

多功能植物油基增塑剂制备及增塑 PVC 研究进展

王梓雯¹, 张彤彤², 黄能坤¹, 朱新宝¹, 谈继淮^{1*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 阜阳师范大学 化学与材料工程学院, 安徽 阜阳 236037)

摘要: 植物油基增塑剂因具有原料来源广、结构可调、增塑性能优良、无毒和可生物降解等优点, 被认为是最具应用前景的生物环保增塑剂。然而, 植物油基增塑剂结构中长链烷基比例过高, 导致其与聚氯乙烯 (PVC) 相容性较差, 通常作为辅助增塑剂使用, 应用价值未得到有力彰显。近年来, 国内外学者对植物油基增塑剂进行化学改性, 开发了系列多功能植物油基增塑剂 (如增容、耐热、阻燃、耐迁移等), 实现了植物油基增塑剂的“提质增效”。该文从植物油分子结构设计出发, 通过分子模拟、微观和宏观分析手段相结合的方式对植物油基增塑剂的改性研究进行归纳、分析和总结, 建立了增塑剂结构和增塑后 PVC 制品性能的“构效”关系, 旨在为高性能、多功能植物油基增塑剂的结构设计和工业化生产提供理论依据。

关键词: 植物油; 增塑剂; 分子结构; 多功能; 聚氯乙烯

中图分类号: TQ047.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 12-2609-13

Research progress in preparation and application of multifunctional vegetable oil-based plasticizers in PVC

WANG Ziwen¹, ZHANG Tongtong², HUANG Nengkun¹, ZHU Xinbao¹, TAN Jihuai^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037, Anhui, China)

Abstract: Vegetable oil-based plasticizers are regarded as the most promising bio-based environmentally friendly plasticizers owing to their wide resources, adjustable structure, excellent plasticity, non-toxicity and biodegradability. However, the high proportion of long chain alkyl groups in the structure of vegetable oil-based plasticizers results in their poor compatibility with polyvinyl chloride (PVC), which makes the plasticizers usually used as auxiliary plasticizer and their application value not fully demonstrated. In recent years, domestic and foreign scholars have chemically modified the vegetable oil-based plasticizer' structures and developed a series of multifunctional vegetable oil-based plasticizers (such as compatibilization, heat tolerance, flame retardant, suppressed migration, etc.) to achieve the "quality and efficiency improvement" for vegetable oil-based plasticizers. Herein, starting with the molecular structure design of vegetable oil, the modification research on vegetable oil-based plasticizers was summarized, analyzed and discussed *via* molecular simulation as well as combination of micro and macro analysis. Meanwhile, the "structure-activity" relationship between the structure of plasticizer and the performance of plasticized PVC products was also established, aiming to provide a theoretical basis for the structural design and industrial production of high-performance and multi-functional vegetable oil-based plasticizers.

Key words: vegetable oil; plasticizers; molecular structure; multifunction; polyvinyl chloride

收稿日期: 2023-09-09; 定用日期: 2023-10-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230755

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (32101467); 江苏省自然科学基金青年项目 (BK20210619)

作者简介: 王梓雯 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: wangziwen@njfu.edu.cn. 联系人: 谈继淮 (1988—), 男, 副教授, E-mail: jihuitan@njfu.edu.cn.

增塑剂作为现代塑料工业用量最大的助剂,可改善聚合物树脂的加工性、可塑性、柔韧性,被应用于航空航天、医疗卫生、汽车制造、食品包装、涂料和电气绝缘等领域^[1]。中国作为世界第二大经济体,是全球最大的增塑剂生产国(占全球产能的 56%)、消费国(占全球消费量的 37%)和进口国(进口量约 11 万 t/a)^[2]。目前,中国增塑剂的产能约为 450 万 t/a,其中有毒的石油基邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)约占国产增塑剂总量的 80%^[3]。然而,由于缺乏制备高品质环保增塑剂的核心制备技术,中国众多绿色环保、高性能生物基增塑剂完全依赖进口。为促进中国增塑剂产业的快速、高质量发展,工信部和科技部分别将生物基增塑剂绿色制造关键技术列入《重点新材料首批应用示范指导目录》和《2021 年国家重点研发计划》重点专项,作为中国绿色制造产业优先发展主题。

生物基增塑剂根据原料来源可分为非植物油类(如:柠檬酸^[4-5]、琥珀酸^[6]、乳酸^[7]等)和植物油类。非植物油类增塑剂可减弱聚合物链间的摩擦阻力,提高聚合物可塑性,但其原料来源有限、生产成本高、相对分子质量(简称分子量,下同)低、易迁移^[8],限制了替代石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂的能力。与之相比,以天然植物油为原料所制备的增塑剂具有原料来源丰富(据美国农业部报道,2022 年全球植物油总产量高达 2.2 亿 t^[9],除豆油、菜籽油和葵花籽油等可食用油脂外,还有桐油、蓖麻油、棕榈油等工业木本油脂,其中棕榈油年产量在 7000 万 t 左右,占全球植物油产量的 32%);增塑性能优良〔在增塑聚氯乙烯(PVC)树脂时,脂肪链可增加 PVC 分子的自由体积、提高塑化效率;极性基团(环氧基、酯基)可提高增塑剂与 PVC 的相容性];结构可调控(植物油基增塑剂经支化修饰后可增加 PVC 分子的自由体积;不饱和双键可进一步改性引入功能性基团);绿色无毒可降解(植物油基增塑剂可被生物降解,解决了传统增塑剂降解难的问题)^[10-11]等优异特性,被认为是最具有全替代传统石油基邻苯二甲酸酯的理想生物基增塑剂之一。目前,市售的植物油基增塑剂主要是环氧大豆油(ESO)和环氧脂肪酸甲酯(ESAO),其中 ESO 的全球年产量高达 20 万 t。然而,植物油基增塑剂由于结构中长链烷基比重过高导致其与 PVC 树脂相容性差,通常只能作为辅助型增塑剂使用;此外,植物油基增塑剂功能单一、价格依然高于传统石油基增塑剂,也进一步限制了其在增塑剂行业的广泛应用^[12]。

基于此,国内外众多研究者从植物油特殊结构出发,通过分子结构设计及可控化学改性,在提高植物油基增塑剂与 PVC 材料相容性的同时,赋予植物油基增塑剂“一剂多效”的特性。目前,现有文献对植物油基增塑剂改性研究的归纳总结主要基于原料来源和化学结构两方面^[13-17],而未从分子结构设计层面进行详尽的归纳、总结和分析。为进一步挖掘植物油基增塑剂的应用价值,实现植物油基增塑剂的“提质增效”,该文从植物油分子结构设计出发,对现有文献进行归纳、分析和总结,利用分子模拟手段,从微观结构对增塑机理作出解释,并预测植物油基增塑剂/PVC 体系的宏观性质,建立增塑剂结构和增塑后 PVC 制品性能的“构效”关系,为高品质、多功能植物油基增塑剂(如增容、耐热、阻燃、耐迁移等)的结构设计和工业化生产提供理论参考。

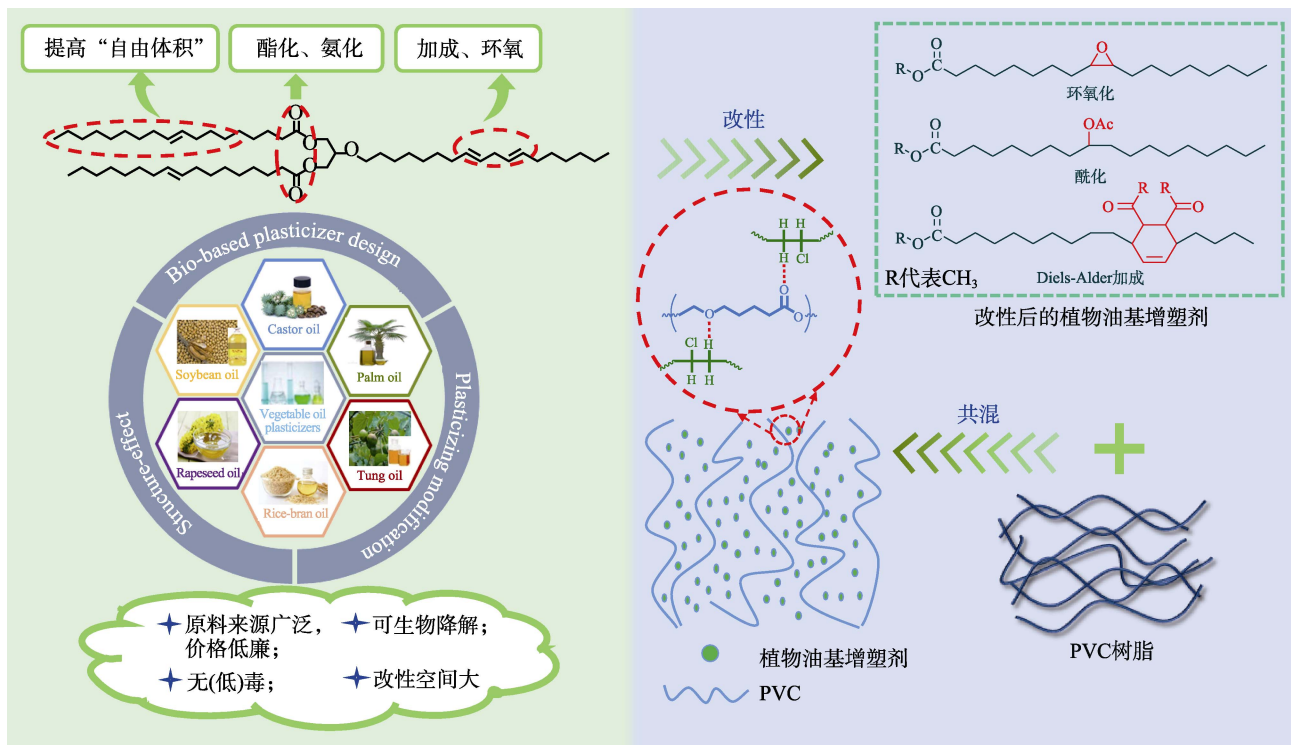
1 植物油基增塑剂的增塑机理及结构设计

1.1 植物油基增塑剂的增塑机理

从 1930 年至今,增塑剂的增塑理论研究主要包括凝胶理论、滑层和自由体积理论^[18-19]。凝胶理论^[20-21]的观点是 PVC 分子链间存在许多凝胶结合点,阻碍了分子链间的自由滑动,导致 PVC 材料柔软性差,而增塑剂的加入溶解了这些阻止 PVC 分子移动的凝胶点,改善了 PVC 材料的柔软性。由于植物油基增塑剂结构中非极性比例过高、分子极性弱,导致其与 PVC 树脂的相容性差,溶解 PVC 分子链间凝胶点的能力弱,因而,凝胶理论很少用于研究植物油基增塑剂的增塑机理。

植物油基增塑剂增塑的理论示意图如图 1 所示。植物油基增塑剂与 PVC 材料充分物理混合后,可通过填充到 PVC 分子间充当润滑剂,削弱 PVC 分子间的作用力,促使 PVC 分子链间自由滑动;与此同时,其结构中的长链烷基还可以增加 PVC 材料的自由体积,从而进一步提高 PVC 制品的延展和耐低温性能,因此,很多植物油基增塑剂对 PVC 的增塑机理是基于滑层和自由体积的协同作用机理开展的^[15,21-22]。

近年来,国内外学者尝试利用计算机(如 Materials Studio 等高分子模拟软件)对植物油基增塑剂的增塑机理进行高精度的仿真模拟及计算,不仅可以通过所建立的 3D 模型直观地展示 PVC 与植物油基增塑剂的相互作用机制,还可以预测植物油基增塑剂的结构和性质,在一定程度上加快新型增塑剂的开发和研究^[23-24]。

图 1 植物油基增塑剂增塑 PVC 的理论示意图^[21]Fig. 1 Theoretical diagram of PVC plasticized by vegetable oil-based plasticizers^[21]

1.2 植物油增塑剂的结构设计

植物油是大豆、葵花籽、棕榈果、棉花、微藻等压榨后所获取的^[25], 其化学结构是由直链不饱和脂肪酸和甘油反应合成的甘油三酯^[26], 含有非极性基团(长烷基碳链)和极性基团(酯基)。基于当前产业发展需求, 全替代高品质植物油增塑剂应具有低毒或无毒、相容性好、增塑效率高、力学性能优异、可生物降解等特性。植物油基增塑剂的原料来源于天然生物基, 可满足无毒、可生物降解的要求; 其结构中非极性烷基碳链可增加 PVC 自由体积, 赋予材料优良的力学性能。然而, 植物油基增塑剂结构中的极性基团与非极性基团平衡性差, 非极性基团比例过高, 导致其与 PVC 相容性差, 一般只能作为辅助增塑剂。为提升植物油基增塑剂与 PVC 树脂的相容性, 赋予其更高的应用价值, 国内外学者关于高品质增塑剂的结构设计主要包括以下 2 个方面: (1) 建立相容性好、增塑效率高的植物油增塑剂, 如在植物油基增塑剂结构中引入增容型芳香基团, 通过提高增塑剂与 PVC 共混体系的熵(即 $\Delta S > 0$), 改善植物油基增塑剂与 PVC 的相容性^[15]; 也可在植物油基增塑剂结构中引入极性基团(如多羧酸酯、环氧基、醚键等), 通过范德华力或氢键与 PVC 树脂极性部分(C—Cl)相互作用, 从而赋予增塑剂优异的相容性能。通过增容基团和长链烷基的协同作用, 赋予植物油基增塑剂优异的增塑性能, 可实现对传统石油基增塑剂〔如邻苯二甲酸二辛酯

(DOP)、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)等〕的全替代^[27]; (2) 基于良好相容性, 在植物油衍生物结构中引入功能性基团(如耐热型环氧基团、阻燃型含卤素基团、耐迁移型支链基团等), 以满足不同行业需求, 实现植物油基增塑剂的“提质增效”。

2 多功能植物油基增塑剂研究进展

基于现有市售植物油基增塑剂(如环氧大豆油、环氧脂肪酸甲酯等)与 PVC 相容性差, 只能部分替代传统石油基增塑剂, 国内外学者利用植物油结构中的活性基团(羧基/酯基、双键)对植物油衍生增塑剂进行了功能化改性, 主要包括增容、耐热、阻燃、耐迁移等, 在保证植物油基增塑剂良好相容和增塑性能的同时, 赋予植物油基增塑剂其他新功能, 通过“一剂多效”的方式进一步提升植物油基增塑剂的应用价值。

2.1 增容型植物油基增塑剂

相容性是增塑剂改善聚合物材料塑化性能的决定性因素, 也是区分主增塑剂和辅助增塑剂的重要手段^[20]。相容性好则代表增塑剂会均匀分散在 PVC 中; 相反的, 当观察到材料表面泛白、黏连、冒油时, 则表明增塑剂与 PVC 的相容性差^[15]。而在使用植物油合成增塑剂之前, 必须对其进行改性, 因为植物油结构中非极性烷基碳链占比过高, 与 PVC 分子的极性差别大, 导致植物油与 PVC 的相容性有限。目前, 用于改性植物油基增塑剂与 PVC 树脂相

容性的方法根据结构可以分为 2 类。一是引入刚性芳香基团,芳香基团促进了增塑剂与 PVC 共混体系熵 (S) 的增加,极化的芳香基团作为增容剂赋予 PVC 长链良好的弹性;二是在植物油基增塑剂结构

中引入极性基团(如多羧酸酯、环氧基、醚键等)^[27-28],这些极性基团通过范德华力或氢键与 PVC 树脂极性部分($C-Cl$)相互作用,从而赋予增塑剂优异的相容性能(图 2)。

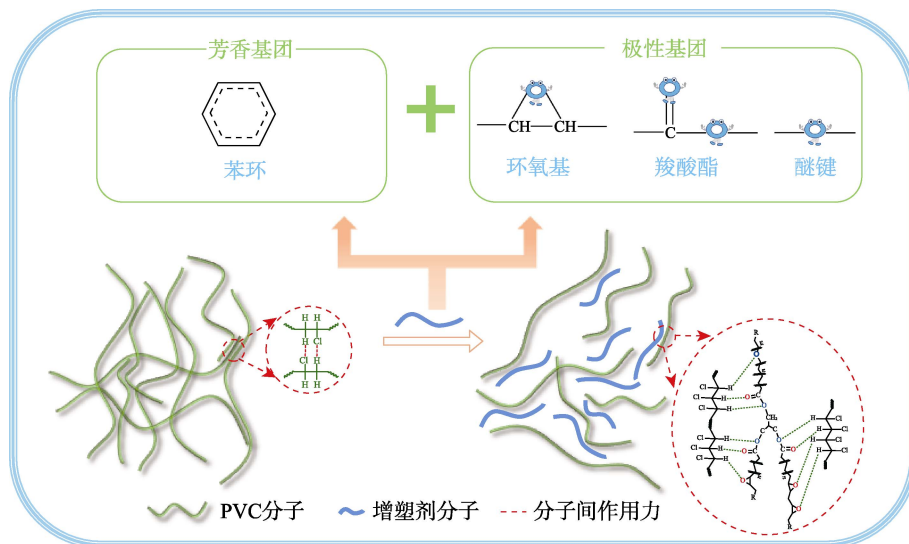


图 2 植物油基增塑剂与 PVC 相容性的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of compatibility of vegetable oil-based plasticizers with PVC

MA 等^[29]以油酸和 4-丙基愈创木酚为原料酯化合成了一种含苯基的植物油基增塑剂——油酸-4-丙基愈创木酚酯 (OPE), 并用于 PVC 薄膜的增塑。通过 TEM 图发现, 纯 PVC 薄膜表面粗糙不规则, 随着 OPE 用量的增加, PVC 材料表面更加均匀光滑, 粗糙和不规则的微观结构逐渐消失, 这归因于 OPE 结构中的酯基和苯环与 PVC 的 $C-Cl$ 之间的强相互作用; 通过拉伸实验发现, 随着 OPE 的引入, PVC 薄膜的拉伸强度降低, 这是因为 OPE 的加入增加了 PVC 链的间距, 降低了 PVC 的分子间相互作用力, 促进 PVC 链的运动。CHU 等^[30]以腰果酚和亚油酸为原料, 经酯化制备了一种植物油基增塑剂——环氧油酸腰果酚酯 (ELCE), 并利用光学显微镜研究 ELCE 的相容性。研究发现, 纯 PVC 表现出粗糙和不规则的微观结构, 并且表面有许多团聚物, 随着 ELCE 的添加, PVC 材料的粗糙和不规则的微观结构和团聚物消失, 表明 PVC 与 ELCE 之间具有优异的相容性, 因为 ELCE 的极性基团 (苯环、酯基和环氧基) 与 PVC 的极性基团相互作用强烈; 此外, ELCE 还可提高 PVC 共混物的塑化效率、热稳定性以及耐溶剂萃取性和耐挥发性, 使其可完全取代 DOP 用于 PVC 的增塑。

提高植物油基增塑剂的相容性, 不仅可给植物油分子中引入刚性芳香基团, 还可对其分子结构中的酯基和脂肪酸链上不同数目的不饱和双键进行改性, 从而引入极性基团 (如多羧酸酯、环氧基、醚键等) 提高与 PVC 树脂的相容性。

TEETER 等^[31]提出了通过双烯加成, 将丙烯酸加成到油酸的不饱和长烷基碳链上, 并进行酯化, 从而引入酯基极性基团。结果表明, 加成后产物在橡胶中的相容性优于邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)。此外, LIM 等^[32]将植物油上的双键和酸酐进行 Diels-Alder 反应, 得到具有多个羧酸基团的植物油基增塑剂, 大大提高了植物油增塑剂与 PVC 的相容性, 并可作为主增塑剂使用。桐油作为不饱和度较高的一种植物油, 其每条脂肪酸链上均含有 3 个不饱和双键, 并且脂肪酸链上的双键以共轭的形式存在, 为 Diels-Alder 反应创造了条件。MA 等^[33]以桐油和桐油甲酯为原料, 经马来酸二乙酯加成制备了 2 种桐油基增塑剂 (TOP-I 和 TOP-II), 并对经 TOP-I 和 TOP-II 增塑后的 PVC 树脂进行相容性、力学性能、热稳定性、耐迁移性等相关性能测试 (图 3a)。测试结果表明, 由于 TOP-I 中提供相容性的极性酯基与提高 PVC 树脂自由体积的非极性脂肪烃链达到相互作用的平衡状态, 所以, 微观状态下 PVC/60TOP-I (PVC 质量分数为 60%) 相较于 PVC/60TOP-II 的表面光滑且无颗粒, 相容性均优于 DOP。TOP-I 和 TOP-II 丰富的酯基在 PVC 链中与 $\alpha-H$ 形成氢键, 导致塑化后的 PVC 拉伸强度降低至 5.5 和 11.2 MPa, 断裂伸长率提高至 362% 和 294%; 并且 TOP-I 和 TOP-II 中的环己烯基在加热时一定程度上保持了 PVC 的初始颜色, 改善了其老化性能; 浸出实验中 TOP-I 和 TOP-II

的质量损失小于安全值 (5.5%), 使其合法用于食品包装; 此外, 通过 FTIR 发现, TOP- II 可被活性土壤中的微生物降解成为分子量较低的产物。为进一步提高植物油基增塑剂的相容性, 可通过双键环氧化等化学反应, 消除其内部的双键, 合成环氧植物油增塑剂, 进一步增加植物油与聚合物基体的相容性, 而且环氧基也可提高增塑后的 PVC 树脂的热稳定性。FU 等^[34]以蓖麻油为原料, 经乙酸酐酯化和双

氧水环氧化后合成了一种环保型增塑剂——环氧乙酰化蓖麻油 (EACO)。经酯化/环氧化改性的 EACO 增塑 PVC 后的拉伸强度和断裂伸长率比环氧化大豆油 (ESO) 提高了 13.9%、23.8%, 且 EACO 和 ESO 都具有良好的热稳定性。这主要是由于酯键、环氧基等极性基团的存在相较于双键、羟基等基团, 可提高增塑剂与 PVC 的相容性, 增塑后的 PVC 树脂表现出优良的塑化效果和热稳定性。

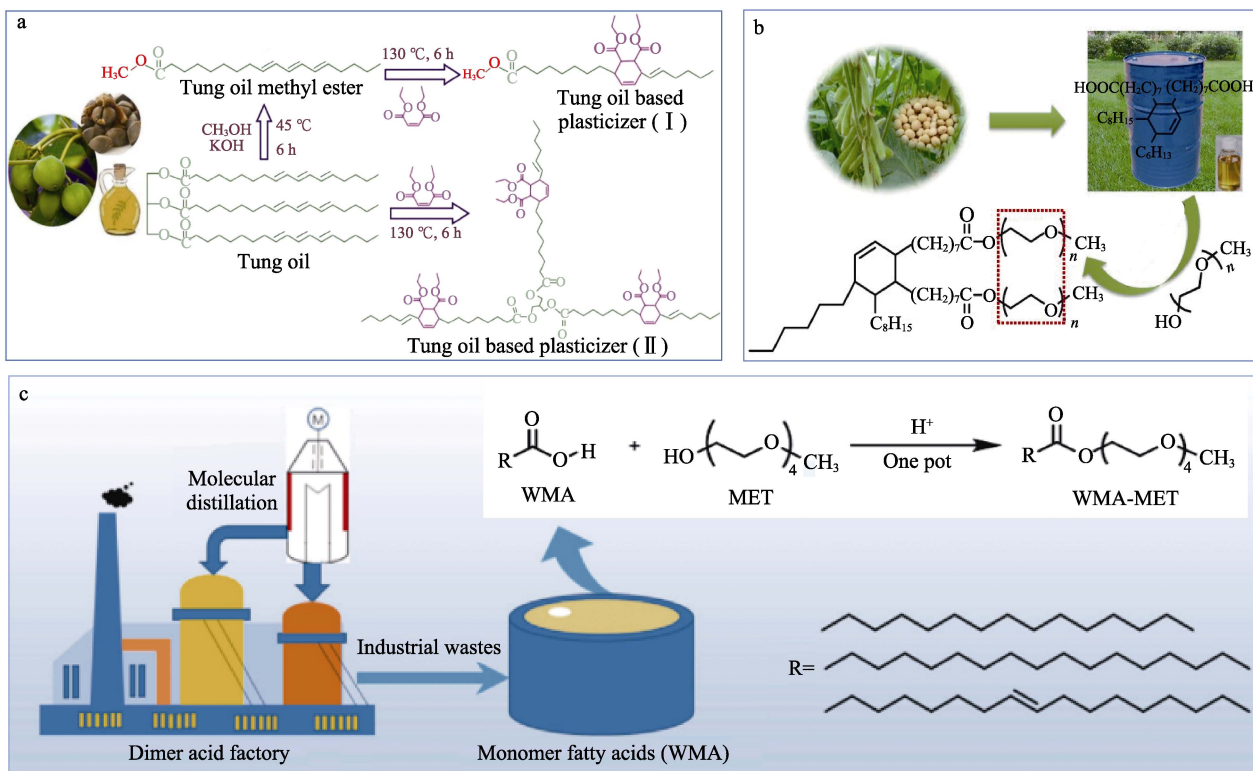


图 3 桐油和桐油甲酯与马来酸二乙酯加成制备 2 种桐油基增塑剂 (TOP- I 和 TOP- II) 示意图 (a)^[33]; 制备二聚酸乙二醇醚系列增塑剂 (DA-2n) 示意图 (b)^[35]; 制备副产单酸基四乙二醇甲醚酯 (WMA-MTE) 示意图 (c)^[38]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of two tung oil-based plasticizers (TOP- I and TOP- II) by addition of tung oil and tung oil methyl ester with diethyl maleate (a)^[33]; Schematic diagram of preparation of dimeric acid glycol ether ester series plasticizer (DA-2n) (b)^[35]; Schematic diagram of preparation of by-product monoacid tetraethylene glycol methyl ether (WMA-MTE) (c)^[38]

尽管通过对植物油及其衍生物引入羧酸酯、醚键等极性基团来改善植物油基增塑剂的极性、提高其与 PVC 树脂的相容性, 但这类改性研究比较复杂, 且所合成的中间产物不易分离, 难以实现工业化生产。谈继淮课题组^[35-36]提出通过醇醚与植物油酸直接酯化的方式, 将柔韧性好的“醚键”和增容型“酯键”同时引入到增塑剂结构中, 从而构建结构和性能可调的增容型植物油基醇醚酯增塑剂。TAN 等^[35]以植物油衍生的二聚酸为原料, 与乙二醇醚 (乙二醇甲醚、二乙二醇甲醚、三乙二醇甲醚和四乙二醇甲醚) 直接酯化, 得到二聚酸乙二醇醚系列增塑剂 (DA-2n, 2n 为乙氧基官能团数目) (图

3b)。DA-2n 增塑 PVC 材料的测试结果表明, 随着乙氧基官能团数目的增加, PVC 样品的玻璃化转变温度 (T_g) 从 62.3 °C (PVC-DA-2) 下降到 35.4 °C (PVC-DA-8), PVC 样品失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 从 252.1 °C (PVC-DA-2) 上升至 269.3 °C (PVC-DA-8)。其中增塑性能最优的 DA-8 与 PVC 有良好的相容性和较高的热稳定性, 可以完全替代石油基 DOTP 用于 PVC 的增塑。黄能坤等^[36]以氢化二聚酸为原料, 制备出具有不同乙氧基官能团数目的氢化二聚酸乙二醇醚酯 (HDA-2n, $n=1, 2, 3, 4$) 增塑剂。结果表明, 具有较大极性和良好柔韧性能的乙氧基官能团不仅可以增加 HDA-2n 增塑剂的极

性,提高其与 PVC 树脂的相容性,还可以降低 PVC 分子间的摩擦阻力,从而提高 PVC 制品的延展性能,使 PVC/HDA-8 的断裂生长率比 PVC/DOP 高 125%,具有代替传统 DOP 增塑剂的潜力。此外,以植物油酸制备二聚酸的过程中,高饱和度的单酸如硬脂酸、油酸和棕榈酸因无法参与反应,只能作为副产物。通常情况下,生产 1 t 二聚酸产生 0.46 t 副产单酸^[37]。为此,TAN 等^[38]将副产单酸和四乙二醇甲醚直接酯化,在副产单酸结构中引入具有柔韧性能的“乙氧基”官能团,得到副产单酸基四乙二醇甲醚酯(WMA-MTE)(图 3c)。结果表明,WMA-MTE 相较于 DOP T_g 降低了 8.8 °C,拉升强度提高了 30 kJ/m², T_{50} 提高了 50 °C 左右,因此,WMA-MTE 可替代 DOP,更适用于对温度要求更高的环境。WMA-MTE 的优异性能可归因于其柔性和极性的乙氧基单元,既可提高与 PVC 基体的相容性,又可提高塑化 PVC 的柔韧性。此外,浸出和生物降解实验表明,WMA-MTE 比传统的 DOP 更环保。

传统增塑剂的研发不仅成本高,而且周期长,因此,众多研究者通过分子模拟的方法来开发新型增塑剂。分子模拟技术能够从增塑剂微观结构出发,对增塑剂机理作出相关解释,还能预测体系的宏观性质,建立增塑剂结构与增塑后 PVC 制品性能的“构效”关系。ÖZEREN 等^[39]利用材料计算软件(MS)建立各种生物基增塑剂(琥珀酸酯、乙酰丙酸酯、油酸酯、乙二酸酯)以及 DOP 增塑 PVC 的模型,通过分子动力学(MD)模拟增塑剂/聚合物相互作用力,使用 Flory-Huggins 理论评估增塑剂的溶解度,从而预测增塑剂与 PVC 的相容性,并与实验结果进行对比。结果表明:随着极性基团羧酸酯数目的增加,增塑剂与 PVC 的相容性提高;随着主链上碳原子数的增加及取代基碳原子数的减少,增塑剂增塑 PVC 后的力学性能和相容性都得到提升。曾青前^[40]以 MS 软件为平台,建立环氧脂肪酸酯(EFM) PVC 分子模型,并以 DOP 作为参照,通过 MD 模拟出环氧脂肪酸酯增塑剂与 PVC 的相容性、 T_g 以及力学性能。模拟计算结果表明,环氧脂肪酸酯与 PVC 的相容性优于 DOP;通过比容-温度线模拟 EFM/PVC 的 T_g 与 DOP/PVC 大致相同;EFM 体系的力学性能优于 DOP 体系。此外,通过热稳定性实验、差式扫描量热实验和拉伸实验验证了 MS 软件所计算的结果。实验结果证明,EFM 的相容性和力学性能均优于 DOP,这与模拟结果一致。在植物油基增塑剂设计中,还需考虑塑化剂的非极性片段,因为不同碳链长度的增塑剂在增塑 PVC 时,对 PVC 的力学性能和两者的相容性都有影响。因此,

曾青前^[40]利用 MS 软件建立不同碳链长度的脂肪酸糖醇酯/PVC 模型,以此来模拟不同碳链长度脂肪酸糖醇酯与 PVC 的相容性、分子链柔性以及力学性能。结果表明,随着脂肪酸链的增多,脂肪酸糖醇酯与 PVC 的溶解度参数差值增大、结合能减小、相容性减弱。一方面随着碳链长度的增长,增塑剂分子增大,插入到 PVC 分子间的几率减小;另一方面是因为加入到 PVC 的增塑剂质量不变,随着碳链长度的增长,增塑剂分子量增大,物质的量减少,与 PVC 相互作用的分子减少。

2.2 热稳定型植物油基增塑剂

PVC 产品热稳定性差的原因是 PVC 分子受热易脱去 HCl, HCl 会进一步催化 PVC 脱氯,从而使 PVC 分子链上形成多烯烃链段,随着温度的升高,脱氯形成的聚烯烃将发生交联等反应,导致进一步降解,所以 PVC 受热易降解是脱 HCl 的自催化过程^[41]。针对这一问题,改善 PVC 产品热稳定性的方式主要包括:①将环氧基团引入到植物油基增塑剂分子结构中^[42];②增加植物油基增塑剂的相对分子质量,从而提高 PVC 分子的热稳定性^[43]。

2.2.1 环氧类植物油基增塑剂

通过给植物油基增塑剂分子引入环氧基团,可以有效吸收 PVC 分子因热稳定差而产生的 HCl,进而抑制 PVC 分子的热降解(图 4)。

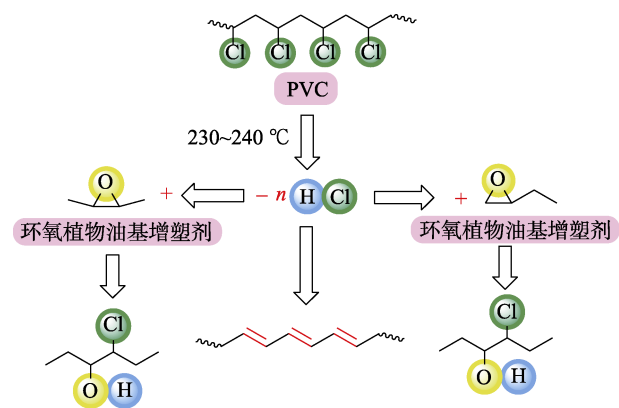


图 4 环氧植物油基增塑剂热稳定的机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of thermal stability of epoxy vegetable oil-based plasticizer

环氧植物油基增塑剂是将植物油分子结构中的双键进行环氧化,制得具有环氧基团的植物油基增塑剂。CARBONELL-VERDU 等^[44]提出,以棉花工业的副产品棉籽油为原料,通过采用过氧化氢、醋酸和硫酸的常规环氧化工艺制得环氧棉籽油基增塑剂,并研究其对用于 PVC 树脂综合性能的影响。结果表明,环氧棉籽油基增塑剂增塑 PVC 制品后的断裂伸长率和拉伸强度与环氧大豆油基增塑剂及几种市售邻苯二甲酸酯增塑剂增塑 PVC 制品相似,并且

与纯 PVC 相比较, 环氧棉籽油基增塑剂增塑后的 PVC 材料的热稳定性显著提升。CHEN 等^[45]以大豆油衍生脂肪酸为原料, 通过与环氧化氯丙烷发生酯化反应以及与双氧水发生环氧化反应引入环氧基团, 构建了环氧大豆油脂肪酸缩水甘油酯 (EGESOFa), 采用热重分析 (TGA) 和拉伸强度, 测试研究了 EGESOFa 加入量对 PVC 薄膜的动态力学性能、热稳定性和力学性能的影响。结果表明, PVC/EGESOFa 比 PVC/DOP 和 PVC/ESO 的断裂伸长率高 360.0% 和 98.6%、拉伸强度低 3.9 和 0.1 N/mm², 并且 PVC/EGESOFa 失重率为 5%、10% 的温度分别比 PVC/DOP 高 23.6、20.2 °C。综上所述, EGESOFa 可显著提高 PVC 共混物的塑化效果和热稳定性, 具有全替代传统有毒邻苯类增塑剂的潜力。

为了进一步提高环氧植物油基增塑剂的增塑性能和热稳定性, 通过可控化学改性, 将多羧酸酯和环氧基团同时引入到植物油衍生物结构中, 2 种功能性基团的协同作用不仅有助于提高增塑剂的塑化

效率及相容性, 还可提高植物油基增塑剂的热稳定性。LI 等^[46]以桐油为原料, 通过酯交换反应、Diels-Alder 加成和环氧化反应, 成功合成了环氧化二元羧酸二甲酯 (E-C21-DAE), 并用作 PVC 材料的增塑剂 (图 5a)。变色实验、TGA 和热失重-傅里叶变换红外光谱 (TGA-FTIR) 分析表明, E-C21-DAE 的热稳定性优于传统石油基 DOTP; 拉伸实验和动态力学分析 (DMA) 结果表明, E-C21-DAE 增塑后 PVC 制品 (PVC/E-C21-DAE) 的断裂伸长率比 DOTP 增塑 PVC 制品 (PVC/DOTP) 提高了 22.9%, T_g 比 PVC/DOTP 低 7.3 °C, 这是由于 E-C21-DAE 的长烷基链结构为 PVC 分子提供润滑作用, 增加了 PVC 共混物的柔韧性。此外, E-C21-DAE 结构中的环氧基团可以使增塑剂与 PVC 链之间形成氢键, 从而增加 PVC 链间距, 并提高分子链的运动能力。尽管桐油衍生增塑剂具有优异的增塑及热稳定性能, 但油料桐油的价格高, 使桐油衍生增塑剂的生产成本偏高, 无法大规模产业化应用。

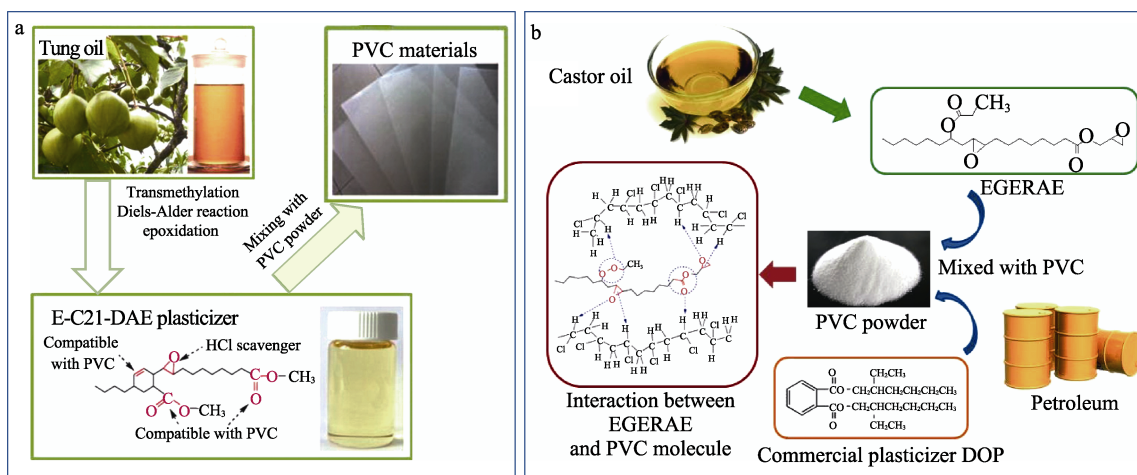


图 5 环氧化二元羧酸二甲酯 (E-C21-DAE) 增塑 PVC 的示意图 (a)^[46]; 蓖麻油基增塑剂 (EGERA) 增塑 PVC 的示意图 (b)^[49]

Fig. 5 Epoxidized dicarboxylic acid dimethyl ester (E-C21-DAE) plasticized PVC (a)^[46]; Schematic diagram of new castor oil-based plasticizer (EGERA) plasticized PVC (b)^[49]

与其他植物油相比, 以蓖麻油为原料制备生物基增塑剂具有以下突出优势: (1) 蓖麻油是一种非食用生物基油, 用其合成增塑剂可以避免食用油供应链紧缺; (2) 蓖麻油结构中的双键、酯基、羟基官能团可以进行环氧化、酯化、磺化和卤化水解等反应, 以获得更多的极性基团, 提高其与 PVC 材料的相容性^[47-48]。CHEN 等^[49]合成了一种基于蓖麻油的可再生增塑剂——蓖麻油基乙酸酯的环氧化缩水甘油酯 (EGERA), 并首次应用于增塑 PVC (图 5b)。通过 TGA、DMA 和拉伸实验等手段, 研究了 PVC 薄膜的热稳定性和力学性能。结果表明, EGERA 取代 DOP 增塑 PVC 时, 共混物质量损失

10% 时的热降解温度提升了 45 °C, 主要是由于 EGERA 的缩水甘油酯基团和环氧基团能够清除 HCl 并延缓热降解; 此外, PVC/EGERA 断裂伸长率比 PVC/DOP 提升了 8%, 这是因为 EGERA 的长烷基链和环氧极性基团与 PVC 分子的极性部分可以相互作用, 减少了 PVC 分子间的交联, 增加了聚合物无定形区的自由体积, 使 PVC 柔韧性增强。

植物油传统环氧化方法是不饱和键在过氧酸的催化下发生转化, 但其存在各种弊端^[50-51], 例如: 环氧基团开环引起的环氧化物选择性降低; 过氧酸的不稳定性和爆炸性; 酸性副产物的腐蚀问题。为解决上述问题, 采用化学酶催化双键的环氧化反应。

CECILIA 等^[52]在无溶剂条件下用过氧化氢和来自南极念珠菌的固定化脂肪酶,对油酸和油酸甲酯进行了化学酶催化环氧化反应。结果表明,油酸的转化率高达 90%。VLČEK 等^[53]通过脂肪酶南极念珠菌(Novozyme 435)催化大豆油环氧化,研究发现,脂肪酶生物催化剂的浓度和催化效率对大豆油的环氧化速率有很大影响。一般而言,化学酶催化植物油环氧化在 40~50 °C 即可进行,可以降低热量的消耗,节约能源。此外,化学酶环氧化过程不需要溶剂,反应在中性条件下进行,目标产品的分离工艺不像传统工艺那样复杂。但由于生物酶的价格昂贵,活性易受外界环境的影响,使用化学酶法的挑战在于如何扩大酶生产过程和储存条件。

2.2.2 聚酯类植物油基增塑剂

聚酯类增塑剂由于其自身分子量较高,插入到 PVC 分子间通过强相互作用,赋予 PVC 制品良好的耐热、耐挥发和耐迁移性能^[54]。植物油自身分子量较大,而且分子结构中含有丰富的酯基、双键等基团,是制备聚酯型增塑剂的优良原料。

LI 等^[55]以橡胶籽油(RSO)为原料,与甘油在 220~240 °C 下进行酯交换反应合成甘油单酯,甘油单酯作为二元醇再与己二酸酯反应生成橡胶籽油聚酯增塑剂(RSOP)。研究表明,与纯 PVC 相比,PVC/RSOP 具有热稳定性高、 T_g 低、耐溶剂萃取性及优异的塑化性能。ROZAKI 等^[56]以棕榈油为原料,通过与甘油醇解生成甘油单酯,甘油单酯再与邻苯二甲酸酐缩聚,合成 4 种分子量不同的棕榈油基聚酯增塑剂,分别为 Plast-A (9569)、Plast-B (4787)、Plast-C (4663)、Plast-D (2279),并用于增塑 PVC。研究发现,4 种分子量不同的棕榈油基聚酯增塑剂与 PVC 共混物的热分解活化能均比纯 PVC 的高,并且随着分子量的增加,热分解活化能也逐渐提高。这是因为高分子量增塑剂与 PVC 链相互缠绕,导致两者之间具有更强的相互作用力,抑制了 HCl 的脱除,从而提高 PVC 的热稳定性。增塑剂的分子量对 PVC 的机械性能也有影响,其中断裂伸长率随着高分子量增塑剂的加入而提高。这归因于聚合物增塑剂的极性基团(如 C=O 和—OH 基团)能够与 PVC 的 C—Cl 相互作用,以及聚合物增塑剂和 PVC 链之间的链缠结,有助于增强 PVC 的力学性能。此外,对 PVC 共混物作 SEM 测试,结果表明,Plast-D/PVC SEM 图表面的白点和褶皱最少,因为 Plast-D 分子结构中具有适量的苯环及酯基,可帮助其更好地渗透到 PVC 链间,提高与 PVC 的相容性。通过增加植物油基增塑剂的分子量,提高与 PVC 分子的相互作用力,使 2 种大分子链相互缠绕,抑制 HCl 的脱除,进而提高 PVC 的热稳定性。

利用可再生原料开发的衣康酸、马来酸酐为二元酸,制备全生物基聚酯增塑剂,不仅具有环保、可再生、可持续等优点,还可赋予 PVC 制品良好的耐热、耐挥发和耐迁移性能。贾普友等^[57]以豆油和甘油为原料,在 230 °C 下合成豆油单甘油酯,将其作为二元醇与马来酸酐反应,并以异辛醇为封端剂,经过酯化和缩合反应,合成分子量范围为 3000~3500 的豆油基聚酯增塑剂。研究结果表明,当豆油基聚酯增塑剂替代 DOP 增塑 PVC 时,PVC 共混物的热降解温度由 254.7 °C 提高到 255.6 °C, T_g 由 55 °C 降低至 42 °C,断裂伸长率由 179.6% 提高到 269.3%,并且通过 SEM 分析发现,豆油基聚酯增塑剂与 PVC 的共混物表面平滑无褶皱。综上所述,豆油基聚酯增塑剂的热稳定性、力学性能、相容性都比 DOP 优异,可成为一种优良的 PVC 增塑剂。JIA 等^[58]以琥珀酸(SA)和甘油单油酸酯(GMO)为原料,合成了一种独特的生物基聚酯增塑剂琥珀酸-甘油单油酸酯(PSAGMO),并用于增塑 PVC。研究发现,共混物的 T_g 也从 49.5 °C 降至 35.0 °C,热降解温度从 249.0 °C 增加到 255.6 °C,这是因为大分子链聚酯基与 PVC 分子链相互缠结,抑制 PVC 中 HCl 分子的脱除,从而使增塑的 PVC 材料表现出优异的耐热性。蒋平平课题组^[59]以蓖麻油酸(RA)为植物油基,以六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)、顺丁烯二酸酐(MA)、丁二酸酐(SAA)为二元酸,以环氧氯丙烷(ECH)为二元醇,合成了蓖麻油基聚酯增塑剂(P-RA-HHPAs、P-RA-MAs、P-RA-SAAs、P-RA-ECHs)系列植物油基增塑剂。结果表明,蓖麻油基聚酯增塑剂的黏度适宜,分子量为 3200~4100,分子量分布为 1.3~1.7,增塑剂产品的热稳定性远高于 DOP,适用于工业加工应用。

2.3 阻燃型植物油基增塑剂

植物油基增塑剂能够有效地塑化 PVC,而塑化后的 PVC 产品的含氯量从 56.7% 下降至 36.0%,氧指数也降低至 22%,使材料达不到高端阻燃要求^[60-62]。为解决上述局限性,根据 PVC 燃烧过程开发出具有阻燃性能的植物油基增塑剂,不仅改善了 PVC 材料的力学性能,也提高了其阻燃性,拓宽了 PVC 材料在电线、电缆中的应用。PVC 材料的燃烧过程如下^[63]:PVC 脱 HCl 形成共轭多烯,之后发生断链和交联反应形成芳香类化合物,此芳香类化合物会分解成低分子量烯烃、多烯烃、苯、烷烃和 HCl 等中间产物,进一步燃烧形成黑烟,释放腐蚀性有毒、有害气体(如 HCl、CO₂、CO、苯类等)。为阻止 PVC 材料的燃烧,可以制备具有气体阻燃和固体阻燃 2 种阻燃方式的阻燃型植物油基增塑剂^[60]。气体阻燃型植物油基增塑剂是在燃烧过程中产生不燃性气体,吸

收可燃物表面的热量, 阻碍链式燃烧反应的进行; 固体阻燃型植物油基增塑剂是通过在 PVC 表面形成致密炭层, 阻止可燃气体及热量传递, 进而起到阻燃效果 (图 6)。

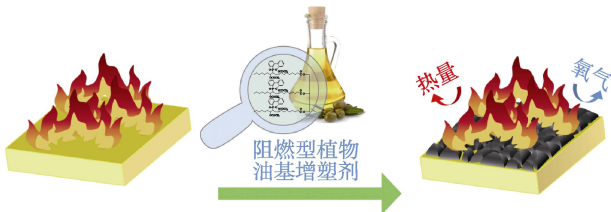


图 6 阻燃型植物油基增塑剂的阻燃机理

Fig. 6 Flame retardant mechanism of flame retardant vegetable oil-based plasticizers

JIA 等^[64]通过环氧化大豆油 (ESO) 和磷酸二乙酯开环反应, 合成了具有磷酸酯基的阻燃型植物油基增塑剂 (SOPE), 并研究 ESO 和 SOPE 增塑 PVC 后的阻燃性。结果表明, PVC/SOPE 的热降解温度可达到 275.5 °C, SOPE 通过促进聚合物的炭化, 并迅速形成坚固而厚实的阻燃涂层, 从而发挥阻燃性能, 有效地防止了热量和空气的侵入, 使其极限氧指数 (LOI) 值从 24.2% 增到 33.6%。此外, JIA 等^[65]也合成了一种含磷类的蓖麻油基增塑剂 (PPC), PPC 增塑 PVC 后的 LOI 值可由 26.6% 上升至 32.4%, 与 DOP 相比, PPC 在保持力学性能不变基础上, 还可提升 PVC 的阻燃性; 在浸出实验中, PPC 的耐迁移性高于 DOP, 以上结果表明, PPC 可以替代 DOP 作为 PVC 优良的功能型增塑剂。WANG 等^[66]以蓖麻油酸甲酯 (COME) 为原料, 合成了一种含磷阻燃增塑剂 (PFRP) 替代 DOP, 用于 PVC 制品的增塑。结果表明, 由于磷酸酯热分解生成了作为酸源和成炭剂的酸性磷酸酯基团, 使 PVC 共混体系迅速成炭, 并在其表面形成致密炭层, 用于阻止气相和凝聚相之间的热量和物质交换, 延缓了下层材料的进一步降解, 达到阻燃的目的。随着增塑剂 PFRP 用量 (质量分数) 从 0 增加到 50%, PVC 的 LOI 值则从 21.5% 显著提高到 25.2%。此外, PFRP 塑化 PVC 的耐迁移性和塑化效率与 DOP 塑化 PVC 非常接近, 因此, PFRP 可以替代 DOP 作为 PVC 材料的功能型阻燃增塑剂。

蓖麻油基磷酸酯主要是在凝聚相中发挥阻燃作用, 为进一步提高植物油基增塑剂的阻燃效果, 可以将磷酸酯和卤代衍生物同时引入到植物油基增塑剂中, 从而起到气相-固相协同阻燃的作用。贾普友课题组^[67-68]以蓖麻油为原料, 合成了一种蓖麻油磷氯协同阻燃增塑剂 (CPECO)。先将蓖麻油乙酰化, 再环氧化, 最后通过与三氯氧磷反应得到蓖麻油基磷酸酯氯

增塑剂 (CPECO)。结果表明, CPECO 与 DOP 复配增塑 PVC, 当 DOP 被 CPECO 代替后, 含磷、氯 2 种阻燃基团的增塑剂主要通过气相和固相 2 种方式发挥阻燃作用, 固相阻燃是形成致密的富磷炭化层, 气相阻燃是增塑剂热解后的 Cl⁻与 H⁺反应生成 HCl 气体, HCl 气体可以带走制样表面的热量, 从而达到阻燃作用, 制品的 LOI 值从 23.60% 提高到 35.45%, 热降解温度从 246.3 °C 升高到 280.1 °C。随着 CPECO 用量的增加, PVC 制品的断裂伸长率从 505.35% 降低到 388.50%, 但比未增塑的 PVC 高 123.29%。CPECO 代替 DOP 的过程中, 制品在蒸馏水、石油醚、乙醇中的迁移度从 1.40%、3.45%、1.55% 分别降低为 0.65%、2.68% 和 0.92%, 说明 CPECO 的耐抽出能力优于 DOP。较好的耐抽出性可以使制品保持长期稳定的阻燃性、热性能、力学性能, 并降低增塑剂对人体健康的伤害和环境的影响。然而, 磷酸酯基团暴露在潮湿的环境中会水解形成磷酸基团, 并释放出 HCl, 从而使植物油基增塑剂的阻燃性能下降。因此, 有学者研究发现, 可以将含有氮和磷的基团引入到蓖麻油基增塑剂中, 不仅使其具有优异的增塑性及阻燃性能, 同时拥有良好的环境效益。JIA 等^[69]将含氮元素的塞克引入到蓖麻油基磷酸酯增塑剂结构中, 得到含氮的蓖麻油基磷酸酯增塑剂 (THEIC-MR-P)。对 THEIC-MR-P 塑化后的 PVC 制品进行锥形量热测试, 结果表明, 在 THEIC-MR-P 代替 DOP 的过程中, 金属框内形成了大量致密无泡的残炭, 表明其制品燃烧后的成炭率增大, 阻燃性增强。这是因为含氮增塑剂在热分解的过程中会释放氨气, 氨气在氧化性酸作用下会进一步分解为氮气等其他不燃性气体, 吸收可燃物表面热量, 从而降低其表面温度, 达到阻燃效果, 并且氮系列增塑剂增塑的 PVC 烟雾释放量也逐渐减少, 具有很好的抑烟作用。

磷系阻燃型增塑剂具有低烟、无毒、阻燃效果持久、耐热、耐迁移等特性, 但是磷酸酯分子量低, 其增塑效果不如 DOP, 而硅基系阻燃型增塑剂不仅对环境友好、无毒, 而且具有热稳定性、增塑性能优异等优点。胡云等^[70]以可再生资源蓖麻油为原料, 与三甲基氯硅烷反应得到中间体 Si-CO, 再环氧化得到产物蓖麻油含硅阻燃性增塑剂 (Si-ECO)。将不同含量的 Si-ECO 与 PVC 混合制得 PVC 树脂, 结果表明, 随着 Si-ECO 增塑剂质量分数的增加, PVC 树脂的起始分解温度从 244.5 °C 增加到 250.7 °C, 残炭量从 4.38% 提高到 4.72%, LOI 值从 25.0% 增加到 30.7%, 说明 Si-ECO 会有效提高 PVC 的热稳定性, 增加成炭率。这是由于含 Si 化合物热分解会生成二氧化硅, 其具有稳定的化学结构从而增强炭层的机械强度, 并且二氧化硅也会在炭层内

部形成 Si—O—Si 的网状结构, 形成了类似陶瓷结构的炭化层覆盖在燃烧物表面, 阻止氧气、热量与燃烧物表面接触, 从而起到阻燃作用。PVC 树脂的 T_g 从 82.30 °C 降至 28.73 °C, 断裂伸长率从 217.23% 升高至 326.46%, 这是因为 Si-ECO 结构的长碳链及支链提高了增塑剂的塑化效率, 增加了 PVC 的柔韧性。

2.4 耐迁移型植物油基增塑剂

增塑剂的迁移不仅会引起 PVC 制品性能的下降和使用寿命的缩短 (如 PVC 制品会发黄、变硬、变脆), 还会对人体健康造成危害 (如医疗器具、食品包装等材料中增塑剂的迁移、析出)^[71-72]。影响增塑剂从 PVC 中迁移的因素主要与增塑剂的分子量和分子结构有关^[73-75]: 增塑剂分子量越小, 在 PVC 分子内越容易扩散, 被迁移的概率越高; 因此, 抑制增塑剂从 PVC 中迁移尤为重要, 常用的方法有: ① PVC 接枝增塑剂: 将增塑剂分子与 PVC 分子链通过共价键连接, 降低其迁移性。这种方式可以实现增塑剂零迁移, 但工艺复杂、成本较高、塑化效率差^[76-77]; ② 提高增塑剂的分子量及支化程度: 当具有密集支化结构的大分子量增塑剂穿插到 PVC 分子链间时, 庞大的树状结构不仅可以增加 PVC 分子的自由体积赋予 PVC 更好的柔韧性, 还使增塑剂与 PVC 两种大分子链相互纠缠, 从而减缓增塑剂的迁移, 当大分子量增塑剂与其他小分子量增塑剂复配使用时, 也可以固定小分子增塑剂不会向 PVC 制品表面扩散的作用^[78]; ③ 提高增塑剂分子极性: 对现有的增塑剂进行改性, 提高分子极性, 增加与 PVC 分子的相互作用力, 抑制增塑剂的迁移^[79]。

OMRANI 等^[80]以油酸为原料, 与巯基乙酸和过氧化氢反应得到含有砵基的二元酸 (DA), 再与甲醇或乙醇发生酯化反应获得 MDA 和 EDA 增塑剂。MDA 和 EDA 的分子量分别为 434 和 462, 均略高于 DOP 的分子量 (390)。浸出、迁移和挥发性实验表明, MDA 和 EDA 的抗迁移性均优于 DOP, 这归因于具有极性基团、支链结构和高分子量的增塑剂可以增强与 PVC 的相互作用力, 可以抑制增塑剂的迁移, 这种新型增塑剂在食品包装、儿童玩具和医疗器械方面具有广阔的应用前景。此外, JIA 等^[81]以大豆油为原料, 制备了不同支化程度的高分子量植物油基增塑剂。首先, 大豆油与甘油或季戊四醇发生酯交换反应, 再经乙酰化和环氧化反应得到环氧化大豆油乙酰甘油醇酯 (ESOPE-1) 和环氧化大豆油乙酰季戊四醇酯 (ESOPE-2), 并将其用于增塑 PVC。迁移稳定性实验结果表明, 季戊四醇衍生出的环氧化大豆油酯 (ESOPE-2) 具有分子量大、支化程度高、极性键 (酯键) 多等特点, 因此, 与 DOP、

ESO、ESOPE-1 等其他增塑剂相比, 其迁移稳定性最强。此外, 力学性能测试表明: ESOPE-2/PVC 的断裂伸长率比 DOP/PVC 以及 ESO/PVC 分别高 84.97% 和 109.97%, 说明 ESOPE-2 对 PVC 还具有较好的塑化效果。ESOPE-2 还具有抑制 PVC 热降解的环氧基团, 因此其还表现出优异的热稳定性。FENG 等^[82]以蓖麻油为原料, 首先与 1,8-辛二醇酯化制得 1,8-辛二醇二蓖麻油酸酯 (OD), OD 上的羟基再经乙酰丙酸酯化得到 1,8-辛二醇二蓖麻油酸乙酰丙酸酯 (ODL), ODL 上的双键环氧化后再被乙酰酐开环, 得到高稳定性植物油基增塑剂——乙酰 1,8-辛二醇二蓖麻油酸乙酰丙酸酯 (A-ODL), A-ODL 不仅分子量大, 而且支化程度高, 极性基团 (酯基) 数量多 (图 7a)。将 A-ODL 与 PVC 共混评价其塑化性能和稳定性, 结果表明, A-ODL 的断裂伸长率达到 602.8%, 比 DOP 提高了 15.3%, 表明 A-ODL 可以完全替代 DOP 增塑 PVC; 在耐迁移测试中, DOP 和 DOTP 在石油醚中的失重率超过 17.50%, 而 A-ODL 的失重率仅为 0.57%。在正己烷溶液中, DOP-50 的失重率为 18.60%, 而 A-ODL-50 的失重率为 2.50%。根据润滑理论和自由体积理论解释这一结果, 将大分子量、高支化度的 A-ODL 插入 PVC 分子之间后, 不仅可以增加 PVC 链的自由体积, 还具有减弱 PVC 分子摩擦阻力的能力, 使 PVC 链条易滑动、柔软有弹性。此外, A-ODL 中含有大量的极性基团 (如酯基和羰基) 可以与 PVC 链相互作用形成氢键, 从而与 PVC 产生更好的相容性, 防止增塑剂从 PVC 迁移。

通常利用实验手段评价增塑剂的耐迁移性耗时耗力, 且消耗大量的溶剂, 也会带来新的环境问题。因此, 通过建立分子动力学模型计算出增塑剂的扩散系数, 进而预测植物油基增塑剂的耐迁移性更为便捷。SNIGDHA 等^[78]利用 LAMMPS 软件, 构建绿色增塑剂 [琥珀酸二庚酯 (DHS)、己二酸二乙酯 (DEA)、1,4-丁二醇二苯甲酸酯 (1,4-BDB)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) 和癸二酸二丁酯 (DBS)]/PVC 的经典分子动力学 (MD) 模型 (图 8), 该模型是由 16 条无规 PVC 链与增塑剂一起被加载到“无序系统构建器”中构建的, 并且每条 PVC 链有 20 个氯乙烯单体。根据模型计算的杨氏模量、剪切模量、自由体积分数换算成 T_g 来判断增塑剂的塑化效率, 以及通过扩散系数解释增塑剂的稳定性。计算结果表明, 随着时间的变化, DBS、DHS 和 1,4-BDB 的扩散速率比 DEA 更低, 这是由于高分子量和高支链异构体结构增加了 PVC 分子的自由体积, 其中 DBS、DHS 和 1,4-BDB 中的酯基通过范德华力、氢键与 PVC 主链相互作用, 导致 DBS、DHS

和 1,4-BDB 的扩散速率低于 DEA。此外, 具有最长碳链的 DBS 的 T_g 最低, 用润滑机理解释是长链条

的增塑剂可作为间隔组分穿插到 PVC 分子链间, 增加 PVC 分子链间的流动性。

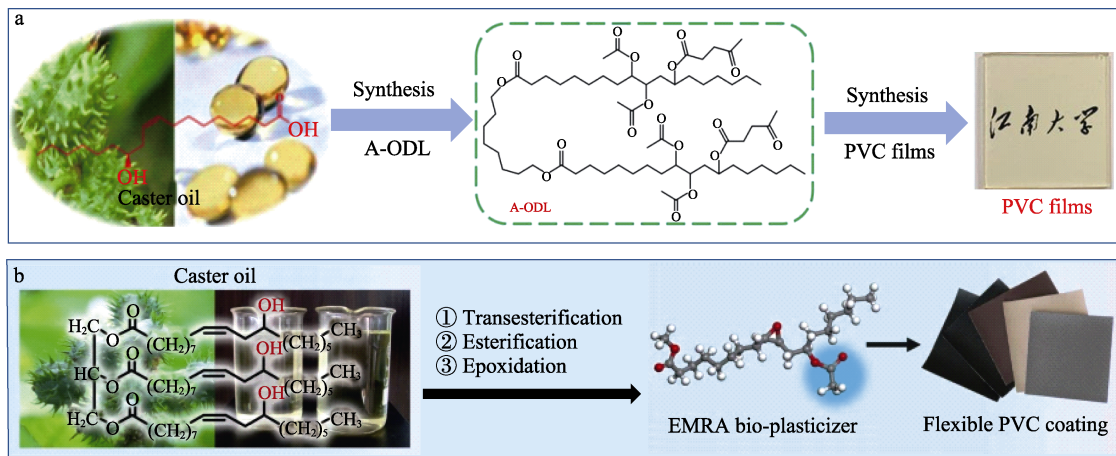


图 7 乙酰 1,8-辛二醇二蓖麻油酸乙酰丙酸酯 (A-ODL) 增塑 PVC 示意图 (a)^[82]; 乙酸基环氧化蓖麻油酸甲酯 (EMRA) 增塑 PVC 示意图 (b)^[83]

Fig. 7 Schematic diagram of acetyl 1,8-octanediol diricinoleate levulinic acid (A-ODL) plasticized PVC (a)^[82]; Schematic diagram of epoxidized methyl ricinoleate with a pendant acetate ester (EMRA) plasticized PVC (b)^[83]

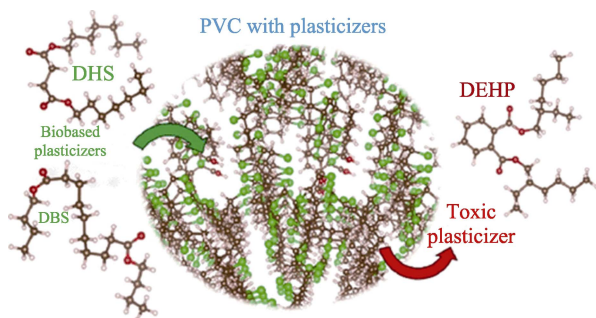


图 8 生物基增塑剂增塑 PVC 分子的 Materials Studio 模型^[78]

Fig. 8 Materials Studio model of PVC molecule plasticized by bio-based plasticizer^[78]

通过上述分子模拟结果可知, 植物油基增塑剂在 PVC 材料中耐迁移性增强, 则需要平衡增塑剂结构中的极性基团 (如乙氧基、酯基) 和柔性基团 (如烷基碳链等) 的比例关系。PAN 等^[83]以蓖麻油为原料, 合成含有乙酸基的环氧化蓖麻油酸甲酯 (EMRA) (图 7b), 并将其与 PVC 共混评价其耐迁移性, 实验结果通过 MD 进一步验证, 再现了 PVC-增塑剂二元系统, 并将增塑剂的迁移速率在理论上量化。结合实验和模拟研究, 得出以下结论: 环氧化程度并不是 EMRA 与 PVC 基体之间相互作用的唯一决定因素, 相反的, EMRA 链中突出的短极性乙酸酯可以更有效地捕获生物增塑剂, 从而抑制它们从 PVC 基质中浸出。

3 结束语与展望

植物油基增塑剂因具有原料来源广、结构可调、

增塑性能优良、可生物降解等优点, 被认为是最具应用前景的生物基增塑剂。然而, 植物油基增塑剂结构中长链烷基比例过高, 导致其与 PVC 树脂相容性较差, 市场上主要作为辅助增塑剂使用, 应用价值未得到有力彰显。该文从植物油分子结构设计出发, 对现有文献按照不同功能型 (增容、耐热、阻燃、耐迁移) 进行归纳、分析和总结, 通过分子模拟、微观和宏观分析手段, 建立了增塑剂结构和增塑后 PVC 制品性能的“构效”关系。相容性是植物油基增塑剂增塑 PVC 后获取所需性能材料的决定性因素, 增强植物油基增塑剂的相容性, 可根据自由体积理论在植物油分子结构中引入极性基团, 并通过建立分子动力学模型加以证实; 热稳定性是植物油基增塑剂另一种不可或缺的性能, 通过引入环氧基团吸收 PVC 分子受热脱除的 HCl, 从而抑制 PVC 分子的降解, 或者提高植物油基增塑剂的分子量, 分子量越大的植物油基增塑剂与 PVC 分子的相互作用力越大, 2 个大分子链的纠缠使 HCl 很难脱除, 从而使 PVC 的热稳定性增强; 阻燃性拓宽了植物油基增塑剂在防火防爆中的应用领域, 可通过在植物油分子中引入氮、磷、硅等原子, 使得 PVC 在燃烧过程中表面形成致密炭层, 阻止可燃气体及热量传递, 进而起到阻燃效果; 耐迁移性是植物油基增塑剂应用于食品包装、儿童玩具、医疗卫生等领域不可获取的另一性能, 主要通过增加植物油分子量和引入极性基团, 从而增大 PVC 分子的自由体积, 增强增塑剂与 PVC 分子链间的相互作用, 达到提高增塑剂稳定性的效果。

未来植物油基增塑剂将向绿色环保、多功能化方向发展。即联合分子模拟、微观和宏观等分析手段,建立增塑剂结构和增塑后 PVC 制品性能的“构效”关系,对植物油进行化学改性,开发出一系列多功能植物油基增塑剂,实现了植物油基增塑剂的多功能化,起到“一剂多放”的作用,降低植物油基增塑剂的应用成本,加快植物油在增塑剂行业的大规模应用。

参考文献:

- [1] RAHMAN M, BRAZEL C S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(12): 1223-1248.
- [2] CAO Y, LIU J G, LIU Y, *et al.* An integrated exposure assessment of phthalates for the general population in China based on both exposure scenario and biomonitoring estimation approaches[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016, 74(1): 34-41.
- [3] JIA P Y, MA Y F, XIA H Y, *et al.* Clean synthesis of epoxidized tung oil derivatives *via* phase transfer catalyst and thiol-ene reaction: A detailed study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13983-13994.
- [4] WANG Y J, ZHOU C L, XIAO Y, *et al.* Preparation and evaluation of acetylated mixture of citrate ester plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(6): 423-432.
- [5] WOUTER S, JASPER V, ANDRAZ K, *et al.* Selective defunctionalization of citric acid to tricarballylic acid as a precursor for the production of high-value plasticizers[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(22): 7812-7822.
- [6] LAVORGNA M, PISCITELLI F, MANGIACAPRA P, *et al.* Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 291-298.
- [7] LIU T, JIANG P P, LIU H L, *et al.* Performance testing of a green plasticizer based on lactic acid for PVC[J]. *Polymer Testing*, 2017, 61(3): 205-213.
- [8] PENG S X (彭少贤), CAI X L (蔡小琳), HU H (胡欢), *et al.* Latest research progress in polylactic acid toughened by environmental friendly plasticizer[J]. *Materials Report (材料导报)*, 2019, 33(15): 2617-2623.
- [9] MARCONDES V D S, CORREIA S M R, RAFAELA A S I, *et al.* Synthetic and natural antioxidants used in the oxidative stability of edible oils: An overview[J]. *Food Reviews International*, 2022, 38(1): 349-372.
- [10] DAS G, BORDOLOI N K, RAI S K, *et al.* Biodegradable and biocompatible epoxidized vegetable oil modified thermostable poly(vinyl chloride): Thermal and performance characteristics post biodegradation with *Pseudomonas aeruginosa* and *Achromobacter sp*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210(30): 434-442.
- [11] MUKHERJEE S, GHOSH M. Performance Evaluation and biodegradation study of polyvinyl chloride films with castor oil-based plasticizer[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2020, 97(2): 187-199.
- [12] MYER K. *Applied plastics engineering handbook*[M]. New York: William Andrew, 2017.
- [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.
- [14] 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.
- [15] BOCQUE M, VOIRIN C, LAPINTE V, *et al.* Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 54(1): 11-13.
- [16] VIEIRA M G A, SILVA M A D, SANTOS L O D, *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(3): 254-263.
- [17] ATIKA A, ABU G M. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review[J]. *Biotechnology Progress*, 2021, 37(6): 3210-3226.
- [18] MUOBOM S S, UMAR A, BROLIN A P, *et al.* A review on plasticizers and eco-friendly bioplasticizers: Biomass sources and market[J]. *International Journal of Engineering and Technical Research*, 2020, 9(5): 1138.
- [19] SHTARKMAN B P, RAZINSKAYA I N. Plasticization mechanism and structure of polymers[J]. *Acta Polymerica*, 1983, 34(8): 514-520.
- [20] CHANDOLA M, MARATHE S. A QSPR for the plasticization efficiency of polyvinylchloride plasticizers[J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2008, 26(5): 824-828.
- [21] DANIELS P H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2009, 15(4): 219-223.
- [22] MRIDULA C, SUJATA M. A QSPR for the plasticization efficiency of polyvinylchloride plasticizers[J]. *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, 2008, 26(5): 824-828.
- [23] WANG X J, SONG M, LIU S T, *et al.* Analysis of phthalate plasticizer migration from PVDC packaging materials to food simulants using molecular dynamics simulations and artificial neural network[J]. *Food Chemistry*, 2020, 317: 126465.
- [24] PALACIOS O Y S, RINCON P C N, PARDO M C. Methodology to predict PVC plasticization using molecular simulation by pairs[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(43): 15094-15103.
- [25] MSANNE J, KIM H, CAHOON E B. Biotechnology tools and applications for development of oilseed crops with healthy vegetable oils[J]. *Biochimie*, 2020, 178(1): 4-14.
- [26] STOLP L J, GRONLUND P J, KODALI D R. Soybean oil fatty acid ester estolides as potential plasticizers[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2019, 96(6): 727-738.
- [27] WYPYCH G. *Handbook of pasticizers*[M]. 4th edition. Toronto: ChemTec Laboratories, 2023: 159-180.
- [28] YANG L X, MEI L Y, LAN Y H, *et al.* Molecular dynamics simulation on compatibility and the glass transition temperature of HTPB/plasticizer blends[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2438(718/719/720): 136-140.
- [29] MA Y F, KOU Z M, JIA P Y, *et al.* Effect of benzene ring and alkane chain contained bio-based plasticizers on the plasticizing performance of polyvinyl chloride films[J]. *Chemical Papers*, 2021, 75(10): 1-7.
- [30] CHU H Y, LI H B, SUN X Y, *et al.* Synthesis of biomass based plasticizer from linoleic acid and cardanol for preparing durable PVC material [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(8): 3270-3278.
- [31] TEETER H M. Vinyl monomers derived from fats and oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1963, 40(4): 143-156.
- [32] LIM K M, CHING Y C, GAN S N. Effect of palm oil bio-based plasticizer on the morphological, thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride)[J]. *Polymers*, 2015, 7(10): 2031-2043.
- [33] MA Y F, BEI Y, ZHANG M, *et al.* Synthesis of woody oil-based plasticizer *via* solvent-free Diels-Alder reaction and its biodegradability[J]. *Industrial Crops & Products*, 2022, 188(B): 115646.
- [34] FU Q H, LONG Y L, GAO Y G, *et al.* Synthesis and properties of castor oil based plasticizers[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18): 10049-10057.
- [35] TAN J H, LIU B W, FU Q H, *et al.* Role of the oxethyl unit in the structure of vegetable oil-based plasticizer for PVC: An efficient strategy to enhance compatibility and plasticization[J]. *Polymers*, 2019, 11(5): 779.

- [36] HUANG N K (黄能坤), WANG Z W (王梓雯), WANG W G (王文耕), *et al.* Design and synthesis of hydrogenated dimeric acid ethylene glycol ether esters as highly-efficient plasticizers for PVC[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(5): 2638-2646.
- [37] RICHARD V, KATRIEN O, MONICA G, *et al.* Interplay between viscoelastic and chemical tunings in fatty-acid-based polyester adhesives: Engineering biomass toward functionalized step-growth polymers and soft networks[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1933-1944.
- [38] TAN J H, FU Q H, QU Y Q, *et al.* Direct transformation of fatty acid-derived monomers from dimer acid manufacturing into valuable bio-plasticizers with high plasticization and compatibilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289(20): 125821.
- [39] ÖZEREN H, BALÇK M, AHUNBAY M G, *et al.* In silico screening of green plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2421-2430.
- [40] ZENG Q Q (曾青前). Aoolication of molecular simulation bio-based plasticizer[D]. Beijing: Beijing University of Technology (北京化工大学), 2017.
- [41] YANG H, LI Z H HU Q, *et al.* Molecular dynamics simulation studies of binary blend miscibility of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 2004, 45(2): 453-457.
- [42] UPENDRARAO A, CHANDRASEKHARARAO T, SUBBARAO R. Preparation of acetoxy-epoxy derivatives of vegetable oils as potential PVC plasticizers and stabilizers[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 1972, 74(4): 223-226.
- [43] YU T, ZHOU Y, ZHAO Y, *et al.* Hydrogen-bonded thermostable liquid crystalline complex formed by biodegradable polymer and amphiphilic molecules[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 3175-3180.
- [44] CARBONELL-VERDU A, GARCIA-SANOQUERA D, JORD A-VILAPLANA A, *et al.* A new biobased plasticizer for poly(vinyl chloride) based on epoxidized cottonseed oil[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(27): 43642.
- [45] CHEN J, LI X Y, WANG Y G, *et al.* Synthesis and application of environmental soybean oil-based epoxidized glycidyl ester plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2017, 119(5): 216-242.
- [46] LI M, LI S H, XIA J L, *et al.* Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly(vinyl chloride)[J]. *Materials & Design*, 2017, 122: 366-375.
- [47] XU W (许伟), GE X D (葛小东), JIN L Z (金丽珠), *et al.* Research and application progress of castor oil-based downstream products and its plasticizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2015, 34(7): 1983-1988.
- [48] FU Q H, TAN J H, WANG F, *et al.* Study on the synthesis of castor oil-based plasticizer and the properties of plasticized nitrile rubber[J]. *Polymers*, 2022, 12(11): 2584.
- [49] CHEN J, LI K, WANG Y G, *et al.* Synthesis and properties of a novel environmental epoxidized glycidyl ester of ricinoleic acetic ester plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. *Polymers*, 2017, 9(12): 640-651.
- [50] DANOV S M, KAZANTSEV O A, ESIPOVICH A L, *et al.* Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: A review and perspective[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(17): 3659-3675.
- [51] HOSNEY H, NADIEM B, ASHOUR I, *et al.* Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(19/20): 46270-46281.
- [52] CECILIA O, ULRICA T, DIETLIND A, *et al.* Chemo-enzymatic epoxidation of oleic acid and methyl oleate in solvent-free medium[J]. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2005, 23(6): 431-437.
- [53] VLČEK T, PETROVIĆ Z S. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, 83(3): 247-252.
- [54] CICOĞNA F, COIAI S, MONTE D C, *et al.* Poly(lactic acid) plasticized with low-molecular-weight polyesters: Structural, thermal and biodegradability features[J]. *Polymer International*, 2017, 66(6): 761-769.
- [55] LI H B, WANG X L, CHU H Y, *et al.* Synthesis of a polyester plasticizer from rubber seed oil for polyvinyl chloride[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2022, 24(4): 1-6.
- [56] ROZAKI N Z, GAN S N, ANG D. Environmentally friendly oil-modified polyesters as polymeric plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, 25(2): 286-295.
- [57] JIA P Y (贾普友), BO C Y (薄采颖), ZHANG M (张猛), *et al.* Synthesis of soybean oil based polyester plasticizer and its property mixing with polyvinyl chloride[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2014, 30(17): 314-320.
- [58] JIA P Y, BO C Y, HU L H, *et al.* Synthesis and characterization of glyceryl monooleate-based polyester[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(3): 547-551.
- [59] ZHANG C Q (张彩芹). Study on preparation and performance of plant oil based polyester plasticizer[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2014.
- [60] JIA P Y, ZHANG M, HU L H, *et al.* Thermal degradation behavior and flame retardant mechanism of poly(vinyl chloride) plasticized with a soybean-oil-based plasticizer containing phosphaphenanthrene groups[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 292-302.
- [61] LI D, LV Z H, DU X L, *et al.* Flame retardancy and smoke suppression of molybdenum trioxide doped magnesium hydrate in flexible polyvinyl chloride[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(9): 2108-2121.
- [62] PAN Y T, YUAN Y S, WANG D Y, *et al.* An overview of the flame retardants for poly(vinyl chloride): Current states and perspective[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(12): 1870-1896.
- [63] LI B. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at a high incident heat flux[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78(2): 349-356.
- [64] JIA P Y, ZHANG M, LIU C G, *et al.* Properties of poly(vinyl chloride) incorporated with a novel soybean oil based secondary plasticizer containing a flame retardant group[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(25): 42111.
- [65] JIA P Y, ZHANG M, HU L H, *et al.* Synthesis, application, and flame-retardant mechanism of a novel phosphorus-containing plasticizer based on castor oil for polyvinyl chloride[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(3): 1731-1740.
- [66] WANG F, PAN S Y, ZHANG P K, *et al.* Synthesis and application of phosphorus-containing flame retardant plasticizer for polyvinyl chloride [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(5): 1057-1063.
- [67] JIA P Y (贾普友). Synthesis and performance of castor oli-based flame retardant plasticizer[D]. Nanjing: Chinese Academy of Forestry (中国林业科学研究院), 2016.
- [68] JIA P Y, ZHANG M, HU L H, *et al.* Thermal degradation behavior and flame retardant mechanism of poly(vinyl chloride) plasticized with a soybean-oil-based plasticizer containing phosphaphenanthrene groups[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 292-302.
- [69] JIA P Y, HU L H, FENG G D, *et al.* Design and synthesis of a castor oil based plasticizer containing THEIC and diethyl phosphate groups for the preparation of flame-retardant PVC materials[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(2): 897-903.
- [70] HU Y (胡云), BO C Y (薄采影), LIU C G (刘承果), *et al.* Synthesis and properties of silicon-containing castor oil based plasticizer and its application in poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Forestry Engineering (林业工程学报)*, 2019, 4(3): 100-105.
- [71] SKELLY P W, LI L B, BRASLAU R. Internal plasticization of PVC[J]. *Polymer Reviews*, 2022, 62(3): 485-528.