754 (1959).
[117] Neuss, N. et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1440(1964).
[118] Moncrief, J. M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4963 (1965).
[119] Potier, P. et al., *Chem. Commun.*, 670(1975).
[120] Kutney, J. P. et al., *Liegdia* **40**, 107(1977).
[121] DE 2415980(1974), Gullinan, G. U. et al. (Eli Lilly).
[122] Burnett, C. J. et al., *J. Med. Chem.*, **21**, 88(1978).
[123] 肿瘤防治研究, (1), 7～18(1976)。
[124] Wall, M. E. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3888(1966).
[125] Kepler, J. A. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 3853(1969).
[126] Corey, E. J. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 2140(1975).
[127] Splitter, J. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4074(1971).
[128] Volkmann, R. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5576 (1971).
[129] Tang, C. S. F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 159(1975).
[130] Bradley, T. J. C. et al., *J. Org. Chem.*, **41**, 699(1976).
[131] Kametani, T. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, 1563 (1981).
[132] Gottlieb, J. A. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **54**, 461(1970).
[133] Gallo, R. C. et al., *J. Nat. Cancer Inst.*, **46**, 789(1971).
[134] 中华医学杂志, (10), 598(1978)。
[135a] CH 514578(1971), Kuhn, M. et al. (Sandoz Ltd.).
[135b] Keller-Juslen, C. et al., *J. Med. Chem.*, **14**, 936(1971).
[136] JP 61-134396(1986), Fujii, T. et al. (Nippon Kayaku Co., Ltd.).
[137] CN 1057054(1991); US 5206350(1933). 王志光,马维勇,张锦年(上海医药工业研究院)。
[138] ZA 6607585(1968), Von Wartburg, A. (Sandoz Ltd.).
[139] US 3524844(1970), Keller Juslen, C. (Sandoz Ltd.).
[140] Gad el-Mawla, N. M. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **62**, 993 (1978).
[141] Clark, P. I. ,et al., *Clin. Pharmacokinet.*, **12**, 223(1987).
[142] Hacker, D. et al., *Cancer Res.*, **37**, 3287(1987).
[143] Ho, P. P. K. et al., *J. Biol. Chem.*, **245**, 3708(1970).
[144] Maita, T. et al., *Z. Physiol. Chem.*, **361**, 105(1980).
[145] Adamson, R. H. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **52**, Part 1, 617

(1968).
[146] Capizzi, R. L. et al., in Holcenberg, S., Roberts, J. (eds), "Enzymes as Drugs", pp. 1~24, Wiley, New York, (1981).
[147] Wani, M. C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2325(1971).
[148] Schriff, P. B. et al., *Nature*, **277**, 665(1979).
[149] Schriff, P. B. et al., *J. Cell Biol.*, **91**, 479(1981).
[150a] Danis, J. N. et al., *J. Org. Chem.*, **51**, 46(1986).
[150b] Pettersson, L. et al., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2753(1987).
[151] Holton, R. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 6558 (1988).
[152] Gueritt-Voegelein, F. et al., *J. Nat. Products*, **50**, 9(1987).
[153a] EP 253737(1988), Colin, M. et al. (Rhone-Poulenc).
[153b] Danis, J. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 5917(1988).
[154] Kingston, D. G. I. et al., in Atta ur-Rahman et al., (eds), "New Trends in Natural Products Chemistry", pp. 219~235, Elsevier, Amsterdam(1986).
[155] Rosenberg, B. et al., *Nature*, **205**, 698(1965); **222**, 385 (1972).
[156] Scowell, W. M. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 120 (1977).
[157] Cohen, G. L. et al., *Science*, **203**, 1014(1979).
[158] Presttayko, A. W. et al., "Cisplatin, Current Status and New Developments", p. 527, Academic Press, New York, 1980.
[159] Kauffmann, G. B. et al., *Inorg. Synth.*, **7**, 239(1963).
[160] Dhara, S. C. et al., *Indian J. Chem.*, **8**, 193(1970).
[161] Smith, I. E. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **69**, 43(1985).
[162] NL 7307863(1985), Cleare, M. J. et al. (Research Co.).
[163a] US 4140707(1979), Cleare, M. J. et al. (Research Co.).
[163b] Harrison, R. C. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **46**, L15(1980).
[164a] BE 890209(1982), Hydes, R. C. et al. (Johnson, Matthey PLC).
[164b] Calvert, A. H. et al., *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **9**, 140 (1979).
[165] Jordan, V. C. et al., *Cancer Treat. Rep.*, **64**, 745(1980).
[166] Furr, B. J. A. et al., *Pharmacol. Ther.*, **25**, 127(1984).
[167] Shealy, Y. F. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 2150(1962).
[168] Hano, K. et al., *Gann*, **59**, 207(1968).
[169] BE 823841(1975); US 4026897(1977), Nakagawa, K. (Otsuka Co.).
[170] Yoshizaki, S. et al., *J. Med. Chem.*, **19**, 1138(1976).
[171] Baiocchi, F. et al., *J. Med. Chem.*, **6**, 431(1963).
[172] Olivario, V. T. et al., *J. Pharm. Sci.*, **52**, 202(1963).
[173] Fresler, W. F. C. et al., *Ann.* **150**, 242(1869).
[174] US 2705727(1955), Graham, P. J. (Du Pond).
[175] Zee-Cheng, R. K. Y. et al., *J. Med. Chem.*, **21**, 291 (1978).
[176] Murdock, K. C. et al., *J. Med. Chem.*, **22**, 1024(1979).
[177] Sporn, M. B. et al., "The Retinoids", vol. 1~2, Academic Press, New York, 1984.
[178] Huang, Meng-er et al., *Blood*, **72**, 567(1988).
[179] Frickel, F. et al., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 709(1985).
[180a] Chomienne, C. et al., *Blood*, **76**, 1710(1990).
[180b] 孙关林等, 中华血液学杂志, **13**, 135(1992)。
[181] 王学文等, 中华血液学杂志, **11**, 141(1990)。
[182] Castaigne, S. et al., *Blood*, **76**, 1704(1990).
[183] 陈子兴等, 中华血液学杂志, **11**, 121(1990)。
[184] DE 2061507(1971); US 3746730(1973), Marbet, R. (Hoffmann-La Roche).

kang

钪 Scandium

见稀土元素。

kexianna

苛性钠 Caustic Soda

见烧碱。

keli fenli

颗粒分离 Particle Separation

见颗粒技术；矿物分选。

keli jishu

颗粒技术　Particle Technology

卢寿慈　北京科技大学矿物研究所

1.　概述 …… 939
1.1.　发展概况 …… 939
1.2.　范围 …… 940
2.　颗粒的形状 …… 940
2.1.　颗粒几何形状的定性描述 …… 940
2.2.　颗粒几何形状的定量描述 …… 940
2.2.1.　形状系数 …… 940
2.2.2.　形状指数 …… 941
2.2.3.　颗粒形状的现代表征方法 …… 942
3.　粒度 …… 942
3.1.　单个颗粒的粒径 …… 943
3.2.　粒度分布 …… 943
3.3.　颗粒粒度的测量 …… 945
3.3.1.　筛分分析 …… 945
3.3.2.　显微测量法 …… 945
3.3.3.　沉降分析 …… 946
3.3.4.　电阻变化法 …… 948
3.3.5.　光测量法 …… 948
4.　分级 …… 948
4.1.　分级效果的评价 …… 948
4.1.1.　按误粒级含量来确定分级粒度的分级效率 …… 948
4.1.2.　用分配曲线来确定分级粒度和分级效率 …… 949
4.1.3.　公式计算法 …… 949
4.2.　气流分级 …… 949
4.2.1.　分类 …… 949
4.2.2.　分级操作 …… 950
4.2.3.　空气分级器 …… 950
4.3.　水力分级 …… 950
4.3.1.　分类 …… 950
4.3.2.　机械分级机 …… 951
4.3.3.　水力旋流器 …… 951
4.3.4.　水力分级机 …… 952
4.4.　筛分 …… 952
4.4.1.　分类 …… 952
4.4.2.　振动筛 …… 952
4.4.3.　固定筛 …… 953
5.　贮运 …… 953
5.1.　贮运方案 …… 953
5.1.1.　运输系统的选择 …… 953
5.1.2.　散料的流动性质 …… 954
5.1.3.　散料的其它性质 …… 954
5.2.　料仓 …… 955
5.2.1.　料仓中的应力分布 …… 955
5.2.2.　物料从料仓中的流出 …… 955
5.3.　机械运输设备 …… 956
5.3.1.　皮带运输机 …… 956
5.3.2.　振动运输机 …… 956
5.3.3.　螺旋运输机 …… 957
5.3.4.　斗式提升机 …… 957
5.3.5.　埋刮板（链板）运输机 …… 958
5.3.6.　给料机 …… 958
5.4.　流体输送 …… 958
5.4.1.　水力输送 …… 959
5.4.2.　风力输送 …… 960
参考文献 …… 963

1.　概　述

1.1.　发展概况

自然界中大部分物质是呈颗粒状存在的。工农业生

产中几乎无处不同颗粒或颗粒群体有关联。关于颗粒的知识早已在各种生产领域及学科中发展、积累，例如许多工程技术都离不开物料的粉碎、分级、贮运，而颗粒群在流体中的运动则是一系列工业生产所涉及的重要课题。

把颗粒的普遍性质及行为、各种颗粒加工及处理的单元操作归纳、整理成为一门独立的学科的初步尝试，始于本世纪40年代，Dallavalle于1943年发表的“Micromeritics”一书算得上是颗粒学及颗粒技术创立的里程碑。此后的20年，颗粒技术在美国、德国、英国及日本获得了较大发展，相继创立了独立的颗粒技术（或粉体工程）专门学会，在大学单独设课，并出现了一系列专著及手册。至本世纪80年代，颗粒学及颗粒技术作为一门跨学科的边缘科学技术已获得世界科技界的公认。第一届世界颗粒技术大会于1986年4月在联邦德国Nürnberg召开。中国已于1986年正式成立了颗粒学及颗粒技术专门学会——中国颗粒学会。

1.2. 范 围

颗粒技术具有极强的综合性，它所包括的内容非常广泛，大体上可归纳为如下几方面。

（1）颗粒几何特征及测量 包括粒径、粒径分布、形貌、表面的描述、模型建立及测量技术等。

表1 颗粒技术单元操作分类

分类	基本特征		单元操作
	参与相	特 征	
分离	固/固	按粒度	分级
		按物理性质	分选
	固*/液	（有*号者为分散相）	沉淀、过滤、干燥
	固*/气		收尘
	液*/液		破乳
混合	固/固	两种以上不同性质颗粒	混匀
	固/液	固相在液相中分散	搅拌
	固/气	固相在气相中分散	喷雾、气溶胶
	液/液		乳化
粉碎	气/液或固		充气、发泡
	固相		粉碎
	液/气		喷雾
聚团	固相		造粒、压块、烧结
	固/液		絮凝
贮运	固体颗粒料		贮存
			运输
			包装

（2）颗粒的性质 颗粒的物理性质、化学性质、表面性质、颗粒与流体介质的相互作用、颗粒集合体（散料体）特性及测量（散料体力学、静力学及动力学和散料物理）等。

（3）颗粒制备及处理过程 包括诸如粉碎、分级、混合、造粒、贮运及包装、固气分离（例如集尘）、固液分离（例如过滤、干燥）等颗粒单元操作。按照其基本特征，可进一步归纳分类，如表1所示。

（4）颗粒过程的检测及控制 包括采样、料位、温度、压力、流量及浓度等。

多数颗粒单元操作如粉碎、干燥、混合、气固分离、液固分离、造粒和压块等在此不再赘述。而着重讨论：(a) 颗粒的几何特征及测量；(b) 分级；(c) 散料贮运。

2. 颗粒的形状[1~4]

颗粒的形状是指一个颗粒的轮廓或表面上各点所构成的图象。

2.1. 颗粒几何形状的定性描述

由于颗粒形状千差万别极为复杂，最简单的方法是用语言术语定性地加以描述，如表2所示。

表2 颗粒形状的定性描述

形状	描 述
针 状	针形体
多角状	具有清晰边缘或有粗糙的多面形体
结晶状	在流体介质中自由发展的几何形体
枝 状	树枝状结晶
纤维状	规则的或不规则的线状体
片 状	板状体
粒 状	具有大致相同量纲的不规则形体
不规则状	无任何对称性的形体
模 状	具有完整的，不规则形体
球 状	圆球形体

2.2. 颗粒几何形状的定量描述

最简单的颗粒几何形状的定量描述方法是找出颗粒形状与颗粒特征“尺寸”之间的数学关系。常用的有形状系数（shape factor）及形状指数（shape index）等。

2.2.1. 形状系数

形状系数反映颗粒偏离球体的程度。将颗粒的实际体积V、表面积S、比表面积S_v与颗粒的粒径d关联起来可以得到三种形状系数：

体积形状系数 $\Phi_v=V/d^3$

表面积形状系数 $\Phi_S=S/d^3$

比表面形状系数　$\Phi_{SV}=\Phi_S/\Phi_V$

表3列出几种规则形状颗粒的形状系数。

表3　颗粒的形状系数

颗粒形状	Φ_S	Φ_V	Φ_{SV}
球形 $l=b=t=d$	π	$\pi/6$	6
倒椎形 $l=b=t=d$	0.8π	$\pi/12$	9.7
圆板形 $l=b$，$t=d$	$3\pi/2$	$\pi/4$	6
$l=b$，$t=0.5d$	π	$\pi/8$	8
$l=b$，$t=0.2d$	$7\pi/10$	$\pi/20$	14
$l=b$，$t=0.1d$	$3\pi/5$	$\pi/40$	24
立方形体 $l=b=t$	6	1	6
方柱体及方板形 $l=b$			
$t=b$	6	1	6
$t=0.5b$	4	0.5	8
$t=0.2b$	2.8	0.2	14
$t=0.1b$	2.4	0.1	24

注：表中 l、b、t 和 d 分别表示其长、宽、厚三轴径和直径。

由于颗粒的粒径有不同的定义及表示方法，形状系数亦随之有不同的值。

2.2.2.　形状指数

它是颗粒的实际形状与预设的理想几何形状的比较，是描述颗粒外形的无因次组合。常用的有如下几种。

(1) 均齐度　设一颗粒被一矩形体包围，矩形体的长、宽、厚分别用 l，b 和 t 表示，则颗粒长短度为 l/b（长径/短径），扁平度为 b/t（短径/厚度），二者之比为 Zigg 指数 F。

$$F=lt/b^2$$

$l=t=b$ 的立方体的上述各项指数均等于1。该指数在地质学中得到应用。

(2) 体积充满度 f_V　颗粒的外接矩形体与颗粒体积之比为：

$$f_V=lbt/V$$

体积充满度的倒数可看作颗粒接近其外接矩形体的程度。在表示磨料颗粒抗碎裂上采用。

类似的指数还有 Schulz 指数，

$$K=nl^2b-100$$

式中　n——100cm³中的颗粒数，$n=100/V$。

Schulz 指数常用于评价铺路碎石的形状，K 值越小，说明石块充填得越紧密。

(3) 面积充满度 f_b　面积充满度又称容积系数(bulkness factor)，它表示颗粒投影面积 A 与最小外接矩形的面积之比。常用于粉末冶金。

$$f_b=A/lb$$

(4) 球形度　分为真球形度 φ 和实用球形度 φ_w。真球形度为与颗粒等体积的球体表面积和颗粒表面积之比，适用于表面积和体积可以计算的颗粒，φ 越小，表示颗粒形状越不规则。表4列举几种规则几何形状颗粒的真球形度。

表4　颗粒的真球形度

形状	球形	类球形	多角形	长条形	扁平形
φ	1.0	1.0～0.8	0.8～0.65	0.65～0.5	<0.5

实用球形度 φ_w 用于形状不规则的，表面积测定有困难的颗粒，是面积等于颗粒投影面积的圆与颗粒投影图最小外接圆的直径比。最小外接圆的直径可用圆形筛孔确定。

(5) 圆形度 X　圆形度表示颗粒的投影与圆接近的程度。又称为轮廓比，见图1。

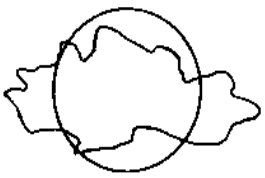


图1　圆形度或轮廓比

$$X=L_c/L$$

式中　L——颗粒投影轮廓的周长；

L_c——与颗粒投影面积相等的圆的周长。

圆形度在显微镜及图象分析中有广泛应用。圆形度的倒数称为周长比，用于沉淀物的水力输送中。

(6) 表面粗糙度　表面粗糙度表征颗粒的表面结构。常用的有粗糙度和表面指数两种表示法。

粗糙度又称圆角度 M，表示颗粒棱角磨损程度，见图2。

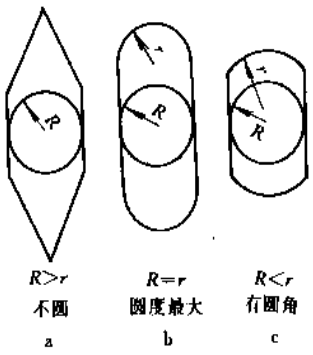


图2　圆角度的类型

其定义为：

$$M=\Sigma r_i/NR$$

式中 r_i——颗粒轮廓上的曲率半径；

R——最大内接圆半径；

N——测量的角数。

就总体而言，随着 M 的增大，r 接近于 R，圆角度可以表示颗粒被研磨的程度。

表面指数 Z 定义为：

$$Z=L^2/12.64A$$

式中 A——颗粒的投影面积；

颗粒表面越粗糙，L 越大，表面指数 Z 也越大。

2.2.3. 颗粒形状的现代表征方法

近年来，随着计算机和图象技术的迅猛发展，颗粒形状的测量和表征有很大进展[1,5]。

从显微镜或电子显微镜中观察到的颗粒是它的轮廓或投影。图象分析中常常使用极坐标描述颗粒的轮廓，其分析步骤是先对颗粒的图象进行扫描，得到颗粒边界的 $x-y$ 坐标，然后求质心，将直角坐标变换成极坐标。图3表示用极坐标描述一个砂粒的侧形，其中 $R(\theta)$ 是半径向量，θ 是极角，R_m 是最大半径。

半径向量 $R(\theta)$ 和极角之间的数学关系可用任何正交函数表示。

Fourier 函数是应用最广泛的方法，它通过一系列正弦函数和余弦函数的加合来描述任意的几何图形。可以利用 Fourier 系数 a_n 和 b_n 定义颗粒的大小项和形状项，即所谓 (R,θ) 法。

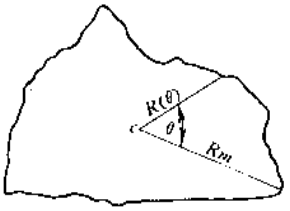


图3 一个砂粒的侧形

对于复杂形状，例如存在内陷点的颗粒，Fourier 变换难以处理，近年来又发展出了 (ψ,s) 法和 (ψ,l) 法用以解决多值问题。

在精确描述颗粒的表面形貌方面，除了 Fourier 方法外，还可以采用方波函数法[6]，纯正弦函数法[7]及分数维方法[8]等。Mandelbrot[8]引入 Fractal dimension 来描述没有第一周长的曲线，曲线的形状越复杂，分数维的数值就越大。分数维不仅可以解决颗粒边界的粗糙度问题，还可以定量地描述颗粒表面的结构，因此可以有效地描述卷褶状颗粒或颗粒聚团。

3. 粒 度[1,5,9,10]

在日常生活和生产实践中常见到的颗粒粒度范围如图4所示。

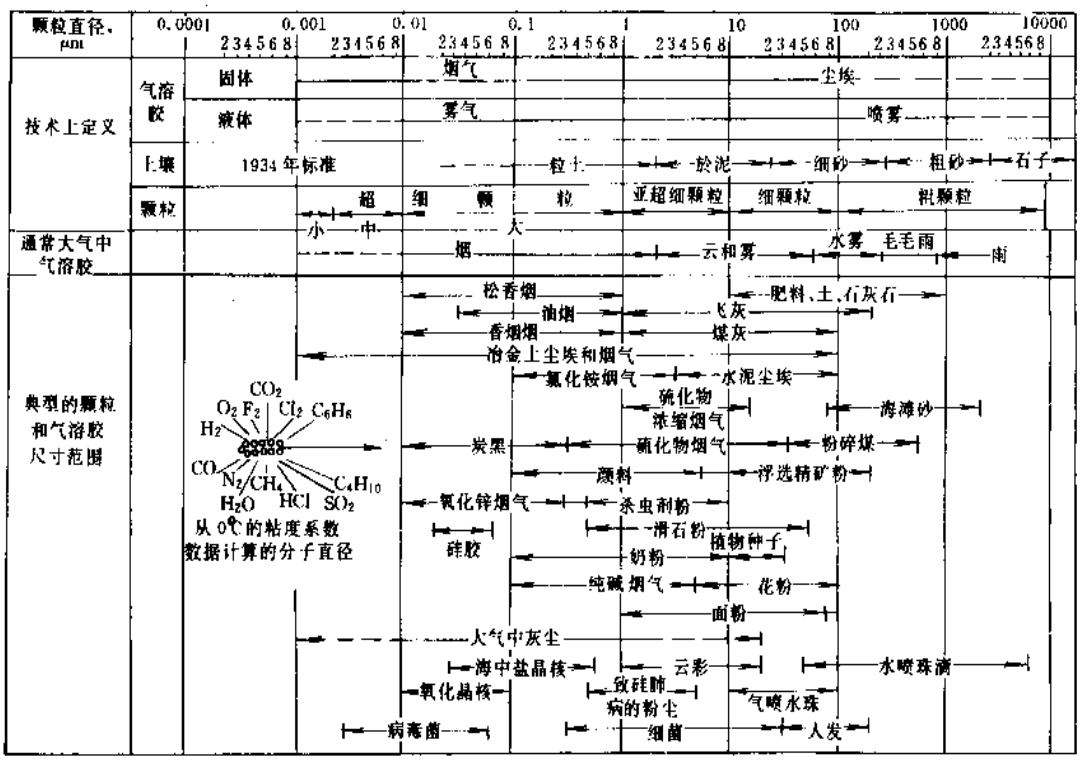


图4 典型的颗粒和气溶胶尺寸范围

表5　颗粒粒径的定义

类别	名　称	符号	计算式	物理意义或定义
三轴径	二轴平均径	d_b	$\frac{l+b}{2}$	平面图形的算术平均
	三轴平均径	d_c	$\frac{l+b+t}{3}$	立体图形的算术平均
	三轴调和平均径	d_k	$\frac{3}{\frac{1}{l}+\frac{1}{b}+\frac{1}{t}}$	同外接长方体有相同比表面积的球的直径或立方体的一边长
	二轴几何平均径	d_y	$\sqrt{lb}$	平面图形的几何平均
	三轴几何平均径	d_z	$\sqrt[3]{lbt}$	同外接长方体有相同体积的立方体的一边长
球当量径	体积直径	d_v	$\sqrt[3]{6V/\pi}$	与颗粒具有相同体积的圆球直径
	面积直径	d_s	$\sqrt{S/\pi}$	与颗粒具有相同面积的圆球直径
	面积体积直径	d_{SV}	d_v^3/d_s^2	与颗粒具有相同外表面和体积比的圆球直径
	阻力直径	d_d	阻力 $F_R=\psi V^2 d_d^2\rho$ 当 $R_e<0.5$时 $F_R=3\pi d_{dn}V$	在粘度相同的流体中，以相同的速度并与颗粒具有相同的运动阻力的圆球直径(当 Re 很小时，$d_d\approx d_s$)
	自由降落直径	d_f	自由降落末速 $V_0=\sqrt{\frac{\pi d_f(\rho_p-\rho_f)g}{6\psi\rho_f}}$	与颗粒密度相同的球体，在密度和粘度相同的球体中，与颗粒具有相同沉降速度时，此球体的直径(该球谓标准粒子)
	Stokes 直径	d_{st}	$\sqrt{\frac{18V\eta}{g(\rho_p-\rho_f)}}$	层流区($Re<0.5$)颗粒的自由降落直径
圆当量径	投影面积直径	d_a	$\sqrt{4A/\pi}$	与颗粒于稳定位置投影面积相同的圆的直径
	随机定向投影面积直径	d_p	$\sqrt{4A_1/\pi}$	与任意放置的颗粒投影面积相等的圆的直径
	周长直径	d_π		与颗粒的投影外形周长相等的圆的直径
统计径	筛分直径	d_a		颗粒可通过的最小方筛孔的宽度
	Feret 直径	d_f		与颗粒投影外形相切的一对平行线之间的距离
	Martin 直径	d_m		沿一定方向把颗粒投影面积二等分线的长度
	展开直径	d_f		通过颗粒重心的弦长
	定向最大径	d_c		沿一定方向测定颗粒的最大宽度所得的线度

3.1.　单个颗粒的粒径

球状颗粒的粒径就是球体直径，几何形状规则的颗粒均可以用直径或边长作粒径的代表尺寸。对于形状不规则的颗粒，通过换算得到的粒度值称为等效直径。等效直径与测定方法密切有关，常用的等效粒径可分为三轴径、球当量径、圆当量径和统计径四大类。其定义示于表5。几种投影粒径的表示方法如图5所示。

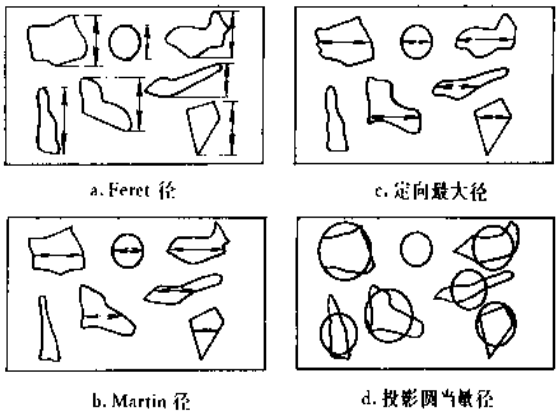


图5　投影粒径的种类

3.2.　粒度分布

一个颗粒系统是由许多粒径不同的颗粒所组成，因此，对颗粒系统的粒度测量是要求出其粒度分布。所测得的粒度分布数据可用二种形式表示。

(1) 表格形式 用表格列出各粒度范围的百分含量。表格可以用频率分布或累积分布两种形式。举例如下，见表6、表7。

表 6 频率分布

粒度 μm	重量百分数,%	颗粒百分数,%	粒度 μm	重量百分数,%	颗粒百分数,%
<20	6.5	19.5	35~40	14.3	7.6
20~25	15.8	25.6	40~45	8.8	3.6
25~30	23.2	24.1	>45	7.5	2.4
30~35	23.9	17.2			

表 7 累积分布

粒度 μm	累积重量百分数,%		累积颗粒百分数,%	
	大于该粒度范围的累积重量百分数	小于该粒度范围的累积重量百分数	大于该粒度范围的累积颗粒百分数	小于该粒度范围的累积颗粒百分数
<20	100.0	6.5	100.0	19.5
20~25	93.5	22.3	80.5	45.1
25~30	77.7	45.5	54.9	69.2
30~35	54.5	69.4	30.8	86.4
35~40	30.6	83.7	13.6	94.0
40~45	16.3	92.5	6.0	97.6
>45	7.5	100.0	2.4	100.0

(2) 图示形式 在粒度分析中，主要采用的是直方图和线形图，所用坐标轴有算术坐标和对数概率坐标。

典型的颗粒数频率直方图，频率分布图及累积分布图分别示于图6、图7、图8。

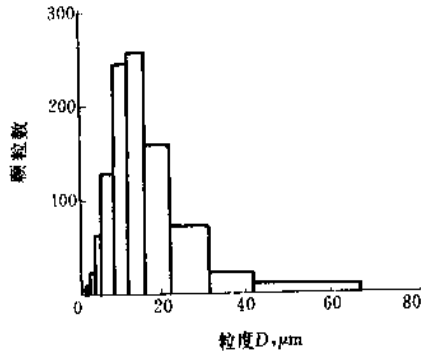


图 6 颗粒数频率直方图

(3) 函数形式 颗粒粒度的数据处理要求找出粒度分布的函数式，以求得各种平均粒度值，并进行各种基准变换。应用较多的函数形式如下。

a. Gaudin-Schuhman 分布函数

$$D(x)=\left(\frac{x}{x^*}\right)^m$$

式中 $D(x)$ ——筛下累积百分含量；

x ——颗粒大小；

x^* ——最大颗粒尺寸；

m ——与分布的离散性有关的常数。

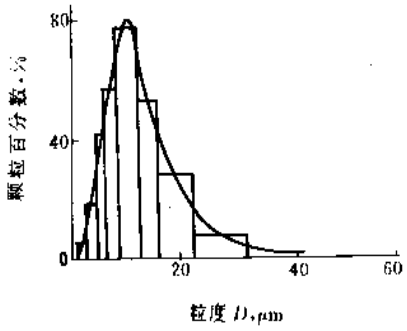


图 7 频率分布图

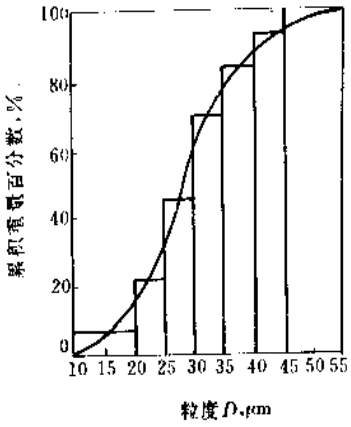


图 8 累积分布图

实践表明，对多数物料，该公式仅在中间粒度区间适用，粒度过小或接近 x^* 时，误差较大。

b. Rosin-Rammler 分布函数

$$D(x)=1-\exp\left[-\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^n\right]$$

式中 $\bar{x}$ ——当筛下累积百分率为63.2%时的颗粒尺寸；

n ——被测物料的特征常数，又称匀性常数。

其它符号同前。

该式在欧洲通用，对水泥，煤粉等物料有较好的适用性。

c. 对数-正态分布函数

$$D(x)=\phi\left[\ln\left(\frac{x}{d}\right)_p\right]$$

式中　ϕ——误差积分（高斯函数）；

d——确定的特征颗粒尺寸；

p——表征分布离散性的无量纲常数。

该分布函数适用于描述细粒物料的粒度特性。

3.3. 颗粒粒度的测量

常用的颗粒粒度测量方法分类列于表8，并分述于后。

表8　粒度测量方法分类

类别	检测方法	测定粒度范围 lgd①	粒度变量	直径类别	干法或湿法	方法功能
1	标准筛	1～－2.5	长度	筛分径	干、湿	分布、制备
	微孔筛	－2.2～－3.5				
	光学显微镜	－2～－4.2		统计径	干	分布
	电子显微镜	－3.4～－7				
	全息照相	－1.2～－3.4				
2	空气中沉降	－1.6～－3.5	重量	有效径	干	分布、制备
	液体中沉降	－1.8～－3.8			湿	
	离心沉降	－2～－6			干、湿	
	喷射冲击器	2.2～－4.2			干	
	空气中抛射	0～－2				
3	光散射	－2.5～－7	横截面积	统计径	湿	平均
	X射线法	3.5～－6		投影面径	干	分布
	比浊法	－2～－4.8			湿	
4	吸附法	－2.8～－6	表面积	比表面径	干、湿	平均
	透过法(层流)	－2～－3.8				
	透过法（分子流入）	－3.8～－6.8			干	
	扩散法	－4.5～－6.5			干、湿	
5	Coulter 计数器	－1.5～－4.5	体积	体积径	湿	分布

① d 的单位为 cm。

3.3.1. 筛分分析

筛分分析是常用的颗粒粒度测量法。编织丝筛适用于125mm～25μm 的颗粒系统。微孔筛可使筛分分析扩展到5μm 或更小，而冲孔筛则可提高筛分的粒度上限。筛分分为干筛和湿筛两种操作，一般200目以下物料用湿筛，200目以上用干筛。

"目"是筛孔大小的表示方法，是每英寸长度内具有的编织丝数目。例如，400目的编织标准筛每英寸有直径26.5μm 的金属丝400根，筛孔为37μm。目前已逐步采用国际标准化组织(ISO)规定的系列，是以1mm 筛为基筛，$(\sqrt[20]{10})^3=1.406$为主筛比，组成主序列 R20/3；$\sqrt[20]{10}=1.12$为第一方案辅助筛比，组成辅序列 R20；$(\sqrt[40]{10})^3=1.181$为第二方案辅助筛比，组成辅序列 R40/3。德、法、苏标准均以1mm 筛为基筛，$\sqrt[10]{10}=1.26$为主筛比，组成主序列 R10，美国最初采用泰勒标准，经几次修改，现行美国标准（ANSI）已与国际标准 R40/3序列一致，只是增加了6.3，12.5，25，50，100mm5个常用筛孔尺寸。各国标准筛的目数和尺寸的对照表可参阅文献 [11]。

筛分是一个随机过程，影响颗粒通过筛孔的主要因素有：

① 颗粒的特性；

② 给到筛网上的颗粒数量（负荷）；

③ 筛子振动方式；

④ 筛子表面的几何形状与编织方法；

⑤ 颗粒进入筛面的角度；

⑥ 颗粒在筛上的振动时间。

实验表明，同一厂家制造的同一目数的筛子，分析物料时仍有偏差。细孔筛的偏差约为10%，粗孔筛的偏差约为5%，故筛子需要校正。校正方法有光学法[12]，球形颗粒分析法[13]，单一组分标定法及部分颗粒过筛计数称重法[14]。

电成型微孔筛的使用使筛分分析的粒度下限降至5μm。微孔筛常与超声振动结合，超声不仅可促进筛分，还可清堵。但为了防止对筛网的损伤，应采用高频（>80kHz），低能级（20W）的超声波。

3.3.2. 显微测量法

显微测量法包括成象及计数两个操作。光学显微镜测量范围为0.5～50μm，电子显微镜的测量范围为0.001～5μm。

显微镜测量的是颗粒的投影，或两维图象。所得到的颗粒度为 Feret 粒径，Martin 粒径或周边粒径和面积粒径。

用于粒度分析的显微镜，在目镜上装有显微刻度尺。测量方式则有手动、半自动和全自动三种形式，主要型号示于表9。

由于显微镜测量费时费事，近年来全自动图象分析迅速发展[15]。全自动图象分析仪可分为 TV 接口和非 TV 接口两种。

TV 接口图象分析仪将逐点摄取的图象光信号通过 TV 摄像系统转变为电信号，图象的特征由讯号调制器检测。早期的非 TV 接口图象分析仪将光扫描技术与光电倍增讯号转换器相结合；而另一种非 TV 接口图像分析仪则用光束对准光电二极管转换器以获得高的灰度识别能力。

近年来又发展出许多小型图象分析仪，由显微镜、TV 摄像机、图象板、微机、光笔组成。由摄像机转换得出图象的电讯号通过帧存储器进入微机，光笔则可为输入图象加入操作者的意图，从而提高分析精度。微机备有灵

活方便的程序进行数据处理和统计计算。

表 9 用于颗粒粒径分析的显微镜

设备名称	分析时间 min	粒度范围 μm	样品量 g
1. 手动过程			
光学显微镜	30	1～500	0.1
透射电子显微镜	60	0.01～10	0.1
扫描电子显微镜	60	0.01～100	0.1
2. 半自动过程			
Zeiss-Endter Timbrell	90	1～500	0.1
3. 自动过程			
3.1 TV 接口系统	15～30	光学接口 1～500 显微照像 0.01～100	0.1
3.2 非 TV 接口系统	15～30	光学接口 1～500 显微照像 0.01～100	0.1

3.3.3. 沉降分析

沉降分析仪器可能是应用最多的粒度分析手段。沉降分析所测量的是颗粒的Stokes粒度。

根据Stokes定理，颗粒在重力沉降时，其粒度 d_s 与沉降速度 v 有如下关系：

$$d_s = 10^4\sqrt{\frac{18\eta}{(\rho_s-\rho_f)g}v}$$

在离心沉降时，则有：

$$d_s = 10^4\sqrt{\frac{18\eta}{(\rho_s-\rho_f)}\cdot\frac{\ln r/r_i}{\omega^2 t}}$$

式中 ρ_s、ρ_f ——分别为颗粒及沉降介质的密度，g/cm³；

ω ——离心机角速度，rad/s；

t ——沉降时间，s；

η ——液体的粘度，0.1Pa·s(P)；

r，r_i ——分别为转轴到沉降管底及液面的距离，μm；

d_s，v ——单位分别为 μm 及 cm/s。

沉降法适用于固体体积浓度＜0.2%的场合，最大不得超过1%。

表 10 沉降系列粒度分析仪器及性能

序号	仪器名称	测定原理或测定项目	介质种类	分析粒度范围或下限，μm	仪器测定功能	试料重量 g	备注
1	粒径计	固定沉距测沉时	液	5	分布、制备	0.3～0.5	简单、价廉、但分析历时长
2	淘析器	固定沉距，按不同沉时由细到粗依次吸出若干产物	液	10	分布、制备	50～100	简单、价廉、时间长、粗中夹细
3	重力水析器	相同流量不同分级管产出不同产物	液	10～75	分布、制备	50	时间较长、勤查、流量、管壁难清洗
4	Andreasen 移液管（吸管法）	测定固定沉距处的浓度变化值	液	5	分布	10	原矿样不必准确称重
5	密度计法	观察沉降悬浮液的密度变化值	液	2	分布	＞15～40 g/L	多用于陶瓷、造纸、土壤行业
6	潜浮法(沉没了)	观察悬浮液某水准面的密度变化值	液	0.2	分布	＞15～40 g/L	较密度计法准确些
7	沉降天平	测定固定沉距处的试料累重	液	2	分布	4～6	空气湿度影响曲线绘制
8	密度天平	测定沉锤在两沉降管中的浮力	液	0.4	分布	8～10	价贵、重复性好，缺点是空气湿度影响曲线绘制
9	光扫描粒度分析器	测定不同深度处的光强	液	2	分布	0.2～0.05	时间短、仅3min、重复性好
10	光电分析仪	测定固定深度处因浓度变化而引起的光密度和感应电压变化值	液	2	分布	0.05～0.2	价贵，分析时间10min，数据稳定
11	旋流水析器	相同流量进入不同入口和涡流出口直径的旋流器产出不同产物	液	10～75	分布、制备	＜100	分析时间30min 重复性好
12	圆盘离心机	离心力场中测定固定沉距处光密度变化	液	0.1	分布	0.01	精确度高，重复性好

续表

序号	仪器名称	测定原理或测定项目	介质种类	分析粒度范围或下限,μm	仪器测定功能	试料重量g	备　注
13	Bahco分级仪	颗粒离心力与向心气流作用而分级	气	2～42	分布、制备	10	分析历时2h,不适于吸湿性物料
14	光透式粒度分布测量仪	测定悬浮液的光密度变化	气	0.1～800	分布、个数、面积、比表面积、平均径	0.01	带电脑,重力、离心力两种力场
15	多通道轮式离心分级器	按颗粒离心沉降速度而分级	液	2～80	分布、制备	50～100 5kg/h	分析时间短,分析试样量范围广
16	离心沉淀机	按颗粒离心沉降速度而分级	液	0.5	分布、制备	24～120	时间短,重复性好,试样量大

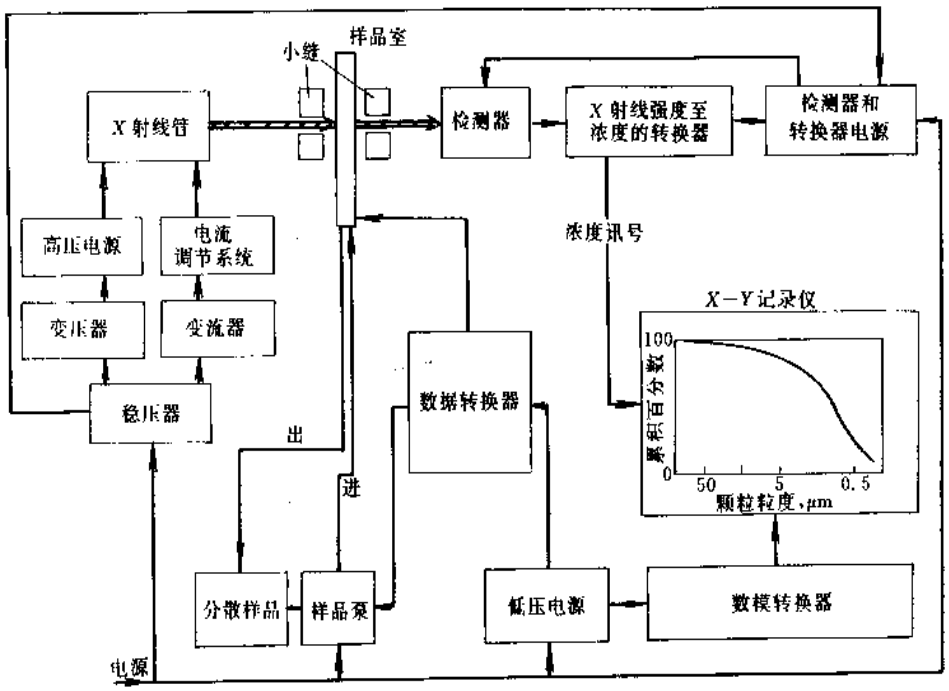


图9　Sedigraph 5000结构示意图

重力沉降适于测量的粒度范围为75μm～2μm,离心沉降的最小测量粒度为0.05μm。根据检测方法不同,又可分为增量法、累积法。

(1) 增量法　增量法是测定沉降液面下某一固定高度的颗粒浓度随时间的变化,据此得出颗粒大小分布的方法。

该类测量仪器有:Andreasen 移液管、光沉降仪、X射线沉降仪、沉没子等。

(2) 累积法　累积法是测量颗粒在悬浮液中沉降速率随时间的变化,并据此得出其粒度大小分布的方法。

累积法的仪器有:沉降柱,沉降天平,β射线背散射沉降柱等。

沉降分析的各种仪器列于表10。

各种传统的沉降分析方法在参考文献[10]中有较详细的叙述。

沉降天平是常用的累积法粒度分析器,通过测量沉降到天平盘上的颗粒累积重量随时间的变化获得粒度分布的信息。其主要缺点是悬浮液的体积浓度为20%,已不属于Stokes自由沉降的范畴。

下面介绍几种先进的沉降分析仪。

Micromeretics Sedigraph 5500是一种自动记录光沉降仪,它测定随时间变化的不同沉降深度的颗粒浓度。根据Mie理论将光强度转换成颗粒浓度,被测的悬浮液浓度通常为0.025%。

Photomicron Sizer由重力光沉降测定装置及分析用离心器组成。通过对比在重力沉降下及经过固定时间离心处理的固定深度处的光强度,可获得颗粒投影面积直径的大小分布,测量浓度为0.025%。

Sedigraph 5000重力X射线沉降仪可以直接测定颗粒的质量分布。操作过程与5500类似,只不过使用了带高

聚物窗口的沉降室及平行的0.508mm X 光束。悬浮液浓度一般为0.2～4%。仪器结构示意图如图9。

3.3.4. 电阻变化法

流经两边装有电极的小孔的纯液体及带有颗粒的液体的电阻变化可以引起电压脉冲，脉冲振幅大小与颗粒的体积成正比，通过测量脉冲变化可以计算出颗粒的数目及粒度分布。

应用这一原理的仪器有 Coulter 计数器、Celloscope、Teletuken、Royco 等。TA Ⅱ 和 Multisizer 为 Coulter 计数器的最新型号，前者分析粒度范围为0.7～500μm，后者为0.4～1200μm，它们的特点是分析快速，分析一个样品只需1.5min。

3.3.5. 光测量法

早已有人利用颗粒对光的散射和衍射进行颗粒粒度测量。在这一领域中的最新进展是激光粒度分析仪。基于衍射原理的仪器是用一个特殊制作的大规模集成电路探测器，从颗粒衍射环中取出衍射光能信息；基于散射原理的仪器用安装在一定角度的光电倍增管或光电二极管取出散射光能信息；光子相关粒度分析仪利用颗粒布朗运动与散射光的相关性及较大的散射光接收角度，测定粒度下限可达0.003μm。

常用的激光粒度测定仪的型号及主要参数见表11。

表 11 主要的激光测粒仪

分析方法	仪器名称	生产厂家	测量范围 μm
衍射	3600EC	Malvern	0.5～560
	SKL-700	清新公司	1～192
	Microtrac	Leeds Northrup	0.1～300
前向散射，散射与衍射结合	HC	Polytec	0.4～100
	2600C	Malvern	0.5～564
	Hiac/Royco	Dantec	大于0.4
	WCL1005-2	上海第二光学仪器厂	0.5～16
大角度散射和光子相关	N_4	Coulter	0.003～3
	System 4700C		0.001～5
	Autosizer Ⅱ C	Malvern	0.003～3
	BI-90		0.005～5
	BI-2030AT		0.005～5
	BI-200SM	Brookhaven	0.005～5

4. 分 级[16～19]

将散料按粒度分为两个或两个以上的粒群的作业叫分级。根据分级过程使用的流体介质不同区分为干式分级及湿式分级两大类，前者在空气中分级，后者在水中进行。二者统称为流动分级，从而与筛分区别。

流动分级的依据是颗粒在流体中的沉降速度。众所周知，沉降速度不仅与颗粒的粒度有关，而且还与颗粒的密度有关。筛分是唯一按颗粒粒度进行分级的作业。

在工业应用中，筛分所用的筛面，其筛孔一般大于0.25～0.5mm，试验室用的标准筛的筛孔最小为37μm（400目）及25μm（500目），细筛出现后，筛分粒度下限可达0.1mm。而分级机的分级粒度通常在0.3mm以下。

分级方法的分类列于表12。

表 12 分级方法

方 法	介 质	分级的粒度范围 μm
筛分	空气、液体	>2
弹道抛射	空气	10～100
淘洗	空气	1～100
	水	10～200
水力旋流器	水	>10
旋风分离器	空气	3～50
过滤	空气、液体	0.1～1000
喷射撞击器	空气	0.02～100
离心分级	水、空气	0.01～100
静电分级	气体	0.005～1
颗粒色谱	液体	0.005～1

4.1. 分级效果的评价

分级效果的评价方法并不统一，以下介绍通常采用的评价方法。

4.1.1. 按误粒级含量来确定分级粒度的分级效率

图10的纵坐标为分级产品的累积含量，曲线1为细粒级产量，曲线2为粗粒级产量，两曲线相交于c，点c所对应的粒度 d_c 即为分级粒度，纵坐标 β_w 为误粒级的含量，β_w 值越低，表示分级越完善。

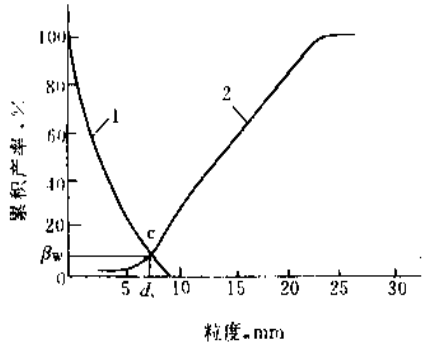


图 10 按误粒级含量表示分级效率
1—细产品中的粗粒累积含量；
2 粗产品中的细粒累积含量

表 13　给料和分级产品的粒度组成及粒级的分配率

1	2	3	4	5	6
粒级,mm	粒级含量,%	在粗产品中的分配率,%	在细产品中的分配率,%	粗产品的粒级含量①,%	细产品的粒级含量②,%
<0.1	13.1	0	100		20.3
0.1～0.25	18.2	0.4	99.6	0.2	27.9
0.25～0.63	23.8	0.8	99.2	0.5	36.5
0.63～0.8	10.1	7.4	92.6	2.1	14.5
0.8～1.0	3.8	86.1	13.9	9.4	0.8
1.0～1.25	5.0	100	0	14.1	
1.25～1.6	5.6	100	0	15.8	
1.6～2.0	6.8	100	0	19.2	
2.0～2.5	8.1	100	0	23.1	
>2.5	5.5	100	0	15.6	
	100.0			100.0	100.0

① 粒级含量 $\beta_i=\{(2)\times(3)/\Sigma[(2)\times(3)]\}\cdot100$。② 粒级含量 $\beta_i=\{(2)\times(4)/\Sigma[(2)\times(4)]\}\cdot100$。

4.1.2.　用分配曲线来确定分级粒度和分级效率

表13表示给料及粗、细产品的粒度组成，及各粒级在粗、细产品中的分配率。

根据表13可绘制粒级分配曲线，见图11。

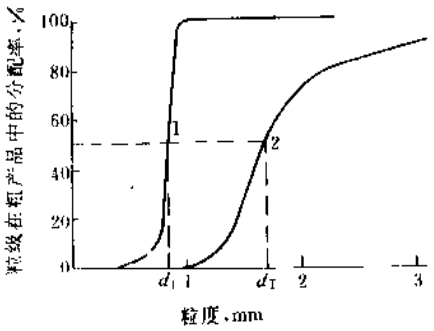


图 11　粒级分配曲线和分级粒度

曲线1为粗产品的分配曲线，对应于分配率为50%的粒度即为分级粒度 d_T，图中 d_T 为0.84mm。

分级效率则用对应于分配率为75%及25%的粒度 $d_{(75)}$ 及 $d_{(25)}$ 来表示。

分配偏差　$E_T=\dfrac{d_{(75)}-d_{(25)}}{2}$

E_T 大，表示有较多的粒级未能有效地分开，显然 E_T 的单位为 mm 或 μm。

另一种方法是用 $d_{(75)}$ 与 $d_{(25)}$ 的比值来表示。

$$E_T=d_{(75)}/d_{(25)}$$

4.1.3.　公式计算法

分配曲线的绘制较麻烦，在实践中常采用计算法评定分级效率。

分级的量效率 e 是按原料中某特定细粒级在溢流（细）产品中的回收率作为评定标准。

$$e=\frac{\beta(\alpha-\theta)}{\alpha(\beta-\theta)}\times100\%$$

式中　α——原料中小于某特定粒度级别的百分含量；

β——细产品中小于某特定粒度级别的百分含量；

θ——粗产品中小于某特定粒度级别的百分含量。

分级的质效率 E 是指细产品中实际得到分级的细粒级含量占原料中该级别量的百分比。

$$E=\frac{e-\gamma}{100-\alpha}\times100\%$$

式中　γ——分级细产品（溢流）产率，$\gamma=\dfrac{\alpha-\theta}{\beta-\theta}$。

4.2.　气流分级

气流分级基于粗细颗粒在气流场中的速度差或运动轨迹的不同。

4.2.1.　分　类

气流分级可分为3类：粗粒分级（细产品中的95%以上粒级小于100μm）；中间粒级分级（细产品中95%以上粒级介于100～30μm）；细粒分级（细产品中95%以上粒级小于30μm）。

根据颗粒沉降方向与气流方向的相互关系气流分级

又可分为对流式及穿流式两种。示于图12。

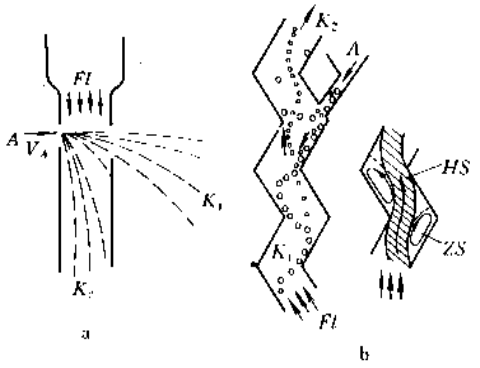


图 12 气流分级器
a. 穿流式；b. 折流式

利用离心力进行气流分级称为离心分级，离心力可大于重力数百倍乃至数千倍，故可以实现μm级颗粒的分级。

4.2.2. 分级操作

气流分级器的分级操作主要包括：

(1) 分散 首先应将相互粘附，聚团的颗粒分散开来；

(2) 分离 细、粗粒级颗粒的按粒度分离作业；

(3) 收集 将气流与固体颗粒分离，收集已分离完毕的颗粒；

(4) 排出 气流分级受一系列因素的干扰，例如颗粒间的粘结及干涉沉降，颗粒的不规则形状，气流的紊乱，器壁的作用及静电作用等均影响分级效果。故颗粒在分级前的分散，给料方式及气流速度的均匀分布等等极为重要。

4.2.3. 空气分级器

最简单的对流式分级器是 Expansion 分级器。在离心力场下，按对流式分级的设备有扇形分级器；另一种通用的重力及离心力场相结合的对流分级器是叶轮式分级器，又称机械式空气分级器，如图13。它通过鼓风轮旋转使气流在内筒中螺旋上升，经内筒、外筒之间的空间循环流动。物料经甩料盘甩出后粗粒在离心力作用下碰内筒壁下沉，细粒随气流上升，经过旋转扇片的较强离心力作用急剧改变运动方向而与气流分离，其分级粒度为0.04～0.7mm。

另一种空气分级器是循环气流分级器。气流改由外部安装的鼓风机给入，循环气流在旋风器内将细粒级分出，以防止物料与鼓风机接触。分级粒度可通过气流量与旋转叶轮的转速调节，分级粒度可在相当于比表面2500～7000cm²/g范围内调节。它的 d_{50} 为3～75μm，锐度指数0.75，见图14。

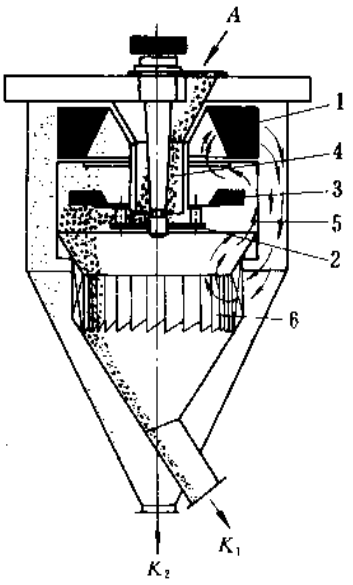


图 13 机械式气流分级器
1—对流空气鼓风轮；2 甩料盘；3—离心系统；4 下落管；5—内筒；6—回气百叶窗

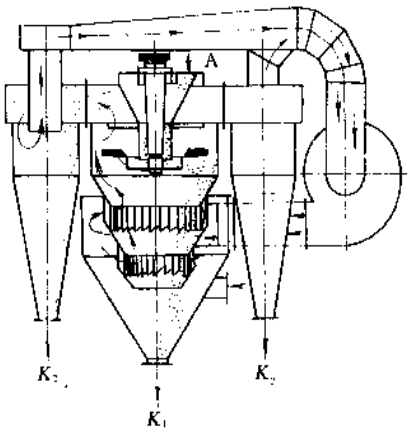


图 14 循环气流分级器

实验室型的离心对流分级器的代表是 Bahco 分级器。其基本结构示于图15。

离心穿流分级器则有 Analysette 9，它可以较精确地分离2～12μm 的物料[108]。

4.3. 水力分级

4.3.1. 分 类

水力分级的原理与空气分级相似，不过分离介质是密度、粘度均远大于空气的水。由于水力分级在很大程度

上避免了空气分级所碰到的颗粒粘附问题，故它可在较高的颗粒浓度下工作。水力分级设备分类如表14所示。

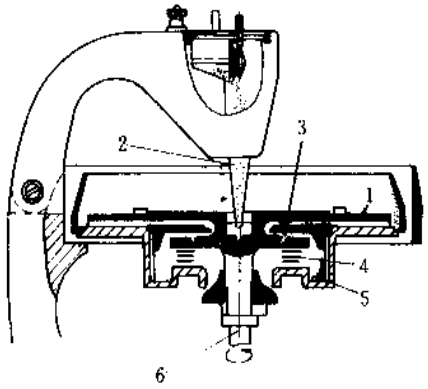


图15　Baheo分级器

1—转子；2—进料筒；3—回转槽；4—对称圈；5—粗级别；6—转轴

表14　水力分级机分类表

分类		分级机种类	分级粒度 μm	特性
重力式	重力沉降槽	分级锥 圆锥形沉降槽 多槽式水力分级机	100～1000	结构简单
	机械分级机	耙式机械分级机 螺旋分级机 浮槽分级机	50～200	高浓度分级
	水力分级机	Dorrco Farrenwald 虹吸管式	80～300	高精度分级 分级很细时要求低浓度
离心力式	水力旋流器	水力旋流器 开顶旋流器 多旋流器	3～200	处理量大，适于细粒，中粒分级
	离心分级机		0.5～30	微粒，细粒分级用

4.3.2.　机械分级机

三种机械分级机的工作示意图如图16，详细介绍见参考文献[17]。

耙式分级机由于耙子的传动机构复杂，已很少使用，螺旋分级机较为常用。按螺旋的数目，可分为单螺旋和双螺旋两种，按溢流堰的高度可分为低堰式、高堰式、沉没式三种。低堰式沉降面积较小，溢流的流量低，一般用于冲洗矿沙以进行脱泥；高堰式沉降面积较大，适于分级粒度大于或相当100目的场合；沉没式沉降区的面积和深度更大，适用于分级粒度小于100目的场合。

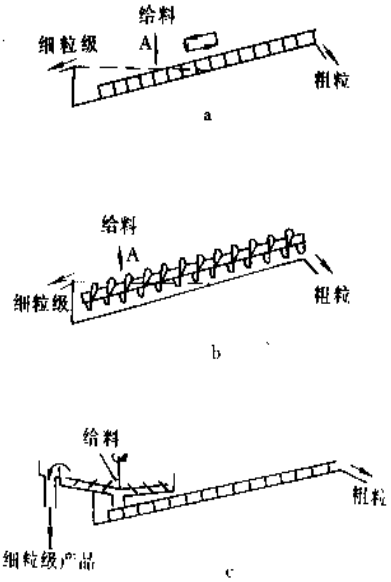


图16　机械分级机的工作示意图

螺旋分级机工作稳定，常用于闭路磨碎作检查分级。但由于机重大，分级效率低（25～45%），在细磨段已逐渐被水力旋流器和细筛取代。

4.3.3.　水力旋流器

水力旋流器利用离心力进行分级，用途很广，例如脱泥、除砂、回收溶剂及在闭路磨碎作业中作检查分级。水力旋流器用于分级粒度为0.005～0.25mm的分级作业或分级粒度<15μm的浓缩及澄清作业。水力旋流器的结构及工作原理示于图17。

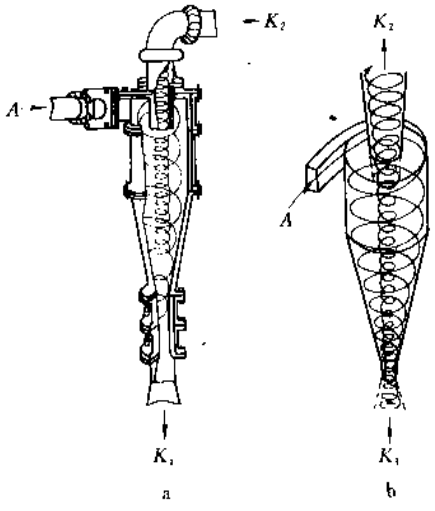


图17　水力旋流器

a. 结构图；b. 旋流器中的涡流运动

水力旋流器的直径在10～1400mm之间，给料压力通常在30.4～253.3kPa (0.3～2.5atm) 之间，分级粒度细时，直径要小而工作压力要大。

同水力分级机比较，水力旋流器的优点是：

①构造简单，无运转部件；②处理量大，占地面积小；③料浆停留时间短；④级效率较高。缺点是：①易磨损；②砂泵的功耗较大；③给料要求稳定（包括料浆浓度、粒度、压力等）。

有关水力旋流器的专著很多，参见文献 [20～23]。

4.3.4. 水力分级机

最简单的水力分级机是锥形浓泥斗，如图18所示。

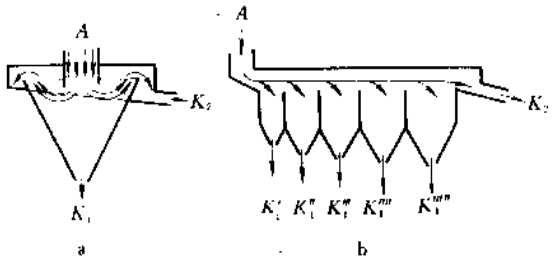


图 18 水平流水力分级机

a. 锥形浓泥斗；b. 多槽式水力分级机

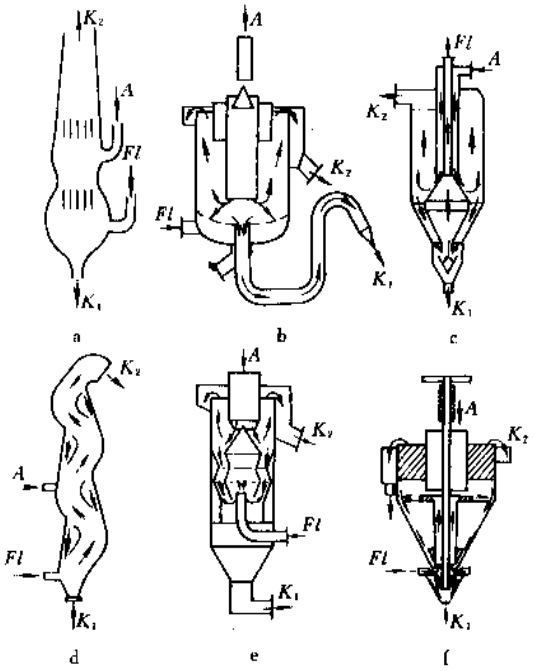


图 19 垂直流水力分级机

a. Rheax 型；b. TAK 型；c. Sogreah 型

d. Rheax (Faltenschlämmer) 型；

e. Hydrofors 型；f. Larox 型

图中 *W*—给水；*A* 给料；

K_1—粗级别；K_2—细级别

给料的最大粒度小于3mm，分级粒度在0.25～0.1mm之间。如需将给料分为多个粒级时可使用多槽式水力分级机。

垂直向上流动式水力分级机的各种型号示于图19。

分级粒度大者为0.4～2.5mm，小者可低于0.1mm。

4.4. 筛 分

4.4.1. 分 类

当分级粒度大于0.5～1mm时，通常使用筛分。按筛面是否运动，筛子可分为固定筛和运动筛两大类。振动筛和共振筛属于运动筛，其筛面按圆形、椭圆形或直线轨迹往复运动，弧形筛和击振细筛属于固定筛。按筛分粒度，可分为粗筛、中筛及细筛，细筛的筛孔在1mm以下。

4.4.2. 振动筛

振动筛是在激振作用下筛箱带动筛面使之产生各种不同轨迹的振动的筛子，它的筛面振动次数一般在600rpm以上。它广泛应用于各工业领域，筛分效率高，且可调节筛面倾角及主轴的旋转方向以改变物料在筛面上的运动速度。

共振筛是在共振频率附近工作的振动筛。共振筛的振动轨迹近似于直线，由于其振幅较大适用于脱水、脱泥、及中、细粒级筛分。共振筛的传动系统功率消耗较小，传动受力较小，但结构复杂，冲击载荷大，从而限制了它的广泛应用。

振动筛的筛网运动形式示于表15。

概率筛 (mogensen sizer) 是一种新型的振动筛。利用大筛孔，多层及大倾角筛面进行筛分。如图20所示。

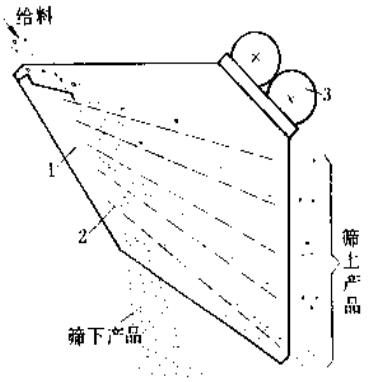


图 20 概率筛

1 筛箱；2—筛面；3 激振器

概率筛的筛孔尺寸远大于该层筛面的筛分粒度。越是下层的筛面，倾角越大，筛孔的有效尺寸越小，筛孔

表 15　振动筛筛网的运动形式

振动筛		移动式	
①	倾斜型	⑦	往复型
②	低压头型	⑧	
③	电磁驱动型	⑨	Exolon一分级器
④ 汇流	Ty-Rock 型	⑩ β_T	横移筛
⑤ 逆流	Gyrex 型	⑪	旋回筛
⑥	椭圆振动	⑫ β	回转筛

尺寸与筛分粒度的比值越大。概率筛有筛孔不易堵塞，能处理湿物料，处理量大，功耗较小等优点。

4.4.3. 固定筛

(1) 弧形筛　弧形筛的结构示于图21。弧形筛的分级粒度一般为0.05～0.15mm，恰好在振动筛与水力旋流器之间。由于它结构简单，处理量大，占地面积小，筛孔不易堵塞，广泛应用于细粒物料的分级及脱水，脱泥作业。

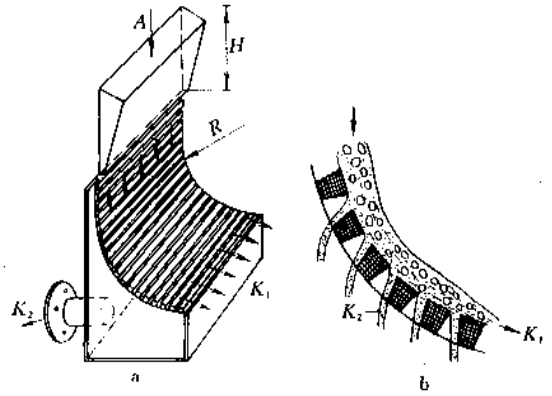


图 21　弧形筛

a. 结构；b. 工作原理

(2) 击振细筛　击振细筛的筛条全部布置在一个平面上，其方向与料浆在筛面上运动的方向垂直，筛面倾角一般为55°～60°。装置筛面的筛箱用弹簧悬挂在机体上，有一敲打装置周期性地敲打筛箱，以防止筛孔堵塞。

击振细筛的分级粒度可小于200目或325目，已广泛应用于细粒级筛分，其缺点是筛面有效面积(开孔率)低，例如筛孔为0.1mm 的细筛，有效面积仅4～8%。

5. 贮　运[24,25]

5.1. 贮运方案

物料特性，工厂布置以及物料的运行状况决定物料流动方案，从而左右贮运设备的选型。一般情况下，可以根据颗粒体的特性直接确定贮运方案，但有时则需要预先作半工业试验，以便更准确的确定物料流动参数。

除物料特性外，确定贮运方案的另外两个重要依据是：①运输距离及诸如仰角，流通路线的水平及垂直状况，净空，路线的可变动性等因素；②处理量。

此外，尚需考虑是批量运输还是连续运输，物料流的高峰值，今后可能的扩建规模等等。

5.1.1. 运输系统的选择

运输系统分为室内（或厂房内）及长距离室外运输两大类。其详细分类见图22。图23给出了典型的运输系统选择图。

按照图23，只需知道运送速度便可在图中找到合适的连续运输系统，兹举例如下。

例：物料流动速度 G=300kg/h，运送距离假定分别为 L=2.5，25，250m，由图23查得可选用的运输系统分别为：

L=2.5m　b，d，f 系统

L=25m　a，b，d 系统

L=250m　a 系统

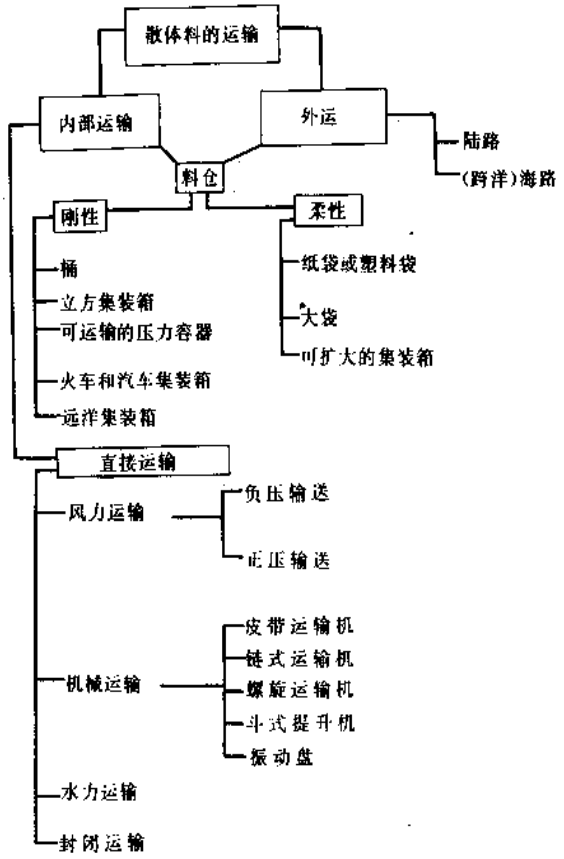


图 22　运输系统分类图

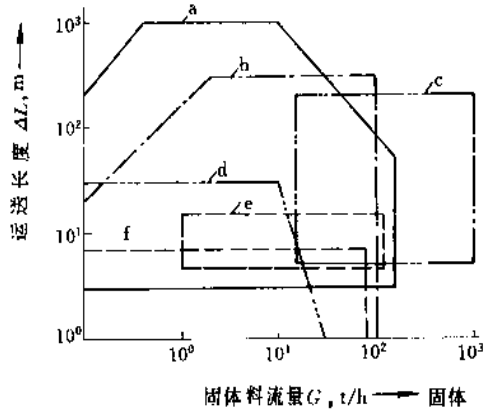


图 23　运输系统选择图

a—风力输送带；b—气流促进式输送带；
c—皮带或链式运输机；d—振动槽；
e—提升机；f—螺旋输运机及振动

5.1.2.　散料的流动性质

从运输系统的选择考虑，原则上可把物料按其流动性分为两大类。

第一类：自由流动物料，或称不粘结物料。这类物料即使在较大的压力下也不发出塑性变形，一旦去掉载荷，物料便恢复它原来的形状及流动特性。

第二类：粘结料，此类物料在外压作用下发生塑性变形，变形程度与温度及湿度密切有关。去掉载荷后，物料不可能恢复原来形状，因此流动状况极差。

此外，物料的流态化特性、摩擦角（包括安息角 φ_i 及自卸角 φ_w）等也很重要。

最常用的物料流动特性测量仪器是 Jenike 剪切盒。它可以测量散料的一系列特性，例如：

① 实际的内摩擦角 φ_e；

② 运动摩擦角 φ_i；

③ 密实主应力 σ_1；

④ 开放屈服强度 f_c；

⑤ 作为料层压头函数的料层密度。

5.1.3.　散料的其它性质

空隙度　空隙度主要取决于构成散料的颗粒形状及充填方式，单一尺寸的球形颗粒的空隙度 ε 为0.48。

堆密度　堆密度 ρ_b 是散料质量与其所占体积之比。将散料倒入一已知体积的容器中所测得的是松散密度，将容器中的散料进一步捣紧测得的是紧堆密度。

颗粒间的粘着及聚团严重影响物料的流动性，粘着是散料对抗正压力为零时的剪切力所产生的阻力，物料的粘着行为可以通过剪切盒分析确定。

美国输送设备制造者协会（CEMA）提出的散料输送特性分类表及编码代号系统（表16）[28]，可在不熟悉物料名称及状况的情况下用以选择适合的运输机及加料装置。

表 16　物料分类代号表

类别	物料特性	代号
容重	松散容重	以实际的 lb/ft³ 值计
粒度	极细的，200目(0.0029in)及其更小的	A_{200}
	极细的，100目(0.0059in)及其更小的	A_{100}
	极细的，40目(0.016in)及其更小的	A_{40}
	细的，6(0.132in)及其更小的	B_6
	粒状，1/2in 及其更小的	$C_{1/2}$
	块状的，3in 及其更小的	D_3
	块状的，7in 及其更小的	D_7
	块状的，16in 及其更小的	D_{16}
	不规则纤维状、纤维状、圆柱状、片状等	E

续表

类别	物料特性	代号
流动性	非常好的自由流动——流动函数>10	1
	自由流动——4<流动函数<10	2
	中等程度流动——2<流动函数<4	3
	缓慢流动——流动函数<2	4
磨损性	轻度磨损——指数为1～17	5
	中等磨损——指数为18～67	6
	严重磨损——指数为68～416	7
各种特性和危害性	易集结而变硬的	F
	易生静电的	G
	贮存时易分解而变质的	H
	易燃的	J
	塑性或软性	K
	极易扬尘的	L
	易充气而呈流体性	M
	易爆的	N
	粘附性	O
	易污染而影响应用的	P
	易变质而影响应用的	Q
	会发出有害或有毒烟气的	R
	严重腐蚀性	S
	轻度腐蚀性	T
	吸潮性	U
	会相互连结、缠绕或结团的	V
	含油的	W
	在压力下易密实的	X
	极轻而带绒毛的(能随风飘扬的)	Y
	高温的	Z

注：1in=25.4mm，1lb/ft³=16.02kg/m³。

表16中的代码举例：

物料——消石灰粉末；

CEMA 物料代号——$30A_{200}45LMUXY$。

代码释义如下：

30——松散容重，lb/ft³；

A_{200}——粒度组成很细；

4——流动性指数，缓慢流动；

5——磨损性，轻度磨损；

L——严重扬尘；

M——充气而呈流体性；

U——吸潮；

X——加压密实；

Y——质轻，能随风飘扬。

5.2. 料　仓[27]

各种竖立的散料贮存器统称为料仓（bin）。筒仓(silo)是指筒高大于直径1.5倍以上的高形贮仓；反之，筒高小于直径1.5倍者称为浅仓（bunker）。料斗（hopper）的主要用途是改变散料流向并控制其流量。

料仓设计的主要依据是贮藏量，此外，下列诸因素亦应考虑：

①物料种类和性质；②物料的堆密度；③物料的安息角；④仓的构造；⑤外力（帕斯卡系数，风压力，积雪等）；⑥顶部载荷重量；⑦机械荷重；⑧熏蒸压。

5.2.1. 料仓中的应力分布

图24是一个典型的筒仓应力分布图。显而易见，当料仓贮存液体时，应力分布均一，为料仓水平高度的线性函数；而当贮料为固体颗粒时，应力分布如图中曲线σ_1，随着深度增大，应力线因颗粒之间及颗粒与仓壁的摩擦而逐渐偏离水静压应力线。在料仓由圆柱体变为圆锥体的转折处，应力陡然增大，然后急骤衰减直到排料口处为零。另一方面，物料单元体向下流动时在密实主应力σ_1的作用下密实并形成开放屈服强度f_c的变化。作用在料拱支脚处的主应力用$\overline{\sigma_1}$表示。直线（f_c）及（$\overline{\sigma_1}$）相交于一个临界点，由此可确定料拱的尺寸B，这也就是最小排料口直径D_{min}。

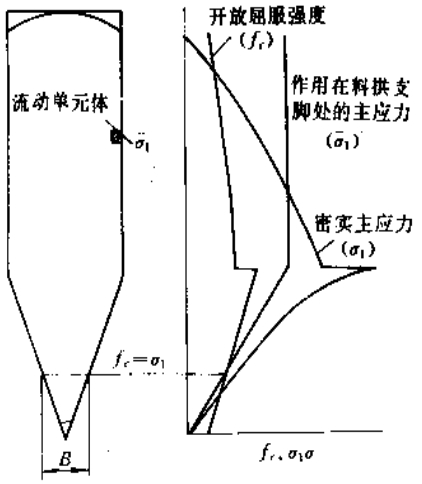


图24　筒仓应力分布图

5.2.2. 物料从料仓中的流出

(1) 物料流动形态　物料在料仓中的流动主要有两种型式，见图25。

整体流动虽然理想，但料仓造价较高，所占净空较大。漏斗流排料方式的特点是先进入的物料后排出，在一定条件下可能出现物料涌出、结固或分解等现象。

(2) 影响物料流动的主要因素　一是料仓的几何形式，例如锥角，排料孔尺寸，料仓形状，建仓材料等；二是物料特性，例如颗粒尺寸及形状，粒度分布，密度，粘

结性，流态化特性，涌出性，除气性等。此外，一些外部条件如湿度、温度等环境因素及贮放时间等均有影响。

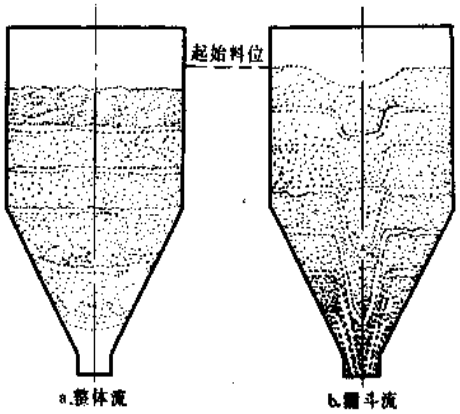


图 25 物料从料仓中的流出方式

(3) 常见的物料流出问题 图26表示常见的几种料仓物料流出问题。

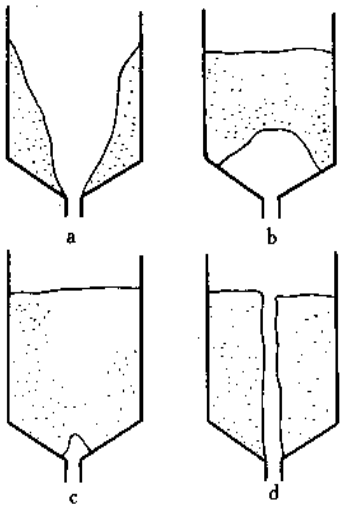


图 26 典型的料仓流出问题

a. 粘壁；b. 结拱；c. 架桥；d. 穿孔

架桥与结拱都是由于物料在料仓出口处结拱而引起的料仓卸料阻塞。架桥的主要原因是出料口过小或料仓下端锥角过大。

穿孔：产生穿孔的主要原因是物料的粘结性太大。粘壁的发生也是出于此因。

5.3. 机械运输设备

机械运输设备是化学工业及其它许多行业应用最广的运输工具。它的优点是能够实现物料在运输全过程的监视及准确控制，同时它对操作环境有很强的适应性。

5.3.1. 皮带运输机

皮带运输机是最常用的机械运输设备，一般，它由如下部件构成：皮带，托辊，驱动鼓轮，装载及卸载装置，皮带清理器。

皮带的运输量显然是其速度的函数，带速一般波动在1～5m/s范围内，偶而也有高达10m/s者。带速的选择与带宽有密切关系，同时也与运送的物料特性，例如物料的磨蚀性，结块性，粒度大小等有密切关系。

图27是皮带的倾斜长度及倾斜角的关系图。

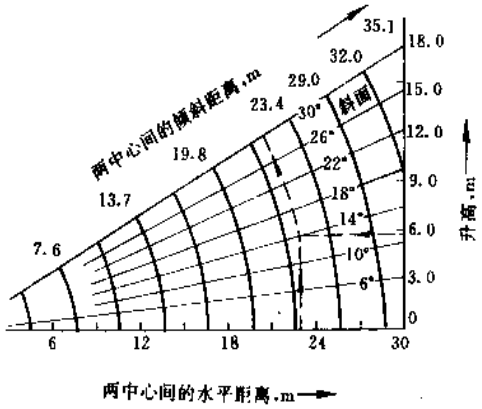


图 27 皮带的倾斜长度及倾斜角的关系

应用图27，可以在预知物料的水平运输距离及提升高度的情况下求得皮带运输机的倾斜长度及倾斜角，兹举例如下：

皮带的水平运输距离为46m，提升高度为11.6m，二者均除以2，得23m及5.8m，在图27中找出对应于二者的直线的交点，此点位于14°线上的23m半径处，将半径乘以2，便可得到皮带的倾斜长度为46m，其倾斜角为14°。

5.3.2. 振动运输机

振动运输机与振动给料机或往复给料机的主要区别在于工作频率及振幅。兹比较如下：

	频率，Hz	振幅，mm
振动给料机	13～60	12～1
振动运输机	3～17	50～5
往复给料机	1～3	300～50

振动运输机适于运送粒状，自由流动的物料，以及热的，细粒，尘状，块状，易拉丝的物料。它们也常用来运输砂糖，奶粉等食品粉体。

表17列举出用于运送不同物料的振动运输机的典型特性数据。

表 17　振动运输机的典型特性数据

物　料	大致的尺寸 mm	平均床层厚度 mm	平均运送速度 m/s
矾土	0.15	75	0.15
蔗渣	0.25～5	150	0.4
炭黑	1.5	75	0.18
水泥熟料	6～10	125	0.36
谷物	6～10	150	0.36
煤	18～26	125	0.3
碎橡胶	6	100	0.3
洗衣粉	0.15	75	0.25
玻璃渣	3～12	100	0.3
砾石	6～10	125	0.33
石灰石	10.3	100	0.36
奶粉	0.075	35	0.13
塑料粒	3～6	100	0.36
湿砂	0.8	100	0.4～0.45
干砂	0.8	75	0.25～0.3
盐（片状）	0.4～0.8	50	0.3
钢粒	1.5～3	50	0.36
钢切削屑	6～12	100	0.28
糖	0.5～0.8	60	0.25
烟草	切碎	250	0.36
木屑	10	250	0.4

振动运输机有下列四种传动方式。

（1）刚性机械传动　其特点是低频率、高振幅，适于高载荷长距离输送。由于驱动机构与运送槽安装在一起，一方面可使运输机的运动不受任何限制，另一方面则因振动力很大，要求驱动机构良好固定。其运送速度大致为0.2～0.8m/s。

（2）偏心机械传动　此种传动的频率较高，振幅在1～10mm范围内。

（3）电磁传动　与其它传动方式比较，此种传动之振幅较低，运送速度可达0.3m/s。

（4）水力传动　水力传动之最大优点是适于运送易燃易爆物料。

5.3.3　螺旋运输机

螺旋运输机通常由静止槽体及安装在其内的旋转螺旋体构成，物料以可控制的速度被螺旋翻动并从入料端向排料端运送。螺旋运输机可在运送物料的同时对它加热或冷却，并进行搅拌或掺合作业。

螺旋运输机的螺旋叶片有实体面型、带式面型及叶片面型三种，如图28所示。实体面型适用于输送粉状和粒状物料；带式面型适于输送粉状及小块状物料；叶片面型则主要用于粘性和可压缩性物料的输送，在输送过程中，可同时完成搅拌、混合等工序。

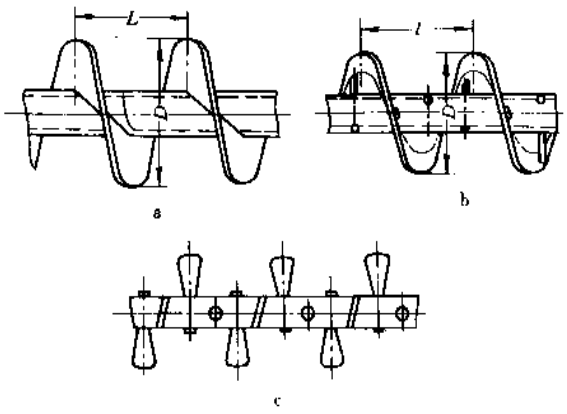


图 28　螺旋叶片型式

a. 实体螺旋面型；b. 带式螺旋面型；c. 叶片螺旋面型

螺旋运输机的物料流动可按下式计算：

$$\dot{G}=\dot{V}_p\rho_B$$
$$=\Delta A S n \rho_B 60\varphi$$
$$=\Delta A c \rho_B \varphi$$

式中　$\dot{G}$——固体物料流量；

$\dot{V}_p$——固体物料体积流量；

ρ_B——松散密度；

ΔA——物料流的横截面积；

S——螺矩；

n——转速；

φ——充填系数；

c——固体物料运动速度，$c=sn/60$。

式中假定滑差系数为1。

5.3.4.　斗式提升机

斗式提升机是最常用的货船或其它大型贮场的连续卸料装置。它具有机动性高，结构简单，高效，可靠等优点。它由挖掘斗，水平运输器和连接器组成。

斗式提升机主要有两种：连续卸料式和离心卸料式。后者主要用于自由流动或粒状物料，物料在尾端藉离心力抛出，其提升斗通常有60°垂直/楔角，输送链的速度很高，达1.2～2.0m/s，以保证产生足够的离心力。

连续卸料式的提升斗紧密排列，因此提升机的装载因数较高，可保证连续装料，输送链的速度一般在1.0～1.3m/s之间。

斗式提升机的典型结构示于图29。

表18列出两种斗式提升机的技术参数（摘自 DIN 22201，DIN 22203）。

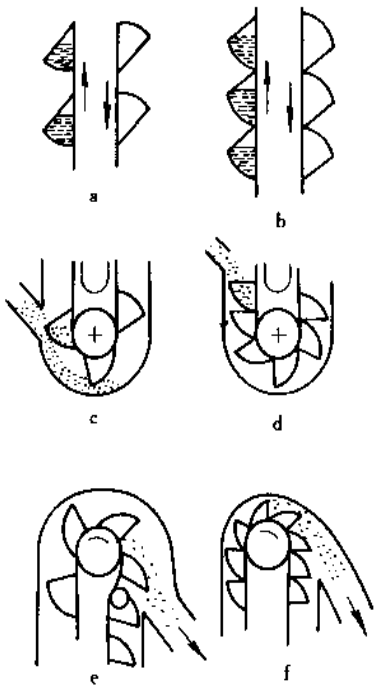


图 29 斗式提升机的典型结构及装载、卸料型式
a. 间歇斗；b. 连续斗；c. 斜坡及直接装料；
d. 直接装料；e. 重力卸料；f. 离心卸料

表 18-A 离心斗式提升机的尺寸及动力消耗

间距 mm	宽 mm	速度 m/s	半容积 dm^3	固体料流量 t/h	相对动力消耗 kW/m	附加动力消耗 kW
250	200	0.3	6.3	5.5	0.25	0.37
250	400	0.3	12.5	11.0	0.30	0.37
320	300	0.3	18.0	12.0	0.32	0.37
320	500	0.3	30.0	20.0	0.38	0.37
400	400	0.3	38.0	20.5	0.18	0.74
400	600	0.3	57.0	31.0	0.21	0.74
400	800	0.3	76.0	41.0	0.27	0.74
400	1000	0.3	95.0	51.0	0.32	0.74
500	600	0.3	93.0	40.0	0.29	0.74
500	800	0.3	121.0	52.0	0.32	0.74
500	1000	0.3	151.0	65.0	0.41	0.74

表 18-B 连续斗式提升机的尺寸及动力消耗

斗容积 dm^3	固体料流量 t/h	速度 m/s	相对动力消耗 kW/h	附加动力消耗 kW
400	45.0	0.3	0.32	0.74
600	70.0	0.3	0.38	0.74
400	61.0	0.3	0.35	1.10
600	94.0	0.3	0.47	1.10
800	124.0	0.3	0.54	1.10
1000	155.0	0.3	0.69	1.10

注：取物料密度为0.5kg/cm^3，充填率对离心及连续斗式提升机分别为0.8及1.0。

5.3.5. 埋刮板（链板）运输机

借链板或翼板在料槽中的往复移动运送物料的设备称为埋刮板（链板）运输机。链板的型式有平链板，框架式链板，悬空链板，密实尖顶链板等，其运送距离通常在100m以内，处理量可达1000t/h，链板向前移动速度与运送物料性质有关，易流态化的物料要求低速，例如在0.25m/s左右；运送粒度较粗的物料，速度可达0.5m/s。

5.3.6. 给料机

给料机的主要型式有板式，转盘式，振动给料机等。需要根据所要求的供料能力及物料特性来选用恰当的给料机型式及规格。文献[28]给出了各种物料较适用的给料机型号。表19列举出常用的各种给料机。

表 19 给料机分类表

使用目的			给料机机名
以供给量分	1. 定量供给	定重量供给	皮带秤、料斗给料式、标度料斗式
		定容积供给	旋转给料器、立式回转叶轮式、圆盘给料器、皮带给料器、链式给料器
	2. 可变量供给		电磁给料器、螺旋给料器、旋转给料器
	3. 间歇供给		闸门给料器、滑轮式给料器
	4. 不定量供给		溜槽门、滑轮式、双闸门料斗
以特殊的目的分	1. 改变物料流动的形式		挡板、滚筒、折流板
	2. 改变物料流动的速度		闸门、折流板
	3. 同时等量分配给两个以上的场所		回转槽、螺形阀
	4. 轮换供给两个以上的场所		分道阀、螺形阀、回转槽
	5. 在容器内均一的供给		有孔铁管，分配器
	6. 从容器内均一地取出		分散防止装置
	7. 边密封边供给		螺旋给料器、链式给料器、流子式料斗
	8. 边混合边供给		倾斜磨机、滚筒给料器
	9. 供给或排出到有压差处		旋转阀、双闸门料斗、螺旋给料器、泄料桶、昆尼翁泵

5.4. 流体输送

利用空气或水的能量输送物料即为流体输送。流体输送过程中颗粒悬浮在流体之中，故无重力影响。输送时

所用的流体压力及动能是由原动泵以压力形式提供的。

5.4.1. 水力输送[29]

(1) 料浆分类　由于料浆中含有大量颗粒，颗粒及流体的性质对料浆均有重要影响。料浆的流动特性不再与牛顿流体一致。通常可把料浆分为沉降型及非沉降型两类。

a. 沉降型料浆　沉降型料浆又可细分为四种类型：均质流，非均质流，跳动流，运动床。

均质流的特点是在流动管道横截面上任意处运送颗粒粒度及浓度都是均匀的。

非均质流中颗粒发生沉降，颗粒浓度随至管底的距离而变化。

跳动流是指颗粒的动能小于某低限值，沉降至管底，而以连串的跳动向前运动。

运动床则指沉降在管底的颗粒床向前滑动。

图30示出上述四种流动型式。图31则表示料浆的流动型式与颗粒大小及密度的关系。

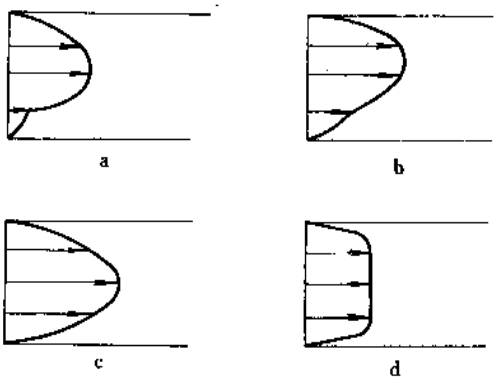


图 30　料浆的流动型式

a. 滑动床；b. 跳动流；c. 非均质悬浮流；d. 均质流

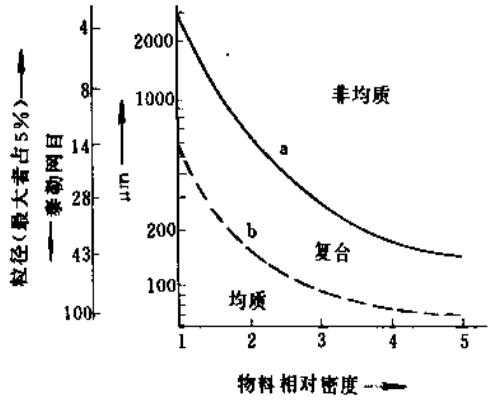


图 31　料浆的流动型式（流速为1.2，2.1m/s）与颗粒性质的关系

a—浓料浆细物料（0.325目）；b—稀料浆多种粒级物料

图32则表示在不同的流动型式下料浆速度 (V) 与压力损失 (i) 之间的关系。

b. 非沉降型料浆　非沉降型料浆有牛顿及非牛顿流体两种型式，以后者更为常见。非牛顿流体的粘度随流态而变化，又可再细分为与时间无关的流体及与时间有关的流体两种。

均质料浆的输送速度较高，往往形成湍流。然而对于完全非沉降料浆，也可以在层流状态下输送，但需避免极不稳定的过渡区。

非均质料浆应在远大于颗粒沉降速度的状态下输送。颗粒的沉降速度可通过 Durand 公式的 Cave 变形近似求得[31]。

表20给出高压料浆输送的一些实例。

表 20　高压离心管道输送实例

拥有者(所在地)	料浆类型	固体密度	粒度分布 %,(-mm)	水分,% (重量)	处理量 t/h	管径 mm	输管线长 km	系列泵数量	移动压力 kPa
BHP Minerals(澳大利亚)	尾煤	1.8	50(−0.075)	52	81	150	5.6	4	4136
BHP Minerals(澳大利亚)	尾矿砂	3.9	100(−1)	50	200			5	2700
Alcoa Australia(澳大利亚)	铝矾土尾矿	2.7	50(−0.28)	55	127	150	3.3	6	3550
N. Z. Steel Mining(新西兰)	铁矿砂	4.9	100(−0.3)	50	1000	325	3.6	6	3450
Consolidated Coal(美国)	原煤		100(−100)		425	300		7	3500
Consolidated Coal(美国)	原煤		100(−100)		425	300		7	3500
Hanna-National Steel(美国)	铁燧岩尾矿	3.0	100(−3.5)	30～40	1500	590	9.7	7	2400
Hanna Butter(美国)	铁燧岩尾矿	3.0	100(−3.5)	35～40	850	340	7.3	6	3880
Nchanga Consolidated Copper Mine(赞比亚)	铜尾矿	2.7	100(−0.85)	40	1300	600	8.2	4	2545
Folldal-Werk (挪威)	黄铁矿尾矿	4.9		33	20	90	1.0	3	2661
Funtana Raminosa(意大利)	铜尾矿	2.7		50	37	100	1.55	3	2954

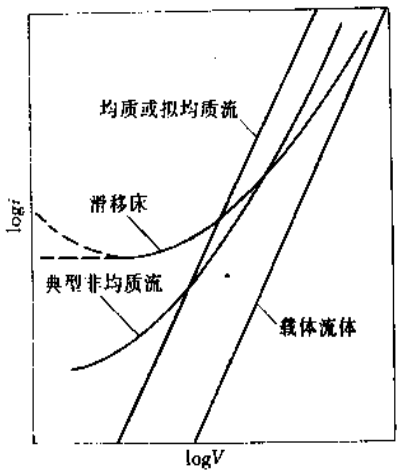


图 32 不同流动型式下
料浆速度与压力损失的关系

(2) 泵的选择 泵的选择主要考虑三个因素：(a) 所需压力；(b) 所需流速；(c) 料浆性质（包括颗粒性质在内）。而卸载压力则与使用何种类型的水泵（例如离心泵或排液泵）有关。

表21列出各种泵的技术特性。

表 21 各种泵的技术特性

类型	最大压力 MPa	最大流量 m^3/h	机械效率 %	最大颗粒尺寸 mm	备注
柱塞泵	24～28	12540	85～90	2.4	适于磨损料浆
活塞泵	17～21	36800	85～90	2.4	
离心泵		681400	40～75	150	串接安装，低基建费

与排液泵相比，离心泵有如下优点：

① 高流动速度及运送颗粒粒度较粗（至150mm）；

② 高的卸载压力；

③ 压力特性较平滑；

④ 寿命较长；

⑤ 多级泵的总投资较低。

尾矿排放基本上全使用高压离心泵，它也被广泛用于粗粒精矿和煤的水力输送。

柱塞泵也用于高压输送。柱塞的工作冲次约在80～120次/min之间。当输送高磨损物料时需要完善的柱塞冲洗系统，以防止物料直接与柱塞接触。

活塞隔膜泵由于其运送物料被隔膜隔开而不与运转部件接触，更适于运送高磨损物料。隔膜使用寿命可达6000h。

5.4.2. 风力输送

风力输送在化学工业中被广泛应用，这是因为它有一系列优点，其优点如下：

① 运送路线灵活；

② 不污染环境；

③ 无运转部件，维修简便；

④ 适用于过程控制水平较高的工厂；

⑤ 可运送各种性质的物料，例如结块的，微细粒的，片状的，粉状的，粒状的物料等。

风力输送的缺点是：

① 能耗高；

② 运送距离有限，通常用于室内运输；

③ 处理量有限，难以运送 kt/h 以上的大批量物料。

(1) 风力输送系统分类[30,32,34]

a. 状态图 状态图表示固-气悬浮体压力梯度 $\Delta p/L$ 与表观气流速度 v 的关系。风力输送系统的分类正是基于状态图。

状态图根据对环形试验管道的实验测量数据绘制而成。在一定的流动状态下测量一定长度 (L) 管道中的压力损失 Δp 以计算压力梯度，表观气流速度按照标准的气流测量技术测得。

水平管道的流动状态图及垂直管道的流动状态图分别示于图33A及B中。

由图33可见，根据流动状态图可以清楚地区分两种不同的流动形态：稀相流及浓相流。稀相流以所有颗粒在气流中的完全悬浮为特征，从稀相流到浓相流过渡要经过跳跃点。当气流速度低于跳跃点时，颗粒不再悬浮而沉降。浓相流的特征是固体沉在管道底部作为一个床层而运动。浓相流的流动断面有多种图象，例如柱塞流，砂丘流，团状流等等。

图33还表示，在浓相流向稀相流过渡时，先要经过一个非稳态稀相流区。在此区域中出现流动图象的湍振特性，砂丘连续不断地构成和瓦解，压力湍振特性也很明显。跳跃点处压力梯度有极小值，稀相流运送时，应尽可能使速度在接近跳跃点处操作。

图34罗列了粉体输送的5种状态及与之对应的条件。其中柱塞流及流态化输送属于高浓度低速输送范畴。

浓相流的能量效率较高，它代表着风力输送的新趋向。但由于它需要高压空气压缩机，设备费用较大。所以，目前多数风力输送仍为稀相流操作。

稀相流系统所需输运空气较多，又要求固体物料完全悬浮，所以它在比浓相流高得多的输送速度下工作。例如，对波特兰水泥的输送，空气流速度约为25m/s。而浓相流的气流速度则为10m/s。还需指出，高速气流有可能因颗粒之间以及颗粒与管壁的碰撞而引起物料的破碎现象。

浓相流输送中有一系列推动柱塞流的方法，例如沿管道安装推动料栓的机械设施等。

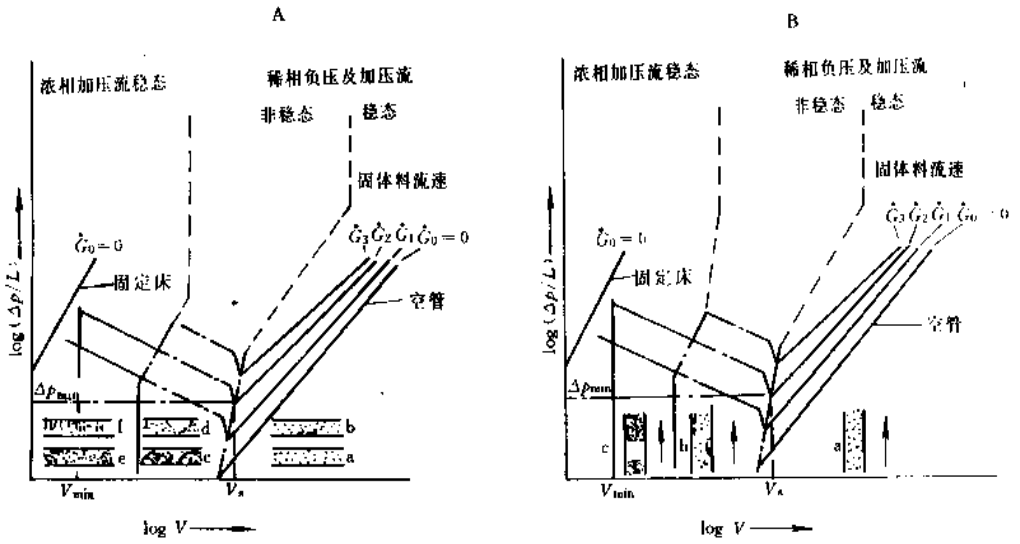


图 33　水平管道 A 与垂直管道 B 的流动状态图

A. 水平管道

a—全悬浮；b—层状悬浮；c—砂丘流；d，e—柱塞流；f　完全穿孔柱塞流

B. 垂直管道

a—均一悬浮；b—非均一悬浮；c—完全穿孔柱塞流　固体料流速 $G_3>G_2>G_1$

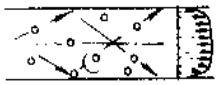
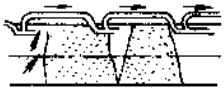
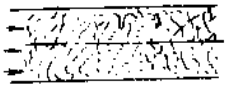
流动形态		输送速度		输送混合比 $\frac{G_s(kg/h)}{G(kg/h)}$	输送距离为 $s=100m$ 时的压力损失 ΔP_m kPa(kgf/cm²)
		空气 v	颗粒群 c		
	飞翔 $d_p>1mm$ 的粗颗粒	15～30	(0.5～0.8)v	1～10	9.81～98.07 (0.1～1)
	滑动 $d_p<0.1mm$←堆积层	6～20	飞翔颗粒 $c\cong v$ 滑动颗粒(0.1～0.3)v	10～100	98.07～294.2) (1～3)
	成团和滑动(粉料)	5～15	飞翔颗粒 $c\cong v$ 成团颗粒(0.2～0.7)v	10～100	98.07～490.35 (1～5)
	栓流状(利用旁通管)	3～10	(0.5～0.8)v	30～250	49.03～294.21 (0.5～3)
	流态化状(粉料的松散块)	3～10	$c\cong v$	≧100	≧98.07(1)

图 34　粉料的风力输送状态[32]

b. 垂直流和水平流 与水平流相比，垂直流有如下特点：它可在低得多的速度下产生跳跃点，总压力损失较小。水平流与垂直流的差异主要源于颗粒同管壁的作用有所不同。

(2) 压降组分 风力输送所需的压降 Δp_{tr} 与气流速度的关系示于图35。

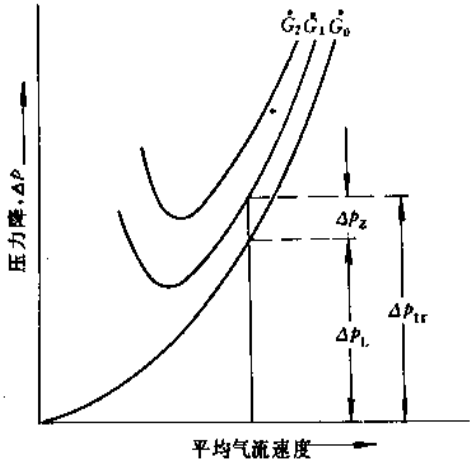


图 35 输送物料的压降与气流速度的关系图

压降 Δp_{tr} 由两部分组成：

$$\Delta p_{tr}=\Delta p_L+\Delta p_Z$$

式中 Δp_L——单纯由空气流动所造成的压降；

Δp_Z——由于物料而产生的附加压降。

分析图35便可看出由固体物料所产生的附加压降所占的比例相对较小。

(3) 风力输送模式与物料性质的关系 风力输送的难易主要取决于颗粒的阻力与重力之比。阻力越大，输送越容易；重力越大则输送越难。当然，风力输送也与物料的其它特性有关。

根据物料的风力输送特性可将其分为4个类型：

a. 类物料 例如水泥，石灰，飞灰等，适于浓相输送。

b. 类物料 例如砂糖，硫酸钠等。呈明显的粒状特征，可用浓相输送模式，但要注意给料方式，如不对给料严格控制，物料可能涨满管道，造成堵塞。

c. 类物料 超微粉，如滑石粉等。它易于在管道壁上粘结成层，最终导致管道堵塞。此类物料虽可浓相输送，但最好用弹性橡胶管道。

d. 类物料 例如煤，矿石等，易于结块，此类物料只适于用完全悬浮的稀相流运送模式。

(4) 风力输送系统 风力输送系统包含下列基本组元（见图36）。

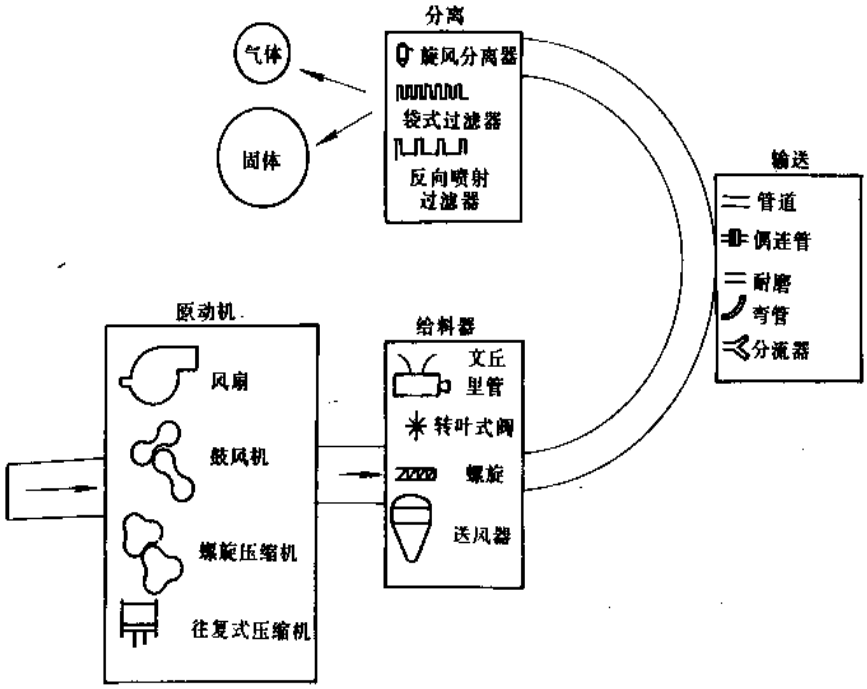


图 36 风力输送系统的基本组元

a. 原动机；

b. 给料系统的给料器可以在正压或负压条件下工作，给料器与风道密封联结；

c. 输送管道　应根据压力及物料特性选择管道材料，有时在转弯处需采取特殊防堵措施；

d. 气-固分离系统　可根据需要采用从旋流器到袋式吸尘器等各种吸尘设备，选用时主要考虑分离效率，以求将物料完全从气流中收集。

表 22　风力输送系统分类[18]

鼓风机类型	压力范围	输送状态	操作特征
低压通风机	至0.02MPa (0.2bar)	均质流，流体含固量（μ） $\mu=10$	负压或正压操作 运送距离：水平50m，垂直10m 管径：最大0.5m
中压通风机	至0.05MPa (0.5bar)	均质流，$\mu=10$	负压或正压操作 运送距离：水平200m，垂直50m 管径：<0.5m
回转活塞式鼓风机和其它旋转式压缩机	至0.1MPa (1bar)	均质流及非均质流，$\mu=30$	正压操作 运送距离可达数百m， 管径：最大300mm
活塞压缩机	至0.1MPa (1bar)	浓相输送，$\mu>30$	正压操作 运送距离达数百m， 管径：通常<150mm

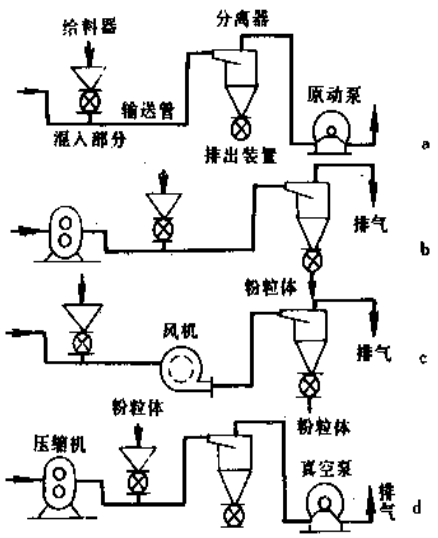


图 37　风力输送装置的类型

a. 吸送式；b. 压送式；c. 组合式；d. 组合式

风力输送系统共有4种构型可供选择（见图37）。

a. 正压输送系统（图37a）　正压输送系统适于输送集中入料，多点出料的场合，偶而也可见到多点入料的实例。

b. 负压输送系统（图37b）　负压系统适于输送多点入料，集中出料的场合。负压系统的处理量及运输距离有限。它适用于输送毒性物料以及露天贮料场，火车，汽车物料的输送。也常作为正压系统的初级给料器使用。

c. 正压负压复合系统（图37c及d）　该系统可通过鼓风机/压风机安装地点的选择而任意构成。

表22给出了按鼓风机类型不同而进行的风力输送系统分类。

参考文献

[1] 黄长雄，马兴华等，《化学工程手册·5》，第19篇颗粒及颗粒系统，化学工业出版社，北京，1989年。

[2] 陆厚根编译，《粉体工程学概论》，同济大学科技情报站，上海，1987年。

[3] Beddow, J. K., "Particulate Science and Technology", p. 698, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1980.

[4] Буланов, В. Я. и др., "Диагностика Металлических порошков", стр. 277 Наука, М., 1983.

[5] Meloy, T. P. in Fayed, M. E., Otten, L. (eds), "Handbook of Powder Science and Technology", Chapter 3, pp. 69～98, Van Nostrand Reinhold Company, 1984.

[6] Beddow, J. K., Meloy T. P. (eds) "Testing Characterization of Powders and Fine Particles", Heydon & Son Ltd, London, 1979.

[7] Ma, X. H. In Kwauk, M. (ed.) "Particuology'88, Beijmg", pp. 7～12 Science Press, Beijmg, 1988.

[8] Mandelbrot, B. P., "Fractals: Form, Chance and Dimension", Freeman, San Francisco, 1977.

[9] 川北公夫，小石真純，種谷真一，罗秉口、郭新有译，《粉体工程学》，武汉工业大学出版社，武汉，1991年。

[10] Allen, T., "Particle Size Meastcrement", 3rd ed., p. 678, Chapman and Hall, London, 1981.

[11] 许时，《矿石可选性研究》，357页，冶金工业出版社，北京，1981年。

[12] Leschonski, K., "Proceedings, Particle Size Analysis Conf.", Chemistry Soc., Analyt. Div., London, 1977.

[13] Leschonski, K., *Getreide Meht.*, 8(12), 140～144(1960).

[14] Leschonski, K., *Powder Technology*, 24, 115～124(1979).

[15] Hermes, K., Kesten, U., "Die Bildanalyse als Moderns Verfahren der Partikelmebtechnik", *Chem. Ing. Tech.*, 53, 780～786(1981).

[16] Luckie, P., "Size Separation", in. "Kirk Othemer", 3rd ed. Supplement. vol. pp. 57～69, 1984.

[17] 任慧树，《化学工程手册·5》，第23篇，粉碎、分级及团聚，

化学工业出版社,北京,1985年。

[18] 田中善之助 井上外志雄 日高重助 三輪茂雄,粉体工学会誌,25(4),221～235(1988).

[19] Schubert,H.,"Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe", Band 1,s. 363;Band 3,s. 388,VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,Leipzig,1989.

[20] Bradley, D., "The Hydrocyclone", p. 331, Frankfurt/Oxford:Pergamon Press,1965.

[21] Лаваров, А. И., "Гидроциклоны на обогатительных фабриках",Недра,М.,1978.

[22] Svarovsky,L.,"Hydrocyclones",London:Holt,Rinehart and Winston,1984.

[23] Лопатин,А. Г.,"Центробежное обогащение",стр. 224 Руд и Песков,Недра,М.,1987.

[24] "Ullmann",5th ed vol. B2,p. 24,1990.

[25] 杉田稔,小波盛佳,粉体工学会誌,25(8),537～543(1988);25(10),687～694(1988).

[26] Colijn,H.,"Buld. Solids",pp. 238～255,1975.

[27] 瑞斯涅尔 W.,艾森哈特·罗齐 M. V.,《料仓》,建筑工业出版社,北京,1978年。

[28] 柴田力,"料体过程的供料装置和连续化"载于《实用粉体技术》(译文集),209～226页,建筑工业出版社,北京,1983年。

[29] 上滝具贞,"粉粒体的输送机械及选定条件"载于[28],279～297页。

[30] Doig,I. D.,*The South Afr. Mechanical Engineer*,25(11),394～403(1975).

[31] 宗像弘祐,"粉粒料的高浓度低速输送方法实用粉体技术",载于[28],298～311页。

[32] Kelly, E. G., Spottiswood, D. J., "Introduction to Mineral Processing", pp. 169～236, John Wiley and Sons, Chichester,1982.

[33] 上滝具贞,阮少明等译,《粉粒体的空气输送》,323页,电力工业出版社,北京,1982年。

ke

氪 Krypton

见氦系气体。

kong jian hua xue

空间化学　Space Chemistry

欧阳自远　中国科学院资源环境局
刘永忠　中国科学院高能物理研究所
柴之芳　中国科学院高能物理研究所

1. **概述** …… 965
2. **元素的丰度** …… 966
2.1. 太阳系丰度和宇宙丰度 …… 966
2.2. 核素的宇宙丰度特征 …… 966
3. **元素的起源** …… 967
3.1. 大爆炸宇宙的核合成过程 …… 967
3.2. 恒星内部的核合成 …… 967
4. **太阳星云的化学演化** …… 969
4.1. 太阳系的物质来源 …… 969
4.2. 太阳星云的凝聚模式 …… 969
5. **行星、卫星化学** …… 970
5.1. 起源及其化学组成 …… 970
5.2. 大气的化学组成 …… 971
5.3. 地质构造与演化特征 …… 972
5.3.1. 行星表面特征 …… 972
5.3.2. 地质构造特征 …… 972
5.3.3. 行星的化学组成与内部结构 …… 973
5.3.4. 行星的地质演化史 …… 973
6. **彗星与小行星化学** …… 973
7. **陨石** …… 974
7.1. 引言 …… 974
7.2. 球粒陨石与无球粒陨石 …… 974
7.3. 铁陨石与石铁陨石 …… 975
7.4. 陨石中的有机质 …… 975
8. **星际气体与尘埃** …… 975
8.1. 引言 …… 975
8.2. 星际分子 …… 975
8.3. 宇宙尘埃 …… 976
9. **宇宙演化的时间序列** …… 976
10. **地外物体与地球相互作用及生物灭绝事件** …… 976
10.1. 撞击坑与玻璃陨石 …… 977
10.2. 诱发生态环境灾变与生物灭绝 …… 977
10.3. 白垩纪-第三纪(K-T)的生物灭绝 …… 978
10.4. 其它地层界面的生物灭绝 …… 979
参考文献 …… 980
基本参考文献 …… 981

1. 概　述

空间化学又称宇宙化学(cosmochemistry)，研究宇宙空间化学元素及其同位素的起源与分布、各类天体的物质组成和化学演化，是空间科学、地球科学和天文学相互杂交渗透而产生的一门新兴学科[1]。

19世纪初对太阳光谱的拍摄和少量陨石的研究，开拓了对恒星和其它天体化学成分的研究，从而诞生了空间化学。20世纪50年代以来，相继发射了人造地球卫星和各种行星际空间探测器，对太阳系空间及各天体的磁场、大气层、表面特征、地质构造和内部结构进行了探测，太阳系空间和行星探测的丰硕成果，使空间化学产生了许多新的分支学科；自1969年Apollo登月计划实施以来，6次Apollo和3次Луна登月探测与取样，月球的综合研究使人类从整体上对月表、月壤、月岩、岩浆与火山活动、内部结构和演化历史以及地月系起源增添了许多新认识；对全世界已收集的2000多次降落的陨石和南极州发现的10000多块陨石进行的多学科综合研究，对元素起源、太阳系物质来源、元素宇宙丰度、太阳星云凝聚过程、太阳系演化时间序列、宇宙线时空变化和生命前期有机质的化学演化都取得了许多新的实验证据与理论依据；地球科学中的地球化学、地球物理和比较行星地质学

等学科的发展，推动了空间化学与地球科学的结合；总之，空间化学的研究领域在不断扩展，研究内容逐渐深化，研究手段日益更新，研究成果大量涌现，分支学科相继创立，已成为一门新兴的、综合性的基础学科。

2. 元素的丰度

元素丰度是指化学元素及其同位素（核素）在宇宙各类物体中的相对含量。空间化学侧重探讨元素及其同位素在地球、月球、太阳系其它天体、太阳、恒星和宇宙线中的分布量。研究元素在各类天体中的丰度与分布规律是研究元素起源理论的依据，是解释各类天体演化过程的基础。

自1869年门捷列夫提出元素周期表以来，有关元素的性质、分布和起源一直是自然科学各基础学科共同探讨的重要领域。1899年F. W. Clark提出了元素丰度的分布曲线，并于1924年系统地综合了地壳元素丰度——命名为“克拉克值”[2]。1917年W. D. Harkins根据陨石研究，提出元素丰度与原子核结构呈现周期性及元素丰度的偶数律与4倍律[3]。1930年I. Noddack与W. Noddack根据大量陨石分析数据，提出了当时被认为的宇宙丰度[4]。1938～1954年V. M. Goldschmidt根据元素的地球化学分类，系统地提出了地球岩石圈、陨石、太阳和恒星光球的元素丰度[5,6]。1956年H. E. Suess和H. C. Urey提出了核素宇宙丰度表和图，该宇宙丰度比较合理地反映了太阳系核素丰度[7]。近十多年来随着空间技术和实验室分析技术的迅速发展，对天体的观测已从地面发展到空间探测，可见光谱分析扩展到红外、紫外、射电、X和γ射线波段和核素粒子的直接探测，对地外物质的元素和同位素丰度进行高精度测定，得到了更准确的元素与核素丰度。

2.1. 太阳系丰度和宇宙丰度

太阳系丰度也称为宇宙丰度，系指整个太阳系的元素与同位素的原始丰度。太阳系丰度是根据太阳光球的光谱测定和C1型碳质球粒陨石的分析得出的。因为C1型碳质球粒陨石最接近原始太阳星云的化学组成，它经历的化学分异过程最少，其挥发性元素丰度比各类陨石均高，与太阳的Na/Ca、S/Ca、Si/Ca丰度比值相符，其非挥性元素的丰度可代表太阳系的元素丰度，且能给出光滑的核素丰度曲线[8～10]。目前最新的太阳系元素及其同位素（核素）的丰度值是E. Anders和N. Grevesse发表的，其太阳系元素丰度值见表1[11]。

表1 太阳系元素丰度表（Si②=1×10^6原子数）

Z①	元素	原子数丰度	Z①	元素	原子数丰度
1	H	2.79×10^{10}	46	Pd	1.39
2	He	2.72×10^{9}	47	Ag	0.486
3	Li	57.1	48	Cd	1.61
4	Be	0.73	49	In	0.184
5	B	21.2	50	Sn	3.82
6	C	1.01×10^{7}	51	Sb	0.309
7	N	3.13×10^{6}	52	Te	4.81
8	O	2.38×10^{7}	53	I	0.90
9	F	843	54	Xe	4.7
10	Ne	3.44×10^{6}	55	Cs	0.372
11	Na	5.74×10^{4}	56	Ba	4.49
12	Mg	1.074×10^{6}	57	La	0.4460
13	Al	8.49×10^{4}	58	Ce	1.136
14	Si	1.00×10^{6}	59	Pr	0.1669
15	P	1.04×10^{4}	60	Nd	0.8279
16	S	5.15×10^{5}	61	Pm	不稳定元素
17	Cl	5240	62	Sm	0.2582
18	Ar	1.01×10^{5}	63	Eu	0.0973
19	K	3770	64	Cd	0.3300
20	Ca	6.11×10^{4}	65	Tb	0.0603
21	So	34.2	66	Dy	0.3942
22	Ti	2400	67	Ho	0.0889
23	V	293	68	Er	0.2508
24	Cr	1.35×10^{4}	69	Tm	0.0378
25	Mn	9550	70	Yb	0.2479
26	Fe	9.00×10^{5}	71	Lu	0.0367
27	Co	2250	72	Hf	0.154
28	Ni	4.93×10^{4}	73	Ta	0.0207
29	Cu	522	74	W	0.133
30	Zn	1260	75	Re	0.0517
31	Ga	37.8	76	Os	0.675
32	Ge	119	77	Ir	0.661
33	As	6.56	78	Pt	1.34
34	Se	62.1	79	Au	0.187
35	Br	11.8	80	Hg	0.34
36	Kr	45	81	Tl	0.184
37	Rb	7.09	82	Pb	3.15
38	Sr	23.5	83	Bi	0.144
39	Y	4.64	84～89		不稳定元素
40	Zr	11.4	90	Th	0.0335
41	Nb	0.698			（不稳定元素）
42	Mo	2.55	91	Po	不稳定元素
43	Tc	不稳定元素	92	U	0.0090
44	Ru	1.86			（不稳定元素）
45	Rh	0.344	93～106		不稳定元素

① 原子序数。

② Si系指用元素硅的丰度作标准。

2.2. 核素的宇宙丰度特征

核素的宇宙丰度按其质量的分布作图，其质量分布曲线如图1。它具有如下特征：(1) 氢和氦是丰度最高的两个元素，约占总原子数目的99%或总质量的97%；(2) 随着原子质量数A的增大，元素的丰度逐渐减小，$A>100$时丰度曲线的斜率显著减缓，而Li、Be、B与相邻元素相比较丰度特别低；(3) A为偶数元素较相邻的A为奇数的元素丰度大，A具有4的倍数的核素（如^{12}C、^{16}O、

^{20}Ne、^{40}Ca 等）较邻近元素的丰度大；(4) 在所有元素中铁的结合能最大，因此 A 从 50 至 70 出现以 ^{56}Fe 为最大的丰度峰，在 A 为 80 与 90、130 与 138、196 与 208 处丰度曲线出现双峰。

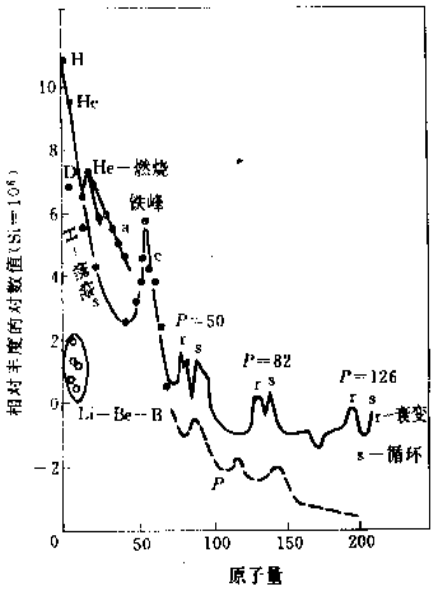


图 1　核素宇宙丰度曲线

当 N=50，82 和 126 时，曲线呈现出明显的双峰，A 分别为 80，90；130，138；和 194，208（N 为中子数）

3. 元素的起源

元素的起源要研究各种元素的形成过程、条件和合成的场所，及其在宇宙中的丰度分布特征与规律。合理地解释核素丰度的特征是元素起源理论的基础。早期提出的假说有：平衡过程假说、中子俘获假说、中子裂变假说等。1957 年 E. M. Burbidge 等提出了元素在恒星中合成的假说（即 B^2FH 理论）[12]，将元素起源与恒星演化紧密结合。现代元素起源理论综合了大爆炸宇宙学理论和恒星演化理论，认为各种元素是在宇宙核合成和恒星演化中通过各种核聚变、核反应逐步合成的。宇宙大爆炸产生了两个丰度最大的核素 ^1H 和 ^4He，以及少量的 ^2H、^3He 和 ^7Li，而大多数核素是在恒星内部的核过程中产生的，核合成类型与恒星演化过程密切相关。

3.1. 大爆炸宇宙的核合成过程

标准大爆炸宇宙学模型表明，宇宙刚诞生时，密度近乎无穷大，温度 $>10^{32}K$，宇宙中没有原子核，只存在基本粒子和反粒子，发生粒子物理反应。随着宇宙的不断膨胀，物质密度减小，温度下降，当温度大约降到 10^9K 时（约在大爆炸后 3min），有可能发生质子（P）与中子（n）的反应，生成氘（D）核同时放出光子（γ），$p+n\rightarrow D+\gamma$。其后的反应序列为：

$$D+p\longrightarrow {}^3He+\gamma$$
$$^3He+{}^3He\longrightarrow {}^4He+2p+2\gamma$$
$$^3He+{}^4He\longrightarrow {}^7Be+\gamma$$
$$^7Be+e^-\longrightarrow {}^7Le+\gamma$$

e⁻ 为电子，γ 为中微子，标准大爆炸核合成模型很好地解释了原始的 D，^3He，^4He，^7Li 的丰度（$D\geqslant 3\times 10^{-5}$，$^3He\leqslant 6\times 10^{-5}$，$^4He=0.24$，$^7Li=7\times 10^{-9}$）[13]。

3.2. 恒星内部的核合成

大爆炸发生后，随着宇宙的继续膨胀，宇宙中的物质密度大于其辐射密度。此时，辐射压力相对变低，允许在膨胀着的气体中形成永久性的大规模不均匀性，随后通过局部的引力收缩形成了星系和星系内的天体。经典的恒星内部的核合成理论是 1957 年由 E. M. Burbidge 等人提出的[12]，它是现代元素起源理论的基础。70 年代以后随着核结构和天体演化理论的发展，恒星内部核合成理论得以逐步完善与健全。

恒星内部有以下一些主要核合成过程：

(1) 氢燃烧　恒星内，当温度为 $10^6\sim 10^7K$、物质密度为 $10^2g/cm^3$ 时产生由四个氢核聚变为一个氦核的过程，氢燃烧有两个反应链：质子—质子循环和碳氮氧循环。该反应持续时间约 $10^6\sim 10^9$ 年。

质子－质子循环发生在质量较小的主序星（如太阳）内部，它由下列三个分支反应过程完成。

反应 I

$$H+H\longrightarrow D+e^++\nu$$
$$D+H\longrightarrow {}^3He+\gamma$$
$$^3He+{}^3He\longrightarrow {}^4He+2H+\gamma$$

或 $^3He+{}^4He\longrightarrow {}^7Be+\gamma$

反应 II　　反应 III

$$^3He+{}^4He\longrightarrow {}^7Be+\gamma$$
$$^7Be+e^-\longrightarrow {}^7Li+\nu \qquad ^7Be+P\longrightarrow {}^8B+\gamma$$
$$^7Li+H\longrightarrow {}^8Be+\gamma \qquad ^8B\longrightarrow {}^8Be+e^++\nu$$
$$^8Be\longrightarrow 2{}^4He+\gamma$$

恒星内部温度 $>2\times 10^7K$ 时，在质量较大的主序星内部[14]，发生以 C、N 和 O 为催化剂的碳氮氧循环核过程，延续时间约 10^8 年。

$$^{12}C+H\longrightarrow {}^{13}C+\gamma \qquad ^{13}N\longrightarrow {}^{13}C+e^++\nu$$
$$^{13}C+H\longrightarrow {}^{14}N+\gamma$$
$$^{14}N+H\longrightarrow {}^{15}O+\gamma \qquad ^{15}O\longrightarrow {}^{14}N+e^++\nu$$
$$^{15}N+H\longrightarrow {}^{12}C+{}^4He+\gamma$$

及

$$^{15}N+H\longrightarrow {}^{16}O+\gamma$$
$$^{16}O+H\longrightarrow {}^{17}F+\gamma \qquad ^{17}F\longrightarrow {}^{17}+e^++\nu$$
$$^{17}O+H\longrightarrow {}^{14}N+{}^4He+\gamma$$

(2) 氦燃烧 恒星内部物质密度为 $10^3\sim10^5 g/cm^3$，温度为 $(1.2\sim2)\times10^8K$ 时，三个氦核（α 粒子）聚变成碳核，故也称为了 3α 反应：$^4He\longrightarrow{}^{12}C+\gamma$，$^{12}C$ 进一步与 ^4He 反应，生成 ^{16}O，^{18}O，^{20}Ne 等，该反应约持续 $10^6\sim10^7$ 年。

(3) 稳态核燃烧 核反应发生在稳定的恒星内部，包括碳、氧、硅和氖燃烧。当恒星核心内氦耗尽时，进一步收缩，温度也随之升高。当恒星内部物质密度为 $10^5 g/cm^3$，温度为 8.8×10^8K 时发生碳燃烧；当密度为 $10^8 g/cm^3$，温度为 2.1×10^9K 时发生氧燃烧。

随着温度升高至 3×10^9K 时，^{28}Si 和 ^{20}Ne 发生光致分裂，导致核素之间重新组合，生成铁峰区结合能最大的核素。以上的稳态核反应合成 A=20～40 的核素，但在解释观测到的核素丰度时并不成功，表明还存在着其它核合成的贡献。

(4) 爆炸核燃烧 稳态核燃烧是爆炸核燃烧的预过程，提供爆炸的条件。在超新星等爆发时，几秒钟内温度可达 $(4\sim5)\times10^9K$ 以上，发生爆炸式核合成并向外抛出生成核素。爆炸核燃烧合成的 A=20～40 的核素的量可根据具体情况（温度、密度、已有核素及核参数）进行推算，结果表明其丰度特征与观察到的太阳系丰度相符合。

(5) 核统计平衡 (e) 过程 当体系的温度和密度足够高时，无论是稳态、还是爆炸条件下，都会达到核统计平衡，生成平均结合能最大的铁峰元素（钒、铬、锰、铁、钴、镍等）。恒星中系列的元素核合成过程到此结束。

(6) s 过程 即慢的俘获中子过程。s 过程中子产生和俘获的时间尺度足够慢，约为 10^4 年，因此两次俘获之间有充裕的时间让生成核衰变，核合成反应通过稳定区区域内的核进行，见图 2s 及 r 过程中子俘获途径。s 过程以铁峰元素为种子核，经逐级中子俘获，一直合成到质量数为 209 的许多核素。由于具有中子满壳层 50，82，126 的核特别稳定，因此在图 1 的丰度曲线上质量数为 90，138 和 208 处产生 3 个 s 过程丰度峰。s 过程在 $A=210$，211 处由 α 衰变而截止。

自从 1957 年伯比奇 (Burbidge) 等人对 s 过程的最初研究以来，很长时间一直认为太阳系 s 过程核素是在红巨星内部产生的，随着近年来对 s 过程的深入研究，目前被广为接受的核合成场所是：对 $90\leqslant A\leqslant200$ 的核素是在低质量的 AGB (Asymptotic Giant Branch) 恒星中合成的[15～21]；对 $A\leqslant90$ 较轻的核素，是在氦燃烧的巨星 ($M\geqslant10M_\odot$) 中合成的[20～21]。s 过程核合成的中子源是 $^{22}Ne\ (\alpha,n)^{25}Mg$ 反应。影响 s 过程核素丰度的主要因素有脉冲平均中子剂量 Te，中子密度 Nn 和温度 T。

(7) r 过程 r 过程中子俘获时间尺度很短，通常为 0.01～10s，以至可发生连续的中子俘获，且生成核可做连续 β 衰变。所以其合成路径将沿 β 稳定区富中子一侧的不稳定核进行（图 1、2）。丰度曲线在 $A=80$，130，194 处形成丰度峰。r 过程以铁峰为种子核产生许多富中子的核素，质量数为 209 以后的核素全部由 r 过程合成。中子俘获链可到[25]Cl 甚至形成更重的核素。

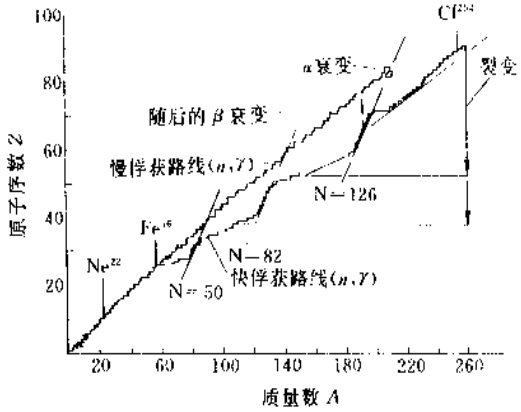


图 2 s 和 r 过程中子俘获路线

合成过程以铁组元素为种子核，俘获一个中子使核向右移一个单位，β 衰变使核向上移一个单位

s 过程沿 β 稳定线进行，在 $A=88$、138 和 208 附近形成三个丰度峰。s 过程在 $A=210$ 和 211 处由于 α 衰变而截止。r 过程沿 β 稳定线富中子一侧的不稳定核进行，出现 $A=80$、130 和 195 的丰度峰。r 过程在 $A\approx260$ 处由于重核的自发裂变和中子诱发裂变而截止

经典理论认为：超新星的中央核可能为核合成适宜的天文物理场所[27]，而目前较为流行的冲击引发爆炸氦燃烧理论认为：恒星的氦区受超新星冲击波的加热提供了一个产生 r 过程核素的适宜场所[23]。$^{13}C\ (a,n)^{16}O$ 反应为 r 过程的核反应提供中子源，而 ^{13}C 可能产生在前超新星中，最有可能的场所为氦壳火焰区。影响 r 过程重核产率的大小除与原始种核丰度密切相关外，另外两个重要因素就是超新星爆发时的温度与密度。

(8) p 过程 最初 p 过程的含义仅指快速俘获质子的反应，目前则主要指光致电离 (γ,n)，(γ,p)，(γ,α)[24～26]反应。p 过程合成质量数 $A\geqslant74$ 富质子的核素，且核素大部分具有偶数的质子和中子数。p 过程产生的核素与同一元素的其它同位素相比较要少得多，通常 r 和 s 过程产生的同位素是相邻 p 过程产生的同位素 100 至 1000 倍。

目前 p 过程的核合成场所被认为是 Ⅱ 型超新星中已燃尽了氢、氦甚至还有碳的区域，而不是 Ⅰ 型超新星的富氢层。s 和 r 过程的种子核受温度高达 $(2.1\sim3.2)\times10^9K$ 的热光子作用，在约 1s 的时间内转变成与太阳系丰度相符的 p 过程核素。影响 p 过程核素丰度的主要因素是 s 和 r 过程种核的原始分布，以及超新星爆发时的参数值（如温度、爆发时间尺度等）。

(9) X过程　即宇宙线粒子的散裂反应。宇宙线高能粒子（p，α等）轰击星际介质的核素（主要是C、N、O)生成较轻的^{6}Li、^{9}Be、^{10}B和^{11}B等核素，其核素丰度与太阳系丰度符合得很好。

4. 太阳星云的化学演化

早一代恒星在其生命的后期，将其新近合成和原有的核产物，抛回到星际空间，并入到星际气体和尘埃中，而新的恒星就是从这些气体和尘埃中产生的。由于太阳系的年龄远小于银河系的年龄，因此，原始太阳星云必定已接受了太阳系形成前银河系中一代或多代恒星的核合成产物。

为恢复太阳星云的初始成分，探讨元素在星云盘中的空间分布规律，欧阳自远[27]曾对离太阳1～5AU范围内的行星及各类陨石的平均化学成分进行了综合比较，将元素的天体化学性质分为五组：Ⅰ．亲石元素，Ⅱ．亲铁元素，Ⅲ．亲硫元素，Ⅳ．亲气元素及Ⅴ．太阳元素(图3)。

由于各类元素在水星、金星、地球、月球、火星、木星以及在E、H、L、LL、C3、C2和C1等各类陨石中丰度的差异，和离太阳距离的不同，而呈现出各自的变化特征；由这些特征得以恢复太阳星云中元素的分布。难熔亲石元素的丰度（如Si、Mg、Zr、Hf、REE、Ca、Al、V、Ti、Nb、Ta、U、Th等）在地球、月球和普通球粒陨石形成区丰度略有增大；亲铁元素（如Fe、Co、Ni、Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd、Cr等）随着远离太阳，丰度呈现降低的趋势；亲硫元素（如S、As、Se、Te、Cu、Pb、Zn、Ga、Ge、In、Tl、Bi等）的丰度则逐渐增大；C、N等元素丰度也随离太阳距离的增加而增大。各类天体中氧丰度的变化，在1AU以内氧的丰度较低，<28%（重量百分数)；而在1～3AU范围内逐渐增大至45%；随后变化比较平稳，并呈现略有降低的趋势。星云盘中氧丰度的变化具有重大意义，使星云中各种元素的分馏、凝聚和所形成的矿物有较大差别，甚至导致行星内部的物质组成和结构上的差异。太阳星云是太阳系的母体，它经历了极其复杂的演化过程才形成了目前的太阳系。了解太阳系的物质来源、太阳星云的凝聚模式，是探讨太阳系内太阳、行星、卫星、彗星和陨石等天体起源的基础。

4.1. 太阳系的物质来源

天体力学从太阳系运动的共面性、同向性及提丢斯·波德定则等方面论证太阳与行星来源于同一星云。空间化学一方面根据地球、月球、各类陨石中稀土元素丰度模式对比，发现它们虽然在稀土元素含量上有较大差别，但稀土元素丰度模式近于一致，表明太阳星云分馏没有使稀土元素丰度模式变异，证明太阳系各成员来自同一团星云物质。另一方面；太阳、地球、火星、月球及各类陨石中元素的同位素组成是一致的，虽然这些天体经历过不同的演化过程，都经历过统一的同位素均匀化过程，因而太阳系各成员是同源的。

自R. N. Clayton等人在C2和C3型碳质球粒陨石的高温包体中发现氧同位素组成异常以来[28]，相继发现Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Nd、Sm及稀有气体同位素组成的异常[29～32]，表明太阳星云凝聚时，可能有系外物质的加入，不仅造成了太阳星云中某些同位素组成的异常，也促进了太阳星云加速凝聚的过程。

4.2. 太阳星云的凝聚模式

太阳星云由于自转加速，内部温度升高，中心形成原太阳，星云盘内的物质受到加热，使星云盘内的元素产生分馏。根据各类陨石和行星的化学成分、形成环境的研究认为，太阳星云盘内的各种元素，由于受到太阳光、热辐射和太阳风的驱动，使之沿径向呈现出丰度梯度和比值的规律变化，形成了物质在太阳系空间分布的不均匀性；由于太阳风的驱赶能力和物质的逃逸速度将随离太阳的距离的增加而减小，因而离太阳较近的部位，

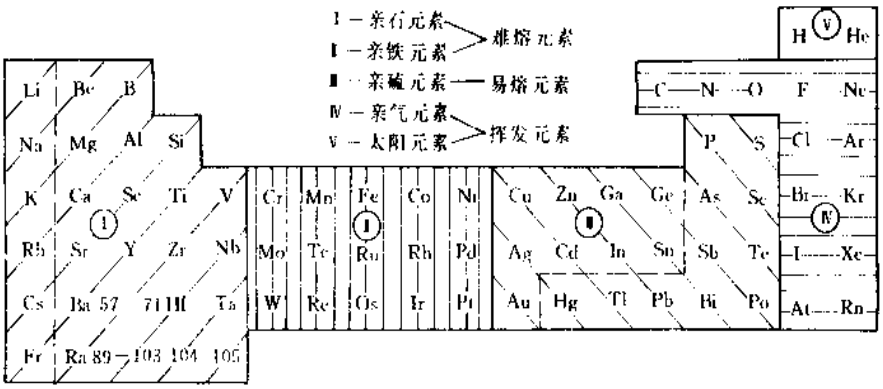


图3　元素的天体化学分组

难熔元素较富集而挥发份较贫；在巨行星区则挥发组分富集而难熔元素匮乏；在外行星区不仅难熔元素贫乏，而且挥发性元素也大量丢失。星云盘内各种化学元素的分馏，导致了各行星的化学成分有明显的差异，也导致了各行星的大小、密度、甚至内部结构的不同。

随着星云盘温度的降低，各种化合物（矿物）逐渐形成并相互碰撞而增大，形成小星子。小星子的互相碰撞、甚至吸引而形成行星胎和太阳系各天体[33~36]。

太阳星云的凝聚过程，主要是根据太阳系各天体的密度、成分、结构和特征，从已有的观测事实出发，结合星云的物理化学环境的分析来探讨太阳星云的演化过程。

现有的太阳星云凝聚模型，按照它们对太阳星云化学成分的假定而划分为：(1) 均一凝聚模型，即假定太阳星云化学成分是均一的，原始冷的星云由于受到加热而使物质气化、熔融，形成气体尘埃星云，再通过慢冷却或快冷却过程而使元素分馏和凝聚，因而又称为热凝聚模型。(2) 非均一凝聚模型，即假定太阳星云化学成分是非均一的，可能是冷的星云物质直接凝聚形成太阳系各天体，故称为冷凝聚模型[37]。在太阳系形成前不久，可能有一颗超新星在原太阳星云附近爆炸。该超新星的外层物质被抛入到星际介质中，同时伴随着大量元素合成，而这些新合成的元素也以固体颗粒或气体的形式进入到星际介质中。正是这些气体和尘埃组成的冷星云，由该超新星或邻近的另一颗超新星爆炸引起坍缩形成了太阳系。

5. 行星、卫星化学

太阳系内的九大行星包括水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星、海王星和冥王星。除水星和金星外其它行星均有卫星，地球和冥王星的卫星数目最少，只有一个卫星，木星的卫星最多有13个。这些行星及其卫星各处于不同的演化阶段，它们的表面特征、化学组成、起源、地质历史和大气层组成均有较大差异。

太阳系行星的主要参数列于表2。根据这些参数与特征，太阳系的九大行星可划为内行星或类地行星（水星、金星、地球和火星）、外行星（冥王星、木星、土星、天王星和海王星）。

5.1. 起源及其化学组成

行星及卫星的起源实质就是太阳系的起源，主要涉及到行星及卫星的物质来源和形成方式等问题。行星及卫星的物质来源于太阳系的原始星云，通过拉普拉斯形式形成星云盘。大部分学说认为：行星的形成方式为星云盘物质凝聚，通过碰撞吸积凝聚成大小不等的星子，星子通过行星胎再聚集不同大小、密度与成分的行星。各行星系统的形成方式仍有很大分歧，即使人类最了解的地-月系的形成，也存在着“俘获说”、“分裂说”和“双星说”等学说[38]。但可以肯定绝大多数卫星与其母体行星的形成过程相关，因其母体行星的质量与太阳的距离等条件不同而异。

图4说明了根据平衡凝聚模型得出的太阳星云矿物的凝聚顺序，即不同的矿物可以在各种温度下同气体达到完全平衡，以固体颗粒的形式存在。该图还列出了类地行星、小行星和木卫的凝聚温度。虽然平衡凝聚模型的理论骨架还缺乏依据，但是它仍能比较满意地解释了类地行星、小行星、巨行星与外行星的化学与矿物成分、

表2 太阳系行星的主要参数[1]

特 征	水星	金星	地球	火星	木星	土星	天王星	海王星	冥王星
卫星数目	0	0	1	2	13	10	5	2	1?
距太阳平均距离(A)	0.309	0.723	1.00	1.52	5.20	9.53	19.2	30.0	39.5
10^8km	58.3	108.2	149.2	228	778	1426	2870	4496	5900
轨道偏心	0.206	0.068	0.0167	0.0933	0.0484	0.0556	0.0472	0.0086	0.249
恒星周期	88d	224.7d	365.3d	687d	11.86a	29.46a	84.02a	164.8a	248.4a
自转周期	58.5d	243d 逆行	23h 56.07min	24h 37.4min	9h 55min	10h 30min	10h 50min 逆行	16h	6.4d
倾角,°	6.28	3.39	0	0.85	0.38	0.95	0.77	1.79	15.55
黄道与自转轴夹角,°	7	177	23.45	25.0	3.01	26.7	98	22.8	≥50?
平均速度,km/s	48	35	29.8	24.1	13.1	9.65	6.85	5.47	4.84
平均直径,10^8km	4.864	12.112	12.74	6.74	139.8	117	46.6	6	
半径(以地球半径为1，即E—1)	0.380	0.958	1.00	0.53	10.8	9.02	3.77	3.38	0.5
相对体积(E=1)	0.0549	0.879	1.00	0.149	1260	734	53.6	39.1	0.09
相对质量(E=1)	0.0536	0.816	1.00	0.108	318	95.2	14.6	17.2	0.11
密度,g/cm³	5.4	5.1	5.52	4.05	1.35	0.71	1.56	2.47	4.9

① 引自 space chemistry table 8。

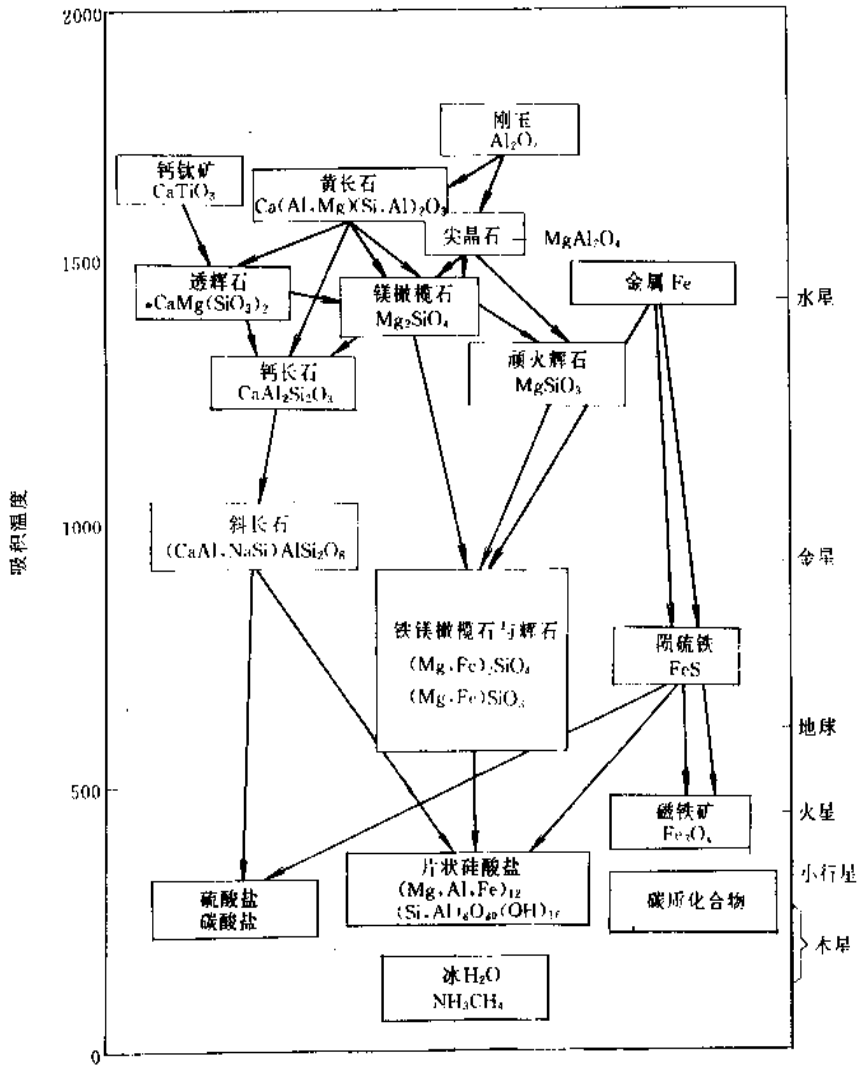


图 4　太阳星云中矿物凝聚的顺序

密度与凝聚温度。根据太阳星云不同温度下矿物的凝聚顺序，决定了太阳系内不同区域的化学成分(见表3)，类

表 3　太阳系内不同区域的化学成分[1]

成分 / 区域	土物质 Si,Fe,Mg 及其它氧化物	冰物质 N,C,O 及其氧化物	气物质 H,H_2,He,Ne 等
太阳	0.0025	0.015	1.0
类地行星区	~1	10^{-4}	10^{-7}~10^{-12}
巨行星区	0.02	0.07	0.91
外行星区	0.195	0.081	0.12

地行星及其卫星亲气元素含量少，而外行星及其卫星亲气和挥发元素较多。详细的有关水星、金星、地球和火星的化学成分的模式分析表明：随着与太阳距离的增加 Fe、Co、Ni、Cr 等组成行星核的元素逐渐减少；早期难熔元素（REE、Ti、W、Mo 等）和形成壳幔为主的元素（Si、Mg、Al、Ca 等）有增多的趋势；FeO 含量减少，呈现出 $Fe \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 的变化；亲铜和碱金属元素在 1~1.5A 范围内增多，随后丰度减小[39]。

5.2.　大气的化学组成

行星的大气化学成分主要决定于行星的质量、表面温度及行星与太阳的距离等因素。类地行星大气层以次生为主，巨行星（木星和土星）大气层以俘获为主[40]。表4列出了行星大气层的主要成分[41]，类地行星由于距太阳较近，原始气体几乎被驱赶殆尽。地球和金星可以将各种气体俘获于其外围，故其大气组成较为复杂和密度较大。地球大气层的主要成分是 N_2 和 O_2，与其它行星大气层所不同的是大气组成不仅与地球内部排气、海气交换作用、化学作用有关，而且与生物作用有关，除稀有气体之外，大气层中的气体还受生物过程产生的气体

表4 行星大气层的主要成分[1]

行星	相对大气压	主要气体，%	其它气体，ppm
水星	<0.003	H_2,58;H_2O,18;Ar,2.9;CO_2,1.2;He,0.41	Ne,18;Kr,0.59
金星	99	CO_2,96.4;N_2,3.41	H_2O,1350;SO_2,150[1];Ar,67;O_2,69.3;CO,20;Ne,4.3;HCl,0.4[1];HF,0.01[1]
地球	1	N_2,78.1;O_2,21.0;H_2O,0.1～2.8;Ar,0.934	CO_2,310;Ne,18.2;He,5.24;CH_4,1.5;Kr,1.14;CO,1;H_2,0.5;N_2O,0.3;Xe,0.087;NH_3,0.01[1];NO_2,0.001[1];SO_2,0.002[1];H_2S,0.0002[1]
火星	$(5\sim7)\times10^{-3}$	CO_2,95.32;N_2,2.7;Ar,1.6	O_2,1300;CO,700;H_2O,300;Ne,2.5;Kr,0.3;Xe,0.08
木星	0.01～0.5	H_2,89;He,11	CH_4,600;Ar,9.7;NH_3,0.12;Ne,0.013
土星	0.05～0.5	H_2,88;He,12	
天王星	～70	H_2,CH_4,少量NH_3	
海王星	～56	H_2,CH_4,C_2H_6	
冥王星		H_2,He,Ne	

快速循环的影响[42]。地球大气层经历过原始火山大气层、火山大气层、二氧化碳大气层与氮-氧大气层的演化阶段[43]。金星中以CO_2为主，其次有N_2、O_2、H_2O等；火星因质量小，大气密度稀薄，但成分接近于金星。水星以太阳风成分为主，大气层更为稀薄。外行星大气能保持其形成时星云中的原始气体，大气层的化学组成不同于类地行星。木星与土星中以H_2为主，其次为He，还有NH_3、CH_4和H_2O等；天王星及海王星中以H_2、CH_4为主；冥王星表面温度最低，主要由H_2、He和Ne组成。土卫六（Titan）是太阳系中仅次于木卫三的第二大卫星，它是太阳系中唯一的能在大气中进行有机合成且生成物沉积在行星固体表面的卫星。其大气中主要成分分为N_2、CH_4、Ar，此外还含有少量的乙烷（C_2H_6）、乙炔（C_2H_2）、乙烯（C_2H_4）、氢氰酸（HCN）等。

5.3. 地质构造与演化特征

行星际空间探测器获得的大量有关月球、水星、金星与火星的地形资料与照片表明：各个行星具有其独特的地质演化历史；行星形成后，行星内部的演化过程，主要取决于行星的质量及其化学成分。星子的聚集能、短寿期与长寿期核素的衰变能使行星内部温度增高，并导致内部物质产生局部熔融、分异和排气等过程。一方面逐渐形成了核、幔和壳的结构；另一方面也产生了大气层和水圈。类地行星一般可划分核、幔和壳的内部构造，即硅酸盐壳、铁-镁硅酸盐幔和铁-镍或铁-硫化铁核，而巨行星或远日行星可能有固态的硅酸盐核[44～46]。

5.3.1. 行星表面特征

太阳系中具有固体壳的行星和卫星，在早期的历史中均发生过广泛而强烈的构造活动、火山活动，形成大型断裂体系和各种火山地形，频繁的小天体的撞击形成了行星和卫星表面的撞击坑。水星表面很象月球，是表面撞击坑及撞击盆地最多的行星与卫星。水星是质量最小的类地行星，内部能源的提供较少而散失较快，后期地质构造与岩浆活动趋于宁静，保存了古老的地形特征。金星表面60%是比较平坦的平原、古老的火山地形和撞击地形残留较少。地球表面可识别的撞击坑约100个，最大者直径达100km。火星表面的地形比较复杂，可分为古老的撞击坑与环形山脉、经风化侵蚀改造的地形、火山地形与极地地形。行星早期历史中，大面积玄武岩喷出并覆盖行星表面，月海玄武岩覆盖约17%的月面，广阔的水星平原属玄武岩平原，金星与火星表面分布着大面积的玄武岩平原与火山地形。地球表面是唯一具有浓密大气层、水圈与生物圈相互作用改造的行星。火星表面呈现出明显的风积作用和永久冻土作用的改造，并保有古代流水侵蚀作用的证据。金星由于具有强的大气环流作用和浓密的云层，风蚀作用明显。水星和月球无大气和水体作用，除太阳辐射引起的物理风化作用外，保存着最原始的地形特征。

5.3.2. 地质构造特征

全球性的线性与环形构造体系是类地行星的共同特征。月球具有一个东北-西南向网格状构造体系，水星发

育着许多延伸数百公里的舌状悬岩的断裂体系，火星强烈的构造活动形成的大裂谷、构造地堑及延伸1000多公里的悬崖与峭壁。各行星表面均分布着大量的环形构造。地球具有复杂的线性与环形构造，并唯一具有海底扩张、板块运动的构造特征。

行星内部的构造岩浆活动与火山喷发的强度决定于行星质量的大小。根据月球与行星热历史的计算，月球在31亿年前已没有明显的构造岩浆活动与火山喷发，水星与火星分别在距今20亿及10亿年前内部的构造岩浆活动趋于宁静，地球与金星仍具有强烈的构造岩浆与火山活动，但总的活动强度趋于减弱。

5.3.3. 行星的化学组成与内部结构

太阳星云中元素的分馏与凝聚，导致了各行星整体化学组成的差异。太阳星云中元素的分馏呈现出如下特征：随着与太阳距离的增加，(1) Fe、Co、Ni、Cr等组成行星核的元素逐渐减少；(2) 早期凝聚的难熔元素，如REE、Ti、V、Th、U、Zr、Hf、Nb、Ta、W、Mo、Re、Pt等逐渐增多；(3) 形成壳、幔为主的元素如Si、Mg、Al、Ca等也具增多趋势；(4) 亲铜和碱金属元素，在1～1.5A范围内有增多趋势，随距离增大而丰度减小；(5) 氧在远离太阳有增多特征，近太阳附近为还原环境，远离太阳各种凝聚物中氧化环境增加，铁的价态呈现出$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$的变化；(6) 挥发分元素与亲气元素逐渐增多。按水星、金星、地球、火星的次序，行星核占行星总重量的百分比愈来愈小，Fe^0含量逐渐减少，而Fe^{3+}含量逐渐增多。

类地行星均具有壳、幔和核的内部结构，而巨行星及远日行星可能存在固态硅酸盐核。水星、金星、地球与火星的壳均由硅酸盐组成，其厚度分别为500km、100km、5～65km及200km；幔由Fe-Mg硅酸盐组成，厚度分别为200km、3000km、2900km及2000km；水星、金星与地球的核可能属铁-镍为主的核，半径分别约2000km、3000km及3470km，火星的核可能由Fe-FeS所组成。类木行星可能具有液态H_2和He组成的表层、高压液态氧和液态氢氧混合过渡层及氦海和液态金属氢区，可能具有固态硅酸盐核。

5.3.4. 行星的地质演化史

行星内部的演化过程主要决定于行星的质量与化学组成。行星形成后由于星子的聚集能、短寿期与长寿期核素的衰变能、自发裂变能，使行星内部温度增高和内部物质分异、调整，一方面形成壳、幔、核内部结构，另一方面形成大气层与水圈。质量小的类地行星（水星、月球）形成后受到急剧加热，早期产生过强烈的构造岩浆活动，分异不充分、固化早，古老的火山地形与撞击地形多能保存。水星与月球的地质演化历史极相似，距今41亿年前形成斜长岩月壳、水星形成舌状悬崖断裂体系；距今39亿年前，月球遭受剧烈的小天体撞击——雨海事件，形成月球表面众多的月海，水星受到类似的大规模撞击事件，形成卡路里等大型盆地；31亿年前月球基本上结束了广泛的玄武岩喷发事件——月海泛滥，水星发育着广泛的玄武岩喷发，构成了广阔的玄武岩平原。火星属中等质量的类地行星，火星形成后通过内部局部熔融、物质分异调整，逐渐形成壳、幔、核；强烈的小天体撞击形成广泛分布的撞击坑与巨大的撞击盆地；早期剧烈的火山活动与构造运动，形成玄武岩平原和大断裂体系；随后，构造与火山活动强度减弱，产生过风和水的风化与沉积作用。金星与地球属大质量的类地行星，具有极其复杂的地质演化历史，早期剧烈的构造岩浆活动与火山喷发，至今乃具有明显的构造岩浆活动，后期内力与外力作用形成的地形显著，古老的火山地形与撞击地形残存较少。

卫星的地质活动与行星相比是不活跃的，大多数卫星类似于月球通常被认为是僵死的天体，因为其内部没有充足的热源来驱动其表面的活动；只有木卫一（Io）、木卫二（Europa）、木卫三（Ganymede）、土卫四（Enceladus）和木卫八（Iapetus）在其地质历史上发生过强烈的地质构造、岩浆或火山活动，唯有木卫一的活动在太阳系的卫星中最为强烈，大量喷发SO_2的火山爆发一直在持续进行着。

6. 彗星与小行星化学

小行星和彗星是两类奇特的小天体，它们被认为是行星形成过程中的残存物。小行星主要分布于火星和木星之间，其中7/8的小行星位于距太阳2.3～3.3AU之间，是原始星云演化为行星的中间产物，也是地球上各类陨石的主要来源[47]。彗星存在于太阳系较远的区域中，在那里温度很低，它仍保留着许多太阳星云凝聚物的化学成分与结构特征；彗星其轨道大多为椭圆、抛物线和双曲线。

小行星。近年来随着大口径望远镜的投入使用，以及伽利略号探测器飞往木星途中不断发回的信息，对小行星有了更深入的了解。1991年底宣布的已编号的小行星已突破5000，达到5012号[48]，1991年初相继发现了离地球最近的小行星1991BA（距地球1.7×10^5km），以及离地球最远的小行星1991DA（远日点22AU）；1986年发现的小行星1986DA被确认为一颗富含铁镍等金属的M型小行星，已被定为近期航天开采金属富矿小行星的优先候选对象。

根据小行星反射光谱数据和各类陨石粉末的对比测定，小行星分为以下几类：C型（类似于碳质球粒陨石矿物组成），S型（石质或硅酸盐组成），M型（金属铁为主），E型（顽火辉石为主），O型（普通球粒陨石为主），

T型（组成不明）和U型（未分类）。轨道分布S型比C型更靠近太阳。小行星被认为是星子聚集形成行星时的半成品。

彗星。太阳系内大约有10^{11}个彗星，彗星的总质量约与地球相近[49]。对于周期性彗星大多数为椭圆轨道，短周期彗星（<10～200年）多数周期为5～9年。

彗星的主体是彗核，当彗星运行接近于太阳时，受到太阳的热辐射和太阳风作用，产生一系列复杂的化学反应形成彗发和彗尾。从彗尾的总体化学成分而论，它比I型碳质球粒陨石还富含挥发分。彗核主要由冰物质和岩石细小颗粒组成。彗发的成分可分为：化合物基团（OH、C_2、C_3、CH、CN等）；原子成分（C、H、O、S、He等）；分子成分（HCN、CH_3CN、H_2O）；离子成分（Co^+、CH^+、CO_2^+、N_2等）。等离子体彗尾的成分分为CO^+、CO_2^+、H_2O^+、OH^+、CH^+、CN^+、N_2^+、C^+和Ca^+[41,50]。尘埃彗尾的化学成分主要由H、C、O、N、Fe、Si、Mg、Ca、Ni及其它元素组成。有关彗星的起源仍不明确，目前较流行的观点是形成于太阳系最边远的区域，如靠近天王星、海王星的地方，受重力摄动作用物质被抛出进入到奥尔特云，甚至太阳系外而形成彗星。

7. 陨 石

7.1. 引 言

陨石是指从行星际空间穿过地球大气层后到达地表的流星体残骸。陨石常以降落处或发现处命名。陨石的形态不一，大小各异，但其表面一般都有一层黑色的或深褐色的熔壳，这是陨石降落中与大气层摩擦产生高温表面熔化，再经冷却凝固而成的。

陨石是人类最早能够直接接触到地球外的天体。每天降落到地球表面的地外物质约10^2～10^5t，大约只有1%降落后可成为陨石。地球表面近3/4的面积被海洋覆盖，再加上荒无人烟的沙漠，高山和丛林，人类能观察和找到的陨石极少。大约公元前2000年，埃及的“纸草书”中就有天外降落石块和铁块的记录。中国古代有着全世界最为系统和丰富的陨石降落记录，达700多次。对公元前645年降落在今河南省商丘县城北的一次陨石，《左传》解释说：“僖公十六年春，陨石于宋，陨星也”。首次提出了陨石是星陨至地之说。当今陨石研究表明，绝大多数降落至地球的陨石来源于小行星带，小行星的碎块及瓦解的彗星残核成为地球上的各类陨石；也有极少数来自其它天体，ALHA—81005和EETA—79001两块陨石被认为可能分别来自月球和火星表面[51～54]。迄今为止，在南极地区已发现和证实有12块陨石来自月球表面；在南极和非南极区共发现有8块可能是来自于火星的陨石。来自月球与火星的陨石系指小天体撞击月球及火星表面，使表面的土壤或岩石产生熔融，溅射至地表而成，这类陨石是月球或火星的一部分，是撞击过程产生的“陨石”。

陨石是空间化学研究的重点对象，具有重要的研究意义。因为一方面陨石是目前最易获取和数量最大的地外物质，另一方面它携带着有关太阳系的化学成分、起源与演化，有机质起源和太阳系空间环境等丰富的信息。通过对CI型碳质球粒陨石为代表的各类陨石化学成分和形成条件的研究，可以恢复太阳星云元素分布格局，揭示太阳星云的分馏过程；陨石同位素组成的研究有助于了解太阳星云的凝聚模式和太阳系的起源演化问题；陨石中已发现的60多种有机化合物被认为是非生物合成的“前生物物质”，通过对它的人工模拟合成和理论解释，为探索生命前期化学演化过程开拓了新的途径；陨石母体在行星际空间中与宇宙线相互作用能产生60多种宇宙成因核素，对这些核素的研究可了解宇宙线的成分、能谱和通量等特征；通过对陨石中长寿命放射性核素组成的测定，可以提供元素起源、星云形成和凝聚以及行星形成和演化的时间尺度，给出整个太阳系形成和演化的时间序列。

目前，全世界已收集的各类陨石共2700多次，在南极州发现1万多块陨石。一般将陨石分为三大类：石陨石（以硅酸盐矿物为主），铁陨石（以铁镍金属为主）和石-铁陨石（铁质和石质的量约各占一半）。目前世界上最大的石陨石是中国的吉林陨石，收集的样品总重量为2550kg，而其中吉林1号陨石重达1770kg。世界上最大的铁陨石是非洲纳米比亚的戈巴铁陨石重约60t，中国的新疆铁陨石（重约28t）是世界第三大铁陨石。

7.2. 球粒陨石与无球粒陨石

球粒陨石与无球粒陨石分别为含有和不含有硅酸盐类球粒的石陨石。球粒陨石是各类陨石中最为常见的类型，根据化学成分可划分为5个化学群[55]：E群（顽火辉石球粒陨石）、H群（高铁群普通球粒陨石）、L群（低铁群普通球粒陨石）、LL群（低铁低金属群普通球粒陨石）和C群（碳质球粒陨石）。H群、L群及LL群统称为普通球粒陨石。普通球粒陨石是最为常见的一类球粒陨石，主要由橄榄石、斜方辉石、铁镍金属和陨硫铁组成。铁和亲铁元素的含量以及金属铁/氧化铁之比为H>L>LL。普通球粒陨石一般均遭受过不同程度的冲击变质作用，主要形成于太阳星云的硅酸盐-金属分馏与凝聚阶段。顽火辉石球粒陨石是较为稀少的球粒陨石，全世界仅收集了20块左右，其矿物与化学成分特征表明它是在比较还原的条件下冷凝与聚集形成的。碳质球粒陨石中的非挥发性组分代表了太阳星云的平均化学成分，其矿物与化学成分的主要特征是高温与低温形成的矿物分别以包体和基质的形式组合共存于陨石体中。

有关球粒陨石中球粒的成因，主要有星云直接凝聚

和星云凝聚物重熔两种假说。由于球粒的矿物、化学和结构的多样性，形成过程的多途径，所以不应用一种单一假说来解释，也许其混合模式更为真实[56,57]。

无球粒陨石可根据 CaO 的含量划分为贫钙（Ca≤3%）和富钙（CaO≥5%）的无球粒陨石。根据成因联系又可将无球粒陨石划分为三类：钙长辉长无球粒陨石成因系列，顽火辉石无球粒陨石成因系列和没有划分出成因系列的无球粒陨石[57~59]。无球粒陨石、铁陨石和石陨石均称为分异型陨石，即经过岩浆侵入或喷出、或部分熔融产生结晶分异或岩浆残留物凝结形成。

7.3. 铁陨石与石铁陨石

铁陨石主要由铁镍金属、陨硫铁以及少量的 Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Zr、Cu 的硫化物、碳化物、氧化物、氯化物、磷化物与磷酸盐、以及自然铜、石墨等矿物组成。而石-铁陨石主要由近乎相等的铁陨石与石陨石组成。

铁陨石按其结构分类绝大多数属于八面体铁陨石。由铁纹石、合纹石、镍纹石，陨硫铁和陨磷铁镍矿等组成，具有特征的维斯台登(Widmanstatten)结构图像。铁陨石按多参数微量元素分类方法，可分为 13 个化学群。按成因其中 I AB 和 II CD 属非岩浆型，由母体冲击熔体形成，其余 11 个化学群属岩浆型是在母体内由岩浆作用形成的[59]。铁陨石中镍的含量及其与 Ga、Ge、Ir、P 等元素的关系构成了划分铁陨石化学群的基础。微量元素在铁陨石的金属相和硫化物相中含量范围差别很大：亲硫元素（Co、Cu、Zn、As、Se、Te、Hg、Ti、Pb 和 Bi）等在陨硫铁中含量高，而亲铁元素尤其是铂族元素（Os、Ir、Pt、Ru、Rb、Pd、Au）以及 W、Mo、Re 等富集于金属相中[60]。

石-铁陨石较为少见，但它从矿物组成、结构构造、化学成分和演化历史上都具有石陨石和铁陨石的双重特性，因此对它的研究具有特殊意义。石-铁陨石可划分为橄榄陨铁、中陨铁、古英铁镍陨石和古铜橄榄陨铁四类。有关石-铁陨石的成因学说不尽相同，对于橄榄陨铁目前大多数学者认为它是固态的橄榄石和金属熔体混合而成的，母体可能是行星大小的球粒陨石。

陨石中共发现 140 种矿物，其中 39 种在地球上尚未发现。

7.4. 陨石中的有机质

陨石而特别是碳质球粒陨石中，已发现的有机化合物如氨基酸、卟啉、烷烃、芳香烃、嘌呤和嘧啶等 60 多种，对研究生命前期有机质的形成和演化、探索地球生命物质的起源有重要意义。

有关陨石中有机质的来源主要有两种观点：(1) 太阳星云中通过火花放电合成或原始地球大气层在紫外线照射或放电作用合成。原始大气属高度还原状态，主要由 CH_4、NH_3、H_2O、H_2 和 CO 组成，在紫外线照射与放电过程中形成激发态自由基，最后合成各种有机化合物。(2) 太阳星云凝聚晚期，星云中的 CO、H_2 在磁铁矿、含水硅酸盐的催化反应下合成。这种方式合成的有机化合物与碳质球粒陨石中发现的有机质极为相似，且碳同位素组成也相似。陨石中的有机质与地球的污染易于区分，如 murchison 碳质球粒陨石中，发现的 52 种氨基酸碳原子不对称并具有外消旋特征，以非蛋白氨基酸为主，还发现有烃类、杂环化合物和脂肪酸等。

陨石中有机质的研究，为探讨生命前期有机质的合成与化学演化提供了重要证据。碳质球粒陨石可能是地球上早期有机物的原始物质，早期生命系统的化学演化不一定来源于行星的大气，而可能来自在太阳星云凝聚时已合成在陨石中的有机质。

8. 星际气体与尘埃

8.1. 引 言

星际空间中并非真空，存在着由星际气体和尘埃组成的星际介质，星际介质在宇宙空间中呈现出不均匀的分布，当大量气体和尘埃聚集时形成弥漫星云。因星云中主要为气体分子，尘埃仅为 10% 左右，所以通常称为分子云。银河系中有大小为 10 个秒差距以上的巨大分子云约 3000 个，大多分布在银河系的旋臂中。各类分子云的分子密度相差很大，约 $10\sim10^7$ 个/cm^3。分子云的温度为 $2\times10^3\sim100\times10^3$K。最著名的分子云位于银河系中心的人马座 A 和人马座 B2、猎夫座 A，还有 OH、H_2O、CH_3OH 和 SiO_2 的微波激射源[61]。星际气体的主要成分是 H_2、He 和由部分碳、氢、氮组成的有机分子（即星际分子）。星际尘埃或称宇宙尘埃，是一些地球之外起源的微粒物质，该微粒一般包括由 Fe、Mn、Si、O 等组成的难熔石质核，和 C、N、O、H 组成的不稳定的幔。对太阳系范围内的宇宙尘，可更确切地称为行星际尘埃，它主要来源于小行星带和彗星。目前所获得的宇宙尘埃绝大多数为行星际尘埃。

星际气体和尘埃一方面是构成恒星的原始物质，分子云通常是一个形成恒星的区域；另一方面它来源于恒星区中天体强烈爆炸和逐渐损失两个途径。因此，对星际气体与尘埃的研究不仅对恒星的起源（包括太阳系的起源）有重要意义，而且也对研究星际分子的形成乃至生命起源有实际意义。

8.2. 星际分子

星际分子一般是由它们的无线电波段的特征发射线探测出来的，也有部分是通过可见光、红外、紫外波段光谱特征观测到的。迄今为止已发现了 60 多种主要由 C、H、O 和 N 组成的有机分子，见表 5[62]。星际分子自产生起一般不足 100 年就被光致离解，然而分子云中由

于高密度尘埃的辐射屏蔽，该情况却不会发生，分子云的体积约占整个星际介质体积的2%，而重量约为整个星际介质的50%。一般认为星际分子的一个重要来源是宇宙X射线和带电粒子流同宇宙尘埃中C、H、O、N组成的幔作用的结果[63]。

表5 已发现的星际分子[27]

H_2	氢	H_2CS	硫代甲醛
OH	羟基	C_2H	乙炔基
CH	次甲基	C_2H_2	乙炔
CN	氰基	C_3N	氰乙炔基
CH^+	次甲基正离子	HNCS	硫代异氰酸
CO	一氧化碳	$HOCO^+$	质子化二氧化碳
CS	一硫化碳	HC_3N	氰基乙炔
SO	一氧化硫	CH_3COH	甲基乙炔
SiO	一氧化硅	HCOOH	甲酸
SiS	一硫化硅	CH_3NH	甲亚胺
NS	硫化氮	NH_2CN	氰胺
C_2	双原子碳	H_2CCO	乙烯酮
NO	一氧化氮	C_4H	丁二炔基
CO^+	一氧化碳离子	CH_4	甲烷
H_2O	水	CH_3OH	甲醇
HCN	氰化氢	CH_3CN	乙腈
OCS	硫化羟基	C_2H_4	乙烯
H_2S	硫化氢	CH_3SH	甲硫醇
C_2H	乙炔基	CH_2CHO	乙醛
HCO^+	甲酰离子	CH_2NH_2	甲胺
$HCONH_2$	甲酰胺	CH_2CHCN	丙烯腈
N_2H^+	氢化偶氮离子	HC_5N	氰基丁二炔
SO_2	二氧化硫	$HCOOCH_3$	甲酸甲酯
HCO	甲酰基	C_2H_5OH	乙醇
HNO	次硝基	CH_3OCH_3	二甲醚
HCS^+	硫代甲酰离子	HC_7N	氰基三炔
HNC	异氰化氢	CH_3CH_2CN	丙腈
HNCO	异氰酸	HC_8N	氰基辛四炔
NH_3	氨	$HC_{11}N$	氰基癸四炔
H_2CO	甲醛		

8.3. 宇宙尘埃

宇宙尘埃的收集有地表、大气层、行星际空间和微冲击坑4个途径。地面样品系指已沉降在地面经过大气消融过程的宇宙尘埃，消融型宇宙尘系指彗星退变瓦解、小行星碰撞、碎裂的残块通过地球大气层时，受高温高压作用而气化、熔融而沉降的地球外物质，可以从海底沉积物、地表土壤、沉积岩、极地冰雪中收集；大气层样品是现代沉降的宇宙尘埃，其大多未受大气加热消融，漂浮在大气层（主要是平流层）中；行星际空间宇宙尘利用行星探测器，航天飞机收集；微冲击坑样品是从宇宙尘在空间物体（如月球、检测板）上产生的微冲击坑中提取出的残留物。目前所有途径收集到的宇宙尘埃，均可以分为石质（球粒陨石型）、铁质和玻璃质三类，其化学成分依次与石陨石、铁陨石和熔融的玻璃质石陨石相近，宇宙尘一般为不规则的细粒集合体，地面收集到的宇宙尘具有熔融特征，铁质宇宙尘具有强磁性，部分宇宙尘埃具有壳层结构。宇宙尘的结构特征、主量与微量元素的含量、稀土元素配分模式和是否具有可以检出的^{10}Be、^{26}Al、^{53}Mn、和^{59}Ni等宇宙成因核素，是鉴别宇宙尘的重要判据。

9. 宇宙演化的时间序列[1]

测定宇宙演化重大事件的年龄，建立天体事件的时间序列是空间化学的重要研究领域。根据各种宇宙年代学方法测定的结果，计算宇宙年龄为110～160亿年（上限200亿年）；银河系年龄为110～120亿年；太阳系元素年龄62～77亿年；太阳星云形成至太阳系形成的间隔约1亿年；太阳星云凝聚形成太阳系各行星的年龄为45.7±0.3亿年；各行星、卫星和陨石母体先后形成的时间间隔约为1亿年；气体保留年龄与裂变径迹保留年龄的测定提供了行星、卫星、陨石母体热事件的年龄，如吉林陨石母体的^{40}Ar保留年龄为23.7～38.4亿年，计算母体的冷却速率为1℃/10^6a；宇宙暴露年龄的测定，提供了天体样品和行星表上暴露在行星际空间并直接受到宇宙线照射的年龄以及陨石母体碰撞破碎的年龄，如吉林陨石中宇宙成因核素——^3He、^{20}Ne、^{21}Ne、^{22}Ne、^{38}Ar、^{84}Kr、^{132}Xe、^{10}Be、^{26}Ae、^{36}Cl、^{53}Mn的测定，证明吉林陨石母体至少遭受过两次碰撞破碎，800万年之前第一次碰撞形成直径约10m的吉林陨石母体，40万年之前遭受第二次碰撞破碎，形成半径约为85±5cm的母体在行星际空间运行直至1976年3月8日降落，通过大气层时烧蚀30%的质量（约3t）；陨石落地年龄的测定提供了陨石降落后在地球上保存的时间，如南极冰层中发现的陨石及古代降落的陨石，通过宇宙成因核素^{10}Be、^{14}C、^{26}Al、^{36}Cl、^{53}Mn、^{39}Ar、^{59}Ni和^{60}Co的测定，不仅可测定陨石的落地年龄，还对研究南极洲冰层的运移、含陨石的沉积物年龄研究有重要意义。

10. 地外物体与地球相互作用及生物灭绝事件

太阳系各行星、卫星与小行星、彗星相互碰撞并形成大小不等的撞击坑，这是具有固态外壳的行星、卫星、小行星表面分布最广的地形形态。地球上也广泛分布着由地外物体撞击而产生的撞击坑，不仅导致地球的构造岩浆活动、火山喷发与某些矿产的成矿作用，另一方面撞击产生地面岩石的气化、熔融与溅射，形成玻璃陨石。地外物体撞击地球，将突然改变地表的生态、环境，诱发大量生物的灭绝，构成了地球演化史中频繁而影响深远的灾变事件，对探讨生态环境变化，古生物的演化和

地层划分对比均有重要意义。

10.1.　撞击坑与玻璃陨石

撞击过程的主要特点是：相对速度大、持续时间短和相互作用能量大。行星与卫星形成初期，星子撞击的几率比现在高几个甚至十个量级，随着太阳系空间星子的耗损，撞击成坑的几率也随之减小。行星和月球表面撞击坑的形态可分为：(1) 最简单的撞击坑——碗形坑，月球表面 212 个最清晰的碗形坑，直径<15～20km，水星表面<13km，火星表面<6.5km，而地球表面<3km，碗形坑的直径大小不仅与撞击体的大小、初速、轨道、密度与结构有关，而且与被撞击天体的重力场、靶区的岩性有关。(2) 具有中心隆起或中心环的撞击坑，阶梯状坑壁发育，月球上凡直径>35km 的撞击坑均具有中央隆起。(3) 多环盆地，是大型撞击体产生的特大型撞击坑。水星的卡路里盆地，直径约 1300km，为巨厚的溅射物所形成的多环山系所围绕；火星上的 Olympus Mons；月球上有 44 个直径大于 300km 的盆地至少 30 个具有多环山系的构造，如澄海（d～920km，第一道山环的直径为 620km，内山环直径为 480km，内盆地直径为 320km）、风暴洋（三道山环围绕，山环直径分别是 1700、2400 和 3200km）。

根据地球表面直径大于 20km 的撞击坑计算产生几率为 $0.36\times10^{-14}km^2/a$，即平均 3000 万年在地表将产生一次直径大于 20km 的撞击坑，在地球形成初期（4～4.5）$\times10^9$ 年前，撞击坑产率比现在高 10^3～10^7 倍。撞击过程中靶区的岩石将产生明显的冲击变质效应：形成一系列具有冲击变质特征的矿物，如柯石英、超石英、焦石英、斜锆石以及与冲击玻璃伴生的钛铁矿、金红石、尖晶石等；矿物晶体结构产生损伤、产生微裂隙、滑动面与微真理；石英、长石转变为非晶质相——击变玻璃；形成震裂锥，锥顶指向冲击位置。

玻璃陨石是撞击坑靶区的表土与岩石受撞击体强大冲击波高温高压的作用使之气化、熔融并溅射而形成，玻璃陨石是一种天然玻璃，呈块状、黑色、棕黑色或浅绿色，表面多具刻蚀构造，是一种经过熔融而很快冷却、凝结的天然玻璃物质。玻璃陨石的分布呈一定的区域性，全世界玻璃陨石的散落区有四个：(1) 澳大利亚——远东散落区（包括中国海南岛、雷州半岛及福建、广东、广西和台湾部分地区），形成年龄为 70±10 万年；(2) 象牙海岸玻璃陨石区，形成年龄约 110 万年；(3) 捷克斯洛伐克的莫尔达维玻璃陨石区，形成年龄为 1500±50 万年。(4) 北美贝迪亚斯玻璃陨石区，形成年龄为 3400±100 万年。

玻璃陨石的 SiO_2 含量一般大于 70%，次为 Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO、CaO、Na_2O 和 K_2O，Fe^0 的含量达 1.9～4.5%，玻璃陨石的微量元素含量与比值与亚杂砂岩相接近，稀土模式为轻稀土富集、Eu 略有负异常。地球上玻璃陨石的四个散落区及其形成年龄代表了四次地外物体撞击地球的四次重大的灾变事件。因此，玻璃陨石的研究对认识地外物体高速撞击地球的冲击、成坑和溅射过程有重要意义；玻璃陨石的各种形态、构造、矿物与化学成分的变化研究，为探讨高速碰撞过程中元素的分馏、矿物的形成、熔体的飞溅与冷凝过程提供科学依据。

10.2.　诱发生态环境灾变与生物灭绝

地球的气候、生态、环境曾发生过周期性有规律的变化，日地相对位置的变化可造成时间尺度为几万年的周期性气候变化，但天文因素难以解释某些非周期性突发性古气候波动的成因。地外物体与地球相互作用、特别是地外物体撞击地球诱发地表气候、生态与环境的灾变，已成为当代空间化学研究的焦点[64]。某些足以引起全球强烈灾变效应的巨大撞击事件发生的频率可以与生物地层学阶段的平均演化尺度相比拟[65]。

地外物体撞击地球，当地外物体以 15～75km/s 高速冲入地球大气层，大气受到压缩并产生极强大的冲击波，一方面撞击体在大气层中剧烈熔融、气化和爆炸，绝大部分撞击体以微细的气溶胶颗粒飘浮于平流层中；另一方面，超高温、超高压的冲击波撞击地表，使近于撞击体质量 200 倍的地壳岩石、土壤等物质气化、熔融、粉碎与碎裂，并溅射至地面、平流层甚至高层大气中，大量的尘埃物质悬浮于平流层中，强烈地改变大气热动力状态，对大气成分、气溶胶含量、大气光学物理特征乃至全球反射率等气候条件产生巨大的灾变效应，使气候骤然变冷，漫长的、黑暗的“冬天”降临，使植物的光合作用受到抑制，引起食物链的瓦解，致使部分生物丧失生存条件而灭绝。

超高温、超高压的冲击波使地表大面积森林燃烧，甚至引起全球性大火[66]，导致大量的烟雾、炭黑和二氧化碳弥散于大气层中，更增加了“黑暗的冬天”的严峻程度，平流层对阳光辐射几乎是“不透明”的，气象学太阳常数减小的辐度大于 95%，地球表面将转变为全部冰川状态。巨大撞击事件完全具有形成“白色地球”的气候灾变能力。强大的冲击波还将使大气中的 N_2 形成 NO 和 NO_2，导致地面强烈酸沉降，不仅加剧了地面的风蚀，也恶化了生态环境，加剧了生物灭绝。强大的冲击波使地壳形成巨大的断裂体系，甚至诱发深部岩浆成矿作用和火山喷发，大量的火山灰和火山喷气，加剧了“黑暗的冬天”效应和生态环境的恶化。

随着大气层中微粒的沉降，气溶胶光学厚度减小，阳光辐射逐渐得到恢复，地表并不因此而显著增温，相反，雪被和冰盖的高反射率对寒冷气候产生巨大的正反馈，降温加剧。

巨大撞击事件对古气候产生降温效应的同时，还存

在以下增温效应：大气中高浓度的撞击成因尘埃吸收地表长波辐射，使平流层下层加热；对流层较大的云量使地面气温升高；由于长波辐射减弱，对气候产生负反馈而增温；森林大火与火山喷气，使大气中温室气体浓度急剧升高。根据地层学、同位素地质学与古气候资料，巨大撞击事件引起的古气候降温—升温—正常的周期约为数万至十几万年。

大量的研究证明，由地外物体撞击地球诱发的气候、生态和环境的灾变并相伴产生的生物灭绝事件，是地球演化史中的正常进程[67~70]。周期性与非周期性灾变的组合，构成了地球环境演化与生物进化的复杂过程。

全球性重大的生物灭绝事件，公认如寒武纪-奥陶纪、泥盆纪-石炭纪、二叠纪-三叠纪、三叠纪-侏罗纪及白垩纪-第三纪之间[1,67,71]，图5表示动物各门类自寒武纪以来灭绝百分比变化曲线，图中峰值即为大的生物灭绝期。

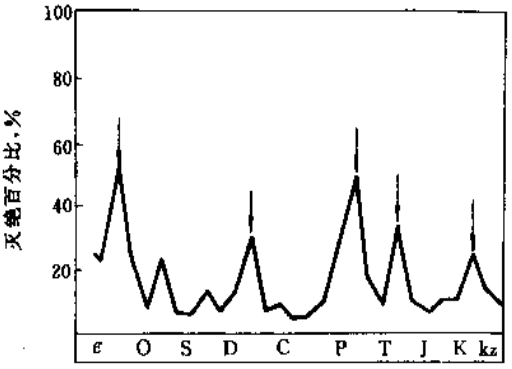


图5 在地质历史上动物灭绝的种数占整个种的百分比

生物大规模绝灭的成因可分为两类：一类是地内成因即起因于地球环境和生物本身的变化，包括火山爆发、古地磁极反转、造山运动影响海陆变化、海洋盐度及海平面变化、气温及气候区变化、生物习性特殊化、食物链中断和有害金属元素中毒等；另一类是地外成因即地外事件导致地球古生物的大规模灭绝。这些地外事件主要包括超新星爆发、太阳耀斑爆发、小行星和彗星撞击等。

近年来有关地外事件引起古生物的大规模灭绝，特别是小行星撞击和彗星撞击学说较为流行，并为大多数学者所接受。因此地外事件导致古生物的大规模灭绝的研究已成为空间化学研究的一个新的重要领域。

超新星爆发学说。超新星爆发所产生的强烈宇宙线有可能影响到地球上生物的灭绝，特别是距太阳系较近的超新星爆发，对地球环境将产生的重大影响。超新星爆发时释放出巨大能量（10^{40}~10^{45}J），并发射出高能宇宙线（约3×10^{48}J）和电磁辐射。这样的超新星自太阳系形成以来，距太阳10PC（秒差距）距离内可能有5~20个。引起生物灭绝的可能机理包括：宇宙线对生物体的直接损伤；宇宙线和电磁辐射造成大气中臭氧层和磁层的破坏引起气候的变化；超新星遗迹降落至地球导致地质环境的变化等。由于超新星与太阳系的距离过远、爆发几率太低，对地球的影响太微弱，无任何地质记录加以论证，目前尚难以自圆其说。

太阳耀斑爆发说。目前观察到的太阳耀斑爆发时，释放的能量在几秒钟内可以达到10^{25}J。这将导致臭氧层中产生大量NO、臭氧数量显著减少而紫外辐射强度迅速上升，生物受到严重伤害，造成大规模灭绝。太阳耀斑爆发说因无确切证据而难以接受。

小行星撞击。最早提出该学说的有De laubenfels（1956年）和Opik（1958年）。1980年Alvarez首先发现了白垩纪。第三纪界线粘土中铱异常，据此在前人的基础上，完善和发展了该学说，该学说目前已得到了广泛的重视和支持。在小行星带中存在着小行星，它们有着随时与地球相撞击的可能（其中以Apollo型小行星撞击概率最大）。根据对地球表面已识别出的约100个陨石坑的分析，得出撞击周期为28.4对有关地磁逆转频率的研究表明，其间隔约为3000万年，认为是小行星周期性撞击地球的结果。以上两个数据正好同2.5×10^3万年以来生物大绝灭具有26000万年周期的结果相接近。引起生物大规模绝灭的机制主要包括，冲击波撞击地表产生大量尘埃悬浮于大气层中，地表气温骤降、漫长的黑暗与寒冷的“冬天”降临，光合作用抑制引起食物链瓦解；森林大火甚至全球大火、诱发火山喷发与磁极倒转、强烈的酸沉降……，加剧了环境的恶化，引起大规模生物灭绝。

彗星撞击说。该学说是1973年H. C. Urey提出。绝大多数彗星位于太阳系的外围，总数约10^{11}颗，彗星撞击地球的几率比小行星较高。彗星高速冲入大气层时，产生高温高压冲击波所诱发的气候、环境灾变和生物灭绝过程类似于小行星撞击。许靖华等（1982年）[72]认为彗星中富含有毒氰化物以及重金属元素如镍、铱和砷等，彗星撞击后使生物中毒并引起生物大规模灭绝。

10.3. 白垩纪-第三纪（K-T）的生物灭绝

在地球历史上的所有生物大规模灭绝事件中，白垩纪末的灭绝尤为引人注目。首先这与地球上曾出现的最庞大的动物恐龙有关，恐龙出现在中生代的三叠纪，从侏罗纪至白垩纪统治着整个世界，然而在6500万年前却突然灭绝，其次生物灭绝规模很大，同恐龙一起灭绝的还有全部的菊石、以及软体动物、有孔虫、珊瑚等科属，灭绝生物的种数可达75%。目前对白垩纪末生物大规模灭绝的研究最多、最为详细，其成因也得到绝大多数学者的认可，即6500万年前一颗小行星或称为巨型陨石撞击地球造成了白垩纪末恐龙等生物的大规模灭绝。

支持小行星撞击学说的主要依据包括（1）铱（Ir）、锇（Os）和铂（Pt）等元素异常。因为Ir、Os、Pt等铂族元素是鉴别地外物质的指示剂[73]，陨石中铂族元素的含量比地壳平均值高出个数量级。1980年Alvarez等首先发现了意大利翁布里亚（Umbrian）和丹麦斯蒂文斯（stevns）的K-T界线Ir含量分别高出背景值30和160倍。目前世界各地K-T界线地层中已发现有110多处Ir异常，有的还伴有其它铂族元素的异常，森林大火产生的炭灰，冲击作用产生的冲击石英，以及反映气候、生态、环境灾变的$\delta^{18}O$和$\delta^{13}C$突变。（2）撞击坑的发现。1992年3月在休斯敦召开的月球与行星会议已正式确认该撞击坑中心位于墨西哥尤卡敦（Yucata）半岛顶端的Chicxulubx（马雅语意指“恶魔之角”），即美里达（Merida）以北30km处[74]。撞击坑直径达180km，是具有磁场和重力场异常的环形构造，坑的一半埋藏于墨西哥湾海底沉积物中。（3）在Chicxulub周围发现了高速撞击形成的大量角砾岩玻璃、冲击石英、长石以及击变玻璃；除此之外还发现了冲击成因的微球粒和作为包体产在类似于安山岩成分的玻璃中的岩石碎片。（4）离Chicxulub 900km的海地K-T界线地层中发现了安山质的玻璃陨石，但其中有的具备撞击地点Chiexulub的地质特征[75,76]。

小行星撞击引起了恐龙等生物灭绝的解释是：撞击地区除含有白云石和石灰石外，还存在着巨大的硬石膏（$CaSO_4$）矿床，当小行星高速撞击时，高温高压的冲击波不仅使地表的碳酸盐气化，熔融产生了大量的CO_2，而且地层中的硬石膏产生了大量的SO_2。撞击成因SO_2与撞击诱发火山爆发来源的SO_2，进入大气层与水结合在平流层中形成硫酸气溶胶，同撞击产生的尘埃一起强烈散射太阳光，其结果是导致地表温度急速下降和一片漆黑，光合作用停止，食物链瓦解；另一方面，冲击作用产生的CO_2将导致温室效应使气温上升，并将持续数万年甚至十几万年，进一步恶化了生物生存环境；另外大气层中大量的硫酸和各种可能来源的硝酸（冲击作用波使大气层加热，N_2形成NO和NO_2、森林大火等）及少量盐酸，降至地表，直接危害着生物的生存。

中国学者对西藏岗巴K-T界线粘土层的研究发现[67]：界线粘土层中Ir等铂族元素异常，微量元素的比值接近地外物质的比值，撞击形成的微球粒和C. O同位素组成异常。氧同位素组成的变化表征撞击后6～8万年内温度骤降5～10℃，随后2～3万年间由于温室效应而升温，温度差可达8～18℃；碳同位素组成的变化反映了古气候波动和海洋生物产率的相应变化。

10.4. 其它地层界面的生物灭绝[1,77～82]

近10余年来通过对地质界线上有关铱等微量元素异常、冲击变质矿物、撞击坑、微球粒和稳定同位素异常等内容的研究，发现由地外事件引起的诸如K-T界线小行星撞击导致的生物大规模绝灭，也许具有广泛性，但目前中生代、古生代、元古代及太古代的各地层界线仍没有那一个界线象K-T界线那样，具有足够的证据表明是地内还是地外成因或两者兼而有之。

根据欧阳自远等[64]的研究，新生代（65×10^2万年以来）至少有6次已确证的较大型的地外物体撞击事件，诱发明显的气候旋回与环境灾变，甚至导致新冰期的形成，产生不同程度的生物演化间断与灭绝。新生代是地球演化历史的最新一页，6次撞击事件依次为65×10^2万年、34×10^2万年、15×10^2万年、2.4×10^2万年、1.1×10^2万年和0.7×10^2万年。

（1）白垩纪与第三纪界线（65×10^2万年）的撞击事件。根据全世界110多个海相与陆相的白垩纪与第三纪的地层剖面研究，发现有大量的撞击事件的地质-地球化学记录，撞击坑可能在墨西哥尤卡坦半岛，撞击坑直径为180～200km，发现有撞击形成的熔融玻璃、撞击角砾岩和玻璃陨石。在白垩纪与第三纪的地层界线处，发现铱等铂族元素的异常、各种冲击变质矿物、全球大火产生的碳黑与灰烬以及多环芳烃等有机化合物，古磁极倒转；根据众多地层剖面界线层的氧、碳同位素组成的变化，出现全球性降温甚至诱发形成新的冰期，古气候的旋回历时六万至十几万年。恐龙等大型爬行类动物灭绝，大约50%的生物属或75%的生物种从地球上消失了。根据撞击坑计算撞击能量约为10^{23}～10^{24}J，引起极其严重的生态环境灾变并导致大量生物灭绝。

（2）第三纪渐新世与始新世界线（$34\pm1\times10^2$万年）。根据地质记录，撞击形成的玻璃陨石为北美贝迪亚斯石，撞击坑直径约28km，撞击体直径2～2.5km，撞击能量约10^{21}J。撞击坑周围分布着撞击角砾岩与撞击熔融玻璃。古气候研究证明全球性降温，南极洲开始发育冰川，新冰期产生。古磁极倒转，生物演化出现一定程度的间断与灭绝。

（3）第三纪中中新世与早中新世界线（$15\pm1\times10^2$万年）。撞击事件产生了著名的捷克斯洛伐克的莫尔达维玻璃陨石，撞击坑证实为德国的莱士（Ries）坑，撞击体直径约1～2km，撞击能量为10^{20}～10^{21}J。撞击坑周围分布着撞击形成的熔融玻璃与角砾岩，发现撞击形成的斯石英与柯石英，震裂锥与断裂体系。古气候记录表明撞击后，曾出现过长时间的气温下降，南极冰盖扩展到最大规模，古地磁极倒转及一定程度的生物灭绝。

（4）第三纪与第四纪界线（$2.4\pm0.1\times10^2$万年）。南太平洋深海钻孔研究证明[70]，界线层发现有铱等铂族元素的异常及撞击体的碎块残骸、撞击形成的玻璃熔球。在中国洛川黄土剖面的第三纪与第四纪的界面上，发现有撞击作用形成的熔融微玻璃球沉降，在黄土界面上的微玻璃陨石。推测撞击体的直径～1km，撞击能量约10^{20}

J。古气候记录曾出现过全球性降温，北半球高纬陆地发育冰盖并扩展。古地磁极倒转。第三纪动植物的演化出现明显的间断与突变。

(5) 1.1+0.1×10² 万年撞击事件。撞击事件形成著名的象牙海岸玻璃陨石，撞击坑位于加纳的布松特维(Busumtwi)，撞击坑直径<1km，撞击能量约 10^{20}J。地层的古气候记录表明撞击后曾出现过全球性降温，中纬高原和山地普遍发育冰盾或山岳冰川，生物演化呈现一定程度的间断与灾变。

(6) 0.7±0.03×10² 万年撞击事件。撞击事件形成广泛分布的澳大利亚-远东群玻璃陨石以及太平洋、印度洋和黄土沉积中的微玻璃陨石。中国洛川黄土剖面的 L8 层位以及太平洋、印度洋深海钻孔剖面，在约 0.7×10² 万年的界面上，呈现典型的松山/布容磁极倒转，发现大量的撞击形成的微玻璃陨石和消融型宇宙尘[83]，有机碳和氨基酸的含量骤增，古风尘的沉积速率增大。古气候的地球化学记录表明曾出现过全球性降温、新冰期产生和由温室效应而引起的气温回升，古气候旋回持续时间为 2～5 万年。撞击坑位置尚难以确定，根据玻璃陨石的分布面积估算，撞击体可能是一个直径>10km 的小天体或多个较小的天体撞击地面的结果。

参考文献

[1] 欧阳自远，《天体化学》，1～386 页，科学出版社，北京，1988 年。

[2] Clarke, F. W., "The Data of Geochemistry", Goverment Printing Office, Washington, 1924.

[3] Harkins, W. D., "The Evolution of the Elements and the Stability of Comples Atoms", vol. 33, pp. 856～879, J. Am. Chem. Soc., 1917.

[4] Noddack, I., Noddack, W., *Die Haufigkeit. der chemischen. Elemente*, *Die Naturwissenschaften*, (35), 757(1930).

[5] Goldschmidt, V. M., "Geochemiche Verteilungs Gesetze IX", Videnskakadamien, Oslo, 1938.

[6] Goldschmidt, V. M., "Geochemistry", Oxford, Chendon Press, 1～730, 1954.

[7] Suess, H. E., Urey, H. C., *Reviews of Modern Physics*, **28**(1), (1956).

[8] Anders E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 516(1971).

[9] Holweger H., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 152(1977).

[10] Suess, H. E., *Z. Naturforsch.* **2a**, 311(1947).

[11] Anders, E., Grevesse, N., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 197 (1989).

[12] Burbidge, E. M. et al., *Rev. of Modern Physics*, **29**, (4), 547～650, (1957).

[13] Macias, E. S., Millet, J. M., Fried lander, G., Kennedy, J. W. 著，冯锡璋，柴之芳等译，《核化学与放射化学》，原子能出版社，北京，1988 年。

[14] Wyller, A. A., *Astrophys. J.*, **143**, 828(1966).

[15] Busso, M. R. Gallino, *Astr. Astrop.*, **151**, 205(1985).

[16] Langer, N., Arcoragi, J. P., Arnowuld, M., *Astrophys. Astrop.*, **234**, 211(1990).

[17] Raiteri, C. M., Busso, M. et al., *Astrophys J.*, **367**, 288 (1991).

[18] Prantzos, N., Hashimoto, M., Nomoto, K., *Astrophys. Astrop.*, **234**, 211(1990).

[19] Ibem, I., Renzini, A., *Astrophys. J.*, **259**, L79(1982).

[20] Gallino, R., Busso, M. et al., *Astrophys. J.*, **334**, L45 (1988).

[21] Kappler, F., Gallino, R., Busso, M. et al., *Astrophys. A.*, **354**, 630(1990).

[22] Hoyle, F., Fowler, W. A., *Astophys. J.*, **132**, 565(1960).

[23] Thie lemann, F. K., Arnould, M., Hillebrandt, W., *Astrophys. Astrop.*, **74**, 175(1979).

[24] Amiet, J. P., Zeh, H. D., *Phys. Letters*, **2513**, 305(1967).

[25] Amiet, J. P., Zeh, H. D., *Physik*, **217**, 485(1968).

[26] Woosley, S. E., Howard, W. M., *Astrophys. J.*, **36**, 285 (1978).

[27] 欧阳自远，"天体化学，"载于(涂光炽主编)《地球化学》，14～82 页，上海科学技术出版社，上海，1983 年。

[28] Clayton, R. N. et al, *Science*, **182**, 485(1973).

[29] Clayton. R. N., Mayeda, T. K., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62** (1), 1(1983).

[30] Clayton, R. N., Mayeda, *Earth Planet. Sci Lett.*, **40**(3), 168 (1978).

[31] Wasserburg, G. J. et al., *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 299(1977).

[32] Lee, T. et al., *Astropys. J.*, **232**, 854(1978).

[33] Cameron, A. G. W., *Icarus* **1**, 314(1963).

[34] Anders, E., *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **9**, 111(1971).

[35] Morgan, J. W. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 27 (1978).

[36] 戴文赛，《太阳系演化学》，上海科学技术出版社，上海，1979 年。

[37] Allegre, C. J.，鲍道崇译，《陨石地球太阳系》，106～108 页，地质出版社，北京，1989 年。

[38] 欧阳自远，《月质学研究进展》，248～258 页，科学出版社，北京，1977 年。

[39] Morgan, J. W., Anders, E., Proceedings of the National, Academy of Sciences of the United States of America, **77** (12), 6973(1980).

[40] 欧阳自远，地质地球化学，(7), 4(1978)。

[41] Beatty, J. K., Leary, B. O., Chaikin, A., "The New Solar System", Sky Publishing Co., Cambridge, Mass., 1981.

[42] Wood, J., "The Solar System", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1979.

[43] 侯德封、欧阳自远、于津生，《核转变能与地球物质的演化》，科学出版社，北京，1974年。

[44] 欧阳自远，《比较行星地质学概述，地质科技在发展中之七》，1～24页，地质科技文献出版社，北京，1979年。

[45] 欧阳自远,《类地行星的探测与比较研究,七十年代地质地球化学进展》,70～85页,贵州人民出版社,贵阳,1980年。

[46] Mutch, T. A., Arvidson, R. E., Head, J. W., K. I., Sawnders, R. S., "The Geology of Mars", Princetion University Press, Princeton, N. J., 1976.

[47] Chapman, D. R., "Asteroicds", in Beatty, J. K. et al. (eds), "The New Solar System" Cambridge, Cambridge University Press, 97～104(1982).

[48] The Minor Planet Circulars, Minor Planet Center, Smithsonian Astropysical Observatory Cambridge, MA 02138, U. S. A., 1(Nov, 21, 1991).

[49] Rahe. J., *Landolt-Bornstein*, VI/2a, 202(1981).

[50] Feldman, P. D. et al., *Nature*, **286**(5769), 132(1980).

[51] 欧阳自远,自然杂志,**8**(4),259(1985)。

[52] Warren, P. H. et al., *Lunar and Planetary Science* XIV, 828 (1983).

[53] Kortev, R., *Geophys. Res. Lett.*, **10**(9), 829(1983).

[54] Bogard, D. D., Johson, P., *Lunar and Planetary Science*, XIV, 53(1983).

[55] Van Schmus, W. W., Wood, J. A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**(5), 747(1967).

[56] Dodd, R. T. Jr., *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **39**(1), 52 (1978).

[57] Dodd, R. T. Jr., "Meteorites", Cambridge Univ. Press, 1～368, 1981.

[58] Masson B., *Am. Sci.*, **55**, 129(1967).

[59] Wasson, J. T., "Meteorites Classifcation and Properties", N. Y., Spriger-Vertag, 1, 1974.

[60] Wood, J. A., "Physics and Chemistry of Meteorites, The Moon, Meteorites and Comets", pp. 337～401, Chicago, Univ. of Chicago Press, 1963.

[61] 薛下信,科学朝日,**49**(6),30(1989).

[62] Turner, B., *J. Mol. Evol.*, **15**, 79(1980).

[63] J. M. Greenderg in C. Ponnamperuma, (ed.), "Comets and the Origin of Life", pp. 111～127, D. Reidel, Boston, 1981.

[64] 欧阳自远、管云彬,巨大撞击事件诱发古气候旋回的初步研究,科学通报,**9**,829～831(1992)。

[65] McLaren, D. J. et al., *Annual Review of Earth and Planet. Sci.*, 123～171(1990).

[66] Wolbach, W. S. et al., *Science*, **230**, 167～170, (1985).

[67] 周磊、欧阳自远,《兰州生物与气体地球化学开放实验室年报》,1～33,兰州,1986年。

[68] Crutzen, P. J., *Nature*, **330**, 108～109(1987).

[69] Bohor, B. et al., *Nature*, **344**, 539(1990).

[70] Kyte, F. T. et al., *Science*, **241**, 63～65(1988).

[71] Raup, D. M., *Science*, **231**, 1523(1986).

[72] 许靖华等,白垩纪末期生物大批死亡引起的环境变化及其演化意义,长春地质学院学报,(1),1～14(1982)。

[73] Mckinnon, W. B., *Nature*, **357**, 15(1992).

[74] Sigurdsson, H. et al., *Nature*, **353**, 839(1991).

[75] Izett, G. A., *J. Geophys. Res.*, **96**(20), 879(1991).

[76] 柴之芳、马淑兰、毛雪瑛、孙亦囡等,地质学报,**60**(2), 139(1986)。

[77] 何锦文、芮琳、柴之芳、马淑兰,地层学杂志,**11**(3),194 (1987)。

[78] 周瑶琪、柴之芳、毛雪瑛、马淑兰等,地质评论,**37**(1),51 (1991)。

[79] 汪啸风、柴之芳,地质学报,**63**(3),255(1989)。

[80] Xu, D. Y., Yan, Z. Zhang, O. W. et al., *Nature*, **323**, 854 (1986).

[81] 柴之芳、毛雪瑛、马淑兰、白顺良等,地质学报,**63**(1),50 (1989)。

[82] 李春来、欧阳自远、刘东生、安芷生,黄土中微玻璃陨石和微玻璃球的发现与意义,中国科学(B辑),11,1210 (1992)。

基本参考文献

1. 欧阳自远,《天体化学》,1～386页,科学出版社,北京,1988年。

2. Raup, D. M., "The Nemesis Affair", W. W. Norton and Compony, New York, London, 1987.

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

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

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯化学和应用化学联合会
JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass sepctrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10^{-9}) 十亿分率
ppm	parts per million (10^{-6}) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
syn-	symmetric (al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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