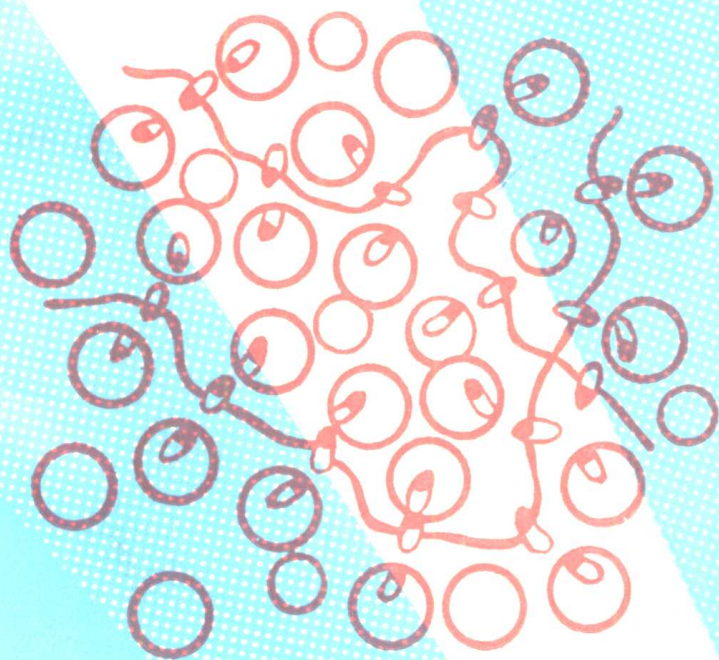


增塑剂

● 石万聪 盛承祥 主编



化学工业出版社

增 塑 剂

石万聪 盛承祥 主编

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书分增塑剂生产与应用两部分。前者在介绍增塑剂用原料的基础上按品种详尽地叙述其制备方法、生产工艺、产品性能和分析检测方法等；后一部分全面地论述增塑机理、增塑剂在塑料和其他方面的应用技术，增塑剂的配伍。本书总结了国内外的新技术，内容实用、新颖，对增塑剂生产厂和塑料成型加工厂的工程技术人员都适用的新书。

0078

27

增 塑 剂

石万聪 盛承祥 主编

责任编辑：龚渊澄

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张25 $\frac{3}{4}$ 字数722千字
1989年12月第1版 1989年12月北京第1次印刷

印 数 1—4,380

ISBN 7-5026-0601-2/TQ·355

定 价 14.30元

前 言

增塑剂是塑料工业用量最大的助剂,目前世界年消费量已达300万吨以上,品种有460多个。所以增塑剂工业已发展成为以石油化工为基础的大型化工行业。我国的增塑剂工业是50年代中期开始形成的,起步虽迟,发展至今也已粗具规模。今后我国塑料工业将有较大发展,对增塑剂的需求,无论品种和数量均要大幅度增加。针对这一情况,在化工部炼化司和化工出版社的组织下编写本书,为我国增塑剂工业的发展提供参考。

编写本书的目标是想比较全面地介绍增塑剂的增塑机理,各类增塑剂的性能和应用,制备方法以及分析检测等,选材力求正确、实用、新颖。因此书内各章节基本上均邀请从事这一工作的同志执笔(名单见后)附录由石万聪汇总,最后由编者作一些必要的调整和修饰。但限于我们的理论和业务水平,难以完全达到预期的目标,而且书中肯定尚有不少错误之处,希望读者批评指正。

本书在编写过程中,得到化工部炼化司曹惠珍、上海试剂一厂陆润生、苏州市政府领导唐韧以及增塑剂行业组李德本厂长等的大力支持和协助,对此我们深表感谢。

编者 1987年5月

参加编写本书的人员（以姓字笔划为序）：

- 王平介 四川自贡市天然气公司副经理
（原太原化工研究所工程师）
- 石万聪 河北省轻工业厅高级工程师
- 陈关乾 苏州溶剂厂副厂长
- 陈延安 厦门市磁带厂副总工程师
- 陈章强 上海化学试剂研究所分析室主任
- 任 治 上海中华化工厂高级工程师
- 吴培熙 河北工学院副教授
- 盛承祥 上海试剂一厂高级工程师
- 贾 楷 上海市化学原料工业公司副总工程师
- 潘 凤 上海电化厂工程师
- 虞和倬 华东化工学院高分子材料研究所讲师

目 录

第一章 结论	1
第一节 定义与概况	1
一、增塑剂的定义	1
二、增塑剂工业概况	2
第二节 增塑剂的分类与要求	7
一、增塑剂的分类	7
二、理想增塑剂和标准增塑剂	9
三、通用增塑剂与特殊增塑剂	11
四、外增塑与内增塑	12
第三节 现代增塑剂工业	12
一、消费情况	12
二、生产方法	14
三、近期趋势	15
四、增塑剂在其它聚合物中的应用	18
五、安全性	18
第四节 我国的增塑剂工业	19
一、品种情况	19
二、发展前景	20
参考文献	21
第二章 增塑剂工业的原料基础	23
第一节 有机酸和酸酐	23
一、邻苯二甲酸酐(苯酐)	23
二、对苯二甲酸、间苯二甲酸和四氢邻苯二甲酸酐	29
三、偏苯三酸(酐)和均苯四酸(酐)	31
四、苯甲酸	32
五、脂肪族二元酸	33
六、脂肪族一元酸	34
七、其它有机酸	35

第二节 醇和酚	36
一、碳基合成法生产的高级醇	37
二、齐格勒 (Ziegler) 法生产的高级醇	52
三、用合成脂肪酸和天然油脂生产的高级醇	54
四、二元醇和多元醇	55
五、酚 类	57
第三节 其他原料	58
一、烃类	58
二、卤化物	59
参考文献	59
第三章 苯二甲酸酯类增塑剂	60
第一节 导言	60
一、苯二甲酸酯的工业意义	60
二、苯二甲酸酯主要品种	61
三、苯二甲酸酯的发展前景	69
第二节 邻苯二甲酸酯的生产	70
一、一般制造法	70
二、邻苯二甲酸二辛酯的工业生产	90
三、其他邻苯二甲酸酯的制造	129
第三节 间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的生产	134
一、概述	134
二、制造	136
第四节 发展趋势和展望	137
参考文献	139
第四章 非苯二甲酸系增塑剂	144
第一节 脂肪族二元酸酯	144
一、概述	144
二、品种和性能	148
三、生产方法	157
第二节 环氧增塑剂	163
一、概述	163
二、品种和性能	164
三、生产方法	175

四、展望	185
第三节 聚酯增塑剂	186
一、概述	186
二、品种和性能	187
三、生产方法	198
四、展望	206
第四节 苯多酸酯	207
一、偏苯三酸酯	207
二、均苯四酸酯	214
第五节 多元醇酯	216
一、概述	216
二、二元醇脂肪酸酯	217
三、季戊四醇酯和双季戊四醇酯	223
四、多元醇苯甲酸酯	229
五、甘油三乙酸酯	232
第六节 磷酸酯	234
一、概述	234
二、品种和性能	235
三、生产方法	237
四、产品质量标准和应用	243
五、展望	247
第七节 柠檬酸酯类	248
一、概述	248
二、产品的性能和用途	248
三、生产工艺	251
四、发展前景	252
第八节 氯代烷烃	255
一、概述	255
二、品种和性能	256
三、生产方法	263
四、应用	268
第九节 石油酯	270
一、概述	270

二、工作特性	271
三、生产方法	272
四、用途	282
第十节 反应性增塑剂	282
一、丙烯酸（或甲基丙烯酸）多元醇酯	282
二、烯丙基酯	287
三、不饱和聚酯树脂	291
参考文献	295
第五章 增塑剂的增塑作用机理	302
第一节 增塑理论	302
一、一般理论	302
二、增塑步骤	315
三、增塑的辅助步骤	327
第二节 相容性理论	330
一、相容性概念	330
二、内压	332
三、溶解度参数与内聚能密度	341
四、各种预测方法	352
五、预测值的实际应用	361
六、相互作用参数的测量	361
七、相容性与温度的关系	367
第三节 聚氯乙烯的增塑	368
一、聚氯乙烯的结构及物理性质	368
二、聚氯乙烯的增塑	375
参考文献	389
第六章 增塑剂在聚氯乙烯中的作用和增塑聚氯乙烯的性能	395
第一节 增塑聚氯乙烯的物理性质	395
一、机械性质	395
二、电性能	413
三、热稳定性	431
四、光稳定性	460
五、耐久性	484
六、扩散和渗透	509

七、表面作用	512
八、难燃性	515
第二节 生物学性质	517
一、塑料的微生物损坏	517
二、啮齿动物的侵蚀	523
三、塑料被微生物降解的防止	524
四、毒性	524
参考文献	540
第七章 增塑剂在聚氯乙烯制品生产中的应用	552
一、概述	552
二、增塑剂在聚氯乙烯制品生产中的功能	553
三、聚氯乙烯常用增塑剂及其特点	579
四、聚氯乙烯制品生产选用增塑剂的一般原则	604
五、从废弃的软PVC制品中回收增塑剂	607
参考文献	608
第八章 聚氯乙烯糊	610
第一节 糊用聚氯乙烯树脂和增塑糊	610
一、糊用聚氯乙烯树脂的制造及其特征	610
二、增塑糊和稀释增塑糊	614
第二节 增塑糊的主要加工工艺	616
一、人造革的生产工艺	616
二、地板革的生产工艺	621
三、墙纸的生产工艺	623
四、搪塑和回转成型工艺	624
五、压力成型泡沫塑料	625
六、化学发泡工艺糊料熔融粘度的重要性	625
参考文献	628
第九章 增塑剂在其他聚合物加工中的应用	630
第一节 概述	630
第二节 增塑剂在橡胶制品生产上的应用	632
一、塑解剂	633
二、软化剂	635
三、增塑剂对橡胶的增塑作用	637

第三节 增塑剂在热塑性塑料加工中的应用	647
一、纤维素衍生物	648
二、聚酰胺	650
三、聚碳酸酯	652
四、聚酯	653
五、丙烯酸类树脂	654
六、聚烯烃树脂	655
七、聚苯乙烯	656
八、氟塑料	656
九、聚乙烯醇及其衍生物	657
第四节 增塑剂在热固性塑料加工中的应用	659
一、酚醛树脂及其塑料	659
二、环氧树脂	661
三、聚氨酯树脂及其塑料	662
四、其它热固性树脂	662
第五节 增塑剂在涂料和合成胶粘剂中的应用	663
一、涂料	663
二、合成胶粘剂	667
第六节 增塑剂在高分子混合炸药中的应用	670
一、活性增塑剂	671
二、酯类增塑剂	672
三、烃类增塑剂	674
参考文献	674
第十章 增塑剂的测试与分析	676
第一节 概述	676
第二节 增塑剂的质量检验	676
一、增塑剂标准	677
二、增塑剂试验方法	677
三、原料和中间控制分析	689
第三节 增塑剂增塑性能的测定	690
第四节 塑料中增塑剂的分析	693
一、从塑料中分离出增塑剂的方法	693
二、增塑剂的分析	695

参考文献	710
附录	713
附录1 常见增塑剂的普通物理常数	713
附录2 增塑剂在增塑PVC中的性能	748
附录3 增塑剂的相容性预测值及与树脂的相容性	771
附录4 常见增塑剂的毒性	795

第一章 绪 论

石万聪 盛承祥

第一节 定义与概况

一、增塑剂的定义

增塑剂是一种加入到塑料中能增加它们的可塑性、柔韧性或膨胀性的物质。加入增塑剂能降低塑料的熔融粘度、二级转变温度和弹性模量。

一些常用的热塑性高分子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。为使高分子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，160℃时，聚氯乙烯树脂(PVC)颗粒在塑料辊间就像砂粒一样流连忘返，温度必须进一步升高，树脂才开始软化并包在辊子上，形成一层韧性的薄片，但树脂此时因过热而分解，释放出氯化氢腐蚀设备，而且薄片冷后变脆而失去实用价值。如在聚氯乙烯树脂中加入少量邻如苯二甲酸二辛酯等增塑剂，在160℃时再将树脂倒在辊上，它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。

为使树脂提高塑性，增塑剂必需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。最常用的是羧酸酯或磷酸酯，此外也用烃类、卤代烃类、醚类、聚乙二醇、环氧化合物等。

许多高分子聚合物(有机的或无机的)都受益于增塑剂，但我们重点研究有机增塑剂对合成有机聚合物特别是对聚氯乙烯的影响。

聚合物与增塑剂间的作用，可简单地看做由以下两种方式进行：

(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材的柔软性、增强了模塑制品的韧性和冲击强度，改善了涂料的流动性。

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、模量、软化温度和脆化温度下降，伸长率、柔软性等提高。

由以上说明，可对增塑剂下一简要的定义：

凡能和树脂均匀混合，混合时不发生化学反应，经过塑料成型加工，又能保持不变，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、增塑剂工业概况

1. 历史的回顾

实际上，增塑技术是起源于原始人类的发明。如粘土加水制做陶器，水就是增塑剂；明胶加水制做软糖或甜点心，水也是增塑剂；皮革用蓖油柔软，这是最持久的增塑剂；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⁽¹⁾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⁽²⁾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⁽³⁾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，以及硝酸纤维素加焦油做屋顶涂料等，其中的蓖麻油，亚麻子油和其它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、镌刻而成的，实际上桐油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备的硝酸纤维素, 给人类提供了一类新的树脂^[4], 但这种树脂很脆, 只能制成极薄的薄膜, 做为银的捺层, 不能做涂层应用, 所以实用价值不大。1855年, Louis Cornide^[5] 利用虫胶和天然树脂(透明树脂、山达脂、生橡胶)使其柔韧, 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^[6]。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年间, 人们便开始探索硝酸纤维素用的其它增塑剂。

1901年, Zahl^[7]申请磷酸三苯酯、三甲酚酯和三萘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, 由于其加工制品的优越性能及其难燃性的特点, 而被逐渐得到广泛应用。1925年, Ebenezer Reid^[8]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·苄酯获得做为增塑剂的专利^[9], 并被认醋是樟脑的代用品。后来还相继出现了其它的热塑性树脂, 聚做酸乙烯(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)先后商业化, 所有这些都需使用增塑剂——通常是苯二甲酸酯、磷酸酯或磺酰胺类。但增塑剂工业的真正迅速发展还是和聚氯乙烯工业联系在一起的。

2. 增塑剂和聚氯乙烯树脂

赛璐珞及其有关产品的缓慢发展, 是现代增塑剂和热塑性树脂的诱发时期。它的历史, 几乎多次与聚氯乙烯的迅速增长有关。1929年, Lucas P. Kyride^[10]提出“辛醇酯”的专利权, 他认为: “苯二甲酸二- β -2-乙基己酯”由于沸点高, 能增塑醋酸纤维素、乙基纤维素、酚醛树脂及其同系列塑料或模压制品。1933年, Waldo Semon^[11]提

4

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:这种聚氯乙烯可用做布基涂层、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,在乙烯基乙酸酯漆和低分子量的聚氯乙烯 α -聚合物中使用苯二甲酸酯(有二丁酯、丁酯·环己酯、戊酯·环己酯、二环己酯,苄酯·正丙酯)和芳基醚(有甘油二苄基醚、三苄基醚)做增塑剂的专利^[12, 13, 14]。1933年, Frank Reichel^[15]提出在金属、纸张、布匹和其它薄膜上使用聚氯乙烯先用苯二甲酸(二乙氧基乙酯)增塑、再溶于醋酸乙酯、丁酸乙酯和甲苯混合物中的漆中。这种漆除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氯乙烯/醋酸乙烯共聚物,用苯二甲酸酯或磷酸酯增塑后制成的留声机唱片,可代替古老的紫胶唱片^[16]。

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(由椰子油或棕榈油中的相应酸还原成醇再酯化而得)来改善聚氯乙烯制品的低温柔软性^[17]。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^[18]。

1940年,英国 Thompson-Houston 公司相继开发了在-40℃有优良低温柔软性的长链二元酸酯,如有芳环的癸二酸二苄酯、己二酸二苄酯和壬二酸二苄酯。而这些二元酸的二烷基酯一般都能达到-70℃或更低^[19]。

随后,具有更耐燃和优良挠曲温度的磷酸烷基芳基酯、以及环氧增塑剂、亚磷酸酯^[20, 16]、和能符合FDA(美国食品与药物管理局)要求,适用于食品包装、食品加工、粘合剂、涂料的无毒增塑剂也相继出现。

以上这些发现,使聚氯乙烯的工业化成为可能,也从而奠定了聚氯乙烯与增塑剂相互依存、相互促进发展的紧密联系。

3. 增塑剂的快速发展

随着由硝酸纤维素用增塑剂向聚氯乙烯用增塑剂的重点转移，加快了探索性能更好，质量更高的新增塑剂的步伐。第二次世界大战中由于缺乏橡胶，更增加了这种迫切性。1934年约有56种适用于树脂用的增塑剂能工业化生产，到1943年文献上记载的已有20,000种，其中的150种能工业化生产，60种沿用至今。

有报道，1945—1953年期间，约研制了3000种新增塑剂，即每月有20—30种有希望的增塑剂被筛选出来。1955年，Irving Skeist^[22]曾预言过，20年内增塑剂的产量将翻三番。实际上，到1975年全世界增塑剂的产量已接近32万吨，超过了Skeist预言的两倍，而且其中绝大部分用于聚氯乙烯的增塑。

第二次大战期间，苯二甲酸二甲酯（DMP）大量用于驱虫剂，苯二甲酸二丁酯（DBP）用做无烟火药的增塑剂。战争结束后，它们的用途则急剧下降。磷酸三甲酚酯（TCP）则用做电绝缘，但用量却逐渐减少。磷酸烷基·二苯酯1946年用量显著上升，因为它们能提供较好的低温柔曲性。60年代末70年代初由于扩大生产优良的阻燃剂，因此使磷酸酯的生产大幅度提高。

苯二甲酸二辛酯（DOP）及其它的苯二甲酸辛酯在所有增塑剂中最占优势。DBP则逐渐下降，苯二甲酸二乙酯（DEP）、DMP和二环己酯的情况大致与DBP相似^[23]。

工业上，要求增塑的聚氯乙烯要有较好的低挥发和耐低温性能，以便开发新的应用领域。例如，电气工业要求更耐久的安装设施，以流经更大的热量，这就要求所使用的增塑剂在较高的温度下不挥发。汽车工业要求增塑的聚氯乙烯在高达95℃还要耐久，在-30℃柔软不硬，而且不被紫外线（UV）降解，不被霉菌侵蚀。苯二甲酸直链醇酯（苯二甲酸直链混合辛·癸酯、DNODP-810、DNODP-610、苯二甲酸庚·壬·癸酯）大体能满足这些要求。

在此期间，也出现了许多低温使用时必不可缺少的脂肪族或无环增塑剂。其中最早使用的是链状二元酸酯；但它们太贵，只能在特殊的高质量的产品中应用。己二酸酯因价格适中，并具有优良的低温柔曲性，因此比其它增塑剂发展较快。