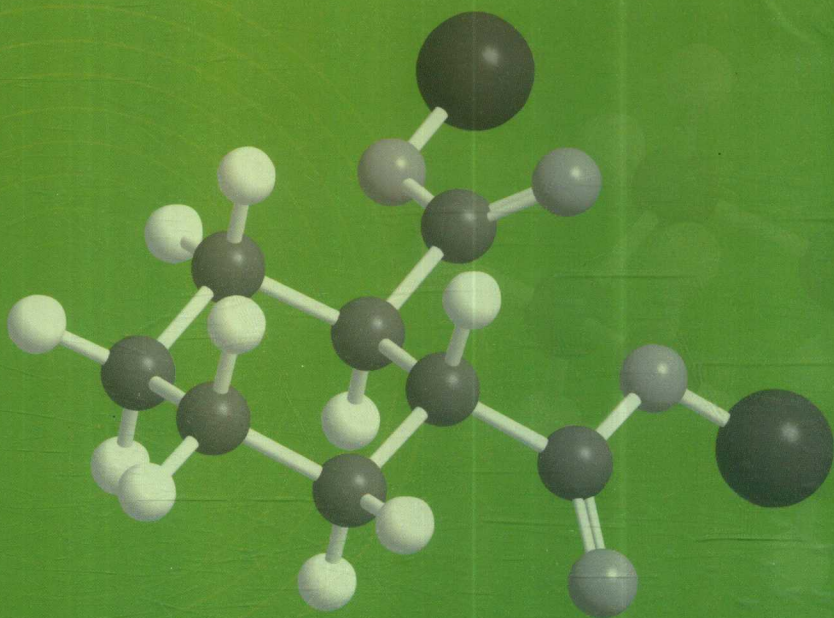




增塑剂绿色催化技术

刘仲毅 著



科学出版社

增塑剂绿色催化技术

刘仲毅 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以增塑剂绿色化催化技术为研究对象,课题组与企业联合开发了催化剂制备的核心技术和环氢化关键设备,进行了中试和工业化设计,建立了5万吨/年成套装置。工艺流程安全、节能,无废弃物排放和环境污染。本书主要包括增塑剂基础知识,国内外法律法规、研究现状和发明专利,邻苯类增塑剂环氢化催化技术研发、中试和工业化等内容。

本书可供高等院校和科研单位化学、化工及相关专业研究人员、高年级本科生、硕士和博士研究生阅读,可为相关企业管理和工程技术人员提供有益借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

增塑剂绿色催化技术/刘仲毅著. —北京: 科学出版社, 2018.10

ISBN 978-7-03-058907-1

I. ①增… II. ①刘… III. ①增塑剂-无污染技术-研究 IV. ①TQ414

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第218048号

责任编辑: 贾超 孙曼 / 责任校对: 樊雅琼

责任印制: 肖兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年10月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018年10月第一次印刷 印张: 17 1/2

字数: 345 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

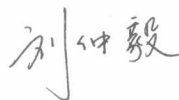
邻苯类化合物中的苯环结构对人、动物、植物和环境都具有危害作用，是一类易在人体内累积，具有致突变性、致癌性和致畸性等毒性嫌疑，长期接触可能会对人体及动物的肝、肾等造成损伤的物质，还被认为是一类具有生殖毒性和发育毒性的环境雌激素或内分泌干扰物质，严重威胁生态安全和人类生殖健康。

2002 年德国 BASF 公司实现了邻苯类化合物环氢化，2005 年以后欧盟、美国等国家和地区发布了 REACH、RoHS 2.0 和 CPSIA 等一系列指令和法规，限制和禁止邻苯类增塑剂(也称塑化剂)用于与人体密切接触制品，如食品医药包装、医疗器械、儿童玩具及电子电器产品中。由于我国增塑剂行业以邻苯类增塑剂为主，相关产品在进入国际市场过程中，面临着严重的技术和贸易壁垒。

2001 年以来，作者课题组针对国外垄断，开展了苯选择加氢催化技术研究。苯选择加氢催化技术，节约资源，环境友好，2010 年以后在我国推广应用，取得了良好的社会和经济效益。近年来，针对我国增塑剂行业面临的困境，作者课题组开展了邻苯类增塑剂环氢化催化技术研究。二者在研究理念和学术思想上一脉相承，结合国民经济和社会发展中迫切需要解决的关键科技问题，助推相关行业实现转型和绿色发展。

本书的研究工作得到了中国石油和化学工业联合会、河南省发展和改革委员会、河南省科技厅、郑州市政府“智汇郑州·1125 聚才计划”、七台河龙澳环保科技有限公司、河南克明俊德化工技术有限公司等的支持和资助；刘寿长、李中军教授，李卫东、李帅辉、连跃彬、魏志弘、汪海洋、吕超等博士和硕士研究生参与了实验工作，郑强勇高级工程师等参与了中试和工业化，在此一并表示衷心的感谢！

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正，不胜感谢！



2018 年 10 月于郑州大学

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 增塑剂基础知识	6
1.3 环己烷二甲酸酯类增塑剂	23
1.4 环保型增塑剂	26
1.5 我国增塑剂行业的发展方向	27
1.6 本书主要内容	27
参考文献	28
第 2 章 增塑剂国内外法律法规	34
2.1 国外增塑剂法规及变更	34
2.2 中国增塑剂法规及变更	35
2.3 国内外法律法规解读	36
2.4 国内外食品接触材料用增塑剂相关法规比较及发展趋势	46
2.5 小结	47
参考文献	48
第 3 章 增塑剂国内外研究现状	50
3.1 国外研究现状	50
3.2 国内研究现状	54
3.3 邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯(2006 年)	57
3.4 环己烷二羧酸酯类增塑剂(2010 年)	63
3.5 增塑剂国内外发展现状(2010 年、2011 年)	71
3.6 环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯(2010 年、2014 年)	74
3.7 环保增塑剂	78
3.8 邻苯二甲酸二辛酯加氢工艺研究(2012 年)	90
3.9 DOP 液相催化加氢制 DEHCH 及其动力学研究(2012 年)	91
3.10 环保增塑剂环己烷-1,2-二甲酸二异辛酯合成与应用(2013 年)	94
3.11 环保增塑剂环己烷-1,2-二甲酸二异辛酯合成与应用(2014~2015 年)	96
3.12 直接酯化法合成环己烷-1,2-二甲酸二异辛酯(2015 年)	99
3.13 电缆行业如何应对欧盟最新的环保法令(2016 年)	103

3.14	环保增塑剂在一次性手套行业中的应用(2016年)	104
3.15	绿色环保聚酯增塑剂的开发和应用(2016年)	104
3.16	如何正确评价并合理使用苯甲酸酯类增塑剂(2016年)	105
3.17	环保增塑剂 DEHCH 生产过程研究(2016年)	108
3.18	腹背受敌——2017年 DOP 市场机遇与挑战并存(2017年)	111
3.19	小结	112
	参考文献	117
第4章	国内外发明专利	126
4.1	国外发明专利	126
4.2	国内发明专利	130
4.3	小结	168
	参考文献	174
第5章	邻苯类增塑剂环氢化催化技术	177
5.1	邻苯类增塑剂环氢化	177
5.2	DOP 加氢多相催化动力学	198
5.3	催化剂表征	213
5.4	邻苯类增塑剂催化加氢制环己烷类增塑剂反应机理	219
5.5	环己烷-1,2-二甲酸酯与邻苯二甲酸酯增塑的 PVC 材料表征	221
5.6	第三方检测	236
	参考文献	246
第6章	中试和工业化	247
6.1	中试研究	247
6.2	5万吨/年邻苯类增塑剂环氢化工业化设计	250
6.3	催化剂工业化制备	255
6.4	环己烷类增塑剂企业标准	256
6.5	第三方检测	264

第1章 概述

1.1 引言

邻苯类化合物,如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等,是全球范围内使用最早、性能最全面、适用范围最广、产量最大的一类增塑剂(也称塑化剂)。邻苯类化合物在我国的年产能达500万吨左右,年用量360万吨,占全球的1/5,是我国战略新兴产业的基础原料之一。

增塑剂是聚氯乙烯(PVC)树脂加工过程中添加的一种助剂,在PVC软塑料制品中占40%~50%,通过改变PVC树脂结构,减弱分子链间的作用力,降低玻璃化转变温度,减小拉伸强度,增大断裂伸长率,提高可塑性,使制品柔软、低温性能好,从而改进PVC树脂的加工性能。增塑剂是大宗工业品,广泛用于国民经济和社会发展中的各领域,添加于胶管、塑料、胶合剂、纤维素、润滑油、油墨、涂料、玩具、食品包装材料与个人护理用品(如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液)等数百种产品中。

随着邻苯类增塑剂的应用越来越广泛,世界范围内的学者对它的毒性的研究也越来越重视,主要集中在对哺乳类动物的胚胎、肾脏、心脏、肝脏及生殖系统等方面的研究^[1-6]。多年来国内外大量实验数据和很多患者病案验证,苯环结构对人、动物、植物和环境都具有危害作用。邻苯类化合物不仅是一类易在人体内累积,具有致突变性、致癌性和致畸性等毒性嫌疑,长期接触可能会对人体及动物的肝、肾等造成损伤的物质^[7-14],还是一类具有生殖毒性和发育毒性的环境雌激素或内分泌干扰物质,被认为严重威胁生态安全和人类生殖健康^[15-17]。

2005年欧盟通过了《禁止邻苯类增塑剂用于和人体密切接触制品如食品、医药包装膜、儿童玩具等的指令》。2007年欧盟开始实施的《化学品的注册、评估、授权和限制》(REACH法规),将邻苯类化合物列为对人体健康和环境可能产生严重和不可逆转影响的高度关注物质(SVHC)。2008年通过的美国《消费品安全改进法案》(CPSIA),禁止邻苯类化合物含量超过0.1%(质量分数)的产品销售、制造和进口。2006年欧盟开始实施的《在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHS),正式将邻苯类化合物中的6P(phthalates, DOP、DIOP、DEHP、

DBP、DIBP、DINP)列入电子电气设备及电缆限制物质清单中。

在我国,近年来邻苯类化合物的毒性引起了新闻界、医学界、食品科学界等人士的普遍关注。

2011年,台湾塑化剂事件爆发;2012年,白酒塑化剂事件曝光;2013年毒胶囊塑化剂风波受关注;中国中央电视台曝光了15种PVC保鲜膜含有禁用的塑化剂;2014年中国中央电视台曝光“毒玩具”塑化剂超标368倍事件;2015年,塑化剂事件成为十年食品安全大事件之一。

2016年10月,继美国哈佛大学医学院附属布莱根妇女医院詹姆斯·托德博士发现邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)水平偏高的妇女更可能罹患糖尿病之后,浙江大学医学院附属妇产科医院中医科曲凡研究团队发现,DEHP长期暴露,会促使与卵巢颗粒细胞发育相关的关键细胞通路因子的转录水平发生变化,导致颗粒细胞的甾体激素合成代谢、细胞周期、增殖凋亡等功能障碍,最终引起女性排卵功能障碍的发生,也就是多囊卵巢综合征。简单来说,如果塑料接触得多,女性排卵功能会出现问题,导致不孕不育。同时,DEHP会对男性精子的受孕功能产生很大影响,使基因发生变化。

2016年11月,全国政协委员、中国食品科学技术学会保健食品分会理事长刘昕接受中国食品报记者采访,中国食品报发表的“刘昕委员:我国环保型塑化剂产业发展或将迎来春天”报道备受关注。

据报道,环保型产品仅占工业塑化剂总产量的15%,环境雌激素污染引发多部门关注。相关数据显示,我国不孕不育比例大幅度上升,不孕不育发病率由20年前的3%攀升至12%。土壤中环境激素污染日益严重与人类生殖能力降低的现象的因果关系,正引起我国相关领域专家学者的高度关注。2016年统计数据表明,我国塑化剂年生产能力已达到450万吨,占全球的56%,其中邻苯类塑化剂为我国目前的主流品种。让人担忧的是,可能危害人类健康及降低生殖能力的邻苯二甲酸酯类塑化剂等环境激素污染物,并未列入国家或地方环境监测目标化合物检测范围,对健康的潜在危害性较大的环境激素类塑化剂污染物质仍未引起重视,这对保障食品安全提出了新的挑战。

刘昕多年来不断呼吁重视环保型塑化剂产业发展,同时抓住当前威胁人类生殖健康并亟待解决的环境激素污染物的重大课题展开调研。抽样调查结果表明,经济发达地区如广东省珠江三角洲的农田土壤、水和农产品,受邻苯二甲酸酯污染的问题十分突出。由刘昕向中国人民政治协商会议第十二届全国委员会第四次会议提交的《关于对可能降低人类生殖能力的环境激素污染物应引起高度关注的提案》(以下简称《提案》)中,从源头上遏制产生环境雌激素;发展环保型塑化剂;制定限制邻苯二甲酸酯类塑化剂使用的标准及将环境激素有机污染物纳入环境监测目标化合物检测范围等三项具有前瞻性、可行性的高水平建设性建议,引

起国家工业和信息化部(以下简称工信部)等多个部门的高度重视。刘昕表示,国家相关部门的高度重视和相关检测标准的出台,将促进我国环保型塑化剂产业的创新研发,形成世界级科技创新高地,带动产业和经济结构整体竞争力的提升。可以预期,在不久的将来,我国环保型塑化剂将迎来发展的春天。

目前面临的问题是 PAEs 污染仍未引起足够重视。PAEs 是工业聚氯乙烯制品的重要塑料助剂,可有效改进塑料制品的可塑性、柔韧性或膨胀性。工业 PVC 通常使用的 PAEs 包括 DEHP、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)及 DBP 等。在工业 PVC 制品中,PAEs 添加量高达 25%~65%,甚至最高可达到 75%。

刘昕介绍说,生产过程中 PAEs 分子没有与 PVC 高分子物质聚合,且其分子量较小,因此,PVC 制品在使用过程中,PAEs 的迁移特性非常显著。研究发现,PAEs 的毒性除致畸、致癌和致突变外,某些化合物,如 DBP、DEHP 还是环境激素类物质或内分泌干扰物质,是一类具有生殖毒性和发育毒性的环境雌激素。在食品加工、农用塑料制品和医用制品等领域,塑化剂会发生残留和迁移,可通过消化系统、呼吸系统和皮肤接触等途径进入体内,影响内分泌系统,损害肝脏、肾脏和肺,增大心血管疾病的患病风险和危害,并严重威胁人类的生殖健康。

刘昕调研发现,在集中了较多印刷厂、漂染厂、皮革厂等企业的珠江三角洲区域,部分未经处理的城市和城镇生活污水及工业废水被直接排放进入江、河、湖泊和农田,城市地表(表层土壤、道路)和建筑物顶的雨水冲刷等,成为城区湖泊 PAEs 污染的主要来源;农田农用地膜、塑料大棚广泛使用,以及废弃的农用薄膜、垃圾袋泛滥成灾,它们在土壤、水体和大气等环境介质中迁移、转化,并在土壤或沉积物中累积。检测数据显示,珠江三角洲土壤 PAEs 污染较为严重。珠江三角洲的养殖池塘的鱼类体内均检测到 DEHP、DEP、DBP 和 DMP 等 6 种 PAEs;取自广州市白云区、天河区、越秀区、荔湾区和海珠区的 15 个湖泊表层沉积物样品中有 16 种 PAEs 普遍存在,其中 DMP、DEP、DBP、邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯(DEEP)和 DEHP 污染严重。珠江三角洲许多区域的地下水中检测出 PAEs,其中有 40%农田灌溉使用地下水,土壤中的 PAEs 随作物的吸收、转运而进入人类食物链。在许多地表水和饮用水中也都检测出 PAEs,部分地区 PAEs 污染严重。

刘昕告诉记者,PAEs 还被广泛应用在与人类医疗、生活相关的领域中,如乳胶手套、保鲜膜、保鲜袋、包装袋、垃圾袋,食品、药品工业生产过程中接触物料的部件,如工业橡胶管、橡胶密封圈、密封垫、塑料容器以及瓶装饮料和食品(如啤酒、酱菜、罐头)瓶盖密封圈等产品中,均检测到含量惊人的 PAEs。据调查,目前国内未添加 PAEs 的工业 PVC 制品仍然难寻其踪,而国外已制定

了严格的审查和限制含 PAEs 制品使用范围的法规及措施,环保型塑料助剂的应用已十分普遍。

就发展空间来看,全球环保型塑化剂产业需求庞大。刘昕介绍说,近年由于全球 PVC 需求量大幅递增,其主要助剂特别是环保型塑化剂的市场与用量日益增大,环保型塑化剂行业与未添加 PAEs 的工业 PVC 加工行业,正呈现蓬勃发展态势。目前,国外大力推广的环保型塑化剂有生物降解型的柠檬酸酯类塑化剂、环氧油脂类塑化剂、环己烷二羧酸二异壬酯(DIHCN)塑化剂以及异辛酸和苯甲酸的多元醇混合酯(EBN 和 BET)塑化剂等。

从市场需求来看,我国环保型塑化剂的生产尚处于起步阶段。随着消费者食品安全意识和环保意识的进一步提升,国际与国内的法规日益严格,对 PVC 制品添加 PAEs 及相关助剂提出了更高的要求。医用产品、儿童和孕妇用品、食品包装及与人体密切接触的 PVC 制品中使用的助剂,针对 PAEs 制定和采取了严格审查和限制使用的法规及措施。无毒、生物可降解、增塑性能好和可减少食品安全隐患的环保型塑化剂正突显核心价值,具有非常广阔的市场前景。

谈及我国的塑化剂工业发展状况,刘昕特别指出,我国无毒、环保型塑化剂的工业基础相对薄弱,品种与国外相比还是相当匮乏。由于 PAEs 污染的危害性仍未被关注,尚未在工业 PVC 加工行业和塑料助剂行业推行严格限制含 PAEs 物质使用范围的法规。同时,缺乏政府主导及其市场推广力度有限,特别是未形成市场需求,国内多数环保型塑化剂新品种还没有形成市场规模。目前,我国环保型塑化剂的生产尚处于起步阶段,生物可降解和以生物质为原料的环保型塑化剂品种更是罕见,未形成产业规模,利润低,无市场竞争优势。

通过分析可知,推进环保型塑化剂创新可从源头遏制 PAEs 污染。刘昕认为,随着第四次工业革命时代的悄然到来,国家应从战略的高度、庞大的市场需求和资源优势角度布局发展环保型塑化剂产业链集群,优先做好环保型塑化剂的产业规划和项目引进,通过政府主导和政策倾斜,促进环保型塑化剂产业链成长发展,以结构性改革助推经济提质增效。据预测,至 2020 年全球 PVC 需求量将递增 50%,达 4950 万吨,作为 PVC 制品中主要助剂的塑化剂,其需求量也将大幅度增加。纵观全球工业 PVC 加工行业与塑料助剂行业的发展战略布局,其正呈现生产大型化、产品规格精细化、多功能化和环保化发展的趋势。我国应有超前意识,统筹规划,高度重视环保型塑化剂产业发展,抓住庞大的市场需求优势,积极扶持,推进新一轮经济可持续发展能力,使我国在环保型塑化剂产业创新及研发实力上迅速走在国际前列。同时要看到,我国环保型塑化剂产业及其创新研制明显滞后于功能塑料制品和国民生活的需要,需要从战略高度以长远眼光做好空间规划和顶层设计。切实加大科研投入力度,大力扶持科研院所和企业开发环保型塑化剂新产品、新材料,通过科技攻关和技术改造,解决实施产业化的核心技术。采用

新型催化剂和新型合成工艺,积极研发无毒、可生物降解、增塑性能良好、多规格和产品精细化的环保型塑化剂,构建环保型塑化剂绿色资源产业链,使之与国际上发达国家或地区的法律要求保持一致,以适应庞大的市场需求。促进环保型塑化剂产业的创新研发,形成世界级科技创新高地,带动产业和经济结构的整体竞争力提升。与此同时,实现从源头上遏制 PAEs 污染和减少食品安全隐患,有力促进我国在保障食品安全问题方面上一个新的台阶。此外,国家应将 PAEs 污染纳入环境监测目标化合物检测范围;在动态监测中及时分析、跟踪、检测和评估。参照美国和欧盟等国家和地区的做法,结合我国关于限制含 PAEs 物质使用范围的相关管理规定,加快建立适应国家实际情况的限制 PAEs 残留量的地方标准。完善和修订食品、保健品、药品和食品添加剂中 PAEs 残留量的国家标准;完善和修订相关食品、药品工业生产过程中与物料接触的部件(管道、阀门、垫圈、容器、工程材料等)中 PAEs 残留量的国家标准。

令人鼓舞的是,国家相关部门对《提案》中“关于发展环保型塑化剂产业链集群的建议”、“关于制定限制邻苯二甲酸酯类塑化剂的管理规定和国家标准的建议”及“关于加强对邻苯二甲酸酯类塑化剂监测的建议”等三项建议全部采纳,并在答复中指出,开发安全无毒的环保型塑化剂将成为“十三五”规划行业可持续发展的关键,完全赞同《提案》提出的对可能降低人类生殖能力的环境激素污染物应引起高度关注的建议。国家将在“十三五”产业发展规划中加大对环保型塑化剂的政策支持力度。工信部等多个部门对《提案》中提出的制定发展规划、示范应用重点、建立标准体系及环境保护监测监管等建议,逐项研究并作出具体安排。

2017年8月,腾讯网发布的一则“上海抽检书皮大部分不合格”的新闻引发社会各界的关注,尤其牵动了广大学生家长的神经。上海市质量技术监督局公布了上海生产、销售和网店销售的塑料包书膜及书套产品的检测情况,在采集的30批次样本中,有25批次塑料包书膜中邻苯二甲酸酯增塑剂项目不符合判定要求。专家表示,过量摄入邻苯二甲酸酯类可能会增加人体雌性激素的分泌,影响内分泌系统,导致儿童性早熟。

我国2007年就发布了限塑令,但十多年来成效不明显。为加快生态文明建设,2018年1月5日,国家发展和改革委员会门户网站上开设了“我为塑料垃圾污染防治建言献策”专栏,指出长期以来不同形式的一次性塑料制品在居民生活中被广泛使用。近年来,随着电商、快递、外卖等新业态的发展,塑料餐盒、塑料包装等的消耗量快速上升,造成新的资源环境压力。塑料垃圾被随意丢弃会引起“白色污染”,不规范处理塑料垃圾存在着环境风险。为广泛汇聚社会各界的智慧,提高政策制定的科学性、针对性和可操作性,国家发展和改革委员会邀请社会各界人士围绕不同领域塑料制品的管理要求,提出意见和建议。

在《国民经济行业分类》中,增塑剂属于技术含量高的精细化工新材料范畴,是战略新兴产业的基础材料之一。工信部提出,到 2020 年建立起具备较强自主创新能力和可持续发展能力,产、学、研、用紧密结合的新材料产业体系,使新材料产业成为国民经济的先导产业,主要品种能够满足国民经济和国防建设的需要,部分新材料达到世界领先水平,材料工业升级换代取得显著成效,初步实现我国从材料大国向材料强国的转变。

本书结合国民经济和社会发展中迫切需要解决的关键科技问题,针对邻苯类化合物的毒性根源,开展邻苯类化合物环氢化催化技术研究,助推我国增塑剂行业实现转型和绿色发展,争取我国在国际规则制定中的话语权,具有重要的研究意义和应用前景。

1.2 增塑剂基础知识

1.2.1 增塑剂符号和缩略语(表 1-1)

表 1-1 有关增塑剂符号和缩略语*

缩写	英文全称及中文名称	IUPAC 名称	CAS 号
AES	alkylsulfonic acid ester 烷基磺酸酯	alkanesulfonates or alkyl alkanesulfonates 烷基磺酸酯, 烷基磺酸烷基酯	未知
BAR	butyl <i>o</i> -acetylricinoleate 邻乙酰蓖麻酸丁酯	butyl (<i>R</i>)-12-acetoxystearate 丁基(<i>R</i>)-12-乙酰 氧基油酸酯	140-04-5
BBP	benzyl butyl phthalate 邻苯二甲酸丁苄酯	同左	85-68-7
BCHP	butyl cyclohexyl phthalate 邻苯二甲酸丁环 己酯	同左	84-64-0
BNP	butyl nonyl phthalate 邻苯二甲酸壬酯	同左	未知
BOA	benzyl octyl adipate 己二酸苄辛酯	benzyl 2-ethylhexyl adipate 己二酸苄基-2-乙 基己酯	3089-55-2
BOP	butyl octyl phthalate 邻苯二甲酸丁辛酯	butyl 2-ethylhexyl phthalate 邻苯二甲酸丁 基-2-乙基己酯	85-69-8
BST	butyl stearate 硬脂酸丁酯	同左	123-95-5
DBA	dibutyl adipate 己二酸二丁酯	同左	105-99-7
DBEP	di-(2-butoxyethyl) phthalate 邻苯二甲酸二(2-丁氧乙)酯	bis(2-butoxyethyl) phthalate 邻苯二甲酸双 (2-丁氧乙)酯	117-83-9
DBF	dibutyl fumarate 反丁烯二酸二丁酯, 富马酸二 丁酯	同左	105-75-9

续表

缩写	英文全称及中文名称	IUPAC 名称	CAS 号
DBM	dibutyl maleate 顺丁烯二酸二丁酯, 马来酸二丁酯	同左	105-76-0
DBP	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	同左	84-74-2
DBS	dibutyl sebacate 癸二酸二丁酯	同左	109-43-3
DBZ	dibutyl azlate 壬二酸二丁酯	同左	2917-73-9
DCHP	dicyclohexyl phthalate 邻苯二甲酸二环己酯	同左	84-61-7
DCP	dicapryl phthalate 邻苯二甲酸二仲辛酯	bis(1-methylheptyl) phthalate 二(1-甲基庚基)邻苯二甲酸酯	131-15-7
DDP	didecyl phthalate 邻苯二甲酸二癸酯	同左	84-77-5
DEGDB	diethylene glycol dibenzoate 二苯甲酸二甘醇酯	oxydiethylene dibenzoate 氧连二乙基二苯甲酸酯	120-55-8
DEP	diethyl phthalate 邻苯二甲酸二乙酯	同左	84-66-2
DHP	diheptyl phthalate 邻苯二甲酸二庚酯	同左	3648-21-3
DHXP	dihexyl phthalate 邻苯二甲酸二己酯	同左	84-75-3
DIBA	diisobutyl adipate 己二酸二异丁酯	同左	14 1-04-8
DIBM	diisobutyl maleate 顺丁烯二酸二异丁酯, 马来酸二异丁酯	同左	14234-82-3
DIBP	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	同左	84-86-9
DIDA	diisodecyl adipate 己二酸二异癸酯	同左	27178-16-1
DIDP	diisodecyl phthalate 邻苯二甲酸二异癸酯	同左	26761-40-0
DIHP	diisoheptyl phthalate 邻苯二甲酸二异庚酯	同左	41451-28-9
DIHXP	diisohexyl phthalate 邻苯二甲酸二异己酯	同左	71850-09-4
DINA	diisononyl adipate 己二酸二异壬酯	同左	33703-08-1
DINP	diisononyl phthalate 邻苯二甲酸二异壬酯	同左	28553-12-0
DIOA	diisooctyl adipate 己二酸二异辛酯	同左	1330-86-5
DIOM	diisooctyl maleate 顺丁烯二酸二异辛酯, 马来酸二异辛酯	同左	1330-76-3
DIOP	diisooctyl phthalate 邻苯二甲酸二异辛酯	同左	27554-26-3
DIOS	diisooctyl sebacate 癸二酸二异辛酯	同左	27214-90-0
DIOZ	diisooctyl azelate 壬二酸二异辛酯	同左	26544-17-2
DIPP	diisopentyl phthalate 邻苯二甲酸二异戊酯	同左	605-50-5

续表

缩写	英文全称及中文名称	IUPAC 名称	CAS 号
DMEP	di-(2-methoxyethyl) phthalate 邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙)酯	bis(2-methoxyethyl) phthalate 邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙)酯	117-82-8
DMP	dimethyl phthalate 邻苯二甲酸二甲酯	同左	131-11-3
DMS	dimethyl sebacate 癸二酸二甲酯	同左	106-79-6
DNF	dinonyl fumarate 反丁烯二酸二壬酯, 富马酸二壬酯	同左	2787-63-5
DNM	dinonyl meleate 顺丁烯二酸二壬酯, 马来酸二壬酯	同左	2787-64-6
DNOP	di- <i>n</i> -octyl phthalate 邻苯二甲酸二正辛酯	dioctyl phthalate 邻苯二甲酸二辛酯	117-84-0
DNP	dinonyl phthalate 邻苯二甲酸二壬酯	同左	14103-61-8
DNS	dinonyl sebacate 癸二酸二壬酯	同左	4121-16-8
DOA	dioctyl adipate 己二酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) adipate 己二酸双(2-乙基己)酯	103-23-1
DOIP	dioctyl isophthalate 间苯二甲酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) isophthalate 间苯二甲酸(2-乙基己)酯	137-89-3
DOP	dioctyl phthalate 邻苯二甲酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate 邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯	117-81-7
DOS	dioctyl sebacate 癸二酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) sebacate 癸二酸双(2-乙基己)酯	122-62-3
DOTP	dioctyl terephthalate 对苯二甲酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) terephthalate 对苯二甲酸双(2-乙基己)酯	6422-86-2
DOZ	dioctyl azelate 壬二酸二辛酯	bis(2-ethylhexyl) azelate 壬二酸双(2-乙基己)酯	2064-80-6
DPCF	diphenyl cresyl phosphate 磷酸二苯甲酚酯	diphenyl <i>x</i> -tolyl orthophosphate 二苯基 <i>x</i> -甲基正磷酸酯(其中 <i>x</i> 表示邻、间、对或其混合物)	DPCF
DPGDB	di- <i>x</i> -propylene glycol dibenzoate 二苯甲酸二- <i>x</i> -丙二醇酯	不存在	未知
DPOF	diphenyl octyl phosphate 磷酸二苯辛酯	2-ethylhexyl diphenyl orthophosphate or octyl diphenyl orthophosphate 2-乙基己基二苯基正磷酸酯或辛基二苯基正磷酸酯	1241-94-7
DPP	diphenyl phthalate 邻苯二甲酸二苯酯	同左	84-62-8
DTDP	diisotridecyl phthalate 邻苯二甲酸二异十三烷酯	同左	27253-26-5
DUP	diundecyl phthalate 邻苯二甲酸双十一烷酯	同左	3648-20-2

续表

缩写	英文全称及中文名称	IUPAC 名称	CAS 号
ELO	epoxidized linseed oil 环氧化亚麻籽油	不存在	8016-11-3
ESO	epoxidized soya bean oil 环氧大豆油	不存在	8013-07-8
GTA	glycerol triacetate 三乙酸甘油酯	同左	102-76-1
HNUA	heptyl nonyl undecyl adipate (=711A) 己二酸庚基·壬十一烷酯	不存在	未知
HNUP	heptyl nonyl undecyl phthalate (=711P) 邻苯二甲酸庚·壬十一烷酯	不存在	68515-42-4
HXODA	hexyl octyl decyl adipate (=610A) 己二酸己辛·癸酯	不存在	未知
HXODP	hexyl octyl decyl phthalate (=610P) 邻苯二甲酸己·辛·癸酯	不存在	68515-51-5
NUP	nonyl undecyl phthalate (=911P) 邻苯二甲酸壬基十一烷酯	不存在	未知
ODA	octyl decyl adipate 己二酸辛·癸酯	decyl octyl adipate 己二酸癸·辛酯	110-29-2
ODP	octyl decyl phthalate 邻苯二甲酸辛·癸酯	decyl octyl phthalate 邻苯二甲酸癸·辛酯	68515-52-6
ODTM	<i>n</i> -octyl decyl trimellitate 偏苯三酸辛基癸基酯	decyl octyl hydrogen benzene-1,2,4-tricarboxylate 癸基辛基氢苯-1,2,4-三羧酸酯	未知
PO	paraffin oil 石蜡油	不存在	8012-95-1
PPA	poly(propylene adipate) 聚己二酸丙二醇酯	同左	未知
PPS	poly(propylene sebacate) 聚癸二酸丙二醇酯	不存在	未知
SOA	surcros octa-acetate 蔗糖八乙酸酯	surcros octaacetate 蔗糖八乙酸酯	126-14-7
TBAC	tributyl <i>o</i> -acetyl citrate 邻乙酰柠檬酸三丁酯	同左	77-90-7
TBEP	tri-(2-butoxyethyl) phosphate 磷酸三(2-丁氧乙基)酯	tris(2-butoxyethyl) orthophosphate 正磷酸三(2-丁氧乙)酯	78-51-3
TBP	tributyl phosphate 磷酸三丁酯	tributyl orthophosphate 正磷酸三丁酯	126-73-8
TCEF	trichloroethyl phosphate 磷酸三氯乙酯	tris(2-chloroethyl) orthophosphate 正磷酸三(2-氯乙)酯	6145-73-9
TCF	tricresyl phosphate 磷酸三甲酚酯	tri- <i>x</i> -tolyl orthophosphate 正磷酸三- <i>x</i> -甲基苯酯(其中 <i>x</i> 表示邻、间、对或其混合物)	1330-78-5
TDBBP	tri-(2,3-dibromopropyl) phosphate 磷酸三(2,3-二溴丙)酯	tris(2,3-dibromopropyl) orthophosphate 正磷酸三(2,3-二溴丙)酯	126-72-6
TDCPP	tri-(2,3-dichloropropyl) phosphate 磷酸三(2,3-二氯丙)酯	tris(2,3-dichloropropyl) orthophosphate 正磷酸三(2,3-二氯丙)酯	78-43-3
TEAC	triethyl <i>o</i> -acetyl citrate 邻乙酰柠檬酸三乙酯	同左	77-89-4

续表

缩写	英文全称及中文名称	IUPAC 名称	CAS 号
THFO	tetrahydrofurfuryl oleate 油酸四氢糠醛酯	同左	5420-17-7
THTM	triheptyl trimellitate 偏苯三酸三庚酯	triheptyl benzene-1,2,4-tricarboxylate 三庚基苯-1,2,4-三羧酸酯	1528-48-9
TIOTM	triisooctyl trimellitate 偏苯三酸三异辛酯	tris (6-methylheptyl) benzene-1,2,4-tricarboxylate 三(6-甲基庚基)苯-1,2,4-三羧酸酯	27251-75-8
TOF	trioctyl phosphate 磷酸三辛酯	tris (2-ethylhexyl) orthophosphate 正磷酸三(2-乙基己)酯	78-42-2
TOPM	tetraoctyl pyromellitate 均苯四甲酸四辛酯	trtrakis (2-ethylhexyl) benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate 四(2-乙基己)苯-1,2,4,5-四羧酸酯	3216-80-5
TOTM	trioctyl trimellitate 偏苯三酸三辛酯	tris (2-ethylhexyl) benzene-1,2,4-tricarboxylate 三(2-乙基己)苯-1,2,4-三羧酸酯	89-04-3
TPP	triphenyl phosphate 磷酸三苯酯	triphenyl orthophosphate 正磷酸三苯酯	115-86-6
TXF	trixyl yl phosphate 邻酸三二甲苯酯	tri-x,y-xylyl orthophosphate 正磷酸酯三-x,y-二甲基苯(x、y 表示邻、间、对或其混合物)	25155-23-1

* 整理自 GB/T 1844.3—2008/ISO 1043-3; 1996。

1.2.2 增塑剂的主要作用

增塑剂是加进塑料体系中增加塑性的同时又不影响聚合物本质特性的物质。

增塑剂的主要作用：削弱聚合物分子间的范德瓦耳斯力，增加聚合物分子链的移动性，减小聚合物分子链的结晶性，即增加塑料的可塑性，提高塑料的伸长率、挠曲性和柔韧性，降低塑料的硬度、模量、软化温度和脆化温度，改善塑料的机械性能。

增塑剂分为内增塑剂和外增塑剂。

内增塑剂：一种类型是在聚合物的聚合过程中引入第二单体，由于第二单体共聚在聚合物的分子结构中，从而降低了聚合物分子链的结晶度；另一种类型是在聚合物分子链上引入支链(或取代基或接枝的分支)，降低聚合物链与链之间的作用力，如氯乙烯和乙酸乙烯酯共聚，从而增加了塑料的可塑性。

由于第二单体与聚合物链段具有稳定的化学结合，所以不被介质抽出，但从工艺和成本上考虑，内增塑剂的使用温度范围比较窄，而且必须在聚合过程中加入，通常仅用于略可挠曲的塑料制品中。

内增塑剂的增塑原理：以异种单体分子进行嵌段共聚或接枝共聚，从而降低分子间的引力。

外增塑剂：一般为外加到聚合体系中的高沸点的、较难挥发的液体或低熔点

固体物质,绝大多数是酯类有机化合物,通常不与聚合物起化学反应,在温度升高时与聚合物的相互作用主要是溶胀作用,与聚合物形成一种固溶体。

外增塑剂的增塑原理:借助于某些具有溶剂化能力的低分子物质,掺入树脂分子间,增大分子间的距离,以降低树脂分子间引力,使被增塑的树脂变得柔软,同时降低树脂的加工温度。

外增塑剂的性能较全面,生产和使用方便,应用广泛,通常所说的增塑剂均指外增塑剂。

增塑剂的用途非常广泛,除用于PVC树脂外,还用于纤维素、聚乙酸乙烯酯、ABS树脂、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯、聚碳酸酯、不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂和某些橡胶等。

PVC分为硬质和软质,硬质PVC主要用于建材工业等方面,而增塑剂主要用在软质PVC树脂中,在PVC软制品中平均100份树脂要添加45~50份的增塑剂。世界范围内80%~85%的增塑剂用于软质PVC塑料,小部分用于橡胶、纤维素树脂、涂料等,因此,增塑剂的发展与PVC的发展密切相关。

目前PVC仍是最重要的通用塑料之一,软质PVC在工业发达国家约占PVC总消费量的40%,在发展中国家所占的百分比高于60%。

我国的增塑剂工业起源于20世纪50年代,基本和我国的PVC工业发展同步,20世纪80年代以来,我国PVC树脂产量迅速增加,对增塑剂的需求量也随之增加,大大推动了我国增塑剂工业的发展。

1.2.3 影响增塑剂性能的主要因素

1. 范德瓦耳斯力

当增塑剂加入聚合物中时,增塑剂与聚合物分子之间的相互作用力,对增塑作用影响很大。其分子间存在着两种作用力:范德瓦耳斯力和氢键。范德瓦耳斯力包括色散力、诱导力和定向力三种。

色散力:它存在于所有极性或非极性的分子之间,是由微小的瞬时偶极的相互作用,使靠近的偶极处于异性相吸状态而产生的引力,但只有在非极性体系,如苯、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)中,色散力才占较主要地位。

诱导力:当一个具有固有偶极的分子在相邻的一个非极性分子中,诱导出一个诱导偶极时,诱导偶极和固有偶极之间的分子引力称为诱导力。对于芳香族化合物,因为 π 电子能高度极化,所以诱导力特别强。

定向力:当极性分子相互靠近时,固有偶极的取向,引起分子间产生一种作用力,通常称为定向力。酯类增塑剂与PVC的相互作用就是一个代表性的例子。

范德瓦耳斯力是一种普遍存在于聚合物分子间或分子内较弱的、作用范围很