



增塑剂实用手册

ZENG SUJI SHIYONG SHOUCE

石万聪 司俊杰 刘文国 主编



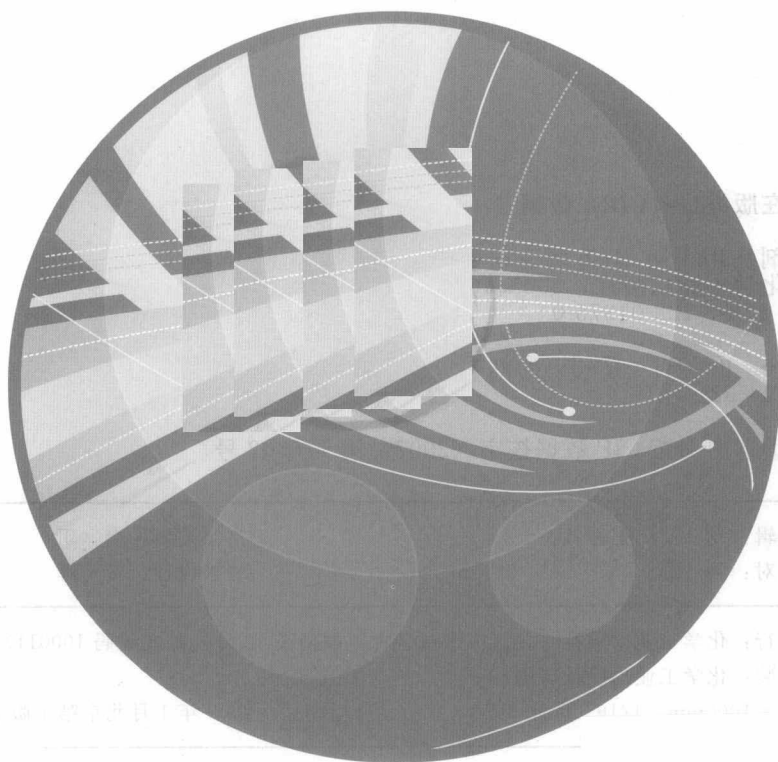
化学工业出版社

TQ414-62
1011
2

增塑剂实用手册

ZENG SUJI SHIYONG SHOUCE

石万聪 司俊杰 刘文国 主编



化学工业出版社

·北京·

本书为一本实用手册。主要介绍了塑料工业中用量最大的化学助剂增塑剂的全方位使用情况及相关信息。

本书由绪论展开,有序地介绍了增塑剂的发展、功能、定义、分类、选用、国内外生产应用情况及发展动态与趋势,再细分为苯二甲酸酯、脂肪族二元羧酸酯、多元醇酯、磷酸酯、环氧增塑剂、氯代烷烃、柠檬酸酯、其他的脂肪酸酯、苯多羧酸酯、聚酯和聚合物型增塑剂和弹性体、反应性增塑剂、磺酰胺和烷基磺酸、其他增塑剂 13 章内容。最后,以增塑剂的原料工业、增塑剂的安全卫生与管理、增塑剂的检测与分析 3 章对全文进行总结。

本书适用于从事塑料、橡胶加工和增塑剂生产、加工应用的科研院所、有关学校、管理机构和销售部门的工程技术人员、教师学生、管理干部和营销人员使用参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

增塑剂实用手册/石万聪,司俊杰,刘文国主编.
北京:化学工业出版社,2008.10
ISBN 978-7-122-01375-0

I. 增… II. ①石…②司…③刘… III. 增塑剂-手册
IV. TQ414-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 176602 号

责任编辑:夏叶清 王秀鸾
责任校对:吴 静

文字编辑:李 玥
装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
720mm×1000mm 1/16 印张 35 $\frac{3}{4}$ 字数 784 千字 2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00 元
京化广临字 2008-59 号

版权所有 违者必究

前 言

塑料工业是目前全球发展最快的产业之一。各种新型塑料已渗入到工农业、交通运输、建筑、服装、食品、医疗、国防等各个领域，而增塑剂是塑料工业所必需的化学助剂中产量最大的品种，对促进塑料、橡胶等工业的发展有决定性的作用。

目前，全世界增塑剂总产量已达 600 万吨以上。我国是世界上最大的塑料制品生产和消费的国家，增塑剂的消费量约占全国化学助剂总量的 60% 以上，预计到“十一五”末期，全国增塑剂的消费量将突破 120 万吨。

为适应我国增塑剂工业的快速发展、满足塑料和橡胶及相关行业的需求，近年来，我国已先后出版了《增塑剂》、《增塑剂及其应用》、《塑料橡胶加工助剂》、《塑料助剂手册》等专著。另外，在《化工百科全书》、《聚氯乙烯大全》（Encyclopedia of PVC 中译本）中也专辟章节介绍增塑剂。另有《塑料助剂》、《增塑剂》等期刊均较系统、深入地介绍了增塑剂的相关知识及资讯，这对我国增塑剂工业的发展都起到了促进作用。但这仍不能适应与时俱进的塑料等工业的发展需要。为此，根据石万聪高级工程师的倡议，通过中国增塑剂行业协会与化学工业出版社商榷，决定编写《增塑剂实用手册》。

《增塑剂实用手册》注重实际，淡化理论，既有丰富、翔实、可靠的经典数据，也特别收入国际上最新报道的新品种、新应用的资料。本书适用于从事塑料、橡胶加工和增塑剂生产、加工应用的科研院所、有关学校、管理机构和销售部门的工程技术人员、教师学生、管理干部和营销人员的应用。上述各类人员均可从中受益，提高增塑剂专业知识水平，拓展对增塑剂领域的认知。

本书由河南庆安化工科技股份有限公司司俊杰董事长、石家庄白龙化工股份有限公司刘文国董事长组织，由教授级高级工程师石万聪主持编写。

本手册在编写过程中得到了中国石油与化工协会行业管理办公室、中国增塑剂行业协会、化学工业出版社领导及王秀鸾编审的鼎力支持与帮助，龚浏澄编审提供有价值的资料，河北省人民政府国有资产监督管理委员会贾春喜处长以及全国同仁直接与间接的帮助，对此，我们表示诚挚的感谢！

由于我们的水平有限，书中纰漏和欠妥之处在所难免，诚望各位专家同仁指正。

编者
2008 年 10 月

本书编写人员

- 石万聪 原河北省轻工厅教授级高级工程师
参与编写第一、二、三、四、五、九、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七章、附录。
- 司俊杰 河南庆安化工科技股份有限公司董事长、中国增塑剂行业协会理事长、高级经济师
参与编写第一章、第二章、第十五章。
- 刘文国 石家庄白龙化工股份有限公司董事长、中国增塑剂行业协会副理事长、教授级高级工程师
参与编写第一章、第二章、第十五章。
- 赵晨阳 河北科技大学副教授，具博士学位
参与编写第六、七、八、十六章。
- 马连雪 石家庄白龙化工股份有限公司副高级工程师
参与编写第十章、第十五章。
- 刘 冰 河南庆安化工科技股份有限公司副总工程师
参与编写第二章。
- 司天喜 河南庆安化工科技股份有限公司营销部部长
参与编写第十五章。
- 司鹏辉 河南庆安公司开发部部长
- 姚 宁 河南庆安公司生产副总

编写与使用说明

一、手册编入有工业价值的主要增塑剂及其系列产品约 1000 个品种。每一品种均按中文名称、别名、英文名称、CAS(美国化学文摘) 登录号、结构式、分子式、相对分子质量、产品质量标准(技术规格)、生产方法、用途、毒性、生产企业、参考文献等条目叙述。生产方法中除个别产品详细介绍外, 其他产品均以每一大类的相同方法介绍。

二、本手册对品种的介绍, 根据产品特点既有文字叙述, 也配有图、表补叙。读者通过产品间的纵横比较, 对产品更容易认识。

三、用途栏内, 最近有很多成果, 但限于篇幅, 只择其重要者介绍一二。

四、增塑剂的安全、卫生与管理章内, 收录了部分最新的对增塑剂的管理、方案、法规。

五、书末附有权威机构颁布的增塑剂名称缩写、相关树脂的名称缩写和常见的增塑剂商品名与化合物名称对照。

六、由于主客观条件的限制, 生产企业没有详细的统计资料, 不能一一详尽列举, 请未被列入者见谅。

七、文后编有中、英文索引, 名称后对应的是产品编号。编号前两位为章号, 后三位为该产品在本章中的顺序号。

如: 丙烯酸甲酯 12001 为第 12 章中的第 1 个产品。

单位换算表

$$1\text{mil}(\text{密耳})=25.4\times 10^{-6}\text{m}=25.4\mu\text{m}$$

$$1\text{in}(\text{英寸},\text{吋})=0.0254\text{m}$$

$$1\text{mmHg}(\text{毫米汞柱})=133.322\text{Pa}$$

$$1\text{cSt}(\text{厘斯})=10^{-6}\text{m}^2/\text{s}=1\text{mm}^2/\text{s}$$

$$1\text{St}(\text{斯托克斯})=10^{-4}\text{m}^2/\text{s}=1\text{cm}^2/\text{s}$$

$$1\text{cP}(\text{厘泊})=10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}=1\text{mPa}\cdot\text{s}$$

$$1\text{P}(\text{泊})=10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$1\text{cal}(\text{卡})=4.1868\text{J}$$

$$1\text{kcal}(\text{千卡})=4.1868\text{kJ}$$

$$1\text{\AA}(\text{埃})=10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$$

$$1\text{dyn}(\text{达因})=10^{-5}\text{N}$$

$$1\text{psi}(\text{帕斯卡})=6894.76\text{Pa}$$

$$1\text{kgf}(\text{千克力})=98.0665\text{kPa}$$

$$1\text{lb}(\text{磅})=0.45359237\text{kg}$$

$$1\text{lbf}/\text{in}^2=6894.76\text{Pa}$$

$$1\text{Torr}(\text{托})=133.322\text{Pa}$$

目 录

编写与使用说明

单位换算表

第一章 绪论	1
一、增塑剂的发展	1
二、增塑剂的功能	1
三、增塑剂的定义	2
四、增塑剂的分类	3
五、内增塑剂和外增塑剂	4
六、反增塑与反增塑剂	4
七、增塑剂的选用	4
八、国内外增塑剂生产与应用概况	9
九、发展动态与趋势	16
参考文献	20
第二章 苯二甲酸酯	22
参考文献	111
第三章 脂肪族二元羧酸酯	113
一、特性	113
二、生产方法	119
参考文献	160
第四章 多元醇酯	162
一、多元醇酯的分类	163
二、生产方法	165
参考文献	228
第五章 磷酸酯	229
一、磷酸酯类增塑剂类型	229
二、特性	229
三、生产方法	230
参考文献	261
第六章 环氧增塑剂	263
一、环氧增塑剂的类型	263

二、环氧增塑剂的特性	264
三、环氧增塑剂的生产方法	266
参考文献	290
第七章 氯代烷烃	291
一、品种和性能	291
二、生产氯化石蜡的原料	295
参考文献	311
第八章 柠檬酸酯	313
参考文献	328
第九章 其他的脂肪酸酯	330
参考文献	365
第十章 苯多羧酸酯	366
参考文献	384
第十一章 聚酯增塑剂、聚合物型增塑剂和弹性体	385
一、聚酯增塑剂的结构	385
二、生产聚酯增塑剂用原料	386
三、聚酯增塑剂的生产方法	386
四、聚酯增塑剂在聚氯乙烯中的应用	387
参考文献	425
第十二章 反应性增塑剂	426
一、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯	427
二、马来酸酯、富马酸酯、衣康酸酯	437
三、烯丙基酯	447
四、不饱和聚酯	451
五、单炔类、双炔类、双烯类反应性增塑剂	454
参考文献	455
第十三章 磺酰胺、烷基磺酸	456
一、分类	456
二、性质	457
三、生产方法	457
四、用途	458
参考文献	472
第十四章 其他增塑剂	473
一、石油系软化剂	473

二、石脑油衍生物·····	474
三、含氮化合物·····	474
参考文献·····	501
第十五章 增塑剂的原料工业·····	503
参考文献·····	510
第十六章 增塑剂的安全、卫生与管理·····	511
参考文献·····	516
第十七章 增塑剂的检测与分析·····	517
一、增塑剂产品的质量标准与检测·····	517
二、增塑剂产品的检验方法·····	521
三、增塑剂增塑性能的测定·····	522
四、塑料中增塑剂的分析·····	524
参考文献·····	525
附录·····	526
一、增塑剂缩写与代号·····	526
二、增塑剂缩略语代号·····	528
三、常用聚合物材料缩写·····	529
四、一些常见增塑剂的商品名·····	530
产品中文名称索引·····	535
产品英文名称索引·····	545

第一章 绪 论

一、增塑剂的发展

增塑的技术和应用实际起源于人类的原始发明。古时候黏土加水制陶瓷，明胶加水制甜点心，皮革用鲸油柔软，沥青加油做铺地材料，硝酸纤维素加焦油做屋顶材料等，上述各种制品中的水、鲸油、焦油等即起到了增塑作用，它们分别被称之为上述各种制品中的增塑剂。在随后一个多世纪的过程中，伴随塑料、橡胶等工业的发展，到1943年文献上记载的增塑剂已达20000多种。能工业化生产的为150多种。

1975年世界增塑剂总产量达到32万吨。到2000年全世界增塑剂总生产能力已达到640万吨，有500多个工业品种。增塑剂的总销售额占塑料助剂的60%。

此后，随着塑料工业的急速发展，又相继出现了性能更好、耐迁移、低挥发的聚酯增塑剂、环氧增塑剂、耐低温增塑剂以及用于火箭推进器、炸药、军需品等应用的高能量增塑剂。

现在，增塑剂工业已形成以邻苯二甲酸酯为主的多品种、大批量生产的重要精细化工产品之一，其品种和产量在塑料助剂中都雄居首位。

二、增塑剂的功能

许多增塑剂在改变聚合物的性质、聚合物的加工及产品的性能中能起到极大的作用。

- ① 降低聚合物的玻璃化温度。
- ② 改变聚合物的结构，使被增塑的物质柔软。
- ③ 增大聚合物的伸长率，降低拉伸强度。
- ④ 增大聚合物的韧性，改善耐冲击性。
- ⑤ 改善低温性能。
- ⑥ 降低聚合物的黏度，改善聚合物与其配料混合物的加工性。
- ⑦ 改变聚合物的流变学性质，特别是制品中聚合物含量很高的制品。
- ⑧ 降低熔融温度，降低凝胶温度，缩短混料时间，降低挤出压力（便于熔融体可在各种不同型号的设备上加工操作，降低黏合剂的使用温度，改善涂刷时的平滑度）。
- ⑨ 利用制品中的增塑剂改善与水的相互作用：亲水的增塑剂增加制品对水的吸附性，增大水活性制品的熟化速度，降低或增大黏着性、引发膨胀等；憎水的增塑剂降低制品对水的敏感性。
- ⑩ 有助于液体和固体添加剂的分散性。对易溶于增塑剂的填料、染料以及其他液体添加剂效果更明显。

- ⑪ 增加或减弱制品的导电性或绝缘性。
- ⑫ 改善制品对燃烧的敏感性，增大阻燃性，抑制生烟量。
- ⑬ 增速生物可降解性。在可生物降解的物质中加入可降解的增塑剂，可加快制品的降解速度。
- ⑭ 改善塑料薄膜间的黏着性和振动衰减性。
- ⑮ 增加制品的光泽透明度。
- ⑯ 改善制品的挥发性，降低该制品的生雾性和制品表面的油滴性。
- ⑰ 降低制品的喷霜和结晶性。
- ⑱ 改善制品对光的折射性。
- ⑲ 改善制品内的低分子量物质向制品表面的迁移性。
- ⑳ 增加制品的气体渗透性。
- ㉑ 增加聚合物与添加剂混料时的相容性。

表 1-1 为增塑剂在工业上的最重要功能。

表 1-1 增塑剂在工业上的最重要功能^[1]

作为加工助剂	对制品性能的影响
作用如内润滑剂	使聚合物增塑
减少对金属表面的黏附	降低制品的弹性模量和断裂拉伸强度
较低的加工温度	提高制品的延伸性和断裂伸长率
降低聚合物的黏度	改进柔软性
改善延展性	改善韧性和冲击强度
较低的薄膜成型温度	改进弯曲强度
改善颜料和填料的润湿和分散	降低玻璃化温度
	增强低温下的应用性
	增强对多种基料的黏合
	改进润滑性和减少摩擦
	改进表面光泽和外观
	改善电性能
	减少静电充电能力

三、增塑剂的定义

增塑剂通常是一种“类溶剂”的物质，加入到塑料、树脂或弹性体等物质中时能改进它们的加工性，增加可塑性、柔韧性、拉伸性或膨胀性的物质。加入增塑剂可以降低塑料的熔融黏度、玻璃化温度和弹性体的弹性模量，而不会改变被增塑物质的基本化学特性^[2,3]。

增塑剂能改变聚合物的性质，一般认为：

- ① 增塑剂隔离了聚合物的大分子间的距离，削弱了聚合物分子间的作用力（吸引力），即削弱了树脂分子间的范德华力；
- ② 非极性的增塑剂加入到非极性的聚合物中，隔断了聚合物分子间的极性部分，使之不发生极性连接，破坏了聚合物分子间的偶极-偶极相互作用；
- ③ 增塑剂是用偶极力与树脂进行结合，而不是用化学力（共价键）结合。

因此,凡能和树脂均匀混合,混合时不发生化学反应,混合后能改变树脂的某些性质,能长期保留在塑料制品中,改变塑料制品的性质的物质,均可用作增塑剂。具有这些功能的物质多为液体有机化合物或低熔点的固体。它们必须有极性,能与树脂相容,在树脂中持久,对树脂有良好的性能、效率高而且价廉。

四、增塑剂的分类

增塑剂种类繁多,分类方法不一。常用的可按相容性、化学结构和增塑剂的功能分为三类。

1. 按相容性分类

分为主增塑剂和辅助增塑剂。凡能和树脂(主要指聚氯乙烯)高度相容的增塑剂(树脂与增塑剂的比例达1:1仍能相容)称之为主增塑剂。这些增塑剂不仅能进入树脂分子链的无定形区,还能进入树脂分子链的部分结晶区,能与树脂凝胶,而不会渗出形成液滴或液膜,也不会喷霜在表面结晶,这类增塑剂能单独使用。如果增塑剂与树脂的相容性较差,增塑剂分子只能进入树脂分子的无定形区而不能进入结晶区,与树脂的凝胶化能力较差,树脂被这些增塑剂增塑后,增塑剂能从制品中渗出或喷霜,这类增塑剂称为辅助增塑剂。辅助增塑剂不能单独使用,只能与主增塑剂配合使用。辅助增塑剂比较便宜,能降低制品的成本。辅助增塑剂也叫增量剂。

2. 按化学结构分类

这是各国最常用的分类方法。

- ① 苯二甲酸酯。包括邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯。
- ② 脂肪族二元酸酯。
- ③ 多元醇酯。包括苯甲酸、低级脂肪酸与乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇等二元醇,丙三醇、季戊四醇生成的酯。
- ④ 柠檬酸酯。
- ⑤ 磷酸酯。
- ⑥ 环氧化合物。
- ⑦ 氯代烷烃。
- ⑧ 苯多羧酸酯。
- ⑨ 脂肪酸酯。
- ⑩ 聚酯、聚合型化合物。
- ⑪ 磺酰胺类。
- ⑫ 反应性增塑剂。
- ⑬ 其他类。除上述列举的化合物以外的一些具有增塑剂功能的各种化合物,如松香酸酯、烃类、含氟化合物、天然产品、高能量增塑剂、硅氧烷等。

3. 按功能分类

有些增塑剂有广泛的适应性,但没有特殊的功能,这类增塑剂叫通用型增塑剂,如邻苯二甲酸酯类。

有些增塑剂除具有一般的增塑作用外,尚具有其他的某些特殊功能,如:脂肪

族二元酸酯中的己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯耐低温性能好，它们被称为耐寒增塑剂；磷酸酯类、氯代烷烃大都有阻燃功能，称之为阻燃增塑剂；偏苯三酸酯类电绝缘性能好；柠檬酸酯类大多无毒或低毒，它们被称为无毒增塑剂；聚酯类因为耐抽出，挥发性低、迁移性低，能较长久的保留于被增塑的制品中，被称为永久性增塑剂；有些具有硝基、叠氮基等的含氮化合物，用于火箭燃料、炸药、焰火等军需物品中，随着主体物的爆炸，也能释放大量的能量而增强爆炸的威力，这些增塑剂被称为高能量增塑剂。此外，因各增塑剂的功能不同，尚有耐热增塑剂、耐霉菌增塑剂等。

但上述的各种分类中，尚不包括在 CD-ROM 增塑剂数据库中存储的电子版的 (electric publication) 资料中 1200 多种特种的商业增塑剂^[4]。

五、内增塑剂和外增塑剂

聚合物链间嵌入增塑剂分子后，增塑剂用偶极力而不是用化学力（共价键）与树脂进行物理结合，从而改变树脂弹性体的加工性、柔软性、拉伸性的行为，叫做外增塑。外增塑不存在化学计量上的限制，加工者可以在较宽的范围内根据产品性能来确定增塑剂的加入量。

内增塑是通过一种具有高度玻璃化温度均聚物的单体与该聚合物共聚来改变聚合物的化学结构，从而达到增塑作用。内增塑必须在聚合过程中加入。内增塑的特点是链的结构不规则，内聚力较弱。氯乙烯与乙酸的共聚、纤维素的硝化或乙酰化属于内增塑。通常，外增塑比内增塑能产生较好的性能，但是不一定能产生较好的耐久性。

六、反增塑与反增塑剂

少量的增塑剂加入到某些塑料中，伸长率没有增加，拉伸强度也没有减少，相反，加入该增塑剂后聚合物却变得更硬更脆，这种现象叫反增塑^[5]。反增塑除在 PVC 发生外，在聚碳酸酯、聚砜^[6]、聚苯醚^[6]、聚酯、尼龙 66 中均有发生^[7]。

一般情况下，反增塑剂是两个或多个芳环靠在一起，且有极性、有较高刚性的物质。如：氯化联苯、氯化三联苯、聚苯基乙二醇等。聚碳酸酯中如含有 20% 这种物质便可得到透明、坚硬、刚韧、具有自熄性、电性能及应力开裂性能都好的制品。具有强极性的增塑剂有明显的反增塑作用。一般在增塑剂含量为 15% 时容易出现反增塑作用，悬浮法 PVC 比乳液法 PVC 更容易出现反增塑。

七、增塑剂的选用

增塑聚合物的加工性和制品的性质，明显受所使用的增塑剂的种类和用量的影响。

1. 成本

由于邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DOP）是 PVC 通用增塑剂的工业标准，它的产量约占全部增塑剂产量的 1/3~2/3，又由于增塑 PVC 所用的该增塑剂占增塑剂总量的 80%，因此大多数增塑剂的价格都与 DOP 的价格-性能关系作比较。

任何其他增塑剂只有比 DOP 便宜或具备特殊的功能，能起到比 DOP 更好的特殊作用，才能在经济上站住脚。图 1-1 为增塑剂相对价格^[8]。

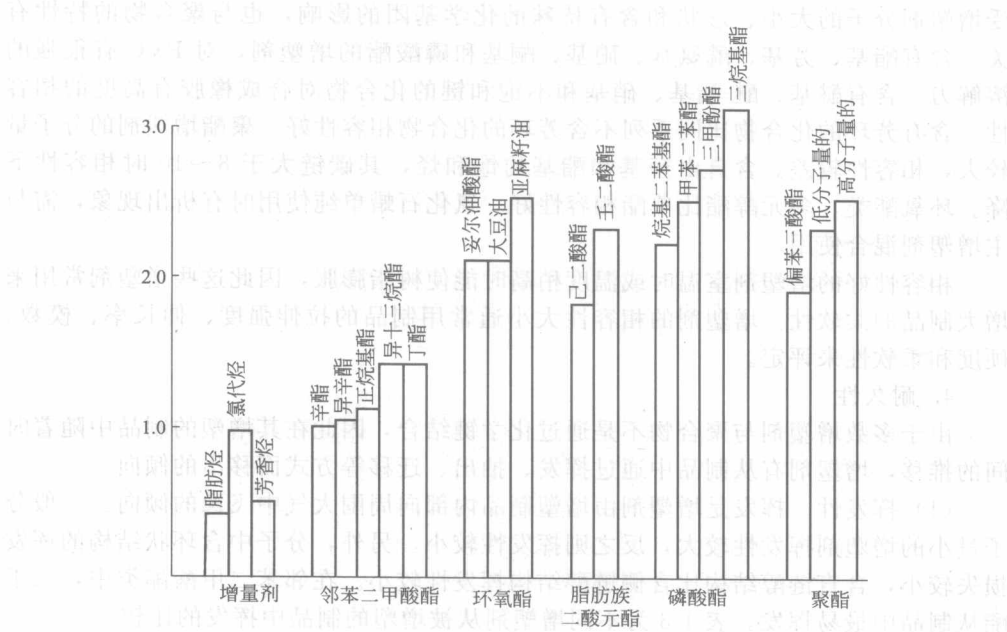


图 1-1 增塑剂相对价格

2. 效率

增塑剂效率是指实现增塑的能力，或使树脂达到某一种柔软程度所用增塑剂的量。增塑剂用量少，说明增塑的效率高。它是一个相对值，可以用来比较不同增塑剂的塑化效率。

一般情况下，同系物中增塑剂分子含直链的比含侧链的增塑效率高；结构相同时，分子量小的比分子量大的效率高；含链状结构比含环状结构的效率高。通常将邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯的相对效率定为 1。其他化合物相对效率小于 1 的，说明增塑效率高，而大于 1 的说明效率低（表 1-2）。

表 1-2 增塑剂的相对效率

增 塑 剂	相对效率	增 塑 剂	相对效率
邻苯二甲酸二丁酯	0.81	环氧硬脂酸辛酯	0.914
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	1.00	环氧硬脂酸丁酯	0.89
邻苯二甲酸二异辛酯	1.03	环氧乙酰蓖麻酸丁酯	1.03
邻苯二甲酸二壬酯	1.12	己二酸丙二醇聚酯	1.34
邻苯二甲酸二(丁氧基乙)酯	0.96	癸二酸丙二醇聚酯	1.22
癸二酸二丁酯	0.79	氯化石蜡(含氯 40%)	1.80~2.20
癸二酸二(2-乙基己)酯	0.93	烷基磺酸苯酯	1.04
磷酸三甲苯酯	1.122	己二酸二(2-乙基己)酯	0.91
磷酸三(二甲苯)酯	1.08		

3. 相容性

相容性是增塑剂和聚合物混溶性的能力或是衡量增塑剂加入聚合物中的量。它受增塑剂分子的大小、形状和含有特殊的化学基团的影响,也与聚合物的特性有关。含有酯基、芳基、酰氨基、硝基、酮基和磷酸酯的增塑剂,对PVC有很强的溶解力。含有醚基、醚-酯基、硝基和不饱和键的化合物对合成橡胶有高度的相容性。含有芳环的化合物比同系列不含芳环的化合物相容性好。聚酯增塑剂的分子量较大,相容性较差。含自由羟基和酯基的饱和烃,其碳链大于8~10时相容性下降。环氧酯类、多元醇酯比单酯相容性好。氯化石蜡单纯使用时有析出现象,需与主增塑剂混合使用。

相容性好的增塑剂室温时或温度稍高时能使树脂膨胀,因此这些增塑剂常用来增大制品的柔软性。增塑剂的相容性大小通常用制品的拉伸强度、伸长率、模数、硬度和柔软性来评定。

4. 耐久性

由于多数增塑剂与聚合物不是通过化学键结合,因此在其增塑的制品中随着时间的推移,增塑剂有从制品中通过挥发、抽出、迁移等方式而移出的倾向。

(1) 挥发性 挥发是增塑剂由增塑制品内部向周围大气中飞逸的倾向。一般分子量小的增塑剂挥发性较大,反之则挥发性较小。另外,分子中含环状结构的挥发损失较小,含直链醇结构比含侧链醇结构挥发性较小。在邻苯二甲酸酯类中,二丁酯从制品中最易挥发。表1-3为不同增塑剂从被增塑的制品中挥发的比较。

表 1-3 增塑的挥发减量^①

增 塑 剂	挥发减量 ^②		增 塑 剂	挥发减量 ^②	
	1h后	2h后		1h后	2h后
邻苯二甲酸酯			脂肪族二元酸酯		
二异丁酯	17.9	23.5	丁二酸二辛酯	19.1	27.0
二丁酯	16.8	21.6	己二酸二辛酯	12.0	24.0
二(2-乙基己)酯	7.1	13.1	丁二酸二异癸酯	6.2	14.0
二正辛酯	3.5	6.9	壬二酸二辛酯	3.5	10.5
二壬酯	4.5	9.1	己二酸二异癸酯	3.0	6.9
二异癸酯	2.3	5.0	癸二酸二辛酯	2.0	6.3
二(十三醇)酯	0.2	1.0			

① 配方(质量份): PVC100, 增塑剂 50, 稳定剂 1.5。

② 在空气中老化 160℃。

(2) 迁移性 迁移是增塑剂由被增塑的制品向与之相接触的物质扩散的过程。增塑剂的迁移会导致制品的软化发黏甚至表面脆裂。增塑剂的迁移与增塑剂本身的结构有关。高分子量的增塑剂迁移的少,如聚酯。邻苯二甲酸酯中醇的碳链增长,迁移性逐步降低。而用芳基取代烷基时迁移性有所改变,烷烃为直链的易迁移。被增塑的PVC与硝酸纤维素或橡胶接触时,增塑剂易向硝酸纤维素和橡胶中迁移,被迁移的硝酸纤维素和橡胶制品易变软、肿胀。

(3) 抽出性 抽出是增塑剂由被增塑的制品向与之接触的液体介质中迁移的倾

向。增塑剂能被许多液体抽出,尤其易被油类和汽油抽出。在被增塑物质中,含烷基链长的增塑剂易被汽油抽出。含芳基、酯基多的和带支链的增塑剂不易被抽出,例如:BBP、TCP、DINP等都是耐油性好的增塑剂。含醚键的增塑剂易被水抽出,如:聚乙二醇二(2-乙基己)酯、磷酸三丁氧基乙酯。增塑剂被水抽出和被油抽出的情况相反。分子中烷基链长的不易被水和肥皂水抽出。聚酯增塑剂因分子量较大耐水耐油抽出性能较好。

5. 绝缘性

纯PVC树脂和PVC硬质制品体积电阻率很高,加入增塑剂会降低电阻率。不同的增塑剂以及同一增塑剂但浓度不同时对降低电阻率有不同的影响。极性低的增塑剂容易降低电阻率;支链多的聚酯、TOTM、TCP、DIDP、DTDP、DNP和氯化石蜡为电线电缆中经常使用的绝缘性能好的增塑剂。

增塑剂和聚合物中带有杂质或增塑剂和聚合物在加工过程中因分解产生杂质都会影响制品的电绝缘性能,此外其他添加剂也会影响绝缘性。

6. 难燃性

增塑剂的难燃性与其挥发性、化学结构和分解产物有关。增塑剂的挥发性大和分解产物易燃的不能用作难燃剂。磷酸酯、含氯和含芳基结构的化合物阻燃性较好。如:磷酸三甲酚酯的阻燃性比磷酸三辛酯的阻燃性好得多,磷酸二苄酯比邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯好,而氯化联苯又比氯化烷烃阻燃性好。

氯化石蜡、磷酸酯和氯化脂肪酸酯类是目前使用最广泛的难燃增塑剂。

7. 毒性

一般情况下,酯类增塑剂都具有相对较低的毒性。增塑剂的毒性大小是通过动物试验来获得的。通常是采用试验动物死亡50%的投药量 LD_{50} (即半数致死量)来衡量毒性的大小。 LD_{50} 越大,毒性越低。 LD_{50} 与毒性之间的关系为:

$LD_{50} < 1\text{mg/kg(体重)}$ 极毒

$LD_{50} 4 \sim 50\text{mg/kg(体重)}$ 剧毒

$LD_{50} 50 \sim 500\text{mg/kg(体重)}$ 中等毒性

$LD_{50} 500 \sim 5000\text{mg/kg(体重)}$ 低毒

$LD_{50} > 5000\text{mg/kg(体重)}$ 实际无毒

增塑剂毒性最显著的危害是PVC薄膜中的增塑剂与含油类食物接触时,增塑剂能被油抽出而进入食品中。人如果长期食用这些含有有毒的增塑剂便会积累中毒。已有大量的动物试验证明,喂饲一定量的有毒增塑剂会使白鼠引发各种肿瘤、癌症、致畸、致突变乃至死亡。也有试验证明,人输入PVC储血袋内的血液后,已在人体的多种组织内检出增塑剂。也发现,在粮食、肉食、鱼类、蔬菜、谷物、茶叶、水果、儿童玩具、饮水、污水、淤泥、大气、轮船、飞机等物质或环境中均已检出含量不同的增塑剂。现在可谓凡在有人迹的地方,无不存有增塑剂。

啮齿动物过多的摄入有毒增塑剂,会引发肿瘤、癌症乃至死亡,而人类长期接触有毒增塑剂会出现什么后果,这个问题已长期困扰着人们,也使人类对自身的安全问题引起极大关注。许多国家的政府管理机构、科学团体、科研人员多年来已投入了极大的人力物力,决心对增塑剂的毒性问题做出明确的结论。现在工作仍在继