

聚合物助剂科技及信息通览

塑化技术分册(一)

化工部化学助剂科技情报中心站

目 录

一、前言	1
二、国内外增塑剂工业概况及发展动向	2
一).国外增塑剂工业概况及发展动向	2
二).国内增塑剂工业概况及发展动向	17
三、增塑剂的性能和选择	36
一).增塑剂的性能	36
二).增塑剂的选择	43
三).用于聚氯乙烯的增塑剂	44
四).聚氯乙烯市场的选择	45
五).用于其它塑料的增塑剂	46
四、增塑剂的新品种、制备、应用及配方	48
一).医用级低毒增塑剂——柠檬酸酯的制备、 性能及应用	49
二).主动溶剂型和抗张型增塑剂—— 苯甲酸酯类增塑剂	64
三).新型耐寒增塑剂的制备和应用	66
四).耐高温增塑剂的制备和应用	72
五).聚氯乙烯用永久增塑剂—— 聚己内酯的应用	80
六).橡胶用增塑剂	89
七).聚酯增塑剂	91
八). α -烯烃增塑剂	92
九).其它类型增塑剂的制备和应用	93

十). 增塑剂的精制	100
十一). 一些增塑剂应用配方	102
五. 增塑剂的毒性	111
六. 有关增塑剂的分析	129
一). 工业用邻苯二甲酸酯类的检验方法	129
二). 增塑剂氧指数 (КИ) 的测定	143
三). 聚氯乙烯树脂中增塑剂迁移的红外光谱分析	145

一. 前 言

凡添加到聚合物中，能够增加其塑性、改善加工性、赋予制品柔韧性的物质，均可称为增塑剂。1870年人们用樟脑作为硝酸纤维素的增塑剂，才使硝酸纤维素的成型成为可能，从而制得了最早的塑料，这是世界上第一次实际使用的增塑剂。一个多世纪以来，塑料工业有了突飞猛进的发展，增塑剂以其在合成材料中独特的效能，不论在品种上和生产技术上都得到了极大的发展。

增塑剂是产量和消耗量最大的一类助剂，广泛应用于聚氯乙烯、合成橡胶、丙烯腈、聚氨酯、聚苯乙烯、聚酯酸乙烯、纤维素、聚乙醇缩丁醛、聚偏二氯乙烯等合成材料的加工之中。增塑剂主要用于聚氯乙烯的加工。

我国的增塑剂工业始于五十年代，产量和品种逐年有所增加，尤其是近几年来获得了飞速的发展，为满足“七五”期间增塑剂工业发展的需要，我站将几年来收集到的世界各国及国内增塑剂科研、生产及其在塑料加工和应用中的技术资料加以整理汇编，希望这本资料对增塑剂生产厂家和用户在生产优质的现有产品和开拓新产品的竞争中有所帮助。

应该说明，这个资料远不是全面的，它只是介绍了国内外增塑剂生产的现状及目前科研的一些动向。有关增塑剂技术的资料，我站将继续收集，整理出来，提供给读者。作为助剂行业的信息中心，我们是有责任这样做的。

资料中有错误的地方，请予指正。

二. 国内外增塑剂工业概况及 发展动向

一) 国外增塑剂工业概况及发展动向

增塑剂除少量用于纤维素树脂、醋酸乙烯树脂、ABS树脂和橡胶加工外, 80—85%的增塑剂用于聚氯乙烯树脂加工。由于增塑剂添加量的不同, 聚氯乙烯制品可分为硬质、半硬质、软质制品三类。一般硬质制品增塑剂添加量低于10%, 半硬质制品低于30%, 软质制品添加量高于30%。

表2-1 1983年各国增塑剂进出口量⁽¹⁾

(单位: 吨)				
国家或地区	出 口		国家或地区	进 口
	D O P	D B P		D O P
日 本	10520	---	日 本	27000
北 朝 鲜	2184	290	南 朝 鲜	2954
南 朝 鲜	---	190	中 国	200
中 国	2295	357	中国 台湾	13294
香 港	2724	3	瑞 典	495
中国 台湾	---	162	英 国	89
越 南	568	10	荷 兰	2100
新 加 坡	314	6	比 利 时	2485
马 来 西 亚	3340	---	西 班 牙	3069
菲 律 宾	34	19	意 大 利	519
印度尼西亚	4640	12	澳 大 利 亚	470
尼 泊 尔	15	---	罗 马 尼 亚	1097
巴 基 斯 坦	149	---	联 邦 德 国	16
希 腊	5	---		
合 计	16268	1049	合 计	26788

国外目前商品增塑剂品种约有200种，工业上常用的有约100种。这些增塑剂大体可分为苯二甲酸酯类、脂肪族二元酸酯类、磷酸酯类、环氧化合物、偏苯三酸酯类、氯化石蜡、脂肪酸酯、聚合型增塑剂、多元醇酯、烷基磺酸苯酯及固体增塑剂等类。由于增塑剂主要用于聚氯乙烯，因此增塑剂的生产与聚氯乙烯的生产密切相关。世界主要聚氯乙烯生产国是美国、日本、西欧和苏联。目前国外增塑剂工业仍以邻苯二甲酸酯类增塑剂为主，其中尤以性能较全面、价格较廉的邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(简称D O P)为主。(见表2-1、表2-2)。

表2-2 美国各类增塑剂的消耗量^[2]

(单位：千吨)			
类 别	1983年	1984年	1985年
己二酸酯	28.0	31.0	32.2
壬二酸酯	3.0	4.0	4.0
环氧酯	49.9	55.9	71.3
戊二酸酯	30.0	33.0	33.9
磷酸酯	24.0	25.0	25.9
邻苯二甲酸酯	449.5	514.4	529.8
聚 酯	23.0	26.0	26.7
偏苯三酸酯	14.0	14.0	14.4
其 它	35.0	38.9	40.1
总 计	656.4	742.2	778.3

增塑剂目前已成为国际性商品，出口国家超过10个。在出口市场方面，美国与日本竞争激烈。将来，增塑剂的增长率要依赖于软质聚氯乙烯的增长。

在美国，由于D O P的毒性(可能致癌性)问题引起人们的高度重视，因此目前大多数增塑剂生产厂商都不在D O P上下苦功，而致力于开发新的替代物。在其国家毒物学大纲有关致癌物的第三次年报中，D O P已被列入已知的或可能的致癌物表中。美国两年前颁布了

工人“须知”法律，DOP被作为“怀疑致癌物”列入1985年的产品标签和安全简报上。这些实施办法促进了不少研制替代DOP产品的活动。美国某些玩具制造商要求提供厂商把DOP从孩子们的玩具中除去，而且国家卫生基金会正在推迟实施那些含有DOP的、与饮用水有联系的配方。正是由于这点，DOP出现滞销。故加工厂商把精力转移到生产新的、性能更好的增塑剂方面，这样就有可能使软质聚氯乙烯的加工转变到具有大量的、可以选择的配方。目前市场上出现的新产品主要是加工厂家用以替代邻苯二甲酸酯和偏苯三酸酯的替代物。

DOP的前途如何呢？它目前正在失去某些传统的市场，……。然而，有专家认为，这一产品除了在挥发性方面具有不足之处外，它仍然是性能最广泛的最好的增塑剂，而且可以预计，在一段较长的时期内，它仍然是最有经济价值的产品。化学生产厂商学会的邻苯二甲酸酯类规划小组在一篇研究报告中概括指出，邻苯二甲酸酯类增塑剂对环境没有有害影响，环境保护委员会正在对其进行仔细的审查。EPA（美国环境保护局）将会为DOP建立一种临界标准，该标准虽然很高，但生产厂商毫无疑问会达到这一标准^[2,3]。

日本的增塑剂工业自1980年以来有段时间很不景气，其产量一直持续下降，1983年才出现2%的增长，产量达406,324吨。1983年进口了10,520吨，所以国内市场量是416,824吨，这相当于1978年的产量水平^[1]。近年来，一些特殊产品有了较大的回升，这两年，由于日元升值，出现了过剩生产能力的问题，83年以前的情况参见表2-3，表2-4。

日本的增塑剂需求将仍旧以邻苯二甲酸酯类的DOP为主，占70%。己二酸系中原来DOA占主体，后来为了确保食品安全，逐渐由DINA所替代。目前DOA产量已减少到其全盛期的1/4，DINA将有很大发展。所有增塑剂需求依然要看聚氯乙烯的发展，预计增长3%以上。它的应用方面除做吹塑、注塑配方外，还用于挤压制品。建材需3%以上，用于农用聚氯乙烯、杂用聚氯乙烯、激光方面需要2%，叠接类食品包装用薄膜需求估计稳定^[1]。

表2-3 日本近年进口DOP情况^[1]

	1980年	1981年	1982年	1983年
进口量(吨)	5,042	7,966	11,740	27,000

表2-4 日本80-83年各类增塑剂的销售量^[4]

	单位: 吨			
	1980年	1981年	1982年	1983年
D B P	20.515	22.471	20.704	19.210
D O P	220.629	212.384	210.582	230.424
D H P	43.475	38.980	34.735	31.873
D I D P	8.837	10.098	9.856	10.36
其它的邻苯				
二甲酸酯	51.480	49.634	52.487	58.011
小 计	344.931	333.567	327.354	349.947
磷酸系	4.873	4.345	5.571	8.315
脂肪酸系	1.752	1.634	1.543	1.452
己二酸系	18.191	18.027	19.520	22.674
环氧系	10.540	11.068	12.318	13.790
聚酯系	7.616	8.810	9.591	10.142
合 计	387.911	377.452	375.898	406.324

(注): 1980~1982年是根据日本《化学工业》统计的, 1983年是根据增塑剂工业会公布的数据。

最近, 混合醇型的增塑剂正在扩大市场, 这也是因为DOP不能应用的领域(如耐热电线和输出汽车内装材料等)正日益扩大。日本国内提高以电线领域为中心的耐热性好的增塑剂是不可忽视的主题之一。

在日本，防止增塑剂从聚氯乙烯制品中析出是有关行业长期研究的课题。防止方法除选择适宜的增塑剂之外，还可在制品表面增加交联和涂复其它材料等。增塑剂厂商还希望尽快出现良好的表面加工技术。

此外，最近关于无臭味增塑剂也在予以关注。这除了防止聚氯乙烯制品着臭之外，在改善操作环境方面也受到注意。无臭增塑剂以前也出现过，但是最近的制品脱臭技术正在进一步改善，即使加热制品也几乎无臭。在医疗和包装材料领域中，在无臭方面的要求今后预计将逐步提高。不过，为了制品的无臭化，不仅增塑剂，而且稳定剂等添加剂的改善也是课题。

耐油性优秀的增塑剂，高聚合度聚氯乙烯用的增塑剂的领域也正在开拓。丁腈橡胶（NBR）用增塑剂业已有数个品种投入市场，而且还考虑向其它塑料方面展开应用。但是，当前日本增塑剂行业在经济核算方面处于非常艰苦的状况，这不能说不是一个问题。几年来，日本输入DOP引起了国内市场的混乱，厂商之间的竞争激化等也是一个原因。但是，日元的升值，助剂的输入看来是不可避免的，从日本的生产现状看，如果我国助剂行业能解决原料和质量问题，产品输出到日本的前景是光明的^[5]。

西欧的增塑剂工业由于生产过剩，导致价格低下，持续亏损。在增塑剂中使用量最多的是邻苯二甲酸酯系列（不包括邻苯二甲酸丁苄酯，即BBP）。1982年西欧增塑剂的使用量为685,000吨，其95%是邻苯二甲酸酯系列。其中邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）的邻苯二甲酸C₄醇系占8%、邻苯二甲酸二辛酯（DOP）和邻苯二甲酸二异辛酯（DIO P）的邻苯二甲酸C₈醇系占5%，邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）和邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）的邻苯二甲酸的C₉~C₁₀醇系和邻苯二甲酸的直链醇系占32%，剩余的5%是己二酸系，癸二酸系，偏苯三酸系，聚合物系及磷酸系等。

BBP在西欧仅有4家公司生产。其中，最大的生产厂家是Monsanto Europe SA(Antwerpen)，然后是Bayer AG(Leverkusen)，

意大利的Enichimice SPA (Ferrara) 和法国的 CDF·Chimie 这四个公司。B B P 的使用量为35,000吨, 共计, 西欧增塑剂的使用量为72万吨。此外, 还用环氧系增塑剂, 氯化烷烃。

西德在1982年除B B P、环氧系及氯化烷烃外, 需用18万吨的增塑剂。其中邻苯二甲酸C₉~C₁₀醇系的比例比西欧的平均32%要高, 占40%。C₈醇系占47%、邻苯二甲酸C₄醇系占5.5%, 其它的占6%。

西欧的增塑剂市场, 随着聚氯乙烯市场的缩小, 也有所衰退, 例如, 从1979年的79万吨, 降到1980年的73万吨, 到了1981年又降到67万吨, 1982年才渐有起色约达68万5千吨。

84年, 西欧的聚氯乙烯37.9%是做软质用的。而西德为40%, 聚氯乙烯和增塑剂的比例平均为2: 1, 软质聚氯乙烯含约1/3量的增塑剂。

西欧最大的增塑剂工厂BASF AG.Ludwigshafon 和 Tanagona的工厂的合计生产能力达年产26万吨。Chemische Worke Huls AG.(Marl) 有19万吨的生产能力。这两个公司生产增塑剂的大致种类如表2-7所示。ICI在法国和英国均设有工厂, 有14万吨的生产能力。Enichimica SPA公司的 Ferrara工厂为11万5千吨、 Esso ChemieHoll and BV 的

表2-5 西德的增塑剂*生产量

	(单位: 千吨)				
	1978年	1979年	1980年	1981年	1982年
邻苯二甲酸酯系	405.3	395.0	355.9	354.3	339.7
邻苯二甲酸二丁酯	26.0	22.4	28.0	25.0	25.3
邻苯二甲酸二辛酯	331.5	269.1	220.0	233.5	217.7
邻苯二甲酸二异辛酯					
(含二壬酯, 二癸酯)	26.3	48.9	64.3	55.2	56.4
其它二元酸酯	21.5	54.6	43.6	40.6	40.3
其 它	16.3	19.3	19.1	19.2	17.2
合 计	421.6	414.3	375.0	373.5	356.9

*包括环氧系, 聚合物系和烷基磺酸酯, 磷酸酯除外

Botlek工厂系11万吨、Chole Chimie SA 公司的Chauny工厂和 Melle 工厂10万吨、Hoechst AG公司为 8万吨。以上七公司占西欧生产能力的一半以上，达93万吨。此外，小工厂很多，均生产特殊类型的增塑剂。另外，受托生产的情况也很多。

西德的增塑剂工业产品，由于它在市场上的价格低，所以利润甚微。1982年的邻苯二甲酸酯系列增塑剂生产量的约2/3是邻苯二甲酸二辛酯（参见表2-5），贸易进展见表2-6。

表2-6 西德的增塑剂贸易情况

		(单位：千吨)				
		1978年	1979年	1980年	1981年	1982年
邻苯二甲酸	进口	37.1	47.7	44.8	54.9	58.8
酯类	出口	223.4	210.4	199.8	205.3	181.5
邻苯二甲酸	进口	1.5	1.5	1.5	2.0	7.9
二丁酯	出口	23.6	8.6	14.3	16.0	13.0
邻苯二甲酸	进口	16.5	18.0	13.7	13.6	12.4
二辛酯	出口	177.0	174.8	148.3	131.2	119.2
邻苯二甲酸	进口	7.7	20.5	20.1	30.1	29.5
二异辛酯*	出口	9.5	12.2	22.2	44.4	34.7
其它邻苯二	进口	11.4	7.7	9.4	9.1	8.7
甲酸酯类	出口	13.4	14.8	15.0	13.8	14.6
其它	进口	8.2	8.7	8.2	8.8	9.4
合 计	进口	45.4	56.4	52.9	63.1	67.9
	出口	223.4	210.4	199.8	205.3	181.5

*:包括壬,癸酯

从世界范围来说,1981年世界苯酚生产能力为352万吨/年。1980年世界辛醇的生产能力为161万吨/年。1980年美国约有20%的辛醇用于生产DOP,日本约有86.8%的辛醇用于生产DOP^[6]。

前两年,美国邻苯二甲酸酐、高级醇以及大多数其它增塑剂原料

的供应都是有保证和持续不断的——只有偏苯三酸的供应较为紧张。市场上大约有30万吨剩余的邻苯二甲酸酐待出售（部分来自在 Pasadena, TX新建的 Tenn-USX工厂，还有一部分来自1982年把生产能力扩大至95,000吨/年的Exxon工厂）。

84年年初，Koppers公司开始提高其芝加哥的邻苯二甲酸酐设施。大约为50%的反应器能力由邻二甲苯转变为萘原料，这一原料是由Koppers公司自己提炼的煤焦油制成的。因此，该公司能够靠自己的能力向现有的苯酐用户提供低成本原料，并探索新的市场销售机会。

Monsanto公司在Texas市TX工厂建立了一个邻苯二甲酸酯辅助生产装置。这一新的乙醇精馏装置正好可将精馏能力提高一倍，它表明，Monsanto公司正期待着邻苯二甲酸二（十一烷基）酯（DUP）的大量增加。

在醇类方面，壳牌公司最近开始生产以乙烯为基础的、商品名为 Neoflex 9 的增塑剂。这种增塑剂是由建在 Geismer LA的，现有醇年生产能力为2.5万吨的该公司的一部分生产的，它以壳牌公司的Novco LO联合生产公司的乙烯副产品丁烯为其原料。目前只有偏苯三酸酯类增塑剂的初级产品偏苯三酸的供应紧张，而产量的提高正处于早期计划阶段。

西欧生产醇的工厂和生产能力参见表2-7。Hoechst是生产氧醇的最大工厂。该厂是沿用由Otto Roelen在1938-1939年发明的氧化方法生产的。它由Ruhrchemie公司的Oberhausen Holten工厂来生产。

1983年西欧的生产设备能力为年产160万吨。其中，2-乙基乙醇（2-EH）为90万吨。 $C_5 \sim C_{13}$ 的醇是70万吨。增塑剂用的直链醇是由Brunsbuttel公司的Condens Chimie GmbH和Stannal的Shell工厂生产的。至于2-EH，是由西德的三家公司生产的。即，BASF（包括Tarragona的设备）、Hoechst以及Chw 占总生产能力约65%以上，相当于60万5千吨的能力。 $C_5 \sim C_{13}$ 的醇，ICI在西德占有最大的生产能力，Esso Chemie Shell Chemieals和 Cdf Chimie仅次于它。这些公司占总生产能力的3/4。

北美1982年时，2-EH的生产能力为年产30万吨。 $C_5 \sim C_{13}$ 醇为

50万吨。东欧的2-EH的生产能力为年产30万吨。远东及澳大利亚生产2-EH的能力为50万吨、异辛醇为10万吨，南美10万吨。全世界的增塑剂共用醇的生产能力为340万吨。其中，2-EH为210万吨， $C_5 \sim C_{13}$ 醇为130万吨。

增塑剂用的醇类繁多。生产厂之间的竞争激烈。西德的2-EH的出口量在1980年达到262,500吨，1981年为242,630吨，而到1982年却减少至199,915吨，1980年进口1,158吨，而1981年达4,921吨。在西欧，生产9,000万吨的增塑剂用的醇类，1980年使用量为52万吨，1982年减少至49万吨。

据ICI报道：自1960年以来，增塑剂用醇类量明显减少，全世界在60年代，年生产率增长13%，70年代增长65%。期望80年代年生产率再增长3%^[4]。

增塑剂用的醇类和增塑剂的场合同样无利可图。生产厂只有通过交换产品，以受托生产来加强相互之间的关系。从西欧向东欧及海外各国的出口情况看，有价格偏低的倾向，这大概是设备完善的缘故吧。增塑剂用醇类的生产由于和其他产品生产关系密切，其生产量相应减低。这就是增塑剂受影响的重大原因。

以上报导的国外增塑剂生产的现状是从不同的资料报导统计的，各家的报到不尽相同，是可以设想的，我们把这些资料平行地列出，供参考。

今后，在西欧的增塑剂工业及增塑剂用醇类的工业中碰到的第一个问题首先是向国立企业挑战。例如法国的国家企业康赛尔，瑞典的Beroxo及意大利的Enichimica，还有Montepo Limeri等。西欧工厂渴望在尽短的时间内，全聚氯乙烯的市场年率要有1-2%的增长。ICI推测在今后的10年中，西欧增塑剂市场的年平均增长率是0.5%，BASF公司和Esso Chemie为2-3%。据伦敦的市场调查公司Frost and Swileran表明：西欧共同体增塑剂市场从1982年的819千吨到1987年会增长为944千吨，这个数字意味着生产技术的发展带来了一系列的变革，如DINP就是其中一例。西德的增塑剂、苯酚及醇的生产能力见表2-7^[4]。

表 2-7 西欧的增塑剂、邻苯二甲酸酐及增塑剂用醇的生产能力

(单位: 千吨/年)

增 塑 剂				邻 苯 二 甲 酸 酐		增 塑 剂 用 醇		
公 司 名	工 厂	生 产 能 力	种 类 *	工 厂	生 产 能 力	工 厂	生 产 能 力	
							2-EH*	C ₅ -C ₁₃
西 . 德								
BASF	Ludwigshafen	220	a~e	Ludwigshafen	90	Ludwigshafen	175	50
Bayer	Leverkusen	30	a,d,e	Uerdingen	48		-	-
Hoechst	Hoechst	10	a,b					
	Oberhausen	70	a,b		-	Oberhausen	200	35
CW Huls	Marl	190	a~e	Bottrop	200	Marl	200	-
				Gersen Kirchen				
				Marl				
Conda Chemie		-			-	Brunsbüttel	-	35
Deutsche Texaco	Meerbeck	30	b,d,e		-		-	-
Dynamit Nobel	Witten	15	c,e		-		-	-
比 利 时								
UCB	Ostende	64	a,b,e	Ostende	80		-	-
	Schoonaarde	12	a,b,e					
Monsanto Europe	Antwerpen	60	BBP		-		-	-
Soc.								
Chimique de								
Selzaete		-		Selzaete	7		-	-
法 国								
Chloe Chimie	Chauny,Melle	100	a,b,e	Chauny	85		-	-
Oxochimie		-			-	Lavera	95	-
CdF Chimie	Vendin	75	b,c,d	Villers	16	Harnes	28	86
				St Paul				
ICI France	Baleycourt	70	b,c,e		-		-	-

(单位: 千吨/年)

增 塑 剂				邻 苯 二 甲 酸 酐		增 塑 剂 用 醇		
公 司 名	工 厂	生 产 能 力	种 类 *	工 厂	生 产 能 力	工 厂	生 产 能 力	
						2-EH* C ₅ -C ₁₃		
英 国								
BP Chemicals	Hull	70	a~e	Hull	80		-	-
ICI	Wilton	35			-	Billingham	-	250
Diamond Schamrock		35	a~d		-		-	-
Europe	Eccles							
Ciba-Geigy(UK)	Manchester	12	b,e		-		-	-
Scott-Bader	Wollaston	15	d,e		-		-	-
Shell Chemicals UK		-	b~e		-	Stanlow	12	90
Durham Chemicals	Durham	10	b		-		-	-
意 大 利								
Enichimica	Ferrara,Porto Marghera	115	a,b,c,e	Brindisi	55	Priolo	35	-
Alusuisse Italia	San Giovanni Val d'Arno	60	a,b,d,e		60		-	-
SocItaliana Serie	Pioltello	60	a,b	Pioltello Limite	35		-	-
Acetica Sintetica	Limite							
Carbochimica Italiana		-		Trient	35		-	-
Ipat Plastificanti	Turin	20	a		-		-	-
Ind. Generali Samarate	Samrate	15	b,c,e		-		-	-
Chimica Augusta		-			-	Augusta	-	40
波 兰								
Esso Chemie Holland	Botlek	110	b,c,e		-	Botlek	-	115
DSM Resins	Schoonebeek	10	d,e		-		-	-
	Hook van Holland	4	d,e		-		-	-

