

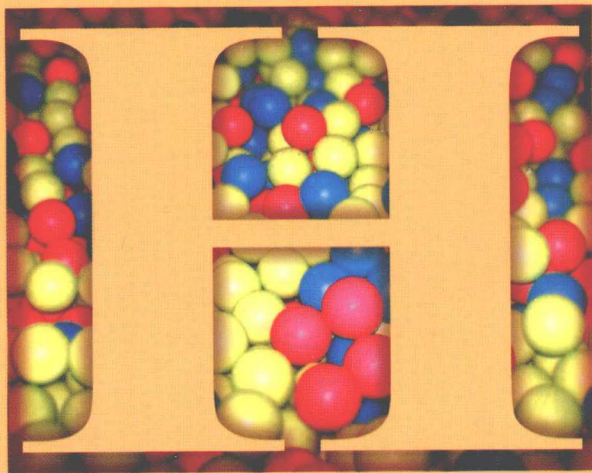
 塑料助剂系列丛书

丛书主编 欧育湘

环保增塑剂

Environmental Plasticizers

蒋平平 主编 周永芳 副主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

塑料助剂系列丛书

环保增塑剂

主 编 蒋平平
副主编 周永芳

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

环保增塑剂/蒋平平主编. 北京:国防工业出版社,
2009.10

(塑料助剂系列丛书)

ISBN 978-7-118-06445-2

I. 环... II. 蒋... III. 增塑剂—无污染技术 IV. TQ414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 115787 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 14½ 字数 417 千字

2009 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

《塑料助剂系列丛书》

编委会

顾 主 副 编	问 编 主 编 委	毛炳权	廖正品	杨明	
		欧育湘			
		李建军	郑德	龚浏澄	陈宇
		(按姓氏笔划排序)			
		于建	王玮	王朝晖	包永忠
		刘延华	孙忠祥	李杰	李玉清
		李建军	李钟宝	杨明锦	杨惠娣
		吴立峰	吴良义	沈琦	陈生
		陈宇	张晔	欧育湘	金译平
		周澜	周永芳	郑德	胡行俊
		高献国	唐煌	黄锐	龚浏澄
		蒋平平	腾谋勇	薛普峰	

序

我们谨以这套《塑料助剂系列丛书》献给中国塑料助剂及塑料行业的全体同仁,希望它能为提高中国塑料助剂及塑料行业的科学技术水平做出微薄的贡献。

塑料助剂是塑料工业不可或缺的主要原材料之一,它与树脂及塑料加工机械共同构成现代塑料工业的三大支柱。塑料工业的发展是与塑料助剂的发展密不可分的。可以说,没有丰富多样的塑料助剂,就不会有今天蓬勃发展的塑料工业,不会有具备各种优异性能的适用于常规和高新技术领域的工业塑料产品,也不会有为人民喜爱的绚丽多彩的日常塑料制品。

长期以来,塑料助剂一直为人重视,不仅因为它们能赋予塑料一系列能满足使用要求的可贵性能(如增塑性、耐热性、耐光性、阻燃性、耐冲击性、抗静电性、抗氧性、防雾性、抗菌性等),而且能增宽塑料的应用领域,促进废旧塑料的循环利用(一些废旧塑料在重新机械加工时需要添加某些特殊的助剂)。

塑料助剂发展至今天,已形成了几大类数十个剂种,如保持塑料性能的助剂(热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、抗臭氧剂、生物抑制剂等),改善塑料加工性能的助剂(增塑剂、冲击改性剂、加工改性剂、润滑剂、滑爽剂、脱模剂、除酸剂、交联剂、相容剂等),扩展塑料性能的助剂(阻燃剂、发泡剂、抗静电剂、抗菌剂、防霉剂、成核剂、透明剂、着色剂、增白剂、填充剂、增强剂、防雾剂、偶联剂等)。

从事塑料配方研制和塑料加工的科学家及工程师,可根据产品的性能要求和加工工艺,在广阔的范围内精心选用合适的塑料助剂。但要掌握应用塑料助剂的真谛,不但需要相当的理论指导,更需要丰

富的实践经验,细致入微的观察和严谨科学的分析论断。在塑料助剂天地中,人们甚至有机会在细微末节的技艺中施展自己的无尽才华。

现在,全球塑料助剂的年用量估计约 1000 万 t,其中增塑剂约 60%。北美、欧洲及亚太地区是全球三大塑料助剂市场,北美和欧洲各占 25%左右,亚太地区占 35%~40%,其他地区占 10%~15%。2007 年,中国塑料助剂的产量估计达 220 万 t 左右,表观消费量估计达 260 万 t 左右。2001 年—2008 年期间,全球塑料助剂的平均年增长率为 3%~4%。目前,中国从事塑料助剂生产的企业已有约 1000 家,但正向规模化、集约化的方向进行结构调整。今天,塑料助剂正向高效、长效多官能和低(无)毒方向发展,单一分子结构对应单一性能的传统方法虽然仍是人们公认的塑料助剂分子设计的理论基础,但复合化、高分子量化及环保化已成为新型塑料助剂研发的主线,随着人们对环保的日益重视和环保法规的日益严格,有些现有的传统塑料助剂正面临困境和显得无能为力,而一些性能可满足使用要求、价格可以承受且与环境及人类健康相容的绿色塑料助剂,肯定会受到用户的青睐,将拥有未来的市场和旺盛的生命力。

为提高中国塑料助剂工业的科学技术水平,提高和增加塑料助剂的门类、生产能力和质量,特别是为提高环保型新功能助剂的研发能力,以使中国的塑料助剂行业能拥有可持续发展的前景,我们撰编了这套《塑料助剂系列丛书》。丛书内容涉及塑料助剂的基础理论、合成、生产工艺、应用、性能测试、分析及技术安全等诸多方面。丛书的编者均系国内塑料助剂行业的知名学者和专家,书中不仅有他们对学科基础理论精湛而严谨的论述,还有他们从事塑料助剂生产和研发的实践成果,并从工业和研发的观点,对塑料助剂有一个全新的综述和总结。所以该丛书既具有较高的学术和理论水平,又有很强的实用性,理论与实践相得益彰。与国内以前出版的同类专著或教材相比,本套丛书在新颖性、系统性及全面性上,无疑远胜一筹。

我们相信,不仅对于塑料助剂行业,而且对于整个塑料行业从事

研发、生产及应用的工程技术人员,本丛书无疑是一套能提供理论指导和非常实用的工具书,对有关专业的大专院校师生,本丛书也可作为教学参考。我们希望读者能以愉快的心情阅读这套丛书,并从中发现塑料助剂的精彩世界,领略塑料助剂的精髓。

丛书编委会感谢为丛书撰编和出版进行了卓有成效工作和不懈努力的所有人员。尽管他们日常工作繁重,但仍于百忙之中为丛书尽职尽责。正是他们的贡献,才使丛书得以问世。

撰编塑料助剂丛书在国内尚属首次,且限于水平,丛书中的缺点、错误或不尽人意之处在所难免,我们热切期待来自读者的批评、建议和指正。

《塑料助剂丛书》编委会

欧育湘执笔

2008年12月

前 言

增塑剂是一种精细化学品,是世界上产量和消费量最大的塑料添加剂之一,为人类提供高品质塑料制品中起着不可或缺的作用。长期以来,增塑剂主要以邻苯二甲酸酯类产品为主,但随着科学技术的发展,功能 PVC 高分子材料在国民经济各领域中的应用日益增加,国际与国内日益严格的法规限制,对塑料助剂行业与工业 PVC 加工行业提出了新的课题,增塑剂在食品、医药工业、PVC 出口制品等领域中的应用越来越广泛,人们对环保型塑料助剂产品的开发与配方应用越来越重视。

编写本书的目的是为了提高从事塑料助剂行业和 PVC 制品加工行业人员的技术能力,引导增塑剂行业的产品结构调整和 PVC 加工业助剂选用,以便对塑料助剂行业向高效、复合、无毒、低成本方向发展起到积极的推动作用;解决在目前国际与国内对环保要求日益高涨情况下,如何进行产品结构的调整与生产,正确认识和选用环保增塑剂,合理地进行各种环保配方的设计;较为全面地介绍了塑料助剂行业及塑料加工企业最为关心的核心技术问题,如原材料的特性、安全性、生物毒性、环保类非邻苯二甲酸酯类增塑剂的生产技术、环保增塑剂产品性能、分析表征方法及工业聚氯乙烯制品中的环保配方应用等。

本书编写分工如下:蒋平平编写第 1 章、第 4 章、第 5 章并担任全书主编;卢云编写第 9 章、第 10 章;施赛泉、史润萍、刘伟伟编写第 2 章;周永芳、魏猛编写第 3 章,周永芳担任副主编;石晓永编写第 6 章;陈旻编写第 7 章、第 8 章;邬凤娟、蒋平平编写第 11 章;蒋平平、卢云负责全书的统筹与主审工作。

本书力图将近年来国内外开发各种非邻苯二甲酸酯类的环保增塑剂新产品并结合科研团队研究与开发过程中积累的素材尽可能完整地收入此书,但限于水平和资料,且增塑剂的品种和应用发展较快,因此,书中不足之处,热情希望读者指正。

编者

2009年4月于江南大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 工业 PVC 增塑剂	1
1.2.1 塑料助剂产业出现联合重组	2
1.2.2 主增塑剂增长降低	2
1.2.3 多品种产量增加用户南移	3
1.3 工业 PVC 增塑剂毒性研究	3
1.3.1 主增塑剂对医用塑料制品的影响	3
1.3.2 国外对主增塑剂毒性研究	4
1.4 PVC 增塑剂法规进程	5
1.5 增塑剂新品种研究与开发	6
1.5.1 生物降解型增塑剂	6
1.5.2 柠檬酸酯类增塑剂	6
1.5.3 环氧化增塑剂	7
1.5.4 聚酯类增塑剂	7
1.6 国内工业 PVC 增塑剂行业与产品结构	8
1.6.1 产品结构单一	8
1.6.2 节能减排与合成工艺	9
1.6.3 开拓非石油资源生产增塑剂	9
参考文献	10
第 2 章 植物油基及环氧增塑剂	11
2.1 概述	11
2.2 植物油基原料	11

2.2.1	天然油脂及脂肪酸	12
2.2.2	甘油	16
2.3	植物油基增塑剂的合成原理	16
2.3.1	酯化反应	16
2.3.2	酯交换反应	17
2.3.3	环氧化反应	18
2.4	植物油基增塑剂质量指标与性能	26
2.4.1	一元脂肪酸酯	26
2.4.2	甘油类增塑剂	31
2.4.3	环氧类增塑剂	34
2.4.4	环氧酯类增塑剂应用性能	47
2.5	环氧酯类增塑剂的应用配方	52
2.5.1	环保型涂料	52
2.5.2	环保塑料制品配方及加工性能	54
	参考文献	72
第3章	柠檬酸酯类增塑剂	75
3.1	概述	75
3.2	柠檬酸酯的产品种类、性能及主要用途	76
3.2.1	柠檬酸酯的产品种类	76
3.2.2	柠檬酸酯的性能	81
3.2.3	柠檬酸酯的主要用途	82
3.3	柠檬酸酯增塑剂的主要原材料	87
3.3.1	柠檬酸简介	87
3.3.2	醇类	91
3.3.3	酸酐	97
3.4	柠檬酸酯的合成工艺	100
3.4.1	柠檬酸酯的合成工艺	101
3.4.2	酰基柠檬酸酯的合成工艺	103
3.4.3	柠檬酸酯生产过程中三废的处理	104
3.4.4	柠檬酸酯的产品技术标准	106
3.5	柠檬酸酯的安全性	109

3.5.1	柠檬酸酯的生物降解能力	110
3.5.2	柠檬酸酯的生物毒性	110
3.6	柠檬酸酯在环保产品中的应用	111
3.6.1	柠檬酸酯增塑性能及在医疗制品中的应用	111
3.6.2	柠檬酸酯在儿童玩具中的应用	114
3.6.3	柠檬酸酯在生物降解塑料中的应用	115
	参考文献	117
第4章	二元酸与多元醇聚酯类增塑剂	119
4.1	概述	119
4.2	聚酯合成原理	120
4.2.1	聚酯增塑剂合成方法与研究	122
4.2.2	聚酯产品的制备方法	122
4.2.3	酸封端型聚酯增塑剂	126
4.2.4	醇封端型聚酯增塑剂	126
4.3	合成聚酯增塑剂机理	127
4.3.1	聚酯增塑剂相对分子质量计算	128
4.3.2	聚酯增塑剂密度、温度、熔点关系	129
4.3.3	聚酯增塑剂与高分子材料相互作用参数	129
4.4	生产工艺与质量要求	130
4.4.1	聚酯增塑剂生产工艺	130
4.4.2	生产厂、产品种类、性能及应用	133
4.5	聚酯增塑剂的性能及应用	133
4.5.1	混料压片和应用配方	135
4.5.2	应用性能测定	135
4.6	新型生物聚合物增塑剂	143
4.6.1	聚甘油酯增塑剂	143
4.6.2	蓖麻油基聚酯增塑剂	146
4.7	聚酯增塑剂在各类 PVC 塑料制品中的配方应用	148
4.7.1	聚酯增塑剂在 PVC 制品中配方原则	149
4.7.2	聚酯的应用配方	151
	参考文献	156

第 5 章 偏苯三酸与均苯四酸酯类增塑剂	158
5.1 苯多酸酯类增塑剂概述	158
5.2 苯多酸酯主要生产原料	159
5.2.1 偏苯三酸酐	159
5.2.2 均苯四酸二酐	160
5.2.3 偏苯三酸酐性质与产品指标	162
5.3 苯多酸酯增塑剂生产与质量要求	163
5.3.1 苯多酸酯类增塑剂生产过程	163
5.3.2 工业化苯多酸酯类增塑剂生产方式选择	164
5.3.3 工业化苯多酸酯类增塑剂催化剂选择	164
5.3.4 苯多酸酯杂质影响及提纯	165
5.3.5 苯多酸类增塑剂反应机理	166
5.3.6 国内外典型苯多酸酯质量指标	169
5.4 国外生产偏苯三酸三酯主要公司和品种	170
5.5 偏苯三酸酯类性能及工业应用	171
5.6 苯多酸酯增塑剂在各种塑料制品应用	187
5.6.1 偏苯三酸三酯与聚酯增塑剂在电缆料中 应用比较	187
5.6.2 苯多酸酯类在塑料中应用配方	188
5.7 均苯四酸四酯	191
5.7.1 均苯四酸四酯结构	191
5.7.2 均苯四酸四酯特性及应用	191
参考文献	194
第 6 章 对苯二甲酸二异辛酯	196
6.1 概述	196
6.2 生产工艺	199
6.2.1 直接酯化法	199
6.2.2 酯交换法	210
6.3 配方及应用举例	221
6.3.1 应用举例	221
6.3.2 配方	223

参考文献	225
第7章 新型非邻苯型增塑剂	228
7.1 概述	228
7.2 环己烷二羧酸酯系列	228
7.2.1 环己烷二羧酸酯主要性能	228
7.2.2 环己烷-1,2 羧酸壬酯主要的理化性质	229
7.2.3 环己烷-1,2 羧酸壬酯的合成工艺	230
7.2.4 催化剂的选择	230
7.3 三醋酸甘油酯	231
7.3.1 三醋酸甘油酯主要应用领域	231
7.3.2 三醋酸甘油酯质量指标	231
7.3.3 三醋酸甘油酯合成方法	232
7.3.4 催化剂的选择	232
7.4 2-乙基己酸混合酯	232
7.4.1 BET 物化性质	233
7.4.2 BET 物性比较(片材)	233
7.4.3 BET 物性对照	234
7.4.4 EBN 主要性能	235
7.4.5 EBN II 物性比较	236
7.5 季戊四醇脂肪酸酯	237
7.5.1 季戊四醇脂肪酸酯物化性质	238
7.5.2 季戊四醇脂肪酸酯合成工艺	238
7.5.3 催化剂的选择	238
7.5.4 季戊四醇脂肪酸酯在增塑剂中的应用	239
7.5.5 季戊四醇脂肪酸酯在 PVC 中的应用性能	239
7.6 蚕蛹油	240
7.6.1 蚕蛹油概述	240
7.6.2 蚕蛹油组成	240
7.6.3 蚕蛹油提取方法	240
7.7 二醇酯	241
7.7.1 二醇酯概述	241

7.7.2	二醇酯的质量指标	241
7.7.3	二醇酯的应用	242
7.7.4	合成工艺	242
7.8	离子液体[bmim]PF ₆	242
7.8.1	离子液体概述	242
7.8.2	1-丁基-3-甲基咪唑六氟硼酸盐	242
7.8.3	1-丁基-3-甲基咪唑六氟硼酸盐合成方法	243
7.8.4	1-丁基-3-甲基咪唑六氟硼酸盐应用	243
7.9	三羧酸酯	243
7.9.1	三羧酸酯概述	243
7.9.2	三羧酸酯在PVC中的应用性能	244
7.9.3	三羧酸酯的合成方法	245
7.10	N,N-二(2-羟乙基)甲酰胺	245
7.10.1	淀粉增塑剂	245
7.10.2	N,N-二(2-羟乙基)甲酰胺概述	245
7.10.3	N,N-二(2-羟乙基)甲酰胺合成方法	246
7.10.4	N,N-二(2-羟乙基)甲酰胺应用性能	246
7.11	混合性增塑剂	246
	参考文献	248
第8章	脂肪酸及脂肪酸酐酯类增塑剂	250
8.1	概述	250
8.2	合成工艺	250
8.3	催化剂的选择	251
8.4	应用与性能	251
8.5	主要品种	257
	参考文献	286
第9章	增塑剂的毒性、生物降解性与安全性	287
9.1	概述	287
9.2	毒性测试	288
9.2.1	急性毒性	288
9.2.2	慢性毒性	290

9.3	非邻苯类增塑剂毒性及相关措施	292
9.3.1	增塑剂的毒性作用	292
9.3.2	相关措施	296
9.4	生物降解测定	301
9.4.1	污染物质的可生物降解性	302
9.4.2	生化需氧量 BOD、化学需氧量 COD 的测定	305
9.5	产品的安全与生物性	316
9.5.1	常见增塑剂的理化性能及安全性能数据	316
9.5.2	产品的生物性	320
9.5.3	卫生安全性	323
	参考文献	324
第 10 章	环保增塑剂分析与测试方法	327
10.1	概述	327
10.2	环保增塑剂主要指标	328
10.2.1	柠檬酸酯类	328
10.2.2	对苯偏苯类	329
10.2.3	多元醇二苯甲酸酯类	331
10.2.4	二元酸酯类	331
10.2.5	环氧类	333
10.3	环保增塑剂化学检测方法	335
10.3.1	常见指标	335
10.3.2	环氧类增塑剂化学检测方法	364
10.3.3	其它	366
10.4	增塑剂现代仪器测定方法	366
10.4.1	红外光谱(IR)	367
10.4.2	热分析	372
10.4.3	气相色谱(GC)	378
10.4.4	色质联用(GC-MS)	386
10.4.5	核磁共振(NMR)	389
10.5	欧盟标准与测定范围	392
10.6	非邻苯类增塑剂的认定	401

10.6.1	相关指令要求	401
10.6.2	认证机构	405
10.6.3	认证实例	407
10.7	工业 PVC 制品中增塑剂的测定	410
10.7.1	增塑剂应用性能的测定	411
10.7.2	应用示例	420
	参考文献	432
第 11 章	环保 PVC 制品配方设计	434
11.1	环保 PVC 制品配方设计原则	434
11.2	配方设计的方法	435
11.2.1	单变量配方设计	436
11.2.2	多因素变量配方设计	436
11.3	配方计量表示方法	437
11.4	各类助剂的应用	438
11.4.1	增塑剂	438
11.4.2	热稳定剂	440
11.4.3	阻燃剂	442
11.4.4	润滑剂	443
11.5	配方设计实例	445
	参考文献	447