

最新己二酸聚酯增塑剂的开发与应用

汪多仁

(中国石油吉林石化公司, 吉林 吉林 132101)

摘要: 新工艺己二酸聚酯增塑剂, 特别是用己二酸异构体混合物和三价醇酯化生成三价酯。与现有增塑剂相比, 当将新工艺增塑剂应用于树脂时, 与应用常规增塑剂相比, 可以将迁移阻力和热损失保持在同等水平, 并且可以显著提高机械性能、吸收率、应力迁移和增塑效率。

关键词: 己二酸聚酯增塑剂; 制备; 应用

中图分类号: TQ330.384

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)02-0046-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.02.011

1 理化性质

己二酸正辛-正癸酯(ODP)是由己二酸与直链正辛醇、正癸醇酯化合成的直链脂肪二元酸混合酯。为无色透明液体。相对密度 0.918(20 °C), 凝固点 -5 °C, 沸点 235 °C (533.288 Pa), 闪点 205 °C, 折射率 1.447(25 °C)。黏度 16 mPa·s(20 °C)。溶于矿物油、汽油和大多数有机溶剂, 不溶或微溶于甘油、乙二醇类和某些胺类溶剂, 水在本品中的溶解度 <0.1%(25 °C)。是性能优良的耐寒性增塑剂。

己二酸三酯增塑剂组分存在 3 个酯基, 由于酯基较多, 分子可以在高分子链内固定, 与树脂相容性好, 与其他添加剂混和性好。在保持耐移性和加热减量适当水平的同时, 表现出塑化效率和机械物性优秀。

此外, 与石油系增塑剂等不同, 由于己二酸聚酯分子内不存在苯环, 作为环保增塑剂, 性能与石油系增塑剂相比评价更为优秀。这与以往从多价酸和单醇的反应中制造增塑剂不同在于, 是用多价醇和单羧酸反应制成的全新增塑剂。

2 技术指标

己二酸正辛-正癸酯的技术指标见表 1。

表 1 己二酸正辛-正癸酯的技术指标

色泽(APHA)	小于 100
酸值:(mgKOH/g)	小于 0.03
相对密度	0.919
水份	小于 0.1%
闪点	205 °C

3 生产技术

3.1 生产实例一

制备己二酸正辛-正癸酯。

工艺包括酯化、脱醇、中和水洗、汽提、精制与过滤五个工序。

将己二酸与辛-癸醇按 1:2.15 摩尔比投料, 加入苯溶剂 60 mL, 于 110 °C 加入总量 1.5%~2.5% 对甲苯磺酸催化剂, 于 135~145 °C 酯化, 转化率 100%。酯化终点酸值 0.4 mg KOH/g。

在降膜蒸发器内脱醇, 压力 4 000~6 000 ba, 温度小于 160 °C, 脱醇后粗酯在温度 155 °C 时加入 0.1%~1% 无水干燥纯碳酸钠搅拌 1 h, 用反应生成水洗, 酯值 0.02~0.03 gKOH/g。向粗酯中加入 1% mgO 和 1% 活性白土搅拌 40 min, 用气提脱除水分, 溶剂及残存的杂质, 经过滤得成品。

3.2 生产实例二

钛酸酯催化剂催化生产己二酸 1, 3-丁二醇复合二辛酯^[2-3]。

将 234 g 己二酸、36 g 1, 3-BDO (1, 3, 丁二醇)、208 g 2-乙基己醇和 0.8 g 钛酸酯催化剂在酯化反应釜内加热, 反应初期加入少量甲苯共沸脱水, 出

作者简介: 汪多仁 (1956-), 男, 高级工程师, 高级翻译, 吉化公司增塑剂业内专家, 中国塑料包装专家委员会专家, 主要从事新产品开发和翻译工作。

水量达到计算量的 1/3 时加入剩下的 104 g 辛醇，最后投入剩下的 58 g 醇。反应 3 h 后粗略计算出水量，酸值 1.3 mgKOH/g，4.5 h 后酸值 0.03 mgKOH/g。将反应液减压加热装置改为蒸馏装置，蒸馏过剩的辛醇，在 3 mm Hg，160 °C 搅拌回收定量的 2-乙基己醇。用 0.2 g 苛性钠中和后用热水洗净，于 150~180 °C、0.3 mm Hg 减压蒸馏得 180 g 己二酸-1，3-丁二醇二辛酯，分析测 20 °C 黏度为 70 mPa·s，聚合度 1 050。

3.3 生产实例三

制备己二酸三酯。

新工艺的实例，在增塑剂组分原料中含有三价酯的烷氧基来源于分枝化度在 2.0 以下的己二酸异构体混合物，分枝化度是指在组分内的烷氧基有多少个分枝碳，程度取决于该物质的质量比。如，假设己二酸混合物中含有 60%（质量分数）1-己二酸、30%（质量分数）2-甲基戊二酸和 10%（质量分数）2-乙基丁酸，则上述各羧酸的分支碳数分别为 0、1 和 2，分支化度为 $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2/100)]/100$ ，可以是 0.5。

所需的分枝化度在 1.5 以下、1.3 以下、1.2 以下或 1.0 以下。此外，它可以是 0.1 或更高、0.2 或更高、0.3 或更高。新工艺环戊二酸的分支碳数为零。增塑剂组分包括三环烷氧基来源于分枝化度 2.0 以下的己二酸（hexanoic acid）异构体混合物。为了使上述效果实现更加最佳和可取，己二酸异构体混合物必需地包括 2-甲基戊二酸和 3-甲基戊二酸。在异构体混合物中，多种异构体中必须包括上述两种异构体，从而使前述效果更具再现性。

己二酸异构体混合物可在 2-甲基戊二酸及 3-甲基戊二酸中进一步包括 1-己二酸和环戊二酸。

新工艺的实例增塑剂组分是通过适当地进行酯化反应完成的。如符合上述条件，特别对异性体混合物内分支型己二酸的比例控制，没有特别的限制。

酯化是将己二酸异构体混合物和所需化合物投入后加入催化剂，在氮气气氛下反应；去除未反应的醇，中和未反应的酸及减压蒸馏脱水过滤得成品。酯化过程如下。

在装有搅拌器、冷凝器和德坎特的反应器中，加入己二酸异构体混合物 1 360 g，其中包括 9%（质量分数）1-己二酸、35%（质量分数）2-甲基戊二酸、44%（质量分数）3-甲基戊二酸、7%（质量分数）4-甲基戊二酸和 5%（质量分数）环戊二酸，1 360 g 乙

二醇和 276 g 己二酸。在 100~140 °C 和氮气气氛下进行酯化反应，之后去除未反应酸，将催化剂及产品用碱水溶液中和和水洗，精制出未反应原料及水分，最终得到三酯增塑剂组分。

3.4 生产实例四

用己二酸为异构体混合物，含 20%（质量分数）1-己二酸，30%（质量分数）2-甲基戊二酸，35%（质量分数）3-甲基戊二酸，除使用了 5%（质量分数）4-甲基戊二酸和 10%（质量分数）环戊二酸的混合物 1 360 g 外，与上例操作过程相同，得到三酯增塑剂组分。

3.5 生产实例五

使用己二酸己二酸为异构体混合物，含 2%（质量分数）1-己二酸，40%（质量分数）2-甲基戊二酸，50%（质量分数）3-甲基戊二酸，除使用了 2%（质量分数）4-甲基戊二酸和约 6%（质量分数）环戊二酸混合物 1 360 g 外，与上例 3 操作过程相同，得到己二酸三酯增塑剂组分。

3.6 生产实例六

使用己二酸异构体混合物为 5%（质量分数）1-己二酸、50%（质量分数）2-甲基戊二酸、30%（质量分数）3-甲基戊二酸及 15%（质量分数）环戊二酸混合物 1 360 g，与上例 3 操作过程相同，得到三环戊二酸系增塑剂。

4 塑化技术

4.1 塑化实例一

塑化 PVC。

将平均聚合度为 1 050 PVC 100 g，有机锡稳定剂 2 g 和其他添加剂与此己二酸正辛-正癸酯增塑剂 50 g，在 160~165 °C 混练机内混炼 3 min，于 170~175 °C 加压成形制成 1 mm 试片。在 21 °C 放置 48 h 测定表面硬度取平均值，将增塑效率与 DOP 进行比较，己二酸正辛-正癸酯 45 g 与 DOP 80 g 的增塑效果相同，且挥发性低，为综合性能优良的增塑剂。

易挥发性损失远低于己二醇二辛酯，耐热老化性好。具有优良的抗寒性。

耐油性：相当于 DOA，DINA。特别是，己二酸正辛-正癸酯组分 95/5 最为优良。

耐水性好：己二酸正辛-正癸酯耐水性好于 DOA，DINA。

兼容性：优于 DOA。特别是己二酸正辛-正癸酯

组分显示出良好的相容性。

4.2 塑化实例二

塑化聚乳酸热成型挤压配方见表 2。

表 2 塑化聚乳酸热成型挤压配方

55%~75% (质量分数) 聚乳酸
5%~15% (质量分数) 共聚酯与己二酸多酯
4%~9% (质量分数) 水滑石
1%~5% (质量分数) 99.99% 纯纳米二氧化硅
0.2%~1% (质量分数) 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷
(平均粒径 250 nm)

将上述化合物混合,用双螺杆混炼。得到的混合物填充在热成型的挤出装置,在温度不超过 160 °C 获得 0.1~45 mm 的厚度片材。

4.3 塑化实例三:塑化橡胶

4.3.1 适用配方组分

新工艺中使用的橡胶可以是天然橡胶(NR)、丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、乙烯-丙烯橡胶、丁基橡胶(IIR)如丙烯酸橡胶。在 100 份(质量)橡胶组分中添加 25~70 份(质量)三酯增塑剂。炭黑用量 30 份。其他配合剂可以是硫化剂、硫化促进剂、填料、软化剂、抗氧化剂,可以按照需要添加其他添加剂。硫化剂与硫化促进剂用量分别为 1.25~1.75 份,硬脂酸用量为 5 份。

4.3.2 塑化过程

使用 SBR(SBR 1500:日本合成橡胶股份有限公司)100(质量)加入上述增塑剂与其他组分,在班伯里密炼机中进行混炼,使用轧机卷成片材。得到 2 mm 厚板。在压力 150 °C × 200 kg/cm² 下加压硫化 20 min。

4.3.3 性能测试

用所得到的片材,按照以下方法测定拉伸性能、耐热性和耐冷性。

符合 JIS K 6301 拉伸性能(拉伸试验)。

符合 JIS K 6301:硬度(硬度测试)。

标准(老化测试) JIS K 6301:热测试。

挥发份:测定 120 °C 烤箱内质量的变化。

符合 JIS K 6745(低温扭转试验):抗寒性。

测量低温弹性模量。

试验结果表明新工艺增塑剂耐热性好、波动性低、抗寒性非常出色。用于橡胶增塑剂,改进良好平衡的耐久性、耐热性、耐寒性和耐迁移。

4.4 塑化实例四

实验配方使用实施例和比较例增塑剂,比较例 1 采用 DOP(Lg 化学)增塑剂。比较例 2 采用 DINP(Lg 化学)增塑剂。

4.4.1 实例 1

使用“直链氯乙烯聚合物”是氯乙烯聚合物的种类之一,可以通过悬浮聚合或主体聚合等方式聚合。是指具有数十至数百微米大小、分布着大量气孔的多孔颗粒形态、无凝聚性、流动性优良的聚合物。

(1) 配方

糊状氯乙烯聚合物(Kh-10)100(质量)份、增塑剂 70(质量)份、稳定剂(BZ119)3(质量)份、发泡剂(AC5000)3(质量)份及填充剂(OMYA-10)40(质量)份

(2) 操作

1 000 r/min 搅拌 15 min。

4.4.2 实例 2

使用实例和比较例的增塑剂,按以下配方和制作条件制作。

(1) 配方:直链氯乙烯聚合物(LS100)100(质量)份、增塑剂 50(质量)份和稳定剂(BZ-153T)3(质量)份。

(2) 操作:98 °C,700 r/min 搅拌。

(3) 评估。

a. 黏度:布鲁克菲尔德(Brookfield)黏度,用布鲁克菲尔德(LV type)黏度计测量,用 64 主轴(spindle),测量速度 6 r/min 和 60r/min,测量温度 25 °C 和 40 °C。

其他操作方法同上。

b. 硬度:利用 ASTM D2240,用 3T 试片对 25 °C 肖尔硬度(S shore“A”和“D”)进行 10s 测定。数值越小,塑化效率越高。

c. 拉伸强度(tensional strength):按照 ASTM D638 方法,利用测试仪器 U.T.M(制造商;Instron,型号;4466)将十字头速度(cross head speed)拉至 200 mm/min,测定 1T 试片的剪切点。用下式计算:

抗拉强度(kgf/cm²) = 载荷值(kgf) / 厚度(cm) × 宽度(cm)

d. 伸长率(elongation rate)测定:按照 ASTM D638 方法,利用上述 U.T.M 将十字头速度(cross head speed)拉至 200 mm/min,测定 1T 试片剪切点后,用下式计算:

伸长率 (%) = 伸长后长度 / 初始长度 × 100

e. 迁移损失 (migration loss): 按照 KSM-3156 获得厚度超过 2 mm 的试片, 在 1T 试片两面黏贴玻璃平台后, 施加 1 kgf/cm² 载荷。试片在热风循环式烤箱 (80 °C) 中放置 72 h 后取出, 常温冷却 4 h 后去掉试片两侧的玻璃板, 测量玻璃板和规格板放置在烤箱前后的质量, 计算损失量。

损失量 (%) = [(初始试片质量) - (烤箱放置后试片质量)] / (初始试片质量) × 100

f. 加热减量 (volatile loss) 测定: 将上述制作的试片在 80 °C 工作 72 h, 测定试片的质量, 用下式计算计算。

加热减轻 (% (质量分数)) = [(初始样品质量) -

(工作后样品质量)] / (初始样品质量) × 100

g. 压力测试 (耐压性): 将厚度 2 mm 的试片弯曲, 在 23 °C 放置 168 h, 观察渗出程度, 结果用数值记录下来, 越接近 0, 越表现出优秀的特性。

h. 吸收速度测量。

在吸收速率 73 °C、60 r/min 的条件下, 使用 Planetary mixer (Brabender, P600) 树脂和酯类化合物相互混合, 测定使搅拌机扭矩趋于稳定所需的时间。如果测量吸收速度不到 4 min, 就可以认为是在加工过程中反复发生增塑剂的吸收, 如果超过 9 min, 就可认为是吸收本身不太好。因此, 如在 4~9 min 间没有测量到值, 认为是不可加工的。

(4) 评估结果

表 3 评估结果

硬度 / [kgf·(cm ⁻²)]	拉伸强度 / %	伸长率 / %	迁移损失 / (mm:ss)	加热减量	耐压性	吸收速度 (ShoreA)
实例 1	80.6	34.1	201.8	336.4	4.54	2.50
实例 2	80.4	34.0	205.7	335.8	4.20	2.10
实例 3	80.7	34.5	204.9	332.5	4.62	2.60
实例 4	80.5	34.2	207.8	339.8	4.00	2.00
比较例 1	83.9	38.4	195.1	323.4	1.53	1.57
比较例 2	85.9	40.1	203.7	323.4	2.47	0.73

5 结论

(1) 经确认, 新工艺实例中的增塑剂组分与传统的邻苯二甲酸酯类产品相比, 显著提高了伸长率, 增塑效率非常高, 吸收速度明显提高, 特别是与现有的增塑剂相比, 增塑效率在加热减量, 乃至耐压性方面, 得到了很大的提高。塑化效率和吸收速度同时优秀, 可以确认加工性非常好, 适合量产, 是一类稳定的产品。

(2) 经确认, 传统的邻苯二甲酸酯系增塑剂虽然具有高性能, 但引发致命的环境问题。实例中的增塑剂组分塑化产品达到了同等以上的水平, 作为全新替代增塑剂非常合适。

(3) 经确认, 新工艺在加热减量方面也表现出了大大优化的结果。新工艺增塑剂组分体现的改善效果特别是基于以己二酸异构体混合物原料利用的结果。

6 述评

己二酸正辛-正癸酯 (ODP) 与己二酸 1, 3-丁二醇复合二辛酯作为聚酯增塑剂复合用于塑化材料时与己二酸支链醇相比具有更好的耐低温性能, 且挥发损失、耐热性和耐光性、耐水抽出性等也较支链醇酯

优良。当与邻苯二甲酸酯共用时, 能改进聚氯乙烯酯酸乙酯共聚物乳液性能, 广泛地用于聚酯酸乙酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、硝酸纤维素和乙基纤维素的耐寒增塑剂。可作聚氯乙烯、聚酯酸乙酯、氯乙烯共聚物、聚苯乙烯等树脂的耐寒增塑剂。

新工艺由于分支型烷氧基中的特定分支烷氧基以一定比例存在, 使之在塑化效率和耐移性 / 减量特性的物性上更加均衡, 加工性得到优化。由于组分内包含多个三位一体的相互作用, 在抗拉强度和伸长率等机械物性及耐压性方面可以达到显著的改善。

这不仅可以在环境问题上完全自由的物质, 还可以实现显著改善现有产品抗拉强度, 显著改善产品的耐移动性和耐压性, 与现有商用产品相比, 不仅可以实现物性之间的平衡。还可以实现大幅提升产品的品级。

新工艺涉及基于三酯的增塑剂组分, 当应用于树脂时, 与应用常规增塑剂相比, 可以将迁移阻力和热损失保持在同等水平, 并且可以显著提高机械性能、吸收率、应力迁移和增塑效率。且塑化效率和机械物性优秀。

Development and application of the latest adipic acid polyester plasticizer

Wang Duoren

(PetroChina Jilin Petrochemical Company, Jilin 132101, Jilin, China)

Abstract: This study introduces a new preparation process of adipic acid polyester plasticizer, especially the esterification reaction between adipic acid isomer mixture and trivalent alcohol to generate trivalent ester. Compared to traditional plasticizers, the plasticizers prepared by this process not only maintain migration resistance and heat loss at a level comparable to conventional plasticizers when applied to resins, but also significantly improve mechanical properties, absorption rate, stress migration, and plasticizing efficiency.

Key words: adipic acid polyester plasticizer; preparation process; application effect

(R-03)

阿拉伯塑料展关注 AI 与可持续发展，签署超 2 亿元项目

Arab Plastics Exhibition focuses on AI and sustainable development, signs over 200 million yuan project

2025 年 1 月 9 日，在迪拜举行的第 17 届阿拉伯塑料、石化、回收与可持续发展展览会（ArabPlast 2025）圆满落幕。展会期间，阿联酋及海湾地区与欧洲石化公司签署了总价值超过 1 亿迪拉姆（约合人民币 2 亿元）的合作协议，旨在启动生产环保原材料和支持可持续发展目标的项目。

环保政策和技术进步 重塑塑料行业

展会为期三天，重点关注环保政策与人工智能对塑料和石化行业未来发展的影响。

据阿联酋通讯社报道，有参展企业负责人表示，环保政策和技术进步已成为重塑塑料行业的两大关键驱动力。这些因素不仅促使企业采用更可持续的生产和回收模式，也促进了创新在各个环节中的深入应用。

“Ecopolymers”和“Ecopatch”公司的执行总监哈立德·卡比指出，塑料作为日常生活中不可或缺的一部分，正面临严峻的环保挑战。他强调，推广回收和垃圾分类是解决这一问题的最佳途径，尤其是在食品相关领域，更需严格遵守健康标准以确保安全。同时，消费者环保意识的提升也正在推动企业采纳更多可持续技术与措施。

“FAM Recycling”总经理巴萨尔·加达瓦拉指出，人工智能技术对于塑料回收至关重要。通过追踪塑料垃圾来源，人工智能能够减少垃圾填埋量，并显著降低成本。此外，根据联合国框架制定的全球统一回收政策预计将在今年年底出台，该政策旨在推动各国采用有效的回收战略，从而降低行业成本并提升市场竞争力。

日本企业“Shibaura Machine”的负责人山野·阿德表示，人工智能与自动化技术正在显著提升塑料制造效率。例如，通过远程监控与自动化操作，公司能够减少对人力资源的依赖，从而降低运营成本。他强调，此次展会为企业与客户展开初步讨论提供了宝贵机会，在食品包装轻量化材料等扩展项目中，人工智能将发挥重要作用。

摘编自“废塑料新观察”

(R-03)

