

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.020

高碳醇酯交换对环氧脂肪酸酯增塑剂耐迁移性影响

王松杭¹, 潘思宇¹, 赵东方², 赵敏仲³, 陈意¹, 范浩军¹

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 成都 610065; 2. 山东成武易信环保科技有限公司, 山东菏泽 274200;

3. 河北金谷再生资源开发有限公司, 河北辛集 052371)

摘要: 以油酸甲酯与硬脂酸甲酯混合物为原料, 经高碳醇酯交换、环氧化处理, 制备了一系列环氧脂肪酸高碳醇酯生物基增塑剂。在此基础上, 将核磁共振、气相色谱-质谱分析技术联用, 确定了产物组成和结构, 并将实验与分子模拟相结合, 对比了高碳醇烷基链长及支链结构对这类增塑剂在聚氯乙烯 (PVC) 中耐迁移性的影响。结果表明, 随着高碳醇烷基链增长, 环氧脂肪酸酯增塑剂的耐挥发性显著提高, 耐萃取性呈逐渐下降趋势。其中, 环氧脂肪酸甲酯塑化 PVC 膜的雾化值约为环氧脂肪酸正辛酯塑化 PVC 膜的 2 倍, 而前者萃取质量损失率约为后者的一半。此外, 高碳醇烷基链长对酯交换后增塑剂产物耐析出性能的影响规律则较复杂。最后, 高碳醇烷基支链结构对这类增塑剂的耐挥发、耐萃取和耐析出性能的影响均较小。上述实验结果可为 PVC 用高物性增塑剂的分子设计与开发提供参考。

关键词: 环氧脂肪酸甲酯; 增塑剂; 高碳醇; 迁移; 聚氯乙烯

中图分类号: TQ414.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-00113-07

Effects of Transesterification with Long-Chain Alcohol on Migration Properties of Epoxidized Fatty Acid Methyl Ester Bio-Plasticizer

Wang Songhang¹, Pan Siyu¹, Zhao Dongfang², Zhao Minzhong³, Chen Yi¹, Fan Haojun¹

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Shandong Chengwu Yixin Environmental Technology Co., Ltd., Heze 274200, China;

3. Hebei Jingu Recycling Resources Development Co., Ltd., Xinji 052371, China)

Abstract : Herein, a series of bio-plasticizers, epoxidized fatty acid long-chain alcohol esters, were prepared by transesterification between fatty acid methyl esters (containing 85% methyl oleate and 15% methyl stearate) and long-chain alcohols, followed by epoxidation. The structure and composition of the products were confirmed by ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), whose migration resistance as a function of the long-chain alcohol structure were evaluated via a combination of experiment and molecular simulation. The results demonstrates that the volatility resistance of the resulting bio-plasticizers increases substantially and the extraction resistance decreases gradually with increasing alkyl carbon number of the long-chain alcohol. The fogging value of epoxidized fatty acid methyl ester in polyvinyl chloride (PVC) is twice that of epoxidized fatty acid n-octyl ester, while the extraction made loss rate of the former decreases by 50% compared with that of the latter. Furthermore, the exudation resistance of the resulting bio-plasticizers varies in a complicated manner as a function of alkyl carbon number of the long-chain alcohol, and the branched-chain structure of the long-chain alcohol shows no obvious impact on volatility resistance, extraction resistance, and exudation resistance of the products. The present effort may provide guidance for other researchers to develop high performance plasticizers for PVC industry to replace conventional but toxic di-(2-ethylhexyl) phthalate plasticizer.

Keywords : epoxidized fatty acid methyl ester ; plasticizers ; long-chain alcohol ; migration ; polyvinyl chloride

基金项目: 皮革化学与工程教育部重点实验室开放课题基金项目 (SCU2021D005), 四川大学合成革及高性能纤维工科特色团队基金项目 (2020SCUNG122)

通信作者: 陈意, 教授, 主要从事生物质高值利用研究

收稿日期: 2022-01-20

引用格式: 王松杭, 潘思宇, 赵东方, 等. 高碳醇酯交换对环氧脂肪酸酯增塑剂耐迁移性影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):113-119.

Wang Songhang, Pan Siyu, Zhao Dongfang, et al. Effects of transesterification with long-chain alcohol on migration properties of epoxidized fatty acid methyl ester bio-plasticizer[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):113-119.

聚氯乙烯(PVC)是当今全球产量最大的热塑性塑料之一,在人造革、建筑装修、包装膜、管材、医疗器械等行业应用广泛。增塑剂是软质PVC加工过程中用量最大的助剂,但传统石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂由于有激素干扰作用和潜在致癌性^[1-2],已被全球许多国家明确限用。在众多邻苯增塑剂替代品中,环氧脂肪酸甲酯增塑剂以废弃动植物油为原料,具有可再生、生物相容性好^[3]、增塑的效率^[4]、价格低廉^[5]等优点,已在包括人造革在内的软质PVC行业得到广泛应用。然而,普通环氧脂肪酸甲酯受自身结构限制,易从PVC制品中迁出^[6],严重限制了这类生物基增塑剂的添加量和应用范围。因此,对环氧脂肪酸甲酯的分子结构进行改造,赋予其良好的耐迁移性,对于突破这类生物基增塑剂的应用限制具有重要意义。

一般而言,PVC用增塑剂的分子结构中都具有极性基团和非极性烷基链,增加极性基团含量或调控非极性烷基链结构是提升增塑剂耐迁移性的有效手段^[7-8]。鉴于此,在前期工作中,科研人员利用环氧脂肪酸甲酯与高碳醇间酯交换反应,对这类增塑剂的非极性烷基链结构进行改造,进而延缓其迁移速率。例如,Stolp等^[9]以蓖麻油酸甲酯为原料,在正丁醇酯交换、侧酯化、环氧化处理后,发现产物的耐挥发性能较普通环氧蓖麻油酸甲酯提高约2倍以上。此外,李科等^[10]以具有高不饱和度的乌柏籽油为原料,通过酯交换制备出环氧脂肪酸-2-乙基己酯增塑剂,测试发现产物的耐挥发性能比邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯高37%。

以前的工作虽卓有成效,但由于所用原料、高碳醇均不同,且评价指标局限于耐挥发性,并未考虑增塑剂的耐萃取、耐析出性,难以系统对比高碳醇酯交换对环氧脂肪酸酯类增塑剂耐迁移性的影响程度。鉴于此,笔者以最常见的油酸甲酯和硬脂酸甲酯混合物为原料,模拟废弃动植物油,通过酯交换及环氧化,合成了三种环氧脂肪酸高碳醇酯生物基增塑剂,并结合实验与分子模拟,系统研究了高碳醇烷基链长及其支链结构对增塑剂产物耐挥发、耐萃取、耐析出性能的影响。上述实验结果可为高物性生物基增塑剂的分子设计与开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

正丁醇、正辛醇、2-乙基己醇、氢氧化钾、甲酸、磷酸、无水乙醇、石油醚:分析纯,成都科龙化工试

剂厂;

双氧水:50%水溶液,成都科龙化工试剂厂;

钙-锌复合稳定剂:GP-286,青岛广德新材料有限公司;

脂肪酸甲酯(含85%油酸甲酯和15%硬脂酸甲酯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PVC树脂:SG-5,四川金路树脂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪:7890A/5975C型,美国Agilent科技公司;

核磁共振仪:AV11-600MHz型,瑞士Bruker科技公司;

双辊开炼机:CH-0201型,中国东光创宏仪器设备有限公司;

雾化仪:Horizon FTS, VersaCool型,美国Thermo Fisher公司;

阿贝折光仪:WAY-2S型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 环氧脂肪酸高碳醇酯增塑剂的合成

(1) 环氧脂肪酸正丁酯。

首先,采用酯交换法合成脂肪酸正丁酯。将脂肪酸甲酯、氢氧化钾、正丁醇按物质的量之比1:0.1:9加入250 mL烧瓶中,在50℃下搅拌反应7 h。随后,逐步加入盐酸中和,并用去离子水洗至中性。最后,经减压蒸馏回收剩余正丁醇,获得产物脂肪酸正丁酯,产率为97%。

将上一步制备的50 g脂肪酸正丁酯、4 g甲酸置于100 mL三口烧瓶中,调节温度至50℃,转速600 r/min。以恒定速度滴加25 g过氧化氢,持续2 h。随后,继续恒温搅拌6 h。反应结束后,用去离子水洗至中性。最后,经减压蒸馏,获得产物环氧脂肪酸正丁酯,产率为98%。

(2) 环氧脂肪酸正辛酯。

脂肪酸正辛酯、环氧脂肪酸正辛酯的合成方法与上述类似。

(3) 环氧脂肪酸-2-乙基己酯。

脂肪酸-2-乙基己酯、环氧脂肪酸-2-乙基己酯的合成方法与上述类似。

(4) 环氧脂肪酸甲酯。

环氧脂肪酸甲酯的合成方法与上述类似。

1.4 PVC塑化膜制备

将100 g PVC,50 g增塑剂和2 g钙-锌复合稳定剂混合均匀后,用双辊开炼机进行混炼,制得

平均厚度为 0.3 mm 的 PVC 塑化膜。混炼温度为 150℃,转速为 12 r/min,混炼时间为 15 min。所制得 PVC 塑化膜在含有硅胶的干燥器中静置 7 d 后进行表征。

1.5 结构表征与性能测试

核磁氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 分析:以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅氧烷为内标,采用 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ 表征增塑剂分子结构;

GC-MS 分析:通过 GC-MS 表征增塑剂组成;

碘值测定:根据 GB/T 1676-2008 测定增塑剂及中间体的碘值;

环氧值测定:根据 GB/T 1677-2008 测定增塑剂及中间体的环氧值;

酸值测定:根据 GB/T 1668-2008 测定增塑剂及中间体的酸值;

折光率测定:根据 GB/T 6488-2008 测定增塑剂及中间体的折光率;

外观色度测定:根据 GB/T 1664-1995 测定增塑剂及中间体的色度;

加热减量测定:根据 GB/T 1669-2001 表征增塑剂自身的耐挥发性能;

雾化值测定:根据 ISO 6452 :2007,采用重量法测定 PVC 塑化膜的雾化值;

耐萃取性测试:根据 ASTM D1239-2014,表征 PVC 塑化膜在溶剂中的耐萃取性能;

耐析出性测试:根据 ISO 177 :2016,表征 PVC 塑化膜与固体接触时的耐析出性能。

1.6 分子模拟

使用 Accelrys 公司研发的商用软件包 Materials Studio 8.0 进行全原子分子动力学模拟。在模拟过程中,使用 Material Visualizer,Forcite 及 Amorphous Cell 模块建立 PVC-增塑剂共混模型。所有模拟均采用 COMPASS 力场,具体模拟步骤如下:

(1) 首先构建含 1 条 PVC 链的无定型周期模型,并采用智能算法进行几何优化,随后基于等温等压系综 (NPT) 进行 300 ~ 800 K 退火处理;(2) 填充 10 个增塑剂分子,并再次进行几何优化和 NPT 动力学退火;(3) 最后,选取 450 K 的平衡模型,基于正则系综 (NVT) 进行 10 ns 的动力学运算,收集模拟时间内的原子轨迹。根据爱因斯坦方程,计算增塑剂分子质心坐标随时间的均方位移,拟合正常扩散阶段 (斜率=1) 的均方位移随时间变化曲线斜率,计算增塑剂分子的平均扩散系数。

2 结果与讨论

2.1 环氧脂肪酸高碳醇酯增塑剂物理、化学性质

在合成了环氧脂肪酸甲酯和三种环氧脂肪酸高碳醇酯增塑剂后,首先测定了脂肪酸甲酯原料、中间体及产物的碘值、环氧值、酸值等物理、化学参数,所得结果列于表 1。在与高碳醇酯交换后,原料分子量增加,引起碘值下降,并与理论计算结果基本一致,表明酯交换反应并未破坏原料不饱和双键。环氧化后,三种环氧脂肪酸高碳醇酯的碘值均 $< 1.0 \text{ gI}_2/100 \text{ g}$,且环氧化前脂肪酸高碳醇酯中间体碘值与增塑剂产物环氧值之比均在 18 ~ 20 范围内,表明各中间体的不饱和双键转化成环氧基的效率相近。最后,三种环氧脂肪酸高碳醇酯增塑剂的酸值均小于 0.5 mg KOH/g ,铂-钴色度均小于 20,且折光率在 1.45 左右,符合软质 PVC 用增塑剂使用要求。

表 1 4 种环氧脂肪酸酯增塑剂及中间体的物理、化学参数

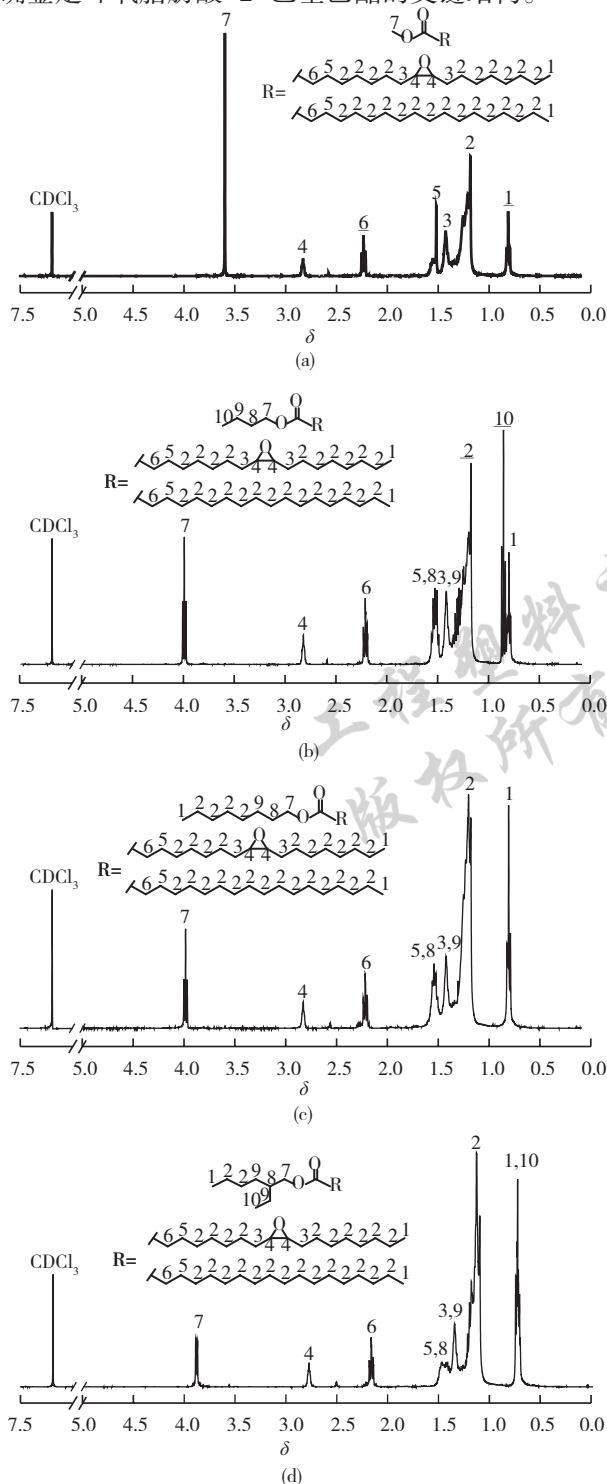
增塑剂及 中间体	碘值 (理论值) ¹⁾ (gI ₂ · 100 g ⁻¹)	环氧 值 / % (mgKOH · g ⁻¹)	酸值 / 铂 - 钴 色度	折光率
脂肪酸甲酯 原料	77 ± 1	/	< 0.5	< 20 1.452 2
环氧脂肪酸 甲酯	< 1.0	4.0	< 0.5	< 20 1.451 8
脂肪酸正丁 酯	67 ± 1 (67.4 ± 0.9)	/	< 0.5	< 20 1.453 6
环氧脂肪酸 正丁酯	< 1.0	3.7	< 0.5	< 20 1.452 3
脂肪酸正辛 酯	59 ± 1 (57.9 ± 0.8)	/	< 0.5	< 20 1.456 9
环氧脂肪酸 正辛酯	< 1.0	3.0	< 0.5	< 20 1.455 9
脂肪酸 -2- 乙 基己酯	59 ± 1 (57.9 ± 0.8)	/	< 0.5	< 20 1.457 5
环氧脂肪 酸 -2- 乙基 己酯	< 1.0	3.0	< 0.5	< 20 1.456 4

注:1) 括号内为理论碘值,其计算方法为:理论碘值 $= (M_1/M_2) \times N$,式中: M_1 为脂肪酸甲酯原料平均分子量; M_2 为脂肪酸高碳醇酯平均分子量; N 为脂肪酸甲酯原料碘值。

2.2 环氧脂肪酸高碳醇酯增塑剂结构及组成

首先采用 $^1\text{H-NMR}$ 表征 4 种环氧脂肪酸酯增塑剂的化学结构,实验结果如图 1 所示。环氧脂肪酸甲酯的 $^1\text{H-NMR}$ 结果 (图 1a) 与前人报道结果一致^[7]。为监测酯交换反应前后 7 号氢质子数量变化,选用数目恒定的羰基 α 位亚甲基氢质子 (6 号) 为内标。积分后发现,在环氧脂肪酸甲酯中,7 号氢质子的核磁信号面积与内标积分面积之比约为 3 : 2,而在 3 种环氧脂肪酸高碳醇酯中,上述积分面积比

约为 1 : 1, 表明脂肪酸甲酯原料已成功进行酯交换, 且转化率高。此外, 环氧脂肪酸正辛酯、环氧脂肪酸 -2- 乙基己酯的高碳醇烷基氢质子所处化学微环境相似, 其核磁信号重叠, 仅通过 ^1H NMR 难以精确鉴定环氧脂肪酸 -2- 乙基己酯的支链结构。

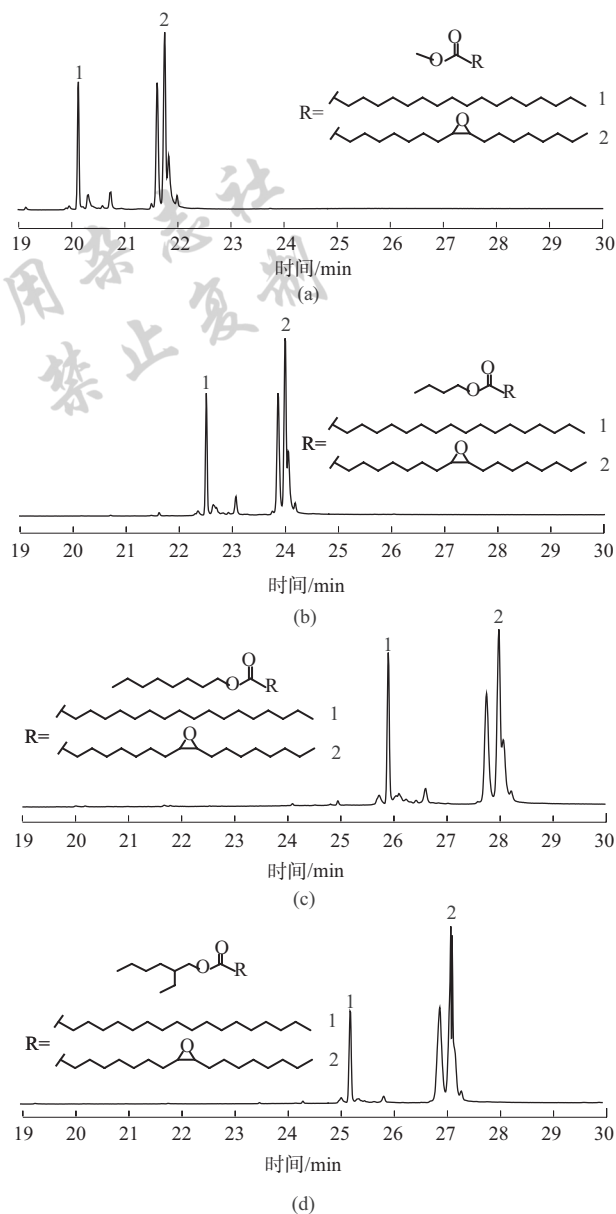


a—环氧脂肪酸甲酯; b—环氧脂肪酸正丁酯;

c—环氧脂肪酸正辛酯; d—环氧脂肪酸 -2- 乙基己酯

图1 增塑剂 ^1H NMR 谱图

为进一步表征产物化学组成和结构, 采用 GC-MS 联用技术对 4 种环氧脂肪酸酯增塑剂进行分析, 所得气相色谱图如图 2 所示。在此基础上, 基于概率匹配, 将所得质谱数据与 NIST08.LIB 质谱库进行检索比对, 识别了图 2 中主要色谱峰对应的分子结构, 所得结果列于表 2。经分析后发现, 与脂肪酸甲酯原料组成相对应, 经高碳醇酯交换、环氧化处理后, 所得产物中均含有两种主要成分, 即硬脂酸酯和环氧油酸酯。上述 ^1H NMR 及 GC-MS 测试结果证实了本实验中 3 种环氧脂肪酸高碳醇酯合成成功。



a—环氧脂肪酸甲酯; b—环氧脂肪酸正丁酯;

c—环氧脂肪酸正辛酯; d—环氧脂肪酸 -2- 乙基己酯

图2 增塑剂气相色谱图

表 2 4 种环氧脂肪酸酯增塑剂成分

色谱图	峰号	组分	分子式	峰面积比 /%
图 2a	1	硬脂酸甲酯	$C_{19}H_{38}O_2$	16.6
	2	环氧油酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_3$	83.4
图 2b	1	硬脂酸正丁酯	$C_{22}H_{44}O_2$	15.9
	2	环氧油酸正丁酯	$C_{22}H_{42}O_3$	84.1
图 2c	1	硬脂酸正辛酯	$C_{26}H_{52}O_2$	16.1
	2	环氧油酸正辛酯	$C_{26}H_{50}O_3$	83.9
图 2d	1	硬脂酸-2-乙基己酯	$C_{26}H_{52}O_2$	15.8
	2	环氧油酸-2-乙基己酯	$C_{26}H_{50}O_3$	84.2

2.3 环氧脂肪酸高碳醇酯耐迁移性能

增塑剂的迁移是指 PVC 制品中的增塑剂以挥发、萃取、析出三种形式释放到环境中、与之接触的液体介质中或迁移至制品表面^[11]。增塑剂的迁移会导致 PVC 制品变脆、变硬,一方面影响制品的使用性能,另一方面也可能对人体健康和环境造成危害^[12]。图 3 为增塑剂的耐挥发性测试结果。在确定了三种环氧脂肪酸高碳醇酯的化学结构后,首先采用加热减量法对比了增塑剂在高温环境中的挥发质量损失率,并利用雾化法测定了相应 PVC 塑化膜的雾化值。由图 3a 可见,在 125℃恒温箱中加热 2 h 后,环氧脂肪酸甲酯的挥发质量损失率最高,为 7.2‰,是环氧脂肪酸正丁酯(4.9‰)的 1.5 倍;而环氧脂肪酸正辛酯挥发质量损失率仅为 1.6‰,约为环氧脂肪酸甲酯的 1/5。与环氧脂肪酸正辛酯相比,在相同测试条件下,环氧脂肪酸-2-乙基己酯的挥发质量损失率变化不大,约为 2.1‰。从实验结果可以看出,上述增塑剂的耐挥发性性能由小变大的顺序为:环氧脂肪酸甲酯<环氧脂肪酸正丁酯<环氧脂肪酸-2-乙基己酯≈环氧脂肪酸正辛酯。

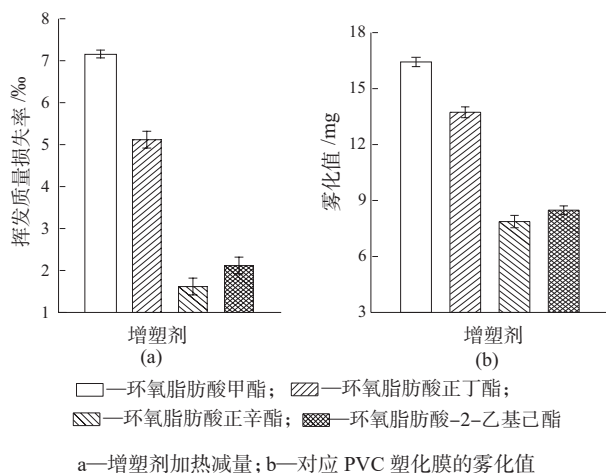


图 3 增塑剂的耐挥发性测试结果

雾化值是表征 PVC 塑化膜中增塑剂耐挥发性能的另一重要参数。依据 ISO6452:2007 标准,测定了 PVC 塑化膜的雾化值,实验结果如图 3b 所

示。由图 3b 可见, PVC 塑化膜的雾化值变化规律与增塑剂加热减量实验结果类似,即在 100℃加热 16 h 后, PVC 塑化膜中挥发出的环氧脂肪酸甲酯最多,样品雾化值达 16.43 mg,比环氧脂肪酸正丁酯(13.73 mg)高 20%,约为环氧脂肪酸正辛酯(7.87 mg)和环氧脂肪酸-2-乙基己酯(8.48 mg)的 2 倍。

上述加热减量和雾化测试结果均表明:随着环氧脂肪酸酯类增塑剂中高碳醇烷基链长增加,产品挥发质量损失率逐渐降低,符合增塑剂分子量增加,耐挥发性提高的一般规律^[13]。同时,对比高碳醇碳原子数相同的环氧脂肪酸-2-乙基己酯和环氧脂肪酸正辛酯可以看出,高碳醇烷基支链结构对这类增塑剂的耐挥发性影响较小。

耐萃取性是指将软质 PVC 制品浸入液体介质中,增塑剂从制品内部向液体介质迁移的倾向。该过程一方面取决于 PVC 制品所接触液体介质的种类,另一方面也与增塑剂分子结构密切相关^[14]。考察了经 4 种环氧脂肪酸酯增塑的 PVC 膜在石油醚中浸泡 24 h 后的萃取质量损失率和析出质量损失率如图 4 所示。

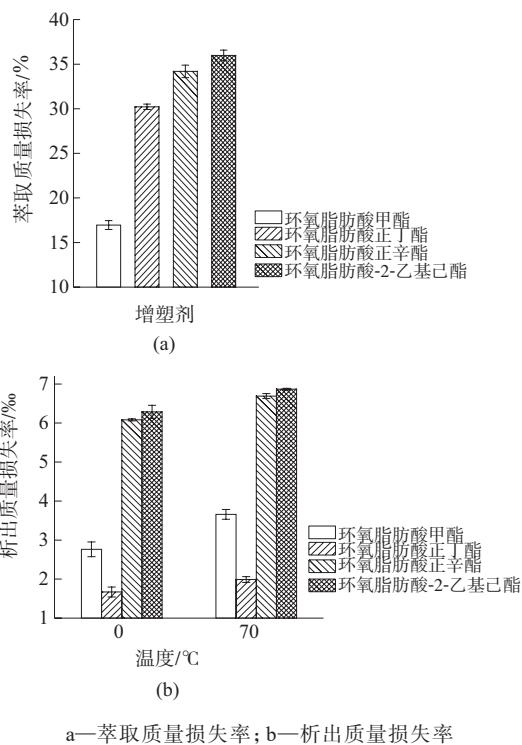


图 4 PVC 塑化膜的萃取质量损失率和析出质量损失率

由图 4a 可见,环氧脂肪酸甲酯样品的萃取质量损失率最小,为 17.0%,仅约为环氧脂肪酸正辛酯(34.2%)的一半;而环氧脂肪酸正丁酯萃

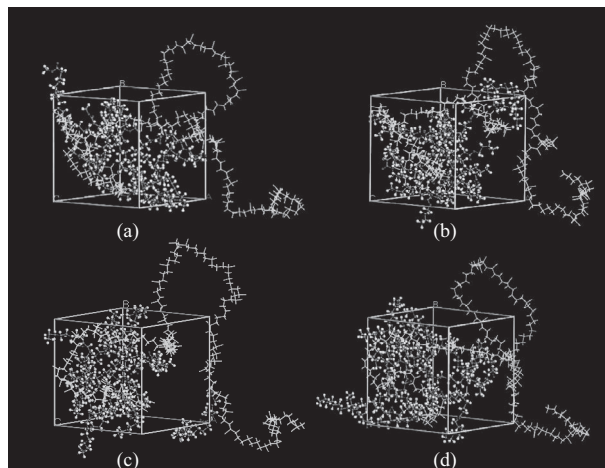
取质量损失率为 30.2% 介于前两者之间,即呈现出随着高碳醇烷基链增长,增塑剂耐萃取性能下降的规律。这可能是由于高碳醇烷基链增长,导致环氧脂肪酸酯类增塑剂中极性基团比例降低,削弱了增塑剂与 PVC 链段间极性相互作用的缘故。同时,环氧脂肪酸-2-乙基己酯的萃取质量损失率为 36.0%,与环氧脂肪酸正辛酯较为接近,表明高碳醇烷基支链结构对这类增塑剂的耐萃取性能影响较小。

除被溶剂萃取外,增塑剂也容易从 PVC 制品内部向表层析出,再向与其接触的固体转移,影响产品的使用性能。本实验采用压析法,分别测定了经 4 种环氧脂肪酸酯增塑的 PVC 膜在不同温度下向滤纸析出后的质量损失率如图 4b 所示。图 4b 中数据显示,在 70℃,24 h 条件下,环氧脂肪酸正丁酯的析出质量损失率最小,为 2.0‰,约为环氧脂肪酸甲酯 (3.7‰) 的一半;同时,环氧脂肪酸正辛酯 (6.7‰) 和环氧脂肪酸-2-乙基己酯 (6.9‰) 的析出质量损失率较为接近,达到环氧脂肪酸正丁酯析出质量损失率的 3 倍以上。同样,上述 PVC 塑化膜在 0℃、24 h 条件下也显示出相似的规律,即析出质量损失率:环氧脂肪酸正丁酯<环氧脂肪酸甲酯<环氧脂肪酸正辛酯≈环氧脂肪酸-2-乙基己酯。上述结果表明,在环氧脂肪酸高碳醇酯中,适当增加高碳醇烷基链长,可以有效降低析出质量损失率,这可能是因为较长的高碳醇烷基链能有效阻碍增塑剂分子在 PVC 基体中的运动。然而,当高碳醇烷基链过长,达到 8 个碳原子时,析出质量损失率反而大幅增加。此时,高碳醇中烷基长链虽然能阻碍增塑剂分子运动,但过多非极性烷基链引入,降低了极性基团占比,造成增塑剂与 PVC 链段间的相互作用力降低,导致增塑剂容易从 PVC 制品内部析出。此外,耐析出性测试结果也表明,高碳醇烷基的支链结构对这一类增塑剂的低/高温耐析出性影响较小。

为进一步验证上述耐析出实验结果,笔者利用 Materials Studio 分子模拟软件,搭建了上述增塑剂-PVC 二元混合周期模型,模拟高温耐析出实验环境。随后,根据均方位移随时间变化曲线,计算增塑剂分子在 PVC 基体内的自扩散系数,验证高温耐析出实验结果。

首先对 PVC 无定型结构优化,获得与实际 PVC 材料凝聚相性质接近的纯 PVC 模型。所构建的 PVC 平衡模型在 300 K 的密度为 $1.381 \pm 0.003 \text{ g/}$

cm^3 , 溶度参数为 $19.56 \pm 0.11 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$, 与真实 PVC 性能参数接近^[15-16], 表明所构建的 PVC 模型可再现真实 PVC 材料的凝聚相特性。随后,在平衡 PVC 模型中随机添加 10 个增塑剂分子,再次进行 NPT 退火。最后,选取 450 K 下最优模型,运行 10 ns NVT 动力学,所得平衡模型如图 5 所示。



a—环氧脂肪酸甲酯;b—环氧脂肪酸正丁酯;
c—环氧脂肪酸正辛酯;d—环氧脂肪酸-2-乙基己酯

图5 含增塑剂的 PVC 平衡模型

收集 NVT 模拟时间内 10 个增塑剂质心轨迹坐标,绘制增塑剂的均方位移随时间变化曲线(见图 6),并依据爱因斯坦方程,计算得到增塑剂分子的自扩散系数。结果显示,环氧脂肪酸正丁酯的自扩散系数最低,为 $5.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,略低于环氧脂肪酸甲酯 ($5.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$);而环氧脂肪酸正辛酯 ($7.06 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) 和环氧脂肪酸-2-乙基己酯 ($7.14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) 的自扩散系数接近,约为环氧脂肪酸甲酯的 1.3 倍。上述自扩散系数变化规律较好地验证了高温耐析出实验结果。

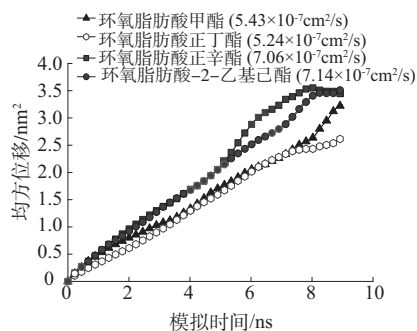


图6 4种环氧脂肪酸酯增塑剂分子均方位移随时间变化曲线

3 结论

以油酸甲酯和硬脂酸甲酯混合物为原料,模拟废弃动植物油脂,通过高碳醇酯交换及环氧化,制备

了一系列环氧脂肪酸高碳醇酯生物基增塑剂,并系统对比了其耐迁移性能,得到如下结论:

(1) 增加高碳醇烷基链长,可有效提升环氧脂肪酸酯类增塑剂的耐挥发性,但会削弱产物的耐萃取性能;

(2) 高碳醇酯交换对环氧脂肪酸酯类生物基增塑剂的耐析出性影响较为复杂:当高碳醇烷基碳原子数为4时,产物的耐低/高温析出性均有小幅提升;当上述烷基碳原子数达到8时,这类增塑剂的耐析出性能反而会变差;

(3) 高碳醇烷基支链结构对环氧脂肪酸酯类增塑剂的耐挥发、耐萃取和耐析出性能的影响均较小。

参考文献

- [1] Li Mei, Li Shouhai, Xia Jianling, et al. Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly (vinyl chloride)[J]. *Materials & Design*, 2017, 122:366–375.
- [2] Fu Qinghe, Long Yilang, Gao Yingyun, et al. Synthesis and properties of castor oil-based plasticizers[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18):10 049–10 057.
- [3] Hou Delong, Wang Songhang, Chang Jinming, et al. Cardanol with a covalently attached organophosphate moiety as a halogen-free, intrinsically flame-retardant PVC bio-plasticizer[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(8):1 649–1 656.
- [4] Hadeel H, Bassant N, Ibrahim A, et al. Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(20).DOI:10.1002/app.46270.
- [5] Pan Siyu, Hou Delong, Yang Gaofu, et al. Epoxidized methyl ricinoleate bio-plasticizer with a pendant acetate ester for PVC artificial material:Circumventing existing limit on achievable migration resistance[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2019, 1. DOI : 10.1186/s42825-019-0006-8.
- [6] 石万聪. 增塑剂实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [7] Shi Wancong, Plasticizer practical manual[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.
- [8] Hanno C, Shipley E S, Bormann A, et al. Designing green plasticizers:Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends[J]. *Polymer*, 2016, 89:18–27.
- [9] Stolp L J, Grass M, Kodali D R. Castor epoxy fatty acid aliphatic ester estolides as bioplasticizers for poly (vinyl chloride)[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2021, 98(3):297–304.
- [10] 李科, 陈洁, 蒋剑春, 等. 乌柏籽油制备环氧脂肪酸异辛酯的工艺 [J]. *化工进展*, 2016, 35(2):581–585.
- [11] Li Ke, Chen Jie, Jiang Jianchun, et al. Preparation of epoxy stillingia oil fatty acid isooctyl ester plasticizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(2):581–585.
- [12] 李秀峰, 李澜鹏, 曹长海, 等. PVC 制品中增塑剂迁移及抑制方法研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(5):148–152.
- [13] Li Xiuzheng, Li Lanpeng, Cao Changhai, et al. Research progress on plasticizer migration and inhibition methods in PVC products[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(5):148–152.
- [14] Feng Guodong, Hu Lihong, Ma Yan, et al. An efficient bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid:Synthesis and evaluation in PVC films[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 189:334–343.
- [15] 王芳, 杜俊韬, 陈意, 等. 环氧油酸双酯增塑剂的制备及性能研究 [J]. *中国皮革*, 2017, 46(10):32–37.
- [16] Wang Fang, Du Juntao, Chen Yi, et al. Preparation and performance of epoxy oleic acid diester plasticizer[J]. *China Leather*, 2017, 46(10):32–37.
- [17] Jia Puyou, Zhang Meng, Hu Lihong, et al. Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly (vinyl chloride)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9):2 187–2 193.
- [18] Luo Zhonglin, Jiang Jianwen. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly (ethylene oxide)/poly (vinyl chloride) blends[J]. *Polymer*, 2010, 51:291–299.
- [19] Driedger A G J, Hans D H H, Mitchell K, et al. Plastic debris in the laurentian great lakes:A review[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2015, 41:9–19.