

聚合物助剂科技及信息通览

塑化技术分册(二)

化工部化学助剂科技情报中心站

编 者 的 话

我站自1987年编辑出版了《聚合物助剂科技及信息通览》“塑化技术分册(一)”(原名:增塑剂最新动向;生产、应用及配方专辑)后,得到了增塑剂行业的热情支持和帮助,在此谨向大家表示深切的感谢!

为了把国内外增塑剂工业各方面的信息及成就及时介绍给行业同仁,以推动行业技术快进步,本站决定今后逐年编出专辑使内容得到增补和延伸,使资料更加系列化。

本分册介绍了1987~1988年国内外增塑剂工业现状及发展动态,收集了近年来国内外有关增塑剂性能方面的研究和新品种的开发及应用报告,突出介绍了国内增塑剂非酸催化酯化及碱加工法新技术的进展,继续报导了国外关于酸类增塑剂的毒性研究,此外还收集了国外增塑剂的制备、工艺改进和应用配方专利文摘60多篇,分册中还刊登了增塑剂(DOP、DBP、DOS)产品国家标准和增塑剂产品能耗统一计算方法, DOP、DBP单耗计算研讨等内容,我们认为这对于搞好企业管理和创优质产品都是有益处的。

我站编辑的《聚合物助剂通览》现已编出了八个分册共十八个专集,今后还将陆续将《通览》延伸和补充,欢迎成套订阅。

本专辑由谭福慧编辑整理,由陈瑞南审校。

一 九 八 九 年 七 月

目 录

编者的话

一、国内外增塑剂工业现状及发展动态	1
(一)国外增塑剂工业的现状 & 发展动态	1
(二)国外八十年代增塑剂生产工艺简介	14
(三)国内增塑剂工业的现状 & 发展动态	20
二、近年来国内外有关增塑剂性能方面的	
研究和新品种的开发及应用	26
(一)国内外有关增塑剂性能方面的研究	26
(二)国外近年来增塑剂新品种的开发及应用	51
(三)国内近年来增塑剂新品种的开发及应用	75
三、国内增塑剂非酸催化酯化及	
碱催化法新技术的进展	107

一、国外增塑剂工业现状及发展动态

(一) 国外增塑剂工业的现状与发展动态

目前全世界的增塑剂品种已达500余种, 实现商业化的已有300余种, 已发展成为一个以石油化工为基础、以邻苯二甲酸酯为中心的多品种大生产的化工行业。虽然各国的资源和工业化水平存在着差异, 品种构成也不尽相同, 但多以邻苯二甲酸酯类为主, 其中西欧邻苯二甲酸酯类占增塑剂总消费量的95%, 美国和日本分别占68.3%和87.1% (由于美国提出邻苯二甲酸酯有致癌的可能, 因此自1985年起美国已不再生产邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 西欧、日本的DBP生产在酯类增塑剂中比重也日益减少)。

表1-1^[1]归纳汇总了全世界的增塑剂生产能力, 从表中可以看出, 世界到处都在生产增塑剂, 最多的仍是西欧, 能力为156万吨, 其次包括日本在内的亚洲及美国。部分记载了主要国家的制造公司及能力, 最大的制造公司约为20万吨/年, 日本的大户约10万吨/年左右。自1986年起, 全世界的增塑剂处于紧缺状况, 据推测各国的开工率均不足, 日本1987年的开工率只有85%, 世界总产量也只能达到约400万吨。

用于胶卷, 人造革等软质聚氯乙烯树脂制品的增塑剂国际行情

表1-1 全世界的增塑剂生产能力 (1987、单位, 千吨)

美国	817
Exxon	159
Sterling	130
BASF	109
US steel	104
Eastman	91
Monsanto	74

西欧		1560
西德		560
	BASF	220
	Hills	190
	Dur Chem	170
	意大利	231
	法国	150
	英国	139
	比利时	119
	荷兰	110
	西班牙	100
	奥地利	55
	瑞典	40
东欧		660
中南美		396
中近东		152
大洋洲		134
东南亚		600
	台湾	250
	中国	360
	南朝鲜	141
	印度尼西亚	30
	泰国	20

正在回升。今年初已由去年秋季每吨710美元涨到1000美元，而且今后还将上涨。这主要是因为生产原料辛醇世界性缺货，其次是台湾、南朝鲜等地对软质聚氯乙烯制品需求旺盛。〔2〕

国外近年来重点开展新型功能性增塑剂，除提高相溶性、塑化性、耐寒性、耐热性、耐迁移、耐抽出性、良好的介电性外，要求向低挥发和低皂化性及低毒性或无毒性等方面发展。在产品开发方面有C₄~C₈混合醇的邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、脂肪族二羧酸酯、聚酯增塑剂等。

下面将重点阐述美国、西欧、日本增塑剂工业的现状与发展。

美国增塑剂工业概况及发展动态〔1.5.4〕

美国塑料工业十分发达，增塑剂产量和消耗量与整个西欧相当，比日本、经互会成员国多。增塑剂的消耗量约占全世界消耗量的四分之一。各用途构成比见图1-1。

由于增塑剂所需原料价格逐渐升高，波及增塑剂价格持续上涨，供不应求，因而在美国国内实施控制销售，但增塑剂市场尚属稳定。有少数新型特种增塑剂问世，投入市场，供应特殊需要。

影响DOP价格上涨的两种原料是苯和丙烯。苯是制造邻二甲苯进一步制取邻苯二甲酸酐的基础原料；丙烯则用以合成2-乙基己醇。1986年春，由于需要将甲苯掺入汽油以解决能源紧缺，致使苯价提高两倍，与此同时，丙烯和非邻苯二甲酸酯类亦向上浮动。有关人士特别指出，1986年7月1日，己二酸价格大幅度上调到12美分/1b。据悉，由于大豆过剩，环氧大豆油生产免税，售价稳定。

全球性丙烯紧张目前不易缓解，丙烯不足，2-乙基己醇供应必然紧缺，从而影响增塑剂相应减产。这就是1987年6月份以后，DOP或其它有关增塑剂价格不断上升的根本原因。

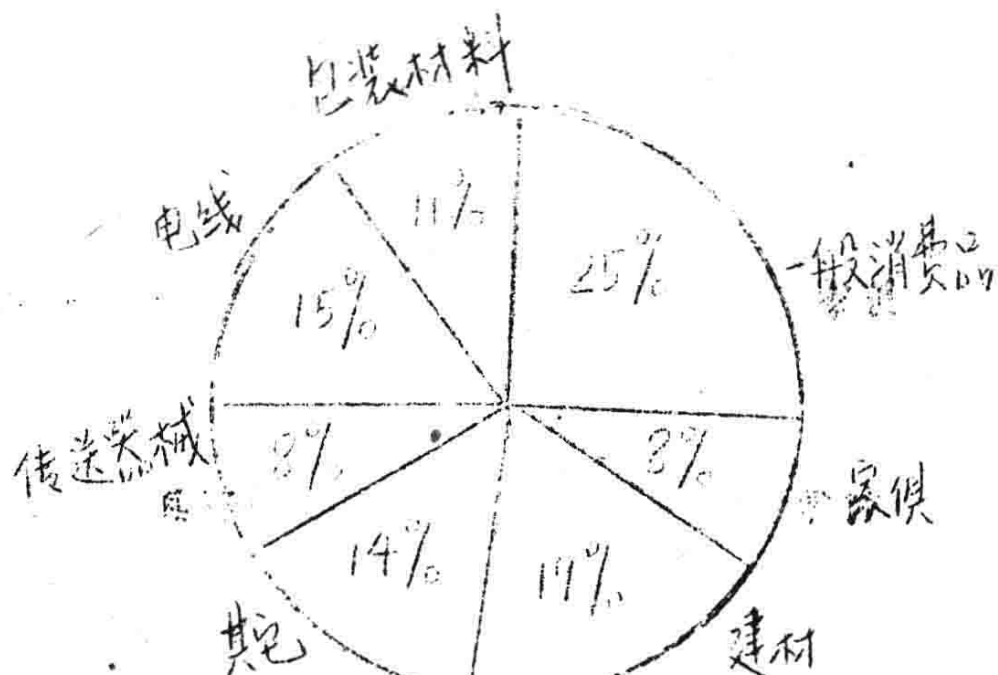


图1-1 美国增塑剂各用途构成比

由于上述情况，某些增塑剂用户在兼顾制品质量和外观的前提下，转而寻求价格较低，并较易适宜的代用品。据悉，Viplex 895-BL 售价仅为DOP的一半，在PVC增塑糊配方中，895-BL可半量代替DOP使用，以制造深色PVC制品。多缓解增塑剂紧张状况，除增加产量外，美国塑料加工者正通过减少PVC塑料覆盖材、鞋底和其它超压型软质制品，进而减少增塑剂的用量。邻苯二甲酸酯毒性的研究尚无结果，人们对健康的关心，势必会影响这类增塑剂的使用范围。从产品的发展趋势来看，性能全面的DOP有逐渐被高碳醇的DINP取代之势，因为DINP具有低挥发，耐热、无毒等特点，近年来直链混合醇酯类的发展特别引人注目，各公司技术保密，竞相发展，例如610P，其醇主要由C₆-C₈-C₁₀直链混合醇组成，其中直链占70%，甲基侧链占30%，这两种醇生产的酯类，性能更加优异全面。另外，非邻苯二甲酸酯类增塑剂发展也很快，品种齐全，能适应各个领域的需要。值得注意的是近年来正在研制和应用的一种反应型增塑剂，这种增塑剂具有同热塑性聚合物良好的相溶性，加工时使树脂具有较低的软化温度和本体粘度，在适当高的温度下热处理时就同树脂发生化学反应，而无挥发物逸出，从而使树脂形成玻璃化温度(T_g)更高的热稳定材料，如把这种增塑剂用于PVC可以使其抗溶剂能力提高2.5倍，其目前主要应用在航天航空和军工方面。

据工业消息来源估计，1988年美国500亿磅塑料树脂在加工过程

中大约使用100亿磅添加剂，塑料添加剂的品种多达4000余种。又据弗里多尼亚集团公司估计，填充剂、增塑剂和补强剂约占塑料添加剂总用量的85%。增塑剂是用量仅次于填充剂和补强剂的第二大类塑料助剂，美国1988年的增塑剂消费量可能超过18亿磅，到90年代初将超过20亿磅。大约75~85%增塑剂用于聚氯乙烯和氯乙烯共聚物，大约50%的聚氯乙烯制品中含有一种增塑剂，其他几种树脂如聚苯乙烯、丙烯酸系树脂、聚酯树脂、聚醋酸乙烯类树脂和各种热固性树脂中也含有少量增塑剂。

今后几年内，美国增塑剂消费量的年平均增长率为2.5%左右，增长速度放慢的主要原因是近年来乙烯基类塑料制品没有开辟多少新的用途，另一个原因是进口产品增加。表1-2为美国增塑剂消费量预测。

美国生产的增塑剂大约三分之二以邻苯二甲酸酐为原料，还使用各种C₈-C₁₂线型醇和带侧链的高级醇。用量仅次于邻苯二甲酸酯类增塑剂的是各种环氧化植物油，其中主要是环氧化大豆油。环氧化大豆油具有成本低，迁移量小和耐热性等优点。另外还有几种增塑剂用于除聚氯乙烯以外的其它树脂。除磷酸酯外，其它用量较大的增塑剂有偏苯三酸酯类，己二酸酯类，聚酯类和多种其他有机酸酯类增塑剂，柠檬酸酯类增塑剂是用于食品包装材料的专用增塑剂。

表1-2 美国增塑剂消费量预测 (单位:百万磅)

1977	1987	1992	2000	年增长率(%)	
				1977-1987	1987-1992
1418	1694	1835	2045	1.8	1.6

资料来源:弗里多尼亚集团公司。

美国生产增塑剂的主要公司有:阿克佐, 巴斯夫、道化学、杜邦, 伊斯曼柯达, 埃克森化学、费罗, C.P.霍尔, ICI泛美, 莫拜, 孟山

都、奥林、壳牌化学，尤尼罗伊尔，威特科。

西欧增塑剂工业概况及发展动态^[1, 5]

西欧是世界增塑剂的第二市场，用量略逊于美国。

西欧增塑剂工业经历了70年代的高速发展之后，80年代开始市场处于过饱和状态。

西欧最大的增塑剂工厂是西德的BASF公司和HUIS化学工厂，前者的生产能力达26万吨，HUIS工厂有19万吨的生产能力，据第三位的公司是英国的ICI，它在英国和法国都设有工厂，能力14万吨，其次是SPA公司11.5万吨，Chole公司(法)10万吨，Hoechst公司(西德)8万吨。原料高碳醇方面，西德的Hoechst是生产氧醇最大的工厂，它生产2-乙基己醇20万吨，C₅-C₁₃醇3.5万吨，共23.5万吨，该厂的氧醇是使用Otto Roelen在1938~1939年发明的氧化方法生产的。其次是BASF(22.5万吨)和Huls(20万吨)，英国的ICI公司在西德C₅~C₁₃醇的生产占有很大的能力，为25万吨。

由于西欧目前增塑剂能力过剩，企业竞争激烈，增塑剂用量的增加有赖于聚氯乙烯市场的繁荣。一般预测，今后数年聚氯乙烯的年平均增长率为1~2%，西欧PVC软制品的比例目前比美国高，硬制品用途的开发对增塑剂的增长有潜在的制约作用。

西欧增塑剂的主要生产国是西德。1985年和1986年，西德增塑剂的生产量分别是35.5万吨和38.4万吨，约占西欧PVC用增塑剂的50%。西欧1987年增塑剂的需求量是99.4万吨，其中77%(约76.5万吨)用于PVC增塑用，增塑PVC增塑剂的平均比率为2:1。

从品种上看，苯二甲酸酯型增塑剂占绝对优势，约占90%。主要增塑剂邻苯二甲酸二辛酯虽有滞销现象，仍占60%；高分子量品种在市场上十分景气，苯二甲酸二异壬酯(DINP)的生产厂家将继续扩大供给数量和应用范围。荷兰的Exxon化学公司把增塑剂的生产能力从1979年的150千吨/年提高到了目前的200千吨/年。

西欧新型增塑剂的开发方向与美国有相似之处。由于市场是由BA-SF等几个大厂家控制，带有垄断性质，在受到来自日本、美国产品

竞争，其它精细化学品的附加价值较高的情况下，这些厂商会轻而易举地调整产品结构而使西欧增塑剂生产走向萎缩也未可知。但低挥发性和耐久性优良的增塑剂始终受到塑料加工者的重视，特别是汽车制造工业和电缆制造厂很需要。由线型C₁₁醇制造的苯二甲酸酯在美国、加拿大也制造成功，最近进入欧洲市场，主要用于特殊的异型材。预计西欧今后几年增塑剂的年平均增长率将在1.5%左右。

日本增塑剂工业概况及发展动态^[1.6]

日本国1976年~1986年增塑剂的实际生产量见表1-3。虽然氯乙烯工业不景气，但从每五年的产量看，仍有相当数量增长，不同年分的若干增减想必是受到当年景气的影响。

日本曾大量出口增塑剂，但这几年被进口超出，见表1-4、1-5。1982-1983年间从欧洲进口颇多，近年来的进口中心变成台湾、南朝鲜，尤其从1985年起，南朝鲜产品压倒多数，进口品种几乎都是DOP。增塑剂的出口以东南亚为中心的形势持续至今，但最近有渐减的趋势。

日本的大部分增塑剂消费于软质PVC，此外，涂料-粘合剂、橡胶、其它塑料用的也颇多。表1-6、1-7分别为软质PVC各种用途的消费量及增塑剂按用途的构成比。薄膜、薄片和人造革是使用软质PVC的代表，增塑剂在人造革行业也有相当数量的使用，所以总体上接近40%，混合胶液多数用于电线，从近年各种用途的需要动向看，由于1986年以来建筑业用途增加，地板、墙纸、电线、混合液等相关建材的需求情况良好，但鞋类等领域因受到进口产品的冲击，出现了停滞趋势。

表1-8是从日本通产省统计的1974年~1986年数字中选出的价格，苯二甲酸酯1981年间最高，但以后一直持续下跌。特别是1986年的下降幅度很大，结果大致接近国际价格。但美国、欧洲从1986年后半年开始增塑剂紧缺，价格也倾向上涨，尤其1987年因原料醇的生产出事故而停产，就更为紧张，所以日本的增塑剂价格又有了上涨的趋势。

表1-3 1976-1986年日本增塑剂的实际生产量 (单位:吨)

品 种	1976	1981	1983	1984	1985	1986
DBP	25860	20973	17041	16615	16911	13912
DOP	204,769	223243	230973	248995	240717	156877
DHP	31943	36165	32093	30029	26676	27804
DIDP	13981	10977	10210	10725	10414	9711
其它苯二 酸 酯	34364	48597	56342	56801	62103	67969
苯二甲酸 酯(共计)	310917	339985	346659	363322	356821	367270
磷酸酯	3787	4258	8843	14354	15903	16690
脂肪酸酯	2885	1618	1407	1389	1374	1247
乙二酸酯	14558	17500	20899	23349	23740	25406
环氧类	5256	9134	13280	16497	17900	18837
聚酯类	6788	8654	9872	11867	11255	10086
总 计	344191	381127	400960	430382	426993	448536

表 1-4 日本近年来增塑剂的进口动向 (单位,吨)

	1982	1983	1984	1985	1986
台 湾	6882	13295	8767	4392	3558
南朝鲜	2545	2954	3655	14119	7387
西班牙		3069	5064	495	
比利时	1952	2485	2039		
荷 兰		2100	1491		
意大利			521		1174
罗马尼亚	130	1097	174		
合 计	11741	26789	22223	20031	12327

表1-5 日本近年来增塑剂出口动向 (单位:吨)

	1982	1983	1984	1985	1986
香 港	5577	2723	4088	5209	5376
马来西亚	2317	3341	1656	2704	1601
中 国	4550	2295	432	2014	1374
印度尼西亚	6428	4640	9280	1620	
越 南	539	568	364	560	95
新加坡	900	311	312	417	
台 湾			125	99	521
南朝鲜				922	
北朝鲜	2562	2184			249
合 计	23533	16268	16794	14289	9967

表1-6 日本软质PVC各种用途的消费量

用 途	聚氯乙烯树脂(单位1000吨)			1985年 构成比%
	1983	1984	1985	
农用薄膜	55.5	59.7	64.8	9.9
普通薄膜片材	146.5	145.2	151.9	23.2
普通薄膜片材(出口用)	18.3	19.0	19.3	2.9
人 造 革	74.9	77.2	82.4	12.6
垫 圈	17.4	16.9	17.2	2.6
软质、管材	27.6	31.0	30.8	4.7
阻 水 板	2.3	2.4	2.3	0.4
其它挤出品	6.0	5.8	5.9	0.9

帆布、防水布	12.4	12.5	13.2	2.0
鞋底、长筒靴	13.1	12.8	13.0	2.0
带 材	8.4	8.6	8.6	1.3
毡 类	3.4	4.4	4.5	0.7
地板材	77.4	81.5	83.5	12.4
电 线	155.7	160.3	159.2	24.4
合 计	618.9	637.3	656.6	

表1-7 日本增塑剂按用途的构成比(%) (1986年估计)

用 途	DOP 构成比(%)	苯二甲酸酯类构成比%
普通薄膜、片材	14.0	11.5
农用聚氯乙烯	12.4	8.6
人 造 革	8.7	8.0
热固性成型料溶胶	24.0	27.2
电 线	7.8	10.4
挤 出	7.9	6.4
建 材	15.1	12.6
涂料、颜料、粘着剂	3.1	5.0
鞋 类	0.9	3.1
其 它	6.1	7.2
合 计	100	100

表 1-8 日本增塑剂的价格动向 (日元/公斤)

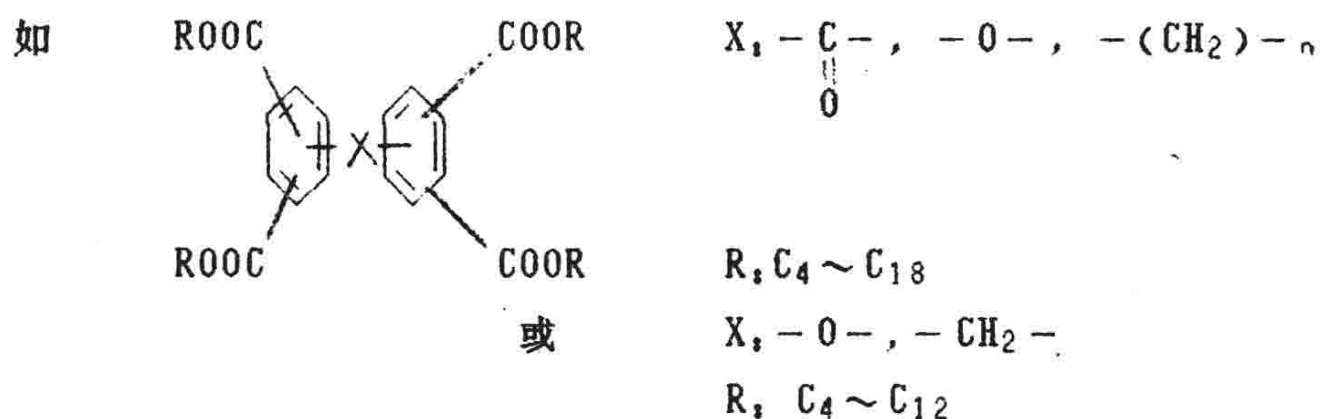
品 种	1974	1977	1981	1984	1985	1986
DOP	171	197	267	206	186	155

DBP	177	190	260	226	206	184
己二酸酯类	252	286	317	343	339	313
聚酯类	404	452	533	514	505	455
环氧类	368	372	335	344	338	257
磷酸酯类	462	500	523	519	524	497

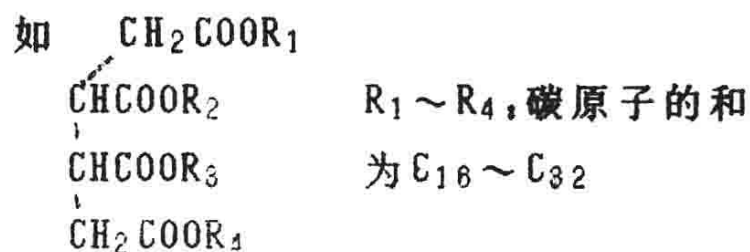
与美国相比，日本的苯二甲酸酯比例很大，特别是有代表性的DOP可用于各个领域，约占增塑剂总量的一半。自几年前 DINP上市以来，羟基化醇新品种还未出现，但DBP及DHP这类短链酯在PVC中的使用逐渐减少，较DOP长链的酯增加。

辅助增塑剂中，己二酸酯、磷酸酯、环氧化物这几年的需要量都在增加，对成品物性的提高起作用，但是，辅助增塑剂的品种几乎没变。最近，外包装薄膜已使用DINP、己二酸C₇₋₉酯，己二酸nC₆₋₁₀酯等品种。

随着氯乙烯工业的成熟，增塑剂的品种几乎都已齐全，很难再出现引人注目的新品种。近年来，日本增塑剂的研究动向多与挥发、迁移、抽出等性能的改善有关。研究的新品种中，多元酸酯居多，因分子量越大，耐热、耐挥发性越好，但增塑效果变差，通常分子量在500以上的，几乎都为耐热所用，因此多元酸酯的烷基可以不那么长。分子中芳香环多的增塑剂耐迁移性能好，适于耐迁移和耐抽出的医疗器

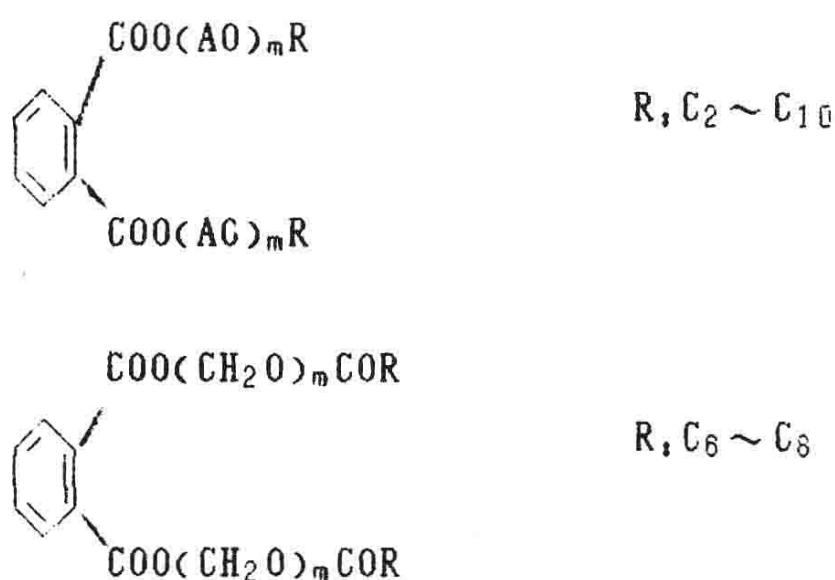


具和食品包装，但增塑效果和耐寒性急剧恶化。研究中发现，如果增塑剂分子中无芳香环，但有4个酯基，



相溶性好，耐寒性、增塑效果也好，综合性能较好。再考虑到经济性，的确是一种具有实用价值，令人感兴趣的化合物。还探讨了在分子中引入聚醚键，赋予非带电性等特殊性能的增塑剂

如



关于PVC的内增塑剂，通过共聚改性现在很盛行，这样可以防止迁移、抽出、并有望达到内增塑效果，很适合不许增塑剂抽出的医疗和食品包装使用。目前，为达到该目的，软质聚氯乙烯共聚物已上市（商品名：ユスメディカ）。

值得注意的是新日本理化公司1987年投产的新型防静电特殊增塑剂（商品名：サソサイザ-C-1100）。C-1100属混炼型防静电增塑剂，加50份软质配合料后可得到表面电阻为 $10^8 - 10^9$ 的胶料，其摩擦带电压也很低，所以灰尘对薄膜的粘附显著减少。因赋予增塑剂本身具有防止带电的性能，所以不会象表面涂布那样隔一段时间后消失，能稳定地维持性能。表1-9为C-1100的一般物性。C-1100即使加到50份以上的配方也能透明地混合，看不到渗出现象。此外，如表中所示，各种物性大致接近DOP，所以，作为主增塑剂使用也无多大缺点，而且耐油性比DOP好得多，溶胶粘度还要低。当C-1100和填充剂并用时，表面电阻按配方份数成比例下降。

表1-9 防静电增塑剂C-1100的物性

性 能 项 目		C-1100	DOP
机械性能			
100%模量	(kg/cm ²)	86	90
抗张强度	(kg/cm ²)	253	245
伸长率	(%)	354	360
电气性能			
表面固有电阻	(Ω, 30℃)	7×10^8	1×10^{15}
摩擦带电压	(60秒, V)	20	6200
软化温度	(℃)	-24	-25
挥发减量	(%)		
155℃×60分		4.3	4.5
155℃×120分		6.0	8.4
抽出量	(减量%)		
正己烷	(50℃×6h)	6.4	14.0
蒸馏水	(50℃×24h)	0.1	0.1
迁移性 (减量%)			
硬质 PVC	(100℃×6h)	4.9	3.0
聚乙烯	(100℃×6h)	3.0	5.3
增塑糊溶胶粘度			
(25℃, CP、增塑剂60份)			
2日后		4500	10500
6日后		5600	13600
14日后		6300	15400

试验片材的配方: PVC 100份
 增塑剂 50份
 C₀-ZnSt 0.5份

(新日本理化, 技术资料)

综合上述特征, 新型增塑剂C-1100可用于要求防静电的室用窗帘、地板、防尘用幕、薄膜、人造革、包装材料、鞋、软管、筒等。

(二)、国外八十年代增塑剂生产工艺简介

在七十年代以前，国外邻苯二甲酸酯类增塑剂的生产几乎全是采用酸性催化剂催化酯化。由于硫酸催化技术生成较多的副反应生成物，产品着色，热稳定性差，七十年代中期以来，一些厂家集中力量开发了一系列非酸性催化剂，并相应地进行了必要的工艺改造，形成了增塑剂生产工艺中的非酸催化连续酯化技术，成功地克服了产品的上述缺点。这一技术在增塑剂生产中逐渐形成了主流，代表着一种新的发展方向，为许多厂家所致力采用。但是非酸催化技术过程较长，设备费用较高，能耗较大，又促使一些厂家在保持原来酸性催化的基础上为获得合格的产品质量而采取了工艺上的补充措施，使这一技术仍然占有一定的位置。另外，由于连续酯化过程在工艺上缺乏高度的灵活性，近年来有些厂家又从非酸催化连续酯化过程转而改为间歇式操作，采用集散性电脑程序控制，精确地编排每一步的操作时间，缩短过程的时间空白，为生产多品种创造条件，这一新型间歇式生产多品种的灵活性工艺又开辟了一个能满意地适应市场变化而变换品种的可能性而受人注视。

综上所述，八十年代以来，酸性催化连续工艺，非酸催化连续工艺，以及非酸催化灵活的间歇生产工艺，是在七十年代的各自的变率改进之后形成的三种并存的工艺方法。其中，生产通用型邻苯二甲酸酯为非酸催化连续酯化技术占有重要的地位，代表着时代的潮流。

所谓酸性催化技术和非酸催化技术实际上是以使用的催化剂来区别的。目前世界上增塑剂的生产所使用的催化剂分两大体系，即酸性催化剂和非酸性催化剂。人们最先采用硫酸催化，因为它的催化活性很高，但是硫酸催化引起了产生付产品多，成品质量难于控制的弊端，促使人们开发了其它的催化剂，催化剂的开发经历了强酸、弱酸和非酸性催化剂的过程。

在工艺上使用过的弱酸催化剂有磷酸，对甲苯磺酸、苯磺酸，过氯酸等。硼和硅的氟化物(如三氟化硼络乙醚)，以及铍、铅、铁、钙的盐类等也曾被用做催化剂。

非酸性催化剂已经应用到工业上的有四大类，