

橡塑助剂

## 生物基甘油酯类增塑剂的合成及性能

沈一蕊<sup>1,2,3</sup>, 周津君<sup>1</sup>, 沈曙光<sup>3</sup>, 周文斌<sup>3</sup>, 刘德开<sup>4</sup>, 蒋平平<sup>2\*</sup>

(1. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 3. 浙江镇洋发展股份有限公司, 浙江 宁波 315200; 4. 南开大学 电子信息与光学工程学院, 天津 300350)

**摘要:** 以甘油和不同结构脂肪酸(正辛酸、2-乙基己酸、正戊酸和 2-甲基丁酸)为原料, 采用直接酯化法制备了甘油酯类生物基增塑剂[甘油三辛酸酯、甘油三(2-乙基己酸)酯、甘油三戊酸酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯]。利用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 对其结构进行了表征。对比了 4 种增塑剂塑化的聚氯乙烯(PVC)试片与邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)塑化的 PVC 试片的性能。结果表明, 与 DEHP 塑化的 PVC 试片相比, 甘油三戊酸酯/PVC 试片的断裂伸长率提高 151.0%; 甘油三辛酸酯/PVC 试片的初始降解温度( $T_{5\%}$ )提高 12.3 °C; 甘油三(2-甲基丁酸)酯/PVC 试片的耐抽出性更好, 均具有替代 DEHP 的潜力。增塑剂的构效关系表明, 在相同相对分子质量下分子结构中支链多的增塑剂与 PVC 之间的相容性和耐抽出性更好, 但热稳定性和耐挥发性降低。

**关键词:** 生物基增塑剂; 聚氯乙烯; 甘油基酯; 构效关系

中图分类号: TQ414 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1699-07

## Synthesis and properties of bio-based glyceryl ester plasticizers

SHEN Yirui<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Jinjun<sup>1</sup>, SHEN Shuguang<sup>3</sup>, ZHOU Wenbin<sup>3</sup>,  
LIU Dekai<sup>4</sup>, JIANG Pingping<sup>2\*</sup>

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. Zhejiang Ocean Development Co., Ltd., Ningbo 315200, Zhejiang, China; 4. Department of Electronic Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** A series of bio-based glyceryl ester plasticizers [glycerol trioctanoate, glycerol tri(2-ethylhexanoate), glycerol trivalericate, glycerol tri(2-methylbutyrate)] were synthesized by direct esterification of glycerol with different fatty acids (octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, valeric acid and 2-methylbutyric acid), and then characterized by FTIR and <sup>1</sup>HNMR. The plasticizing effects of the prepared plasticizers on polyvinylchloride (PVC) formulations were investigated with commercial plasticizer bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) used as control. The results showed that compared with those of the PVC test sheet plasticized by DEHP, the elongation at break of PVC test sheet plasticized glycerol trivalerate was increased by 151.0%, the initial degradation temperature of PVC test sheet plasticized by glycerol trioctanoate displayed an improvement of 12.3 °C, and the volatility resistance of the one plasticized by glycerol tri(2-methylbutyrate) was also enhanced, indicating that the obtained plasticizers show the promise to fully or partially replace DEHP. Furthermore, the structure-activity relationship analysis for the plasticizers demonstrated that plasticizers with more branched chains in molecular structure at the same relative molecular mass had better compatibility and extraction resistance with PVC, but with reduced thermal stability and volatility resistance.

**Key words:** bio-based plasticizers; polyvinyl chloride; glyceryl esters; structure-activity relationship

增塑剂是塑料制品中最重要的助剂之一, 已被广泛用于医疗器械、汽车制造、儿童玩具、食品包

装、涂料和电气绝缘等领域的塑料制品。邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯

收稿日期: 2022-02-17; 定用日期: 2022-04-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220133

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51623A); 宁波工程学院科研启动金基金资助项目

作者简介: 沈一蕊(1992—), 女, 讲师, E-mail: shenyir@nbut.edu.cn. 联系人: 蒋平平(1957—), 男, 教授, E-mail: ppjiang@jiangnan.edu.cn.

(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) 等邻苯二甲酸酯类增塑剂是目前工业上使用最多的增塑剂品种, 但是邻苯二甲酸酯类增塑剂容易从塑料制品中迁移出来<sup>[1]</sup>, 随着邻苯二甲酸酯类增塑剂的生殖毒性被证实<sup>[2-5]</sup>, 国内外针对邻苯二甲酸酯类增塑剂的法律法规相继出台<sup>[6-7]</sup>, 极大限制了其在塑料制品中的应用。开发生产成本低、增塑效率高且无毒的环保增塑剂是解决当前以及未来增塑剂行业的关键<sup>[8-9]</sup>。

来源于生物质原料的生物基增塑剂具有可再生、可降解、无毒、耐溶剂抽出和增塑效果好等优点, 是邻苯二甲酸酯类增塑剂潜在的替代品<sup>[10-11]</sup>。目前, 生物基增塑剂的种类主要有环氧增塑剂、聚酯增塑剂、阻燃增塑剂、柠檬酸酯类增塑剂和甘油酯类增塑剂等<sup>[12]</sup>。常见的环氧增塑剂有环氧大豆油、环氧脂肪酸甲酯等, 这类增塑剂能够吸收和中和 PVC 在光解或者热解过程中释放的 HCl, 可以阻止 PVC 的进一步分解, 有利于提高 PVC 的光热稳定性<sup>[13]</sup>。但是, 环氧化反应过程复杂、较难控制, 易产生副产物。聚酯增塑剂相对分子质量 (简称分子量) 大, 具有优异的耐挥发性, 但是与 DEHP 相比, 聚酯增塑剂的塑化效率和加工性差<sup>[14]</sup>。柠檬酸酯类增塑剂由于安全、无毒和塑化效果好等特点, 被认为是可替代 DEHP 的增塑剂, 被美国、欧盟等国家批准用于食品接触材料、婴幼儿玩具和医疗卫生等塑料制品中<sup>[15]</sup>。但是, 柠檬酸酯类增塑剂成本高、价格贵, 不能完全替代 DEHP, 只能用于高档塑料制品中。

甘油是生产生物柴油时得到的副产品, 价格低、产量大, 甘油分子中有 3 个—OH, 可通过一步酯化反应生成甘油酯类增塑剂, 反应过程简单, 获得的甘油酯类增塑剂与 PVC 塑化效果好、可生物降解、可大大提高 PVC 的断裂伸长率。PALACIOS 等<sup>[16]</sup>以甘油为主要原料, 分别与丙酸、丁酸、异丁酸和苯甲酸等进行酯化反应, 生成相应的甘油酯类增塑剂应用于 PVC 中, 所得甘油酯类增塑剂在 PVC 中具有较好的增塑效果, 但是增塑剂分子量小、易挥发。

本文从设计增塑剂的分子结构出发, 以甘油作为主要的生物基原料, 将其分别与正辛酸、2-乙基己酸、正戊酸和 2-甲基丁酸进行一步酯化反应, 制备得到 4 种不同结构的生物基环保无毒甘油酯类增塑剂。研究 4 种增塑剂在 PVC 中的应用情况, 并与 DEHP 塑化的 PVC 试片进行对比, 利用 TG、万能试验机和 DSC 分别对 PVC 试片的热稳定性、力学性能和玻璃化转变温度进行研究, 同时研究增塑剂的耐抽出和耐挥发性能。另外, 选择的 4 种单元酸结构分别为直链结构的单元酸和带有支链结构的单元酸, 可以从增塑剂的分子结构出发, 研究增塑剂的分子结构与增塑性能之间的关系, 为高性能环

保增塑剂的设计与合成提供一定的理论借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

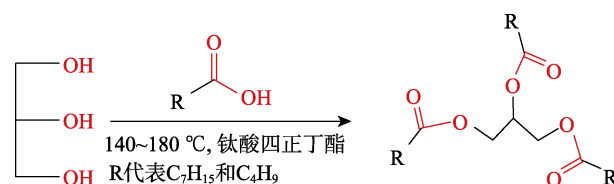
丙三醇 (甘油)、正戊酸 (简称戊酸)、正辛酸 (简称辛酸)、环己烷、钛酸四正丁酯、氢氧化钠、氯化钠、乙酸乙酯、四氢呋喃、无水硫酸钠和 DEHP, AR, 国药集团化学试剂有限公司 (上海); 2-乙基己酸、2-甲基丁酸, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 实验用水均为去离子水; 试片所用 PVC 树脂粉 (S-1300), 南京金陵化工有限公司。

1100SF 型热重分析仪 (TG), 瑞士梅特勒-托利多公司; 500 Ascend 型核磁共振波谱仪, 美国布鲁克公司; Lx-A 邵氏硬度计, 上海万衡精密仪器厂; WDT-10 型微机控制电子万能试验机, 深圳凯强力机械有限公司; DSC25 型差式扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技有限公司。

### 1.2 生物基甘油酯类增塑剂的合成

将 20.00 g (0.217 mol) 甘油和 0.7 mol 酸 (分别为 100.95 g 辛酸、100.95 g 2-乙基己酸、71.49 g 戊酸和 71.49 g 2-甲基丁酸) 装入配备分水器和蛇形冷凝管的三颈烧瓶中, 再加入 5 mL 环己烷作为带水剂, 分水器中也加入适量环己烷, 磁力搅拌, 待升温至 140 °C 时加入钛酸四正丁酯作为催化剂, 催化剂的量为反应物总质量的 0.3%, 再继续升温至 180 °C 进行恒温反应, 反应过程中测定反应液的酸值, 观察酯化反应的进程, 至分水器中无水生成时停止反应。酯化反应结束后, 根据酸值大小利用质量分数 15% 的氢氧化钠水溶液在 40~50 °C 下进行碱炼脱酸反应 40 min, 将未反应完全的酸除去。再用饱和食盐水将油相洗至中性, 然后利用旋转蒸发仪将环己烷和残留的水除去, 再加入无水硫酸钠干燥, 最后离心得到淡黄色透明的液体增塑剂产品, 产量分别为甘油三辛酸酯 90.64 g (产率为 88.7%)、甘油三(2-乙基己酸)酯 84.16 g (产率为 82.4%)、甘油三戊酸酯 66.72 g (产率为 89.3%) 和甘油三(2-甲基丁酸)酯 61.5 g (产率为 82.3%)。

增塑剂的合成路线如下所示:



### 1.3 PVC 试片的制备

采用溶剂制模法制备 PVC 试片<sup>[17]</sup>, 具体步骤

为: 将 12 g PVC 树脂粉和 6 g 增塑剂加入到 150 mL 四氢呋喃中, 磁力搅拌使其充分混合均匀, 待烧杯中的混合物变得透明澄清后, 将其倒入直径 15 cm 的培养皿中, 在室温下静置 3 d, 然后将其放置在温度为 40 °C 的恒温干燥箱中 4 d, 待溶剂完全挥发后取出, 得到增塑剂/PVC 试片。

#### 1.4 结构表征与性能测试

**酸值测定:** 参照 GB/T 1668—2008《增塑剂酸值及酸度的测定》对增塑剂合成过程中的酸值变化进行测定, 由于实验误差的存在, 每次测量时进行 3 次平行测试, 取平均值作为最终酸值。

**全反射傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测定:** 扫描次数 32 次, 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围设置 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**$^1\text{H}$ NMR 测定:** 利用核磁共振氢谱分析化合物的结构与纯度, 溶剂为氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )。

**硬度测试:** 用邵氏硬度计测定 PVC 试片的硬度, 在试片上选取至少 5 个点进行测定, 每个测定点相距至少 6 mm, 然后计算平均值作为试片的硬度。

**拉伸性能测试:** PVC 试片的拉伸强度和断裂伸长率反映了增塑剂增塑性能的优劣。PVC 试片的力学性能测试方法参照 ISO 527-5—2009, 用特定的模具从 PVC 试片上裁剪出哑铃状的样品, 每个样品的测试长度为 10 mm、宽度为 2 mm、厚度为 1 mm。测试过程中, 拉伸速率为 50 mm/min, 每个样品测试 3 次, 取 3 次结果的平均值作为最终结果。其中, 杨氏模量的计算方法见公式 (1):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

其中,  $E$  表示 PVC 试片的杨氏模量, Pa;  $\sigma$  表示 PVC 试片的拉伸强度, Pa;  $\varepsilon$  表示 PVC 试片的断裂伸长率, %。

**热重 (TG) 测试:** 取 8~10 mg 样品, 在氮气气氛下, 以氮气流速为 50 mL/min, 20 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温至 600 °C, 测试 PVC 试片的热稳定性。

**DSC 测试:** 在氮气氛围下, 取 5~8 mg 样品进行测试, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 -20~120 °C。

**耐挥发性能测试:** 根据 ISO 176—2005《活性炭吸附法》对 PVC 试片的耐挥发性能进行测试。具体操作如下: 将 PVC 试片裁剪成若干个规格为 30 mm×30 mm×1 mm 的正方形片, 然后放在干燥器中干燥 6 h, 用分析天平准确称量 PVC 试片质量 (精确至 0.0001 g), 记为  $m_0$ ; 随后, 将 PVC 试片放入盛有适量活性炭的 50 mL 陶瓷坩埚中, 并使 PVC 试片被活性炭完全包埋, 再将坩埚放在 100 °C 的恒温

干燥箱内, 每隔一定时间取出 PVC 试片, 用滤纸将 PVC 试片表面的活性炭擦拭干净, 称重, 记为  $m$ 。为了减小实验操作误差, 每个 PVC 试片均测试 3 次, 取平均值作为最终结果, 样品的耐挥发性用质量损失率 ( $\eta_1$ ) 来表示, 按式 (2) 进行计算:

$$\eta_1 / \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

其中,  $\eta_1$  表示质量损失率, %;  $m_0$  表示 PVC 试片实验前质量, g;  $m$  表示 PVC 试片实验后质量, g。

**耐抽出性能测试:** 按照 ISO 175—2011《塑料-液态化学品浸入效应的测定用实验方法》对 PVC 试片的耐抽出性能进行测试, 溶剂分别为蒸馏水、极性溶剂无水乙醇和非极性溶剂石油醚。具体实验过程如下: 将 PVC 试片裁剪成若干个规格为 30 mm×30 mm×1 mm 的正方形片, 然后放在干燥器中干燥 6 h, 用分析天平准确称量 PVC 试片质量 (精确至 0.0001 g), 记为  $W_0$ ; 随后, 将 PVC 试片浸没在盛有相同体积溶剂的 50 mL 磨口锥形瓶中, 再将锥形瓶放置在 30 °C 的恒温干燥箱内, 每隔一定时间取出 PVC 试片, 用滤纸将 PVC 试片表面的溶剂擦拭干净后放在 40 °C 的烘箱中烘干后取出, 待其冷却至室温后称重, 记为  $W$ 。为了减小实验操作误差, 每个 PVC 试片测试 3 次, 取平均值作为最终结果, PVC 试片的质量损失率按式 (3) 进行计算:

$$\eta_2 / \% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

其中,  $\eta_2$  表示质量损失率, %;  $W_0$  表示 PVC 试片浸泡前质量, g;  $W$  表示 PVC 试片浸泡后质量, g。

**增塑剂相容性测定:** 采用水价法测定, 具体步骤为: 在 2.5 g 增塑剂中加入 25 mL 丙酮, 混合成透明状溶液后利用蒸馏水进行滴定, 滴定到溶液出现混浊时结束, 计算此时所用蒸馏水体积, 消耗的蒸馏水量越多表明增塑剂与 PVC 之间的相容性越好。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增塑剂的结构表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 1 是合成得到的 4 种增塑剂甘油三辛酸酯、甘油三(2-乙基己酸)酯、甘油三戊酸酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯的红外谱图。可以看出, 4 种增塑剂在 3500  $\text{cm}^{-1}$  处未出现羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的宽峰<sup>[18]</sup>, 表明甘油上的 3 个  $-\text{OH}$  都发生了酯化反应, 并且反应完全。另外, 在 1728  $\text{cm}^{-1}$  处出现明显的酯基中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>, 表明酯基的存在。由此可见, 增塑剂制备过程反应完全, 4 种甘油基酯类增塑剂被成功合成。

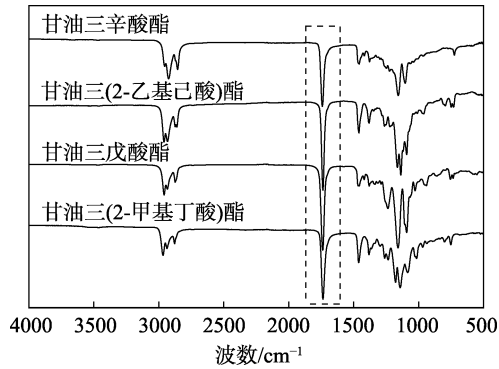


图 1 增塑剂的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of obtained plasticizers

2.1.2 <sup>1</sup>HNMR 分析

图 2 分别是甘油三辛酸酯、甘油三(2-乙基己酸)酯、甘油三戊酸酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯的分子结构示意图和 <sup>1</sup>HNMR 谱图。

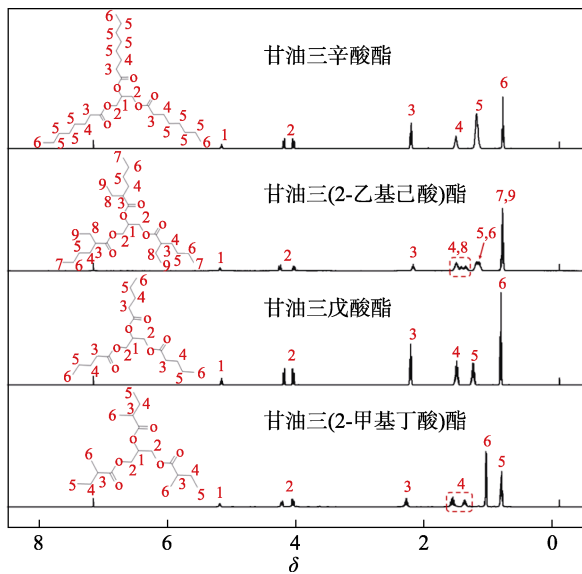


图 2 增塑剂的分子结构与 <sup>1</sup>HNMR 谱图

Fig. 2 Molecular structures and <sup>1</sup>HNMR spectra of plasticizers

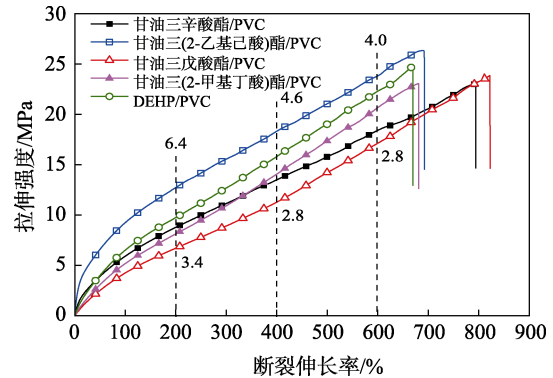
甘油三辛酸酯的 <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 5.18~5.14 (m, 1H, 1 位), 4.20~4.02 (m, 4H, 2 位), 2.26~2.19 (m, 6H, 3 位), 1.54~1.49 (m, 6H, 4 位), 1.19~1.17 (m, 24H, 5 位), 0.78 (t, J=6.9 Hz, 9H, 6 位)。甘油三(2-乙基己酸)酯的 <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 5.19~5.18 (m, 1H, 1 位), 4.27~4.01 (m, 4H, 2 位), 2.22~2.14 (m, 3H, 3 位), 1.56~1.29 (m, 12H, 4、8 位), 1.26~1.10 (m, 12H, 5、6 位), 0.85~0.76 (m, 18H, 7、9 位)。甘油三戊酸酯的 <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 5.18~5.14 (m, 1H, 1 位), 4.20~4.02 (m, 4H, 2 位), 2.23~2.20 (m, 6H, 3 位), 1.53~1.46 (m, 6H, 4 位), 1.28~1.20 (m, 6H, 5 位), 0.84~0.79 (m, 9H, 6 位)。甘油三(2-甲基丁酸)酯的 <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ:

5.21~5.17 (m, 1H, 1 位), 4.25~4.03 (m, 4H, 2 位), 2.34~2.25 (m, 3H, 3 位), 1.61~1.32 (m, 6H, 4 位), 1.06~1.01 (m, 9H, 6 位), 0.84~0.76 (m, 9H, 5 位)。4 种增塑剂的 <sup>1</sup>HNMR 谱图与分子结构一致, 表明增塑剂成功合成且具有较高纯度。

2.2 增塑剂在 PVC 中的应用性能分析

2.2.1 力学性能分析

图 3 是不同增塑剂的 PVC 试片的拉伸性能曲线。在 PVC 试片中增塑剂含量相同的条件下, 对比以直链酸与带有支链的酸为原料合成的增塑剂增塑性能之间的差异, 结果表明, 带有更多支链结构的甘油三(2-乙基己酸)酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯塑化的 PVC 试片的拉伸强度比以直链结构单元酸为原料的甘油三辛酸酯和甘油三戊酸酯塑化的 PVC 试片略大, 但是断裂伸长率远远低于以直链结构单元酸为原料的增塑剂塑化的 PVC 试片。原因在于, 增塑剂的分子结构中支链结构越多, 分子柔性越低, 刚性越强, 所以塑化 PVC 试片的拉伸强度越大。因此, 在增塑剂相对分子质量接近时, 其支链较多的增塑剂塑化 PVC 试片的拉伸强度比直链结构的增塑剂大, 而断裂伸长率比直链结构的增塑剂塑化的试片更低。



注: 图中所标数字为断裂伸长率在 200%、400% 和 600% 下甘油三(2-乙基己酸)酯和甘油三戊酸酯增塑剂/PVC 试片的表现模量 (MPa)

图 3 PVC 试片的拉伸应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of different PVC test sheets

表 1 是 PVC 试片具体的力学性能数据。4 种甘油基酯类增塑剂所塑化 PVC 试片的断裂伸长率均要优于 DEHP 塑化的 PVC 试片, 其中甘油三戊酸酯和甘油三辛酸酯两种增塑剂塑化 PVC 试片的断裂伸长率 (821.7% 和 794.5%) 比 DEHP 塑化的 PVC 试片分别高出 151.0% 和 123.8%, 表明这两种增塑剂能有效改善 PVC 的柔性。从图 3 可见, 曲线的前 1/3 部分不是线性分布, 所以直接将试片断裂时的表现模量进行比较会产生较大的误差, 因此, 计算断裂伸长率为 200%、400% 和 600% 处的表现模量表

示杨氏模量<sup>[20]</sup>。对比表 1 数据发现, 甘油三(2-乙基己酸)酯增塑的 PVC 试片的表观模量比 DEHP 增塑的 PVC 试片更大, 对应的邵氏硬度也要比 DEHP 增

塑的 PVC 试片高, 表明甘油三(2-乙基己酸)酯增塑剂在提高 PVC 制品的刚性方面优于 DEHP, 与 DEHP 相比整体力学性能更加优异。

表 1 PVC 试片的力学性能  
Table 1 Mechanical properties of PVC test sheets

样品	平均硬度/HA	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 200% 处表观模量/MPa	断裂伸长率 400% 处表观模量/MPa	断裂伸长率 600% 处表观模量/MPa	断裂时表观模量/MPa
甘油三辛酸酯/PVC	86	794.5	23.2	4.4	3.4	3.1	2.9
甘油三(2-乙基己酸)酯/PVC	88	692.6	26.4	6.4	4.6	4.0	3.8
甘油三戊酸酯/PVC	85	821.7	24.0	3.4	2.8	2.8	2.9
甘油三(2-甲基丁酸)酯/PVC	90	681.1	23.1	4.1	3.5	3.4	3.4
DEHP/PVC	85	670.7	24.7	4.9	3.9	3.7	3.7

2.2.2 PVC 试片的热稳定性分析

4 种甘油基酯类增塑剂和 DEHP 增塑的 PVC 试片的 TG 和 DTG 曲线分别如图 4a、b 所示, 相关的热失重数据见表 2。

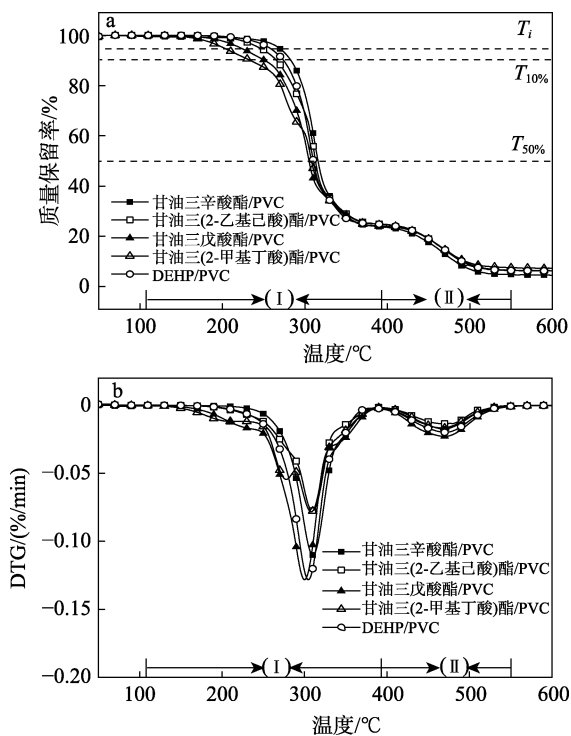


图 4 PVC 试片的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of PVC test sheets

从图 4a 可见, 在 100 °C 内没有质量损失, 表明试片制备过程中的四氢呋喃已经完全挥发, 所有 PVC 试片的热失重主要有两个阶段<sup>[21]</sup>: 第 I 阶段 (110~390 °C) 主要是增塑剂的分解和 PVC 分子开始脱去 HCl, 5 种不同增塑剂塑化的 PVC 试片的失重率都在 75.1%~76.1%; 第 II 阶段 (390~550 °C) 主要是 PVC 大分子的结构重整和碳骨架的断裂。对比不同增塑剂, 可以得出如下结论: (1) 在相同碳原子数下, 带有更多支链结构的增塑剂塑化的 PVC

试片的  $T_{5\%}$  和  $T_{10\%}$  更低, 表明其热稳定性更差, 原因在于带有支链结构的化合物沸点比直链结构的化合物要低; (2) 相对分子质量越大的增塑剂塑化的 PVC 试片的  $T_{5\%}$  和  $T_{10\%}$  越高, 热稳定性越好。

在 PVC 热稳定性性能的评价中, 初始降解温度 ( $T_{5\%}$ ) 是最重要的参数之一。在这些 PVC 试片中, 甘油三辛酸酯塑化的 PVC 试片的热稳定性最好, 其  $T_{5\%}$  相比于 DEHP 塑化的 PVC 试片提高 12.3 °C, 原因是甘油三辛酸酯的相对分子质量比 DEHP 稍大; 此外, 合成增塑剂的单元酸为直链结构, 因此表现出更好的热稳定性。

2.2.3 玻璃化转变温度测试

玻璃化转变温度是 PVC 试片一个重要的参数, 是衡量增塑剂增塑效果的重要指标, PVC 试片的玻璃化转变温度越低, 增塑剂的增塑效果越好。图 5 是 PVC 试片的 DSC 测试结果。可以看出, 所合成的 4 种增塑剂所塑化 PVC 试片的玻璃化转变温度与 DEHP 相近, 均在 53.3 °C 附近, 与文献<sup>[22]</sup>报道结果相符。

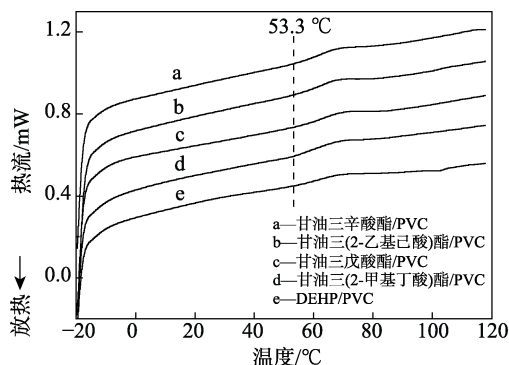


图 5 PVC 试片的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of PVC test sheets

2.2.4 耐抽出和耐挥发性能分析

PVC 的耐迁移性是评价增塑剂适用环境的一个重要指标, 选择蒸馏水、极性溶剂无水乙醇和非极性溶剂石油醚进行耐抽出性能测试, 并以活性炭粉末作为模拟物在 100 °C 下进行 PVC 试片的耐挥发

性能测试,结果如图 6 所示。在蒸馏水中,5 种 PVC 试片的质量损失率均在 0.5% 以下,基本不发生迁移,24 h 后质量损失率也未增加,表明 PVC 试片在蒸馏水中都能保持较好的稳定性。在以无水乙醇为溶剂的耐抽出性能测试实验中,24 h 后 PVC 试片的质量损失率均在 5.5% 以下。在非极性溶剂石油醚中,相较于 DEHP,甘油三(2-甲基丁酸)酯塑化的 PVC 试片在 24 h 时的质量损失率低约 3.2%,表现出最佳的耐抽出性能,表明其相比 DEHP 更适用于较为复杂的环境。对比不同结构的增塑剂塑化的 PVC 试片可以发现,在以无水乙醇和石油醚为溶剂的耐抽出性能实验中,具有更多支链结构的增塑剂塑化 PVC 试片的耐抽出性更好。

在长达 24 h 的耐挥发性性能测试中,甘油三辛酸酯和甘油三(2-乙基己酸)酯塑化 PVC 试片的质量损失率分别为 10.6% 和 10.7%,分别比 DEHP 塑化 PVC 试片(12.0%)低 1.4% 和 1.3%,表明其耐挥发性更出色。还可得出以下结论:(1) 由于带有支链结构的化合物其沸点比直链结构的小,因此,具有更多支链结构的增塑剂塑化 PVC 试片的耐挥发性更差;(2) 分子量大的增塑剂耐挥发性好。耐挥发性性能测试结果与试片的热稳定性结果一致。甘油三辛酸酯的分子量最大,原料所用单元酸不带支链结构,因此其塑化 PVC 试片耐挥发性最好,甘油三(2-甲基丁酸)酯的分子量最小,且原料所用单元酸具有支链结构,所以其塑化 PVC 试片的耐挥发性最差。

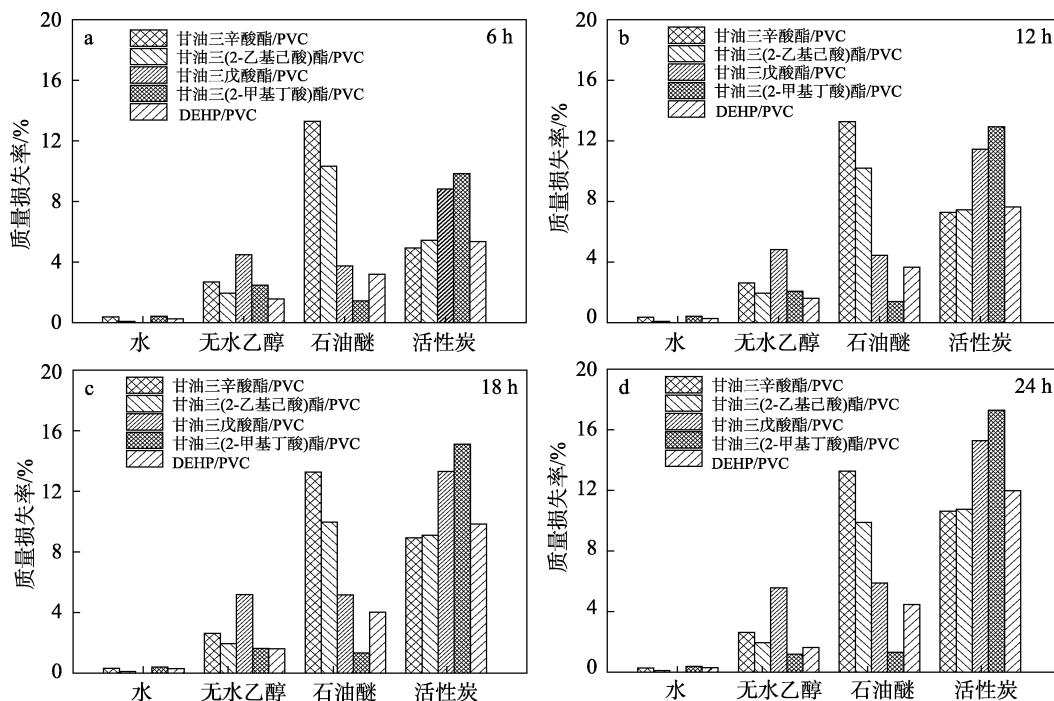


图 6 不同时间下 PVC 试片耐抽出及耐挥发性性能

Fig. 6 Extraction resistance and volatilization resistance of PVC test sheets at different times

表 2 不同增塑剂塑化 PVC 的热失重数据

Table 2 Thermogravimetric data of PVC plasticized by different plasticizers

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	失重率/%	
				110~390 $^{\circ}\text{C}$	390~550 $^{\circ}\text{C}$
甘油三辛酸酯/PVC	268.9	283.2	316.3	76.1	19.1
甘油三(2-乙基己酸)酯/PVC	244.8	266.0	313.1	75.1	18.5
甘油三戊酸酯/PVC	221.5	252.0	305.2	75.1	18.4
甘油三(2-甲基丁酸)酯/PVC	201.7	234.1	308.3	76.0	16.4
DEHP/PVC	256.6	273.9	310.2	75.2	18.4

注: $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 和  $T_{50\%}$ 分别为 PVC 试片质量损失为 5%、10%、50%所对应的温度。

### 2.2.5 增塑剂与 PVC 之间的相容性分析

从 PVC 试片的耐抽出性能测试结果可以得出,在相同相对分子质量下,具有支链结构的增塑剂所塑化的 PVC 试片在溶剂中的耐抽出性能更好。从增塑剂的增塑机理来分析,增塑剂在增塑过程中插入 PVC 分子的间隙,PVC 分子的极性部分与增塑剂分子的极性部分相互作用,能够削弱 PVC 分子链之间的相互作用力,增强 PVC 分子链的移动性,从而使塑化 PVC 的能力增强<sup>[23]</sup>。参考文献[24]对增塑剂的相容性进行表征,水分子是极性分子,通过增塑剂与水分子之间的相容性表征增塑剂与 PVC 树脂的相容性,滴定过程中所需的蒸馏水越多,表明增塑剂与 PVC 树脂之间的相容性越好。

采用水价法测定增塑剂相容性, 结果如表 3 所示。

表 3 水价法测定增塑剂相容性结果

Table 3 Results of compatibility of plasticizers determined by water valence method

增塑剂	2.5 g 增塑剂耗用蒸馏水/mL
甘油三辛酸酯	3.7
甘油三(2-乙基己酸)酯	4.4
甘油三戊酸酯	7.8
甘油三(2-甲基丁酸)酯	8.3
DEHP	4.9

由表 3 可以看出, 甘油三戊酸酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯与 PVC 之间的相容性比 DEHP 更好, 甘油三辛酸酯和甘油三(2-乙基己酸)酯与 PVC 之间的相容性略差于 DEHP。从结构上进行比较, 带有支链的甘油三(2-乙基己酸)酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯与 PVC 之间的相容性更好, 这一结果与耐抽出实验结果一致。增塑剂分子中适当的支链能够提高增塑剂与 PVC 分子之间的相容性, 提高增塑剂的耐抽出性。

### 3 结论

(1) 通过一步酯化反应合成 4 种生物基甘油酯类增塑剂甘油三辛酸酯、甘油三(2-乙基己酸)酯、甘油三戊酸酯和甘油三(2-甲基丁酸)酯。与 DEHP 相比, 4 种增塑剂塑化 PVC 试片的断裂伸长率均大于 DEHP 塑化的样品, 其中甘油三戊酸酯和甘油三辛酸酯塑化 PVC 试片的断裂伸长率分别为 821.7% 和 794.5%, 比 DEHP 塑化 PVC 试片分别提高 151.0% 和 123.8%, 甘油三(2-乙基己酸)酯塑化 PVC 试片的拉伸强度和断裂伸长率均优于 DEHP 塑化的 PVC 试片。4 种甘油基酯类增塑剂塑化 PVC 试片的玻璃化转变温度与 DEHP 相当, 均在 53.3 °C 附近。相较于 DEHP, 甘油三辛酸酯塑化 PVC 试片的热稳定性更优异, 其  $T_{5\%}$  提高 12.3 °C。另外, 甘油三(2-甲基丁酸)酯塑化 PVC 试片的耐抽出性能优于 DEHP 塑化的样品, 而甘油三辛酸酯和甘油三(2-乙基己酸)酯两种增塑剂塑化 PVC 试片的耐挥发性也要优于 DEHP 塑化的 PVC 试片。

(2) 选用辛酸、2-乙基己酸、戊酸和 2-甲基丁酸 4 种不同结构的单元酸作为原料, 对获得的增塑剂的分子结构和性能之间的关系进行研究, 结果表明, 在增塑剂相对分子质量相同时, 含有支链结构的增塑剂塑化的 PVC 试片拉伸强度、耐抽出性和与 PVC 之间的相容性更好, 但断裂伸长率略差。而在增塑剂分子结构相似的情况下, 增塑剂相对分子质量越大、结构中的支链越少, 所塑化 PVC 试片的热

稳定性和耐挥发性能更好。为从分子结构上对高效增塑剂的设计提供了一定的理论参考。

(3) 4 种生物基甘油酯类增塑剂通过一步酯化反应即可获得, 反应过程简单、流程少, 所使用的原料甘油廉价易得, 生产成本相对较低, 具有一定工业化的可能性; 此外, 所增塑的 PVC 试片分别在热稳定性、力学性能、耐抽出、耐挥发等方面优于 DEHP 增塑的 PVC 试片, 表明生物基甘油酯类增塑剂在替代传统的 DEHP 增塑剂上有一定的潜力。但是, 仍然需要从设计增塑剂的分子结构出发, 寻找综合性能全面、优异的生物基甘油酯类增塑剂。

### 参考文献:

- [1] ZHANG W J (张文洁), ZHENG M L (郑美玲), ZHU Y Y (朱远洋), *et al.* Transfer behavior of non-phenyl ester plasticizers in cigarettes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(10): 2155-2160.
- [2] TASSINARI R, TAIT S, BUSANI L, *et al.* Toxicological assessment of oral co-exposure to bisphenol A (BPA) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in juvenile rats at environmentally relevant dose levels: Evaluation of the synergic, additive or antagonistic effects[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(9): 4584.
- [3] HSU P C, JHONG J Y, HUANG L P, *et al.* Transgenerational effects of di(2-ethylhexyl) phthalate on anogenital distance, sperm functions and DNA methylation in rat offspring[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(8): 4131.
- [4] FU X F, HAN H H, LI Y Y, *et al.* Di-(2-ethylhexyl) phthalate exposure induces female reproductive toxicity and alters the intestinal microbiota community structure and fecal metabolite profile in mice[J]. *Environmental Toxicology*, 2021, 36(6): 1226-1242.
- [5] MRABET C, KEFI-DALY Y O, CHOMERAT N, *et al.* Transient effect of bisphenol A (BPA) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the cosmopolitan marine diatom *Chaetoceros decipiens-lorenzianus*[J]. *Environ Pollut*, 2021, 285: 117362.
- [6] HERDINA A. Improving compliance with REACH restrictions through EU-wide enforcement[J]. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 2018, 36(3): 51-52.
- [7] ZHANG J (张静), CHEN H M (陈会明). Hazards and supervision status of phthalate plasticizer[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2011, 31(12): 1-6.
- [8] GAO J (高静), LI H Y (李红玉), MA J W (马瑾玮), *et al.* Research and development trend of plasticizers in China and abroad[J]. *Technology & Development of Chemical Industry (化工技术与开发)*, 2019, 48(12): 49-52.
- [9] WANG F (王芳), LIU B W (刘博文), TAN J H (谈继淮), *et al.* Synthesis and application of plasticizer di(2-butoxy ethanol) terephthalate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(1): 163-168.
- [10] LIU T (刘涛), JIANG P P (蒋平平), DONG Y M (董玉明), *et al.* Synthesis and properties of environmental protection PVC plasticizer lactic acid ester[J]. *Plastics (塑料)*, 2017, 46(4): 73-76.
- [11] DU X F (杜雪飞), LI X Y (李雪玉), GUO S Y (郭淑怡), *et al.* Synthesis of bio-based plasticizer dibutyl furan-2,5-dicarboxylate catalyzed by immobilized lipase[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1192-1198.
- [12] ZHANG Z M, JIANG P P, LIU D K, *et al.* Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(17): 10155-10182.
- [13] JIA P Y, XIA H Y, TANG K H, *et al.* Plasticizers derived from biomass resources: A short review[J]. *Polymers*, 2018, 10(12): 1303-1329.

(下转第 1721 页)