

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.025

异山梨醇合成及其增塑作用研究进展

张浩宇¹,任杰¹,楚喆²,康茵子¹,陈璠¹,侯静¹,周文欣¹

(1.河南省科学院化学研究所有限公司,河南省环境友好功能材料重点实验室,郑州 450002; 2.河南正通食品科技有限公司,郑州 450199)

摘要: 异山梨醇作为一种生物基化合物,其独特的刚性环状结构与羟基反应位点为功能化设计提供了基础。聚焦近年来异山梨醇的合成、改性及其在增塑剂中的应用研究进展,系统解析了异山梨醇合成过程中新型催化剂的作用,以及催化体系对反应选择性的调控规律,进一步探讨了异山梨醇改性化合物的合成方法。总结了近年来异山梨醇及其衍生物作为增塑剂在聚氯乙烯、聚乳酸等高分子材料中的应用。异山梨醇基增塑剂在包装、医疗等领域展现出显著优势,其综合性能可媲美传统增塑剂,且具备自然环保,可完全降解的特性,为高分子材料绿色转型提供创新解决方案。

关键词: 异山梨醇;合成;改性;生物基增塑剂;可降解;研究进展

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0178-06

Research progress on synthesis of isosorbide and its plasticization effect

ZHANG Haoyu¹,REN Jie¹,CHU Zhe²,KANG Hanzhi¹,CHEN Jin¹,HOU Jing¹,ZHOU Wenxin¹

(1. Henan Province Key Laboratory of Environmentally Friendly Functional Materials, Institute of Chemistry Co., Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan Zhengtong Food Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450199, China)

Abstract : As a bio-based compound, isosorbide possesses a unique rigid cyclic structure and hydroxyl reactive sites, providing fundamental support for functional design. Focusing on recent advances in the synthesis, modification, and application of isosorbide in plasticizer field, the role of novel catalysts in isosorbide synthesis and the regulatory mechanisms of catalytic systems on reaction selectivity were systematically analyzed. The synthesis methods of isosorbide modified compounds were further investigated. Recent applications of isosorbite and its derivatives as plasticizers in polyvinyl chloride, polylactic acid, and other polymer materials were summarized. Isosorbide-based plasticizers demonstrate significant advantages in packaging and medical fields, exhibiting comparable comprehensive performance to traditional plasticizers while offering natural environmental compatibility and complete biodegradability. These characteristics provide innovative solutions for the green transformation of polymer materials.

Keywords : isosorbide ; synthesis ; modification ; bio-based plasticizer ; degradable ; research progress

异山梨醇是一种由玉米、小麦等农作物淀粉经绿色工艺水解、氢化制得的100%生物基化合物,其分子独特的二醇结构及刚性呋喃环骨架赋予材料体系显著的改性潜力;通过酯化、醚化等反应可定向修饰极性基团与空间构型,既可插入聚合物链段间调控自由体积,又能保持生物降解性;其衍生物在自然环境中可被微生物完全分解为CO₂和H₂O。异山梨醇应用广泛,可用于高分子材料、医药、增塑剂、液晶材料、涂层等,已成为替代石油基化学品的重要研究对象^[1]。

增塑剂是用于改善高分子材料柔韧性、可塑性和加工性

能的化学添加剂^[2],可嵌入聚合物分子链之间,削弱链间的相互作用力,从而降低材料的玻璃化转变温度(T_g),增强延展性,使高分子材料在常温下更易变形且不易脆裂^[3],广泛应用于包装材料、薄膜、涂料、胶黏剂等领域^[4-5]。常见的增塑剂包括邻苯二甲酸酯类(PAEs)、环氧大豆油类^[6]、磷酸酯类等。随着环保要求不断提高,无毒、可生物降解的新型增塑剂(如异山梨醇基增塑剂^[7])逐渐成为研发重点。

传统增塑剂因易迁移或挥发而导致制品硬化老化,且难以生物降解,可能通过食物链威胁生态系统^[7-9]。异山梨醇

基金项目: 河南省科学院科技创新平台培育与提升项目(20051003002),河南省科学院基本科研业务费项目(20250603009),河南省科学院成果转化项目(231603001),河南省科学院省级特聘研究员项目(220503002)

通信作者: 周文欣,副研究员,主要研究方向为高分子材料的合成改性与应用

收稿日期: 2025-03-26

引用格式: 张浩宇,任杰,楚喆,等.异山梨醇合成及其增塑作用研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(6):178-183.

ZHANG Haoyu,REN Jie,CHU Zhe, et al. Research progress on synthesis of isosorbide and its plasticization effect[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 178-183.

在增塑剂中的应用因兼具高效增塑性与安全环保性备受关注,被视为传统增塑剂未来的关键替代品。笔者聚焦异山梨醇的合成及改性增塑剂的分子设计策略与构效关系,系统综述了异山梨醇在替代传统增塑剂过程中的技术进展,以期为新一代绿色增塑剂的开发提供理论支撑。

1 异山梨醇的合成与改性

1.1 结构与性质

异山梨醇,化学名为1,4:3,6-二脱水-D-山梨醇,其分子结构由两个呋喃环(五元含氧环)通过两个亚甲基桥连接而成,具有独特的立体化学特征。4个氧原子分别与环上的不同碳原子相连,羟基的存在使异山梨醇具有较强的亲水性,能够与水分子形成氢键,从而易溶于水。同时,羟基也使异山梨醇具有一定的化学反应活性,可以发生酯化、醚化等多种反应。异山梨醇具有增塑性能,常被作为聚合物单体或添加剂,用于改善材料的柔韧性能和加工性能,应用于医药中间体、手性添加剂、食品及化妆品等领域。

1.2 合成方法

异山梨醇是一种由山梨醇经脱水反应生成的刚性双环化合物,它的传统合成方法是以多糖(如纤维素)为起始原料,经解聚生成葡萄糖,随后通过加氢反应转化为山梨糖醇,最终在酸性条件下(常用硫酸)经双分子内脱水制得异山梨醇,如图1所示^[10-11]。

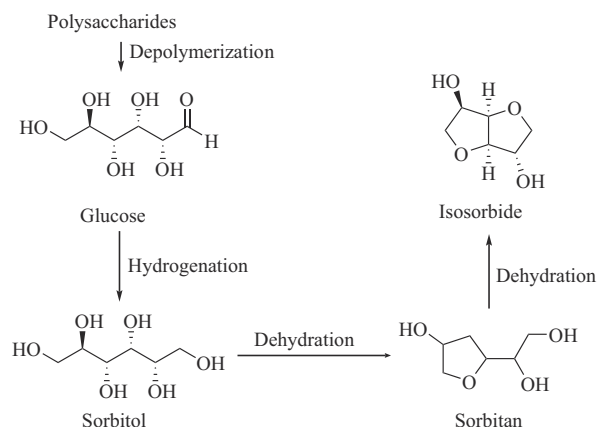


图1 生物多糖合成异山梨醇的合成路径

Fig. 1 Synthesis pathway of isosorbide from biological polysaccharides

异山梨醇作为一种石油基化学品的替代品,其高效、环保的合成方法对工业化应用至关重要。它的传统合成路径虽工艺成熟,但存在产率低(约50%)、酸性催化剂污染等问题。催化剂在异山梨醇合成中扮演着决定性角色,不仅直接影响反应速率与产物选择性,更是实现绿色化工的关键要素。

1.3 催化剂的改进

近年来各研究团队通过创新催化体系设计与反应路径优化,显著提升了异山梨醇合成的效率与可持续性,为工业化制备提供了关键技术支撑。其中,催化剂的创新是核心突破口。目前所用催化体系主要分为液体催化剂与固体

剂两大类,前者包括传统无机酸类,如硫酸、磷酸等;后者涵盖酸性分子筛、金属氧化物、金属盐、杂多酸、疏水性介孔聚合物、酸处理活性炭及大孔树脂等^[12]。然而,液体催化剂存在回收困难、设备腐蚀风险高、废水排放量大等工业化应用瓶颈。相比之下,固体催化剂凭借可重复使用、环境友好及反应条件温和等优势,成为突破合成工艺绿色化瓶颈的核心发展方向。

Guo等^[13]采用酸改性氧化铌(Nb_2O_5)催化剂替代传统硫酸,在温和条件下将山梨醇脱水产率提升至84%。尽管该催化体系解决了设备腐蚀、分离困难的问题,并显著提升了产率,但催化剂易失活且成本较高,限制了进一步的工业应用。

Wu等^[14]开发了一种高效固体酸催化剂-双功能Ni/TaOPO₄,首次将这类催化剂用于纤维素的转化,结合Ni的加氢与载体酸位点的脱水功能,摆脱了异山梨醇的合成对于贵金属的依赖,降低了工业化生产成本,并且减少了中间步骤,实现了纤维素—锅法转化为异山梨醇,减少了废弃物的排放,为生物质的高效转化提供了新的催化剂设计思路。该研究通过双功能催化剂的设计与优化,实现了纤维素向高附加值化学品的高效转化,为生物质资源利用提供了经济且环保的解决方案。

Che等^[15]提出了一种基于H-beta沸石为催化剂的单步催化工艺,以催化剂H-beta沸石与酮化剂甲基异丁基酮(MIBK)组合作用,在141 °C下反应4 h,控制了副反应的发生,并成功实现了生物质山梨醇至异山梨醇的直接转化,产率达80%以上,兼具高效性与环保性。

Hopper等^[16]使用溶胶-凝胶法开发了一种高效环保的固体酸催化剂硫酸氧化锆(SZ)。在山梨醇熔融脱水的过程中使用SZ催化剂,发现可在150 °C和常压条件下于2 h之内实现山梨醇的完全转化,转化率为76%(分离收率67%)。作者团队也对催化剂的再生能力进行了研究。结果表明,经5次再生循环后,转化率保持35%以上,异山梨醇选择性稳定。SZ催化制备异山梨醇的反应条件温和,还具有可再生的优点,具备一定的工业化应用潜力,同时也为生物基化学品开发提供了催化剂设计与反应优化的新思路。

Shi等^[17]研究开发了一种基于分级孔Beta沸石(Q-β)的高效非均相催化体系,实现了无溶剂条件下山梨醇高效脱水制备异山梨醇。在170 °C、常压、无溶剂条件下反应12 h,异山梨醇产率达83%,较传统沸石(如H-Beta)提升约10%。该催化剂还可拓展至木糖醇、甘露醇等多元醇脱水体系,为生物基化学品(如可降解塑料单体)的工业化生产提供高效、可再生的催化解决方案,契合碳中和背景下的生物质高值化利用需求。

Lertna等^[18]使用磺酸树脂(Purolite CT269)催化山梨醇双脱水,在4 h内即可实现山梨醇完全转化并获得产率超过80%的异山梨醇。该研究不仅系统分析了反应动力学特性,同时评估了催化剂的稳定性。该反应体系相较于传统工艺,

显著缩短反应时间并提升转化速率。

当前研究通过非均相催化剂设计与工艺创新,有效解决了异山梨醇传统合成路径的环境污染严重与反应效率低下等问题。高效固体酸催化剂-双功能Ni/TaOPO₄可以使用一锅法简化反应流程,降低废弃物损耗的同时提高转化效率。新型酸改性Nb₂O₅,H-beta沸石及磺酸树脂等催化剂的应用,使产率提升至80%以上,同时减少了对环境的负面影响。然而,催化剂稳定性较差(如Nb₂O₅失活)与工业化成本较高仍是限制异山梨醇规模化生产的主要瓶颈。SZ催化剂可以在温和的反应条件下提升产率,同时还克服了催化剂易失活的缺点。而分级孔Beta沸石(Q-β)作为H-beta的替代品进一步提升了异山梨醇的产率,该催化剂不仅限于催化生产异山梨醇,还适用于其他醇类化合物的脱水体系。未来仍需进一步开发结构稳定、催化效率高、经济成本低的催化体系,既要保持高产率,也要减少催化剂对环境的损害,以实现异山梨醇合成的高效化与绿色化。

1.4 异山梨醇改性化合物

尽管异山梨醇自身就可作为添加剂应用于高分子材料中,但通过改性的方式制备异山梨醇改性化合物,可以将异山梨醇优异的性能与其他化合物的特性结合在一起。研究团队通常将异山梨醇的两个羟基作为主要的改性位点,常见的方式为通过酯化、醚化、单体聚合等构建异山梨醇改性化合物。近年来在此基础上,研究者们提出了一些新的思路和方法合成异山梨醇改性化合物。

Shelar等^[19]成功实现了区域选择性合成异山梨醇单环氧化的高效路线,达成了羟基位点的特异性功能化。同时建立了手性环氧化物的定向合成方法进而获得非对映体的纯净产品,首次实现异山梨醇单环氧化物的阴离子开环聚合,突破传统缩聚工艺局限。

Bhat等^[20]使用了可回收的无水K₂CO₃作为碱催化剂,在无溶剂条件下进行酯交换反应成功制备了异山梨醇二苯甲酸酯(ISBD)以及各类脂肪族酯。该反应具有良好的选择性,在高温(180℃)时倾向于生成二酯,而在低温(100℃)时更有利于生成单酯。这项研究优化了异山梨醇基改性衍生物的

合成路径,为构建异山梨醇基改性化合物提供了更多的选择。

Liu等^[21]将异山梨醇与1,10-癸二醇(DD)及2,6-吡啶二羧酸氯(PDD26)共聚,形成生物基共聚酯。异山梨醇的引入提升了共聚酯的T_g、热稳定性、亲水性、水渗透性、气体渗透性以及断裂强度,但使得材料更脆,断裂强度下降。异山梨醇作为可再生共聚单体,通过增强链刚性和分子间作用力,显著优化了共聚酯的力学性能和耐热性能,尽管亲水性和渗透性略有增加,但综合考虑该共聚酯依然是高性能生物基包装材料的理想选择。

以上研究表明,异山梨醇改性化合物的合成有了显著的突破。在结构上可以实现异山梨醇的区域选择性合成,并实现异山梨醇的单环开环聚合;在反应体系方面研究人员提出了无溶剂条件的酯交换制备异山梨醇改性化合物的方法,这类反应可以通过改变反应温度从而控制改性产物的结构为单酯还是双酯,使改性化合物结构设计更加地灵活;另外可以将异山梨醇单体连接两个不同的官能团,期望产物可以同时具有多种特性以适用于更加复杂的体系中;在合成方法上,异山梨醇作为复合材料的其中一种单体参与共聚,同样可以提高复合材料的性能。以上这些方法为异山梨醇改性化合物的合成提供了新的选择和思路,期望在未来可以构建更多种类的异山梨醇改性化合物来面对更为复杂的问题与挑战。

2 异山梨醇基增塑剂的应用

异山梨醇基增塑剂作为环境友好型生物基增塑剂,基于其分子结构可设计性与功能化改性能力,在许多高分子材料中展现出独特的应用优势。常见的异山梨醇基增塑剂种类有异山梨醇二正丁酸酯(SDB)、异山梨醇二-正丁烯酸酯(SDBH)、异山梨醇二正庚酸酯(SDH)、异山梨醇二正壬酸酯(SDN)、环氧化异山梨醇酯(ISB-EGLA)、异山梨醇二辛酸酯(SDO)、异山梨醇乙酰丙酸酯(ISB-LeA)、异山梨醇二正戊酸酯(SDV)等。如图2所示,该类增塑剂可应用于众多的高分子材料如聚氯乙烯(PVC)、聚乳酸(PLA)、聚丙烯(PP)、聚丁二酸丁二酯(PBS)等^[22]。

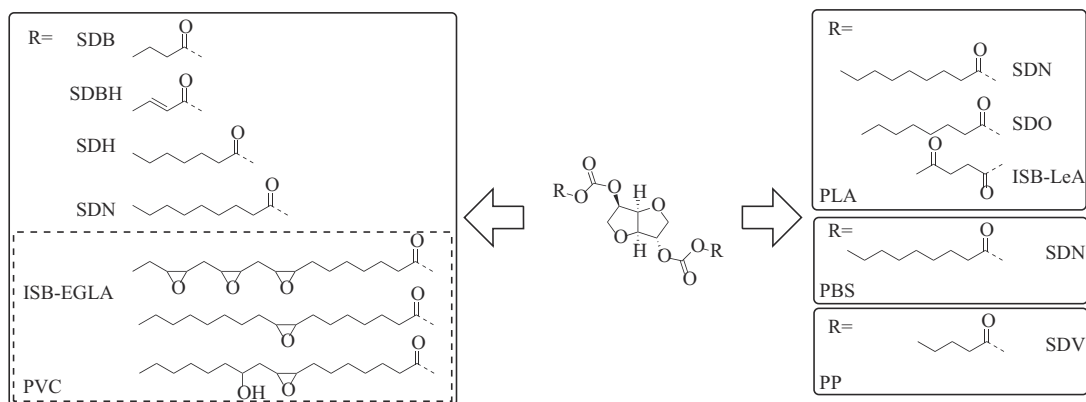


图2 异山梨醇基衍生物在聚合物材料中的应用

Fig. 2 Application of isosorbide-based derivatives in polymer materials

2.1 PVC材料应用

PVC凭借其经济性与功能可塑性突出的特性,在建筑、医疗及工业领域占据重要地位。由于PVC耐热性较差,以及在PVC中使用传统增塑剂所造成的迁移污染问题,限制了PVC在环保敏感场景中的应用。

张彩丽等^[23]以油酸、蓖麻油酸和肉豆蔻酸为原料通过酯化-氧化两步法合成相对应的环氧化异山梨醇酯(ISB-EGLA)增塑剂。研究结果表明该类增塑剂可为PVC材料赋予优异的力学性能及加工性能。随后作者团队又以亚麻油酸为原料合成对应的ISB-EGLA^[24],相较于传统增塑剂对苯二甲酸二辛酯(DOTP),ISB-EGLA在PVC中表现出更为卓越的增塑效率,使PVC的力学性能、热稳定性及抗迁移性均得到显著提升。Han等^[25]利用离子液体催化合成多环ISB-EGLA,其增塑的PVC材料兼具优异热稳定性与抗迁移性。陈化群等^[26]采用树脂负载稀土催化剂制备ISB-EGLA。这种制备方法克服了现有增塑剂制备工艺复杂且转化率欠佳的问题,转化率达99.5%,环氧值达12.6%,并且突破性实现催化剂5次循环稳定性,展现出显著的绿色工艺优势与工业化放大潜力。

李永朋等^[27]开发的异山梨醇二正庚酸酯(SDH)综合性能介于邻苯二甲酸二辛酯(DOP)与DOTP之间,且具有更优异的热稳定性与耐抽提性;龙慧仪等^[28]通过酶法合成SDH,产率提升至93.7%,显著提高了转化效率,降低了这种增塑剂的制造成本。

李文博等^[29]合成的异山梨醇二正壬酸酯(SDN)凭借杂环结构与烷基长链,能有效降低PVC的 T_g ,提高了PVC材料的韧性和加工性。其中SDN质量分数为25%时,PVC的缺口冲击强度达到1217 J/m,相对于未添加SDN增塑剂的PVC,提升了近40倍。

杜永刚等^[30]以异山梨醇与丁酰氯/丁烯酰氯为原料,合成了异山梨醇二正丁酸酯(SDB)与异山梨醇二丁烯酸酯(SDBE)。研究结果表明,SDB与PVC基体相容性更佳,其增塑PVC的冲击强度较传统增塑剂邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)提升38%,且熔体流动性优异,成为DBP的理想替代品。

Huang等^[31]以异山梨醇与油酸为原料,合成了增塑剂二油酸异山梨醇酯(IDO),随后氧化IDO的不饱和键又制备了异山梨醇二环氧油酸酯(IDEO)。将这两种增塑剂应用于PVC后发现与传统DOP相比,IDEO增塑的PVC展现出了卓越的力学性能。IDEO质量分数为40%时,与纯PVC相比,材料的拉伸强度增加了34%,断裂伸长率也增加了17%。同时环氧基团的存在也显著提升了材料的耐老化性能。随后作者团队为进一步提升材料性能,将开发的IDEO作为辅助增塑剂与DOP复配,发现两者表现出的协同增效作用能进一步优化PVC的力学性能与耐低温性能^[32]。更环保的IDEO可以部分替代广泛使用的DOP,具有更大的应用潜力。

为了更加高效地增塑PVC材料,任亮等^[33]通过酯化封端

法制备了己二酸异山梨醇酯增塑剂。该合成工艺路线在环境友好性与经济可行性方面展现出双重优势:一方面通过分子封端设计策略规避了传统增塑剂的毒性隐患,实现材料的可降解性与环境相容性,同时确保产品生物安全性;另一方面通过简化合成路径降低成本,实现了生产工艺成本的有效控制。

刘浩等^[34]采用乙酰化修饰,在异山梨醇油酸酯支链上引入4个乙酰侧基,合成了乙酰化异山梨醇酯生物基增塑剂。结果表明,添加了该增塑剂的PVC具有较高的断裂伸长率、更好的热稳定性和更低的迁移性。

通过异山梨醇酯化、环氧化等结构功能化设计制备的生物基增塑剂,在生物相容性、合成简便性、提升材料力学性能等方面展现出显著优势。研究表明,通过优化催化剂体系(如可循环稀土催化剂)和酶法合成路线,异山梨醇基增塑剂产率可突破90%,有效提高生产效率,节约成本。此外,引入乙酰侧基等结构修饰的异山梨醇基增塑剂进一步降低了迁移率,且增塑后的PVC材料在力学性能和热稳定性上与使用传统增塑剂效果相当甚至更优。

2.2 PLA材料应用

PLA作为一种生物可降解的热塑性聚酯材料,在包装、医疗等领域具有重要应用价值,但其存在脆性大、加工性差等缺陷,在实际应用时需通过添加增塑剂改善。传统生物基增塑剂(如柠檬酸酯类、环氧类)虽能提升柔韧性,但存在迁移性强、热稳定性不足等问题。异山梨醇基增塑剂凭借其刚性骨架、高热稳定性及生物相容性,成为改善PLA性能的理想选择。

杨勇等^[35]合成异山梨醇二辛酸酯(SDO),发现随着SDO含量增加,PLA的断裂伸长率显著提升,并且断裂方式由脆性断裂转变为韧性断裂,但拉伸强度与拉伸弹性模量有所下降。研究结果表明,SDO通过抑制PLA晶核形成和促进球晶有序生长,有效平衡增塑与结晶行为。Zhang等^[36]进一步验证了SDO对PLA的增塑效果,经过增塑处理的PLA薄膜兼具高韧性、高气体阻隔性及可降解性等优势,适用于绿色环保包装等领域。然而,当SDO质量分数超过15%时,PLA拉伸强度呈现显著衰减趋势,因此需调控各组分含量以达到理想性能。

Xuan等^[37]将异山梨醇与乙酰丙酸酯合成了异山梨醇乙酰丙酸酯(ISB-LeA),构建了适用于PLA的增塑剂。该设计在保留异山梨醇高热稳定性与抗迁移性的同时,弥补了其增塑效率低的缺陷,制备的增塑剂在高强度需求场景下表现优异。

Mu等^[38]采用异山梨醇二正壬酸酯(SDN)增塑PLA,通过熔融共混法使PLA的缺口冲击强度提升至688 J/m(纯PLA的28倍),断裂伸长率达302%(纯PLA的59倍),显著改善PLA的韧性与加工性。

李尚^[39]以癸二酸、衣康酸、异山梨醇和丁二醇为原料,通过一锅两步法合成不饱和生物基聚酯(PBISI)。将PBISI与

PLA 熔融共混,引入过氧化二异丙苯(DCP)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为交联剂,制备了兼具高韧性(缺口冲击强度大于 80 kJ/m^2)、良好的拉伸强度(大于 50 MPa)和耐老化性的 PLA 复合材料。这类复合材料可适用于包装薄膜、3D 打印耗材、医用植入材料等领域,推动了 PLA 在柔性制品中的规模化应用。

上述研究表明,异山梨醇基增塑剂可以显著提升 PLA 材料的柔韧性和断裂伸长率,使 PLA 冲击韧性提高数十倍。但当增塑剂含量过高时,随着增塑效果变强,拉伸强度和热稳定性会显著下降,制约了异山梨醇基增塑剂的应用,因此需要通过引入刚性核心或功能端基实现材料力学性能、加工性能与增塑效果的平衡。还可以将异山梨醇作为聚合单体与其他单体组合使用,制备出具备高韧性的 PLA 复合材料。基于上述特性,未来的研究重点是开发高效增塑剂在提高 PLA 材料韧性的同时不降低强度和模量。

2.3 其他材料应用

异山梨醇基增塑剂的多功能性与环保特性使其在多种非传统材料中展现出广阔应用潜力。从生物降解聚酯(如 PBS)到淀粉基薄膜、高分子复合材料等,异山梨醇通过分子结构修饰与协同增塑策略,显著提升了材料的力学性能、加工性能及环境友好性,为绿色材料的多元化发展提供了新思路。

Jiang 等^[40]首次将异山梨醇二正戊酸酯(SDV)用于 PBS,当增塑剂质量分数达到 9% 时, PBS 基体在力学性能、加工性能及热稳定性方面均达到理想效果。但 SDV 添加量超出临界值会导致相分离,需通过调控界面相容性抑制其迁移倾向。

Hong 等^[41]通过将异山梨醇与碳酸乙烯酯转化为双(2-羟乙基)异山梨醇(BHIS),显著提高其与异氰酸酯的反应活性,成功制备了强度高、热稳定性优异的生物基聚氨酯。该材料在骨科修复等医疗领域潜力突出,且具有降解速率可调的优异特性。

Gómez-López 等^[42]利用甘油/异山梨醇(质量比 2:1)共增塑热塑性木薯淀粉(TPS),有效抑制淀粉回生,提升薄膜强度与抗老化性。

Duan 等^[43]研究表明,异山梨醇可破坏壳聚糖-明胶复合薄膜的聚电解质作用,降低薄膜 T_g ,但会增加材料吸水性,需根据实际情况调控柔韧性与湿度敏感性。

Song 等^[44]合成 SDN 用于 PP, SDN 的酯化率达 99%,显著提升 PP 的冲击强度与柔韧性,同时降低加工黏度。

Han 等^[45]开发异山梨醇共聚物(ISB-PC)与柠檬酸三乙酯(TEC)共混材料,发现共混材料的 T_g 达 $124.8 \text{ }^\circ\text{C}$,兼具高透明度与生物降解性,但 TEC 与其他聚合物的相容性不佳,且长期抗老化性能仍需改善。

异山梨醇基增塑剂在各种材料中展现了较大的优势,既可以通过修饰酯基支链的链长与羟基功能化适配高分子材料,同步提升韧性,也可以使用甘油/异山梨醇复配等策略平衡力学性能与环境稳定性,具有广泛的应用前景。

3 结语与展望

异山梨醇基增塑剂作为传统石油基增塑剂的绿色替代品,凭借其源自生物质、无毒、可降解及耐迁移性等优势,在高性能材料改性领域的发展潜力巨大。

目前工业上异山梨醇通过从生物质中提取的多糖化合物经过多重加氢、脱水获得,其中在山梨醇脱水步骤中主导整个反应的催化剂是研究的重点。因此改进酸性固体催化剂(酸性分子筛、金属氧化物、金属盐等),优化合成条件,成为工业化生产异山梨醇的主要改进方向。近年来研究人员通过不断对催化剂的研究,使反应条件相比以前更加温和,不仅节约了工业生产的成本,有效降低对环境的污染,同时还提高了山梨醇脱水制备异山梨醇的产率。

近年来,异山梨醇改性化合物的研究在结构设计、反应体系优化及功能化应用方面取得重要进展。在结构改性层面,通过区域选择性合成实现了羟基位点特异性功能化,开发了异山梨醇单环氧化物的定向合成及阴离子开环聚合新工艺,突破了传统缩聚法的技术限制。反应体系创新方面,利用无溶剂条件下可回收的 K_2CO_3 催化酯交换反应,通过温度调控(高温双酯化/低温单酯化)实现产物结构精准控制,为多功能改性提供了灵活路径。功能化应用方面,通过异山梨醇与癸二醇、吡啶二羧酸氯共聚,显著提升了生物基聚酯的热稳定性、强度和渗透性,增强了材料综合性能。这些突破拓展了异山梨醇衍生物的合成维度,为开发兼具多重特性的多功能材料奠定了基础,未来也许可以通过对结构的修饰或多元共聚方法,在生物医药、绿色包装及功能高分子领域实现更复杂的性能定制。

在 PVC 材料中,异山梨醇基增塑剂通过酯化、环氧化及结构功能化修饰,不仅使其增塑的 PVC 实现了与传统增塑剂增塑 PVC 相当的力学性能,还显著提升了热稳定性与抗迁移性;而在 PLA 材料中,针对异山梨醇基增塑剂通过调控链长与引入功能基团,使材料韧性提升数十倍,但在实际应用中需根据力学性能要求平衡增塑剂含量。此外,在 PBS、淀粉基薄膜及聚氨酯等高分子材料中,异山梨醇基增塑剂的创新应用进一步验证了其在各类材料中的应用潜力。然而,在异山梨醇基增塑剂工业化进程中仍面临催化剂稳定性不足、相容性缺陷及长期耐老化性能较低等挑战。未来研究需聚焦高效催化体系开发、增塑剂-聚合物界面机制解析及多功能复合体系构建,以推动异山梨醇基增塑剂在包装、医疗等领域的全面应用,助力高分子材料向绿色化与高性能化转型。

参考文献

- [1] 程瑾,等. 现代化工, 2024, 44(1):36-41.
CHENG Jin, et al. Modern Chemical Industry, 2024, 44(1):36-41.
- [2] KUMAR S. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(27):11659-11672.
- [3] 刘德开. 植物油基环保增塑剂的合成及性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2021.

- LIU Dekai. Preparation and properties of green plasticizer based on vegetable oil[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2021.
- [4] 毛倩. 生物基增塑剂绿色合成工艺研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- MAO Qian. Research on green synthetic process of bio-based plasticizer[D]. Beijing Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [5] SUDERMAN N. Food Bioscience, 2018, 24:111–119.
- [6] CHEN T T, et al. Progress in Organic Coatings, 2024, 188. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108178.
- [7] 常可心. 异山梨醇基环保增塑剂的合成与应用研究[D]. 郑州:郑州大学, 2024.
- CHANG Kexin. Study on the synthesis and application of isosorbide-based environmentally friendly plasticizers[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2024.
- [8] 王柏楠,等. 河南化工, 2019, 36(3):7–10.
- WANG Bainan, Henan Chemical Industry, 2019, 36(3):7–10.
- [9] 胡琳. 生物基增塑剂的安全性评价研究[D]. 北京:北京化工大学, 2022.
- HU Lin. Study on safety evaluation of bio-based plasticizer[D]. Beijing Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [10] DURAND M, et al. Fuel, 2010, 89(10):2 729–2 734.
- [11] 宋志强. 异山梨醇型聚碳酸酯的合成及共聚改性研究[D]. 郑州:郑州大学, 2023.
- SONG Zhiqiang. Synthesis and copolymerization modification of poly(isosorbide carbonate)[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2023.
- [12] 吴鹏,等. 聚酯工业, 2021, 34(2):22–24.
- WU Peng, et al. Polyester Industry, 2021, 34(2):22–24.
- [13] GUO J X, et al. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(12): 4 226–4 234.
- [14] WU Y C, et al. CHEMISTRYSELECT, 2022, 7(28). DOI:10.1002/slct.202200341.
- [15] CHE P H, et al. Green Chemistry, 2022, 24(19):7 545–7 555.
- [16] HOPPER J T, et al. ACS Catalysis, 2023, 13(15):10 137–10 152.
- [17] SHI Y L, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 368. DOI:10.1016/j.micromeso.2024.113009.
- [18] LERTNA N, et al. Molecular Catalysis, 2025, 572. DOI:10.1016/j.mcat.2024.114716.
- [19] SHELAR K E, et al. Journal of Polymer Science, 2022, 60(16): 2 500–2 507.
- [20] BHAT N S, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(43):17 483–17 492.
- [21] LIU X L, et al. European Polymer Journal, 2024, 202. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112629.
- [22] HAN Y, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 30 (1):26–43.
- [23] 张彩丽,等. CN114014870A[P]. 2022-02-08.
- ZHANG Caili, et al. CN114014870A[P]. 2022-02-08.
- [24] 张彩丽,等. CN116425766A[P]. 2023-07-14.
- ZHANG Caili, et al. CN116425766A[P]. 2023-07-14.
- [25] HAN Y, et al. Polymer Testing, 2023, 123. DOI: 10.1016/j.polymer-testing.2023.108048.
- [26] 陈化群,等. CN116731033A[P]. 2023-09-12.
- CHEN Huaqun, et al. CN116731033A[P]. 2023-09-12.
- [27] 李永朋,等. 工程塑料应用, 2020, 48(3):22–27.
- LI Yongpeng, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3): 22–27.
- [28] 龙慧仪,等. 精细化工, 2024, 41(8):1 833–1 839.
- LONG Huiyi, et al. Fine chemicals, 2024, 41(8):1 833–1 839.
- [29] 李文博,等. 工程塑料应用, 2021, 49(4):123–126.
- LI Wenbo, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 123–126.
- [30] 杜永刚,等. 合成树脂及塑料, 2021, 38(5):25–29.
- DU Yonggang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38 (5):25–29.
- [31] HUANG W Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(26). DOI:10.1002/app.55572.
- [32] HUANG W Y, et al. Polymer Bulletin, 2024, 81(13): 11 671 – 11 691.
- [33] 任亮,等. CN114085231A[P]. 2022-02-05.
- REN Liang, et al. CN114085231A[P]. 2022-02-05.
- [34] 刘浩,等. CN118005646A[P]. 2024-05-10.
- LIU Hao, et al. CN118005646A[P]. 2024-05-10.
- [35] 杨勇,等. 塑料助剂, 2016, 117(3):57–62.
- YANG Yong, et al. Plastics Additives, 2016, 117(3):57–62.
- [36] ZHANG J T, et al. Polymer Engineering & Science, 2024, 65(1): 315–326.
- [37] XUAN W X, et al. ACS Omega, 2022, 7(16):14 305–14 316.
- [38] MU G M, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2025. DOI:10.1177/08927057251318717.
- [39] 李尚. 高韧聚乳酸/异山梨醇酯基复合材料的制备及性能研究 [D]. 郑州:郑州大学, 2024.
- LI Shang. Preparation and performance study of high toughness PLA/isosorbide-based composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2024.
- [40] JIANG Y Y, et al. Journal of Polymer Engineering, 2022, 42(4): 331–342.
- [41] HONG S M, et al. Polymers, 2023, 15(2). DOI: 10.3390/polym15020418.
- [42] GÓMEZ-LÓPEZ R A, et al. Polymers, 2023, 15(9). DOI:10.3390/polym15092104.
- [43] DUAN Q F, et al. Polymers, 2022, 14(18). DOI: 10.3390/polym14183797.
- [44] SONG T, et al. Journal of Polymer Research, 2024, 31(1). DOI: 10.1007/s10965-023-03837-w.
- [45] HAN R Q, et al. Journal of Polymer Research, 2024, 31(8). DOI: 10.1007/s10965-024-04059-4.