

# 国内外邻苯二甲酸酯类增塑剂的现状和展望

樊云峰

(化工部化学助剂科技情报中心站, 太原, 030021)

对邻苯二甲酸酯类增塑剂的国内外现状作了评述, 并对我国提高 DOP 和高分子量邻苯二甲酸酯类增塑剂的比例、降低 DBP 的比例、开发高性能的复合增塑剂提出了积极的建议。

关键词: 增塑剂 聚氯乙烯 展望

## 1 国内外生产和消费状况

邻苯二甲酸酯类增塑剂具有成本低、增塑效率高等优点, 是当今国内外用量最大的一类增塑剂, 广泛用于聚氯乙烯和氯乙烯共聚物中, 也有少量用于纤维素树脂和橡胶等材料中。现将近年来国内外邻苯二甲酸酯类增塑剂的产销情况简述如下:

(1) 美国 美国邻苯二甲酸酯类增塑剂产量在1990年创历史最高纪录, 达到90.7万t, 占增塑剂产量的80%, 其中邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的生产在1987年东山再起, 达到15.6万t, 比1986年增长16%。此后, DOP的产量一直保持这一水平, 1990年产量为15.9万t。

美国增塑剂的市场容量约73万t, 邻苯二甲酸酯类约占市场份额的70%。最景气的品种是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)。因DOP存在致癌嫌疑, 其市场由DINP取代的势头已经出现。几年前, 3个主要生产商Union Carbide、Allied-Signal和W R Grace公司放弃增塑剂生意, 使DOP的份额有所下降。本来DOP的用户认为邻苯二甲酸线型酯比DINP更通用, 但线型酯的主要生产商也已退出市场, 用户们只能转而选用DINP。线型酯定价高, 通常用于需要特殊性能的场所(低挥发度, 良好的低温柔韧性)。邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)主要用于压延薄膜、塑料板材和涂层织物, 在电线电缆领域因PVC逐渐被淘汰, 其市场份额已

在逐步丧失, 1989年的销售量为8.2万t, 只比10年前增长3%<sup>[1,2]</sup>。

(2) 日本 日本邻苯二甲酸酯类增塑剂产量占增塑剂的80%以上。因为消费量高于产量, 近年的进口量明显高于出口量。DOP是主要品种, 占增塑剂产销量的50%以上。如果把进口量计算在内, 1990年DOP的消费量比1989年增长8%;但由于原料辛醇和苯酐供应紧张, 同期生产量仅增长1%。DINP因物理性能好, 已成为仅次于DOP的品种<sup>[3,4]</sup>。

(3) 西欧 西欧邻苯二甲酸酯类增塑剂消费量的比例相当高。在1989年消费的100万t增塑剂中, 有50%是DOP, 40%是DINP、DIDP和邻苯二甲酸线型酯。联邦德国是西欧增塑剂消费量最高的国家, 约占25%的份额;其次是意大利、法国和英国。联邦德国增塑剂产量约占西欧的30%。1989年, 联邦德国生产DOP 20.8万t, DBP 2.3万t, DINP和DIDP 5.4万t, 其它邻苯二甲酸酯类增塑剂 6.1万t<sup>[5]</sup>。

(4) 中国 我国的邻苯二甲酸酯类增塑剂的比例较低, 1989年产量为16.2万t, 占增塑剂总产量的66.5%。通用品种DOP的比例偏低, 仅占增塑剂产量的40%左右, 而挥发性较大的DBP占20%以上。其原因主要是辛醇供应紧张。也因为高级醇难以得到, DINP和DIDP的产量极小, 年产量总在1000t上下徘徊<sup>[6]</sup>。

本文1992年1月10日收到。

## 2 品种进展

邻苯二甲酸酯类增塑剂属通用型,其生产技术和应用技术已很成熟,目前工业生产的品种基本上就是塑料工业所需要的。近年来,消费者对产品质量要求日益严格,促使增塑剂行业有机会生产高性能的品种,尤其是高分子量增塑剂日益受到重视。

### 2.1 内装饰件

汽车内装饰件和屋顶材的涂覆层要求增塑剂的挥发性要小。如果增塑剂易挥发,就易起雾,制品老化也快。许多国家都已制定了汽车工业结雾标准。目前最适用的增塑剂是中到长链醇的混合酯。除用中等线型的邻苯二甲酸 $C_9\sim_{11}$ 醇酯外,用邻苯二甲酸 $C_8\sim_{12}$ 醇酯也可取得很好的效果。它们的优点是:挥发性低,低温柔韧性和耐候性良好。

埃克森(Exxon)化学公司的Jayflex 911P是邻苯二甲酸 $C_9\sim_{11}$ 醇酯,具有挥发性低的优点,可用于汽车内装饰件中。另外,此产品的粘度和胶凝温度低,加工期间消耗的能量少。在荷兰鹿特丹生产后,在当地销路很好<sup>[7,8]</sup>。

巴斯夫(BASF)公司在线型邻苯二甲酸酯类增塑剂市场中居领先地位,其新产品商品牌号是Palatinol 91P。这是一种线型邻苯二甲酸酯,挥发性低,低温性能和电性能良好,可与偏苯三酸酯协同用于低起雾性的汽车用品中<sup>9</sup>。

我国邻苯二甲酸线型酯亦早有生产,但品种尚未系列化。

### 2.2 绝缘体

对于电线和电缆护套,耐老化性、尤其是耐热老化性能极为重要。因此,在过去10年里,DINP逐渐取代了DOP,现在大量使用的品种则是分子量更高的DINP。不过,对于性能较低的电缆,通常还使用DOP或DINP;对高性能的PVC绝缘体(105℃级),则需要使用偏

苯三酸 $C_8$ 和 $C_{10}$ 直链醇的酯。

在国际性大企业中,埃克森化学公司还是为DINP和DIDP的主要生产者之一,还是为数不多的原料-产品一体化企业之一。在亚洲,该公司宣布与南朝鲜钢铁化学公司合资在南朝鲜成立Kosxon化学公司,在项浦建设2万t/a的增塑剂装置,生产DINP和DIDP,并以埃克森化学公司Jayflex的商品牌号销售。该装置将在1992年投产,所需苯酐由南朝鲜钢铁化学公司苯酐工厂提供,醇由埃克森公司在世界各地的醇类产品供应网提供<sup>[10]</sup>。这表明,南朝鲜和亚洲在分子量增塑剂的生产 and 供应方面已迈出了重要的一步。

我国目前的DINP和DPDP的生产能力在2万t/a以上。仅金陵和齐鲁石化公司两套增塑剂装置的生产能力就达2万t/a DINP和DIDP及7.2万t/a DOP(或单产10万t/a DOP)<sup>[11]</sup>。但因原料醇不配套,高分子量增塑剂尚未形成生产规模,影响了PVC电缆的质量。

在新产品方面,埃克森和Aristech等公司都有分子量更高的品种应市。主要品种是邻苯二甲酸二异十一烷基酯DIUP、邻苯二甲酸二异十二烷基酯和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯。它们的挥发性极低,非常适合高温下具备高性能的电缆绝缘体使用。DIUP也是通用增塑剂,比DOP的性能好<sup>[7,12]</sup>。

高性能复合增塑剂的出现是增塑剂生产和应用领域的重大进展,也是优化成本/效能比的捷径。埃克森公司生产较低成本的邻苯二甲酸十一烷基·十二烷基酯(Jayflex UDP)后,建议与偏苯三酸三异壬酯(Jayflex TINTM)混合使用。后来,该公司进一步推出Jayflex 300,其化学成份是65%UDP与35%TINTM的复合物。将配合此复合物的PVC制品于136℃热老化7天后,制品拉伸强度保留率为100%,伸长率保留率80%,重量损失仅5.5%。在高性能的电缆绝缘体中,用此产品能极好地替代价格昂贵的偏苯三酸酯,所制品的挥发性很低,电性能、耐肥皂水性能良好、结雾少<sup>[13]</sup>。

### 3 对我国品种结构调整的建议

我国邻苯二甲酸酯类增塑剂的品种比较齐全,生产能力大于需求,只是优良品种的比例偏低,一些专用品种尚未开发。建议进行三方面的品种结构调整。

#### a. 提高 DOP 等优良品种的比例

因为 DBP 挥发性较大,我国塑料行业一般都不愿使用,国外的用量也很少。建议我国大幅度降低 DBP 的使用比例,利用部份丁醇,生产性能良好的邻苯二甲酸丁基·大分子基酯类品种。美国孟山都化学公司生产一系列邻苯二甲酸烷基·芳香基酯,近年邻苯二甲酸丁·苄酯的生产量在5.7万 t/a 以上,还准备从丁醇出发开发新品种,其生产和应用技术可以借鉴。

DOP 是国内外用量最大的通用品种,建议我国配套生产更多的辛醇,使 DOP 生产量能达到增塑剂产量的 50% 以上,以满足塑料行业的需求。

#### b. 增加高分子量品种的产量

我国汽车工业、电缆行业和装潢业正处于发展时期,对高分子量增塑剂的需求日益增多。建议尽快配套原料,增加线型酯、DINP、

DIDP 和 DTDP 等品种的产量。

#### c. 开发复合品种

加强应用开发能力,根据不同用户的需求,直接供应复合增塑剂,特别是高性能的复合品种。这样可以简化塑料加工行业的配料工作,节省本来就缺乏的高性能增塑剂用量,优化成本/效能比。

### 参考文献

- 1 Modern Plastics, 1990,66(11): 203
- 2 精细石油化工, 1991,(2): 60
- 3 フインケミカル, 1991,20(8):64
- 4 盐どとポリマー,1991,31(7): 20
- 5 Menzel B et al. German Plastics,1990,80(7):30
- 6 曹慧珍. 世界化学工业年鉴,北京: 化工部科技情报研究所, 1991. 141
- 7 Modern Plastics International,1989,19(7):49
- 8 北京化工, 1991,(1): 53
- 9 Additives for Polymers,1989,19(2): 4
- 10 European Chemical News,1991,56(1457): 28
- 11 陈纛, 精细石油化工, 1991,(5):65
- 12 Plastics Technology,1991,37(8): 497
- 13 Tetsuj Ishibashi. Japan Plastics Industry Annual. 1986, 80

## PRESENT STATUS AND PROSPECT OF PHTHALATE PLASTICIZERS

Fan Yunfeng

(The Chemical Additives Scientific Technology Information Centre,  
The Ministry of Chemical Industry)

### ABSTRACT

The general situation at home and abroad of phthalate plasticizer is reviewed. The suggestions of increasing the proportion of DOP and high molecular weight phthalate plasticizers, decreasing the proportion of DBP and developing the high-effective plasticizer blend are brought out.

**Keywords:** plasticizer, polyvinyl chloride(PVC), present status, prospect