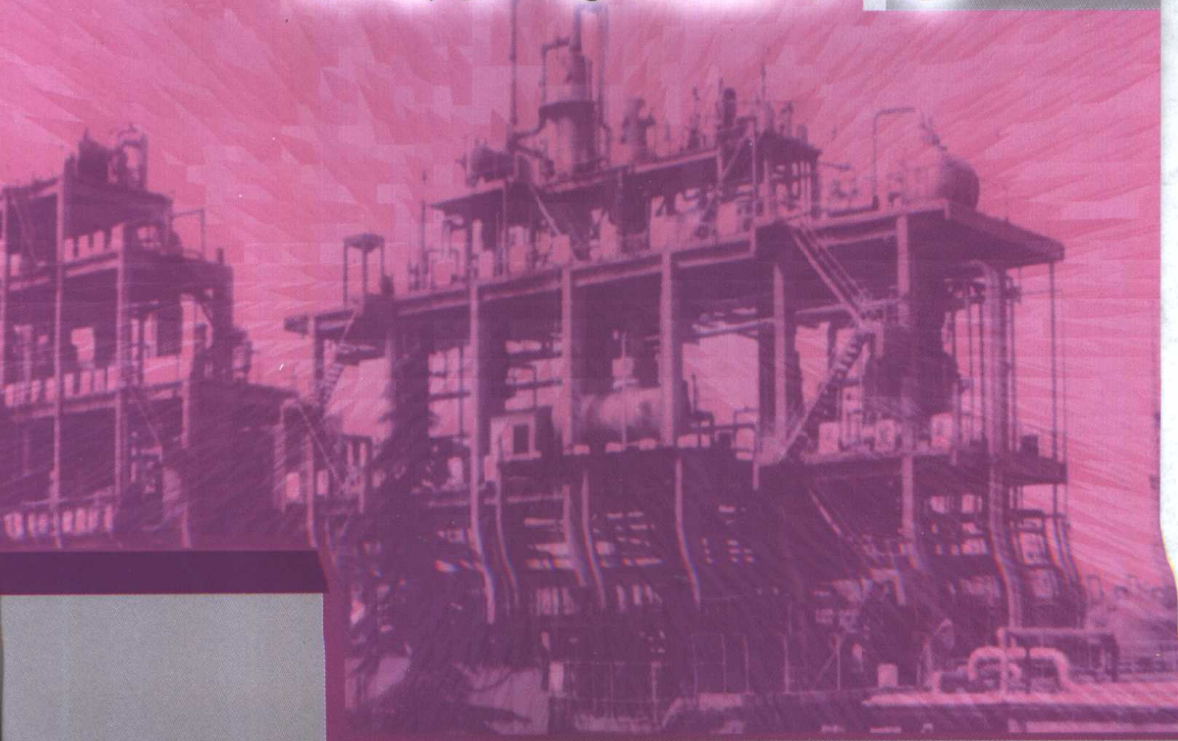


石万聪 石志博 蒋平平 主编

增塑剂 及其应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

增塑剂及其应用

石万聪 石志博 蒋平平 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

增塑剂及其应用/石万聪, 石志博, 蒋平平主编.
北京: 化学工业出版社, 2002.9
ISBN 7-5025-3972-7

I. 增… II. ①石… ②石… ③蒋… III. 增塑剂
IV. TQ414

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 052835 号

增塑剂及其应用

石万聪 石志博 蒋平平 主编

责任编辑: 龚浏澄

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 23³/₄ 插页 1 字数 887 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3972-7/TQ·1568

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

本书编写人员

- 石万聪 原河北省轻工业厅教授级高级工程师 参与编写第一、八、十、十三、十四、十五、十六、十七章和附录。
- 石志博 齐鲁增塑剂有限公司高级工程师 参与编写第二、三、四章和十八章。
- 蒋平平 江南大学副教授 参与编写第五、七、九、十一、十二章。
- 周建秀 齐鲁增塑剂股份有限公司工程师 参与编写第二章。
- 边春梅 齐鲁增塑剂股份有限公司工程师 参与编写第三、四章。
- 石志凤 齐鲁增塑剂有限公司工程师 参与编写第十八章。
- 韩邦发 齐鲁增塑剂有限公司工程师 参与编写第十八章。
- 张用敦 武汉葛店化工集团高级工程师 参与编写第十一章。

内 容 提 要

全书分十八章。首先阐述增塑剂的定义、分类及选用原则；再按品种分别全面介绍：苯二甲酸酯类、环氧类、聚酯类、苯多酸类、多元醇类、石油酯类、柠檬酸酯类、氯化石蜡、磷酸酯及反应性增塑剂的制法、性能、应用实例；然后对增塑机理、增塑剂在 PVC 及其他聚合物中的作用和性能进行论述；最后介绍增塑剂的安全、卫生与毒性以及测试与分析方法。书末还附有重要的附录。

本书可供从事增塑剂制造业、聚合物加工工业界的科技工作者及技术工人参考，也可供管理人员和专业师生参考。

前 言

增塑剂是现代塑料工业最大的助剂品种，对促进塑料工业特别是聚氯乙烯工业的发展起着决定性的作用。目前，各种新型塑料已渗透到工农业、运输、交通、医药、食品、服装、建筑、国防等各个领域。现代的增塑剂工业已发展成为以石油化工为基础，以邻苯二甲酸酯为核心的多品种、大生产的化工行业。

现在全世界增塑剂产量已达 500 万 t 以上，品种逾数百种，而且品种和数量仍在快速增加，应用领域不断拓展。为适应塑料工业日新月异的发展趋势，我们对化学工业出版社 1989 年出版的《增塑剂》一书进行了修订，除基本保持了原书的结构和内容外，重点增加了近年来发展的新品种和应用实例，并改名为《增塑剂及其应用》。本书将增塑剂应用技术作为重点内容，以期对塑料制品和橡胶制品生产企业有更大的实用参考价值，对科研人员开发增塑剂新品种有新的启发。

《增塑剂》第一版对现代增塑理论，增塑后塑料性能，各类增塑剂的生产方法、性能，增塑剂在各种塑料及橡胶中的应用，增塑剂的质量检验，增塑剂的毒性及其对环境的影响等进行了深入全面的介绍。对教学、科研、生产和塑料加工的专业人员有较大的参考价值。

为适应当前塑料工业的发展趋势、满足广大增塑剂生产和塑料加工的需要，此次编写的《增塑剂及其应用》除保持原《增塑剂》一书的结构和基本内容外，对生产原料、生产方法不再做深入的叙述，侧重充实近年来增塑剂发展

的新品种以及各品种的应用实例，使之更趋向于实用。应用实例大多引自近年来国内外最新科研成果和专利，因此对促进现代塑料工业发展更具有实际意义。

本书在编写过程中得到化学工业出版社龚浏澄编审、山东淄博增塑剂有限公司领导和全国增塑剂同仁的鼎力支持和协助，对此，我们表示诚挚的感谢。

由于我们的水平有限，书中难免有疏漏乃至错误之处，恳切希望各位专家、同仁给予批评和指正。

石万聪

2002 年 4 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 定义与概况.....	1
一、增塑剂的定义.....	1
二、增塑剂的沿革与发展.....	2
第二节 增塑剂的分类与选用.....	5
一、增塑剂的分类.....	5
二、增塑剂的选择.....	6
三、增塑剂的工艺功用.....	7
四、通用增塑剂与特殊增塑剂.....	8
五、内增塑与外增塑.....	8
六、反增塑与反增塑剂.....	8
第三节 现代增塑剂工业.....	9
一、生产与消费.....	9
二、生产方法.....	11
三、发展动态与趋势.....	12
四、安全性.....	16
参考文献.....	17
第二章 邻苯二甲酸酯类增塑剂	19
第一节 概述.....	19
一、主要品种.....	19
二、发展前景.....	23
第二节 生产方法.....	23
一、催化剂.....	24
二、通用生产方法.....	26
第三节 性能.....	35
一、基本性能.....	35
二、对制品性能的影响.....	62
三、增塑剂评价和配方设计与增塑剂性能的关系.....	66
第四节 应用.....	74
一、增塑剂的选用条件.....	74

二、邻苯二甲酸酯类增塑剂的用途	75
三、邻苯二甲酸酯类在聚氯乙烯中的应用	77
四、邻苯二甲酸酯类在橡胶中的应用	87
五、邻苯二甲酸酯类在涂料中的应用	87
六、邻苯二甲酸酯类在合成胶粘剂中的应用	89
七、邻苯二甲酸酯类在高分子混合炸药中的作用	90
八、邻苯二甲酸酯类在其他塑料中的应用	91
第五节 品种与配方实例	93
一、邻苯二甲酸二丁酯	93
二、邻苯二甲酸二异丁酯	96
三、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	97
四、邻苯二甲酸二异癸酯	105
五、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	110
六、邻苯二甲酸正辛·正癸酯	113
七、邻苯二甲酸丁·苄酯	122
八、其他邻苯二甲酸酯	127
参考文献	169
第三章 其他苯二甲酸酯类	171
第一节 生产方法	171
第二节 主要品种介绍	174
一、间苯二甲酸酯	174
二、对苯二甲酸二辛酯	176
参考文献	180
第四章 脂肪族二元酸酯	181
第一节 概述	181
第二节 生产方法	181
第三节 性能	182
第四节 主要品种	189
参考文献	228
第五章 环氧类增塑剂	229
一、环氧类增塑剂的主要原料及生产方法	229
二、环氧类增塑剂品种与生产厂家	231
三、环氧类增塑剂应用性能比较	240
四、环氧类增塑剂在各类塑料制品中的应用配方	245
参考文献	250

第六章 聚酯增塑剂	251
一、概述.....	251
二、聚酯增塑剂合成方法与研究.....	253
三、生产工艺与质量要求.....	260
四、聚酯增塑剂在 PVC 塑料制品中的配方应用	269
参考文献.....	278
第七章 苯多酸酯类增塑剂	279
第一节 概述.....	279
第二节 苯多酸酯增塑剂生产与质量要求.....	282
一、主要生产过程及反应原理.....	282
二、偏苯三酸酯的质量指标与产品性能.....	287
三、苯多酸酯增塑剂在各种塑料制品中的应用.....	303
参考文献.....	309
第八章 多元醇酯	311
第一节 概述.....	311
第二节 生产方法.....	311
一、原料.....	311
二、生产方法.....	311
第三节 性质.....	312
一、耐热、耐老化.....	313
二、耐污染.....	316
三、低挥发、耐氧化.....	317
四、耐高温.....	318
五、耐迁移.....	319
六、渗水性.....	321
七、糊粘度.....	322
八、相容性.....	323
九、耐霉菌和细菌的侵蚀.....	325
十、耐寒性.....	326
十一、耐化学药品性.....	327
第四节 个别产品介绍.....	327
第五节 具体配方实例.....	382
参考文献.....	391
第九章 石油酯增塑剂	392
一、概述.....	392

二、产品主要性能·····	392
三、生产方法·····	396
四、用途·····	404
五、烷基苯磺酸酯的配方设计·····	404
参考文献·····	409
第十章 柠檬酸酯 ·····	410
第一节 生产方法·····	410
第二节 品种与性能·····	412
一、品种介绍·····	412
二、性能与卫生性·····	414
第三节 应用实例·····	419
一、生物可降解塑料·····	419
二、其他降解塑料·····	422
参考文献·····	424
第十一章 氯化石蜡 ·····	425
第一节 概述·····	425
一、基本状况·····	425
二、产品种类·····	425
第二节 生产工艺与质量要求·····	427
一、氯代烷烃生产工艺·····	427
二、原料质量标准·····	428
三、石蜡质量标准·····	429
四、石蜡烃技术指标及其杂质含量的影响·····	432
五、固体石蜡·····	433
六、氯化石蜡生产工艺·····	439
七、氯化石蜡生产工艺控制·····	443
八、氯化石蜡用量及质量标准·····	451
第三节 氯化石蜡性能与应用实例·····	454
一、氯化石蜡的性能·····	454
二、氯化石蜡的工业应用·····	458
三、氯化石蜡生产重点企业·····	465
四、氯代烷烃的发展前景与趋势·····	467
参考文献·····	468
第十二章 磷酸酯增塑剂 ·····	469
一、磷酸酯增塑剂生产方法·····	469

二、磷酸酯增塑剂的主要性能·····	475
三、阻燃配方设计与配方实例·····	479
四、磷酸酯产品质量标准和应用·····	484
五、新型磷酸酯增塑剂·····	488
参考文献·····	489
第十三章 反应性增塑剂 ·····	491
第一节 概述·····	491
第二节 品种介绍·····	492
一、丙烯酸(甲基丙烯酸)酯·····	492
二、马来酸酯、富马酸酯和衣康酸酯·····	505
三、乌头酸酯与丙三羧酸酯·····	513
四、烯丙基酯·····	515
五、不饱和聚酯树脂·····	518
第三节 应用实例·····	520
参考文献·····	531
第十四章 增塑剂的增塑机理 ·····	534
第一节 增塑理论·····	534
一、一般理论·····	534
二、增塑步骤·····	540
第二节 相容性理论·····	541
一、相容性概念·····	541
二、溶解度参数·····	543
三、介电常数·····	545
四、相互作用参数 χ ·····	549
五、相容性与温度的依赖关系·····	551
第三节 聚氯乙烯的增塑·····	551
一、增塑方法·····	552
二、熔融的难易程度·····	556
参考文献·····	558
第十五章 增塑剂在聚氯乙烯中的增塑作用和增塑聚氯乙烯的性能 ·····	560
第一节 增塑聚氯乙烯的物理性质·····	560
一、力学性能·····	560
二、热稳定性·····	564
三、氧化稳定性·····	566
四、光稳定性·····	568

五、电性能·····	572
六、耐久性·····	576
七、难燃性·····	585
八、耐腐蚀性·····	587
九、耐寒性·····	588
十、耐化学药品性·····	588
第二节 生物学性质·····	590
一、霉菌和细菌的侵蚀·····	590
二、昆虫、白蚁和啮齿动物的侵蚀·····	594
三、塑料被微生物降解的防止·····	595
参考文献·····	595
第十六章 增塑剂在其他聚合物中的应用 ·····	599
第一节 增塑剂在热塑性塑料加工中的应用·····	599
一、在纤维素衍生物中的应用·····	599
二、在聚酰胺中的应用·····	603
三、在聚碳酸酯中的应用·····	605
四、在聚酯中的应用·····	605
五、在丙烯酸类树脂中的应用·····	605
六、在聚烯烃中的应用·····	606
七、在聚苯乙烯类树脂中的应用·····	607
八、在氟塑料中的应用·····	609
九、在聚乙烯醇及其衍生物中的应用·····	610
第二节 增塑剂在热固性塑料中的应用·····	611
一、在酚醛树脂及其塑料中的应用·····	611
二、在环氧树脂中的应用·····	612
三、在聚氨酯中的应用·····	612
四、在其他热固性树脂中的应用·····	613
第三节 增塑剂在橡胶制品加工中的应用·····	613
一、在丁苯橡胶中的应用·····	614
二、在乙丙橡胶中的应用·····	614
三、在丁腈橡胶中的应用·····	614
四、在氯丁橡胶中的应用·····	615
第四节 增塑剂在涂料和合成胶粘剂中的应用·····	617
一、在涂料中的应用·····	617
二、在合成胶粘剂中的应用·····	618

参考文献	620
第十七章 安全、卫生与毒性	622
第一节 环境污染	622
第二节 卫生危害	624
第三节 毒性	625
一、急毒性	627
二、亚急毒性和慢性毒性	629
三、致畸、致诱变和致癌作用	631
第四节 管理与规定	634
参考文献	638
第十八章 增塑剂的测试与分析	642
第一节 增塑剂的质量检验	642
一、增塑剂标准	642
二、增塑剂的检验方法	643
三、生产过程的控制检验	661
第二节 增塑剂增塑性能的测试	661
第三节 塑料中增塑剂的分析	664
一、从塑料中分离出增塑剂的方法	664
二、增塑剂的分析	665
参考文献	677
附录	678
附录1 一些增塑剂的主要物理性质	678
附录2 增塑剂在增塑PVC中的性能	688
附录3 增塑剂的相容性预测值及与树脂的相容性	715
附录4 常见增塑剂的毒性	731
附录5 常用增塑剂及可增塑聚合物材料缩略语	742

第一章 绪 论

第一节 定义与概况

一、增塑剂的定义

增塑剂是一种加入到材料（通常是塑料、树脂或弹性体）中以改进它们的加工性、可塑性、柔韧性、拉伸性的物质。加入增塑剂可以降低熔体粘度、玻璃化转变温度和产品的弹性模量而不会改变被增塑材料的基本化学性质^[1,2]。

一些常用的热塑性聚合物具有高于室温的玻璃化转变温度（ T_g ），在此温度以下，聚合物处于玻璃样的脆性状态。在此温度以上，就呈现较大的回弹性、柔韧性和冲击强度。为使聚合物具有实用价值，就须使其玻璃化转变温度降到使用温度以下。增塑剂的加入就起到了这种作用。例如，在 160℃ 时，聚氯乙烯树脂（PVC）颗粒在塑料辊间就像砂粒一样流连不息，温度必须进一步升高，树脂才开始软化并包于辊子上，形成一层韧性的薄片。但此时树脂因过热而分解，释放出的氯化氢腐蚀设备，而且冷却后变脆而失去使用价值。如在聚氯乙烯树脂中加入少量邻苯二甲酸二辛酯等化合物，在 160℃ 时再在塑料辊上加工，树脂就软化并熔融成一均匀体系，在辊的周围形成薄片。冷却后，该薄片变得柔软而能制成各种有用的制品。此时，邻苯二甲酸酯即起到了增塑剂的作用。

增塑剂的作用主要是减弱树脂分子间的次价键（即范德华力），增加树脂分子键的移动性，降低树脂分子链的结晶性，增加树脂的可塑性。

增塑剂通常是一些对树脂有溶解作用的物质，它们绝大部分是高沸点的有机液体或低熔点的固体。最常用的是羧酸酯、磷酸酯、烃类、卤代烷烃、醚类、聚乙二醇、环氧化合物、磺酰胺等。

聚合物与增塑剂的作用，可简单地看做由以下方式进行。

- (1) 树脂分子中偶极-偶极相互作用的抵消而减弱了树脂分子间的引力。
- (2) 增塑剂通过简单的稀释作用，减少树脂分子间的距离（自由体积），而形成一定的空间。结果是增加了塑料片料的柔软性、增强了模塑制品的韧性和冲击强度，改善了流动性。
- (3) 树脂对增塑剂的吸收不存在化学计量上的限制。这就使加工者能够在较宽广的范围内调节基体聚合物（PVC、橡胶混合物、纤维素衍生物）的柔软性。因此欲制产品的性能就可以根据应用而自主裁定。例如，用于热或冷的气

候、不同温度下的使用要求、耐油的或耐水的制品等，都可以科学、主观地选用不同的增塑剂和合理用量。

因此，增塑剂的作用主要是减弱树脂分子间的次价键（即范德华力），增加树脂分子链的移动性，降低树脂分子链的结晶性，从而增加树脂的可塑性，如硬度、弹性模量、软化温度和脆化温度的下降，伸长率、柔软性等的提高。

由以上说明，增塑剂可以定义为：凡能和树脂均匀混合，混合时不发生化学反应，但能降低物料的玻璃化温度和塑料成型加工时的熔体粘度，且本身保持不变，或虽起化学变化，但能长期保留在塑料制品中并能改变树脂的某些物理性质。具有这些性能的液体有机化合物或低熔点的固体，均称做增塑剂。

二、增塑剂的沿革与发展

1. 历史的回顾

实际上，增塑技术是起源于原始人类的发明。如粘土加水制作陶器，水就是增塑剂；明胶加水制作软糖或甜点心，水也是增塑剂；皮革用鲸油使之柔软，鲸油便是最持久的增塑剂。古时，把油类溶于沥青中，用来防水和填补船缝，油即起到增塑剂的作用。

现代增塑剂工业的最直接渊源是表面涂料的开发。1856年，巴黎的 Marius Pellen^[3]用火棉胶加蓖麻油制成一种不渗透氢气的、用于橡胶气球的“特殊漆”；Alexander Parkes^[4]用低氮硝化纤维素与棉子油或蓖麻油制成硝基漆；著名的 Paris Berard^[5]利用硝酸纤维素与亚麻子油和清漆混合制成有高度光泽的防水涂料，以及硝酸纤维素加煤焦油做屋顶涂料等，其中的蓖麻油、亚麻子油和其他物质即起到增加塑性和坚韧性的作用。中国古代的漆器是用多层桐油经干燥、雕刻而成的，实际上桐油便是一种聚合物型增塑剂。

1838年，Pelouze第一次制成的硝酸纤维素和1846年Schonbein改用混合的硝酸与硫酸法制成的硝酸纤维素，给人类提供了一类新的树脂^[6]。不过这种树脂很脆，只能制成极薄的薄膜，不能做涂层应用，所以实用价值不大。1855年，Louis Cornide^[7]利用虫胶和天然树脂（透明树脂、山达脂、生橡胶）使其柔软，并压延成薄板和布匹，才取得工业上应用的成功。1870年，John和Isaiah Hyatt^[8]在硝酸纤维素中加进50份樟脑，制成可代替角质、象牙、骨骼等类似物质的特殊物质——赛璐珞。直至第二次世界大战前不久，这种纤维素塑料（赛璐珞）还是主要的热塑性材料。由于这种产品对未来的产品开发有深刻的影响，所以赛璐珞通常被认为是现代塑料和增塑剂工业的起点，也由此才开始产生了现代关于增塑剂和增塑作用的概念。

在硝酸纤维素中用合成化学品代替天然物质做增塑剂获得成功，使人们进一步摆脱了樟脑商的垄断和束缚，更由于樟脑的气味大，挥发度高、价格昂贵，所以从开始应用到1930年，人们便开始探索硝酸纤维素用的其他增塑剂。

1901年, Zühl^[9]申请磷酸三苯酯、三甲酚酯和三苯酯做增塑剂的专利保护。1912年, 磷酸三苯酯成功地取代了樟脑。磷酸三苯酯由于加工的制品性能优越, 而且具有难燃的特点, 因而得到了广泛的应用。1925年, Ebenezer Reid^[10]申请了苯二甲酸二丁酯和苯二甲酸丁·苄酯的专利。1935年, 苯二甲酸丁·苄酯获得作为增塑剂的专利, 并被认为是樟脑的代用品。随后又相继出现了聚乙酸乙烯(1925年)、醋酸纤维素(1927年)、乙基纤维素(1936年)、丙酸纤维素(1937年)、丁酸纤维素(1938年)等商业化的热塑性树脂, 这些树脂都需使用苯二甲酸酯、磷酸酯或磺酰胺类增塑剂。但增塑剂工业的真正迅速发展则是与聚氯乙烯工业紧密相连的。

2. 增塑剂和聚氯乙烯树脂

赛璐珞及其有关产品的迅速发展, 是现代增塑剂和热塑性树脂的诱发期。它们的生产史几乎多次与聚氯乙烯的迅速发展有关。1929年, Lucas P. Kyride^[11]认为苯二甲酸二-2-乙基己酯由于沸点高, 能使醋酸纤维素、乙基纤维素、酚醛树脂及其同系列产品增塑成膜压制品, 由此他提出了“辛醇酯”的专利权。1933年, Waldo Semon^[12]提出用苯二甲酸二辛酯增塑聚氯乙烯的专利。当时他发现, 把聚氯乙烯溶于邻硝基联苯醚、氯代萘、苯二甲酸二丁酯或磷酸三甲酚酯溶液时, 能形成“橡胶状结构”, 冷却后, 可使其凝胶。由此他预见到, 这种聚氯乙烯可用作布基涂层、活动帐篷、雨鞋、防水靴、电气绝缘、地板砖、工业胶管以及贮罐的衬里等。与此同时, Du Pont 公司提出, 在乙酸乙烯酯漆和低分子量的聚氯乙烯 α -聚合物中使用苯二甲酸酯(二丁酯、丁酯·环己酯、戊酯·环己酯、二环己酯、苄酯·正丙酯)和芳基醚(甘油二苄基醚、三苄基醚)做增塑剂的专利^[13,14,15]。1933年, Frank Reichel^[16]提出, 在金属、纸张、布匹和其他薄膜上使用聚氯乙烯先由苯二甲酸(二乙氧基乙酯)增塑, 再溶于乙酸乙酯、丁酸乙酯和甲苯混合物的漆中。这种漆除了能使聚氯乙烯涂层特别柔软外, 还能改进耐吸湿性和减弱两层之间的粘性。

后来发现, 这种非常容易加工的乙烯基树脂还有许多新的用途。如 80:20 的聚氯乙烯/乙酸乙烯共聚物, 用苯二甲酸酯或磷酸酯增塑后, 制成的留声机片, 可代替古老的紫胶唱片^[17]。

1937年, I. G. Farbenindustrie 提出用长链烷基酯(如苯甲酸癸酯、十二醇酯、十四醇酯)来改善聚氯乙烯制品的低温柔软性^[18]。他们还报告, 苯二甲酸二乙二醇酯和三乙二醇酯有很好的耐划痕性^[19]。

1940年, 英国 Thompson-Houston 公司相继开发了在 -40°C 有优良低温柔软性的癸二酸二苄酯、己二酸二苄酯和壬二酸二苄酯等长链的二元酸酯。而这些二元酸的二烷基酯的熔点一般都能达到 -70°C 或更低^[20]。

随后, 具有更多的能耐燃、有优良挠曲温度的磷酸烷基芳基酯、环氧酯、