

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.028

PVC 制品中增塑剂迁移及抑制方法研究进展

李秀峥, 李澜鹏, 曹长海, 程瑾

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116045)

摘要: 提出了研究聚氯乙烯(PVC)制品中增塑剂迁移的重要性,介绍了PVC制品中增塑剂迁移机理及影响增塑剂迁移的因素,综述了PVC表面处理、PVC接枝改性、与高分子增塑剂共混、加入纳米粒子、加入蒙脱土、有机溶剂浸泡、与PVC形成共价键、增塑剂改性等抑制PVC制品中增塑剂迁移的方法,为抑制PVC制品中增塑剂的迁移提供理论指导,并展望了具有应用前景的抑制PVC制品增塑剂迁移的方法。

关键词: 聚氯乙烯;增塑剂;迁移;迁移抑制

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0148-05

Research Progress on Plasticizer Migration and Inhibition Methods in PVC Products

Li Xiuzheng, Li Lanpeng, Cao Changhai, Cheng Jin

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, China)

Abstract: The importance of study on plasticizer migration in poly(vinyl chloride) (PVC) products was proposed. The migration mechanism of plasticizers in PVC products and the factors affecting the migration of plasticizers were introduced. Research methods for inhibiting the migration of plasticizer in PVC products, such as surface treatment of PVC, graft modification of PVC, blending with high polymer plasticizers, adding nanoparticles, adding montmorillonite, soaking in organic solvent, forming covalent bond with PVC, plasticizer modification were summarized. The results can provide theoretical guidance. The promising methods for inhibiting the migration of plasticizers in PVC products were expected.

Keywords: poly(vinyl chloride); plasticizer; migration; inhibit plasticizer migrate

聚氯乙烯(PVC)广泛应用于建筑材料、工业制品、日用品、管材、电线电缆、包装材料等方面,且用量呈递增的趋势,成为第二大通用塑料^[1]。作为一种无定型高聚物,PVC分子上有极性较大的C—Cl基团,分子间作用力强,熔点高,可加工温度范围窄,在加工时需要添加增塑剂以削弱PVC分子间的范德华力,从而增加分子链的移动性,降低PVC的玻璃化转变温度(T_g),提高PVC的可塑性,扩大其加工温度范围。增塑剂一般为难以挥发的化合物^[2],其能够扩散进入PVC大分子之间,并且可与PVC混溶。增塑剂种类繁多,如邻苯二甲酸酯类增塑剂(PAEs)、环氧酯类增塑剂、柠檬酸酯类增塑剂等,目前,市场上用量最大的为PAEs类增塑剂。

PVC制品中增塑剂的迁移扩散会导致PVC制品出现发黄、变硬、变脆等现象,影响PVC制品使用性能。更为严重的是,用量最大的PAEs类增塑剂具有潜在的致癌风险,从

PVC制品中迁出后存在危害人类健康、污染环境等问题。因此,研究PVC制品中增塑剂迁移机理及抑制方法,对抑制迁移的发生及开发非迁移性PVC制品具有重要的意义。

1 制品中增塑剂迁移机理

增塑剂与PVC分子之间作用力为较弱的范德华力和氢键,在加工和使用时增塑剂容易向外界发生迁移扩散。增塑剂的迁移扩散方式主要有四种:①从PVC制品表面挥发至大气中;②被PVC制品接触的液相抽出;③向PVC制品接触的固体或半固体物质中发生迁移扩散;④在压力作用下由PVC制品中渗出^[3]。增塑剂的迁移扩散主要经历三个阶段:①增塑剂向内表面扩散;②在内表面形成“横卧”状态;③扩散离开制品表面^[4]。

增塑剂的迁移扩散可视为聚合物中小分子物质的传递,是在聚合物链段间的空隙进行迁移^[5]。聚合物分子链段

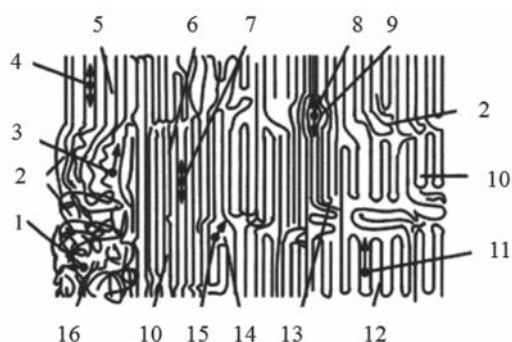
通讯作者: 李澜鹏,博士,高级工程师,主要从事生物质资源转化研究 E-mail: lilanpeng.fshy@sinopec.com

收稿日期: 2019-02-15

引用格式: 李秀峥,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.

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.

通常包括线型、支链型及交联型,而链段间又会产生排列和堆砌,因此,聚合物内部空间网络结构极其复杂,同时存在晶区与非晶区^[6]。非晶区多为无定形形式,链段间空隙多于晶区,因此,小分子在晶区的迁移扩散速度低于非晶区。将小分子的几何形状简化为质点形式,小分子在聚合物内部迁移扩散如图 1 所示^[7]。晶区、非晶区、分子链段形态会随温度等外界条件的变化而发生变化。



1—无规则团内的空穴扩散;2—非晶区;3—折叠链缨状无定形区的扩散;4—折叠链缨状晶区内的扩散;5—折叠链缨状;6—伸直链;7—晶区伸直链内的扩散;8—非晶区链段脉动条件下的扩散;9—链段脉动;10—晶区;11—晶区折叠链内的扩散;12—折叠链;13—链末端;14—空穴;15—无定形区空穴扩散;16—无规则团

图 1 小分子在聚合物内部迁移扩散行为

2 增塑剂迁移影响因素

影响增塑剂在 PVC 制品中迁移扩散的因素主要有温度、PVC 制品特性、增塑剂分子特性、增塑剂含量、介质等。

2.1 温度

增塑剂容易在聚合物非晶区发生扩散,当外界温度发生变化时,非晶区的结构及特性也会相应发生变化。当外界温度较高时,布朗运动愈加剧烈,增塑剂分子克服与 PVC 制品中分子链段作用力的能力越强,增塑剂越容易迁移到 PVC 制品表面。温度能够显著影响扩散的发生,温度越高,原子热激活能越大,迁移越容易发生。当外界温度高于 T_g 时,分子链处于“橡胶态”,具有较大的动能及自由体积,通过主链中单键内旋可以不断改变分子链段构象,扩散较易发生^[8]。当外界温度低于 T_g 时,分子链处于“玻璃态”,此时, PVC 分子链动能低于克服主链内旋能垒所需能量,无法激发链段运动,扩散较少发生。

2.2 PVC 制品特性

PVC 制品的特性体现在链段自由体积和链段运动特性。当增塑剂分子移动所需最小自由体积小于高分子链段自由体积时,增塑剂分子能够扩散通过该高分子链段^[5]。PVC 中自由体积越大,增塑剂分子越容易发生迁移。链段结构、分子链不饱和度、交联程度、PVC 分子量大小、结晶度等

决定了 PVC 链段的运动。图 2 为高分子链段结构示意图^[7]。增塑剂扩散速度与扩散系数成正比,扩散系数与 PVC 链段结构关系为:线型 PVC>支链型 PVC>交联型 PVC。PVC 高分子链段不饱和度越高,运动性越强,增塑剂越容易发生扩散。增塑剂极性与环己烷相同,环己烷在丁腈橡胶中的扩散研究表明,当丁腈橡胶交联程度增加时,内聚能密度增加,溶解度参数 (SP) 增加,与环己烷 SP 值差距增大,环己烷在橡胶中溶胀量较小,扩散作用减弱^[9]。增塑剂迁移受聚合物分子量影响较为显著,随着聚合物分子量的增大,聚合物分子链段尾数下降,空间不连续性降低,增塑剂容身空间减小,扩散作用减弱。一般认为迁移仅发生在聚合物的无定形区,所以 PVC 的结晶度越大,迁移越难发生^[6]。



图 2 高分子链段结构示意图

2.3 增塑剂分子特性

增塑剂的相对分子质量与形状均会对增塑剂在聚合物中的扩散速率产生影响。增塑剂的相对分子质量直接影响其迁移能力,相对分子质量越大,分子中基团体积越大,在 PVC 制品中越难发生扩散,到达表面几率越小,发生迁移的概率越低^[10]。当增塑剂分子体积相同时,扁平或长形分子的增塑剂要比球形分子的增塑剂易于发生扩散。增塑剂的相对分子质量与形状对增塑剂在玻璃态聚合物中扩散的影响较橡胶态聚合物中要显著。

2.4 增塑剂含量

由 Fick 定律与扩散的定义,其它条件相同时,浓度越大,迁移越容易发生。随着增塑剂含量的升高, PVC 制品表面增塑剂分子数量也会增加,容易扩散离开制品表面, PVC 制品内部增塑剂浓度高,与表面之间形成浓度梯度,会向浓度低的制品表面流动,从而进一步发生迁移扩散。增塑剂在 PVC 制品中迁移速率是有时间性的,在迁移初期,增塑剂迁移速率较快,随后逐渐减慢,最后达到平衡^[11]。随着 PVC 制品中增塑剂含量的增多,增塑剂分子间发生碰撞的几率变大,由此,增塑剂分子与 PVC 大分子之间结合力减弱, PVC 制品中增塑剂分子越容易发生运动和迁移扩散。

2.5 介质

增塑剂的迁移与 PVC 制品周围的介质有关,液体介质的理化性质能够显著影响增塑剂的迁移。一般来说,增塑剂被油相溶剂抽出较易,被水相抽出较难。邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、磷酸三甲苯酯 (TCP)、癸二酸二辛酯 (DOS) 在不同介

质中从PVC制品中被抽出的情况如表1所示^[12]。

表1 增塑剂在PVC制品中耐各类溶剂抽出性能

增塑剂	相对分子质量	抽出减量 / %				
		二甲苯	石油	车用汽油	四氯化碳	乙醇
DOP	390.5	82.8	15.0	70.0	75.8	17.0
TCP	368.4	79.8	10.0	9.8	64.6	7.8
DOS	426.7	66.4	88.5	86.6	40.0	30.8
己二酸聚酯	2 000	54.0	0.4	6.9	0.0	4.5

3 制品中增塑剂迁移抑制方法

为了抑制增塑剂迁移扩散过程的发生,抑制增塑剂迁移的方法有PVC表面处理、PVC接枝改性、与高分子增塑剂共混、加入纳米粒子、加入蒙脱土、有机溶剂浸泡、与PVC形成共价键、增塑剂改性等。

3.1 PVC表面处理

(1) 表面交联。

对PVC表面进行交联,可减少PVC链段间的空隙,从而抑制增塑剂的迁移扩散。PVC表面交联可形成二维交联网状结构,对增塑剂分子形成“牵拉”、“包裹”作用,阻碍增塑剂的迁移扩散。交联改性的方法通常是将PVC与叠氮化物、硫化钠等反应,进行等离子处理,或进行紫外光照射。A. Jayakrishnan等^[13]将制备的叠氮化合物涂覆在PVC表面,并用紫外灯进行照射,使叠氮化合物发生交联,处理后PVC中DOP迁移率下降了50%~80%。A. Jayakrishnan等^[14]还在相转移催化剂存在下用Na₂S取代PVC中的Cl,在光照下使PVC制品表面形成网状结构,有效抑制了增塑剂的迁移。交联改性后的软质PVC适合应用于医疗等相关设备中。J. L. Audic等^[15]对等离子诱导PVC薄膜交联进行研究,发现氩气等离子处理PVC薄膜后形成的交联结构能有效抑制己二酸二乙基己酯、环氧大豆油的迁移。I. Rie^[16]利用紫外光、可见光对PVC进行照射,并对PVC进行热处理,发现紫外光照射后,PVC中DOP迁移率减少了50%。表面交联存在可能导致PVC制品颜色变化,降低柔韧性、力学性能等缺点。

(2) 表面接枝。

调节聚合物表面的特性可以用来抑制聚合物中增塑剂在溶液中被抽出的现象,其中一个重要方法是在聚合物表面接枝水溶性聚合物。S. Lakshmi等^[17]为了增强PVC表面亲水性,在PVC表面接枝聚乙二醇,抑制了增塑剂的浸出。

(3) 表面涂层。

为了减少聚合物内增塑剂的迁移和抽出,可以采用在聚合物表面包覆一层非迁移物质的方法。将Cl原子被取代的改性PVC溶解在有机溶剂中,将其涂在软质PVC制品表面,通过加热或紫外光照射使涂层固化,据报道,采用该方法形成一层30 μm的薄层就可以阻止增塑剂的迁移^[18]。

F. Breme等^[19]在低温下利用等离子辅助化学气相沉积技术以钛基层对多种共聚物进行包覆,发现能够有效阻止增塑剂浸出。

3.2 PVC接枝改性

对PVC接枝改性可将PVC分子链与其它功能链通过分子键连接起来,限制或减少PVC链段运动,减少增塑剂的迁移扩散。 β -环糊精(β -CD)是由7个吡喃葡萄糖分子连接形成的环状化合物,具有圆台形空腔结构,两端由于羟基存在具有亲水性,空腔内由于C—H键存在具有疏水性,疏水性的空腔结构可吸附并包埋增塑剂分子,从而抑制增塑剂的迁移^[20-21]。同时,接枝后 β -CD形成的弯曲通道可抑制增塑剂的迁移。王芹等^[22]以环氧脂肪酸甲酯增塑PVC,然后加入不同量的 β -CD,发现当PVC树脂为迁移介质时,加入10份 β -CD就能明显抑制高辐照剂量下环氧脂肪酸甲酯的迁移;当空气为迁移介质时,加入1份 β -CD能够有效抑制辐照后环氧脂肪酸甲酯的迁移。添加 β -CD技术简单,但与PVC相容性较差,配伍不均匀。

3.3 与高分子增塑剂共混

有些高分子材料与PVC共混时,和PVC具有良好的相容性,可以降低PVC的 T_g ,提高PVC柔性,起到与小分子增塑剂类似的作用,可看作是PVC的高分子增塑剂。同时,该类增塑剂分子量较高,通常大于1 000,与小分子增塑剂相比具有良好的耐迁移性和耐低温性,又称为永久型增塑剂。高分子增塑剂一般价格昂贵,加入后会降低PVC制品透明度,同时,高分子增塑剂存在塑化效率不足的问题,与小分子增塑剂复配后能够增强塑化效率。高分子增塑剂主要有三类,分别是聚酯、乙烯共聚物及弹性体。聚酯增塑剂由饱和二元酸和二元醇缩聚而成,分子量在800~8 000。聚酯增塑剂与小分子增塑剂复配后,能够吸引和固定小分子增塑剂,阻止其向PVC表面扩散^[10]。乙烯共聚物主要有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物^[23]、乙烯-一氧化碳-乙酸乙烯酯共聚物(Elvaloy)等。Elvaloy为杜邦公司产品,具有优良的增速效果。丁腈橡胶(NBR)是一种弹性体增塑剂,M. C. Sunny等^[24]研究发现,NBR与DOP复配后,能够减少DOP的迁移。

3.4 加入纳米粒子

纳米粒子比表面积大,表面原子多,表面原子周围缺少相邻原子,有较多悬空键,具有不饱和性,易吸附其它物质,如极性小分子增塑剂。同时,纳米粒子在PVC中本身不易迁移,可对PVC分子链及增塑剂分子的运动起到阻碍作用。因此,在PVC中加入纳米粒子能够减少增塑剂的迁移。李树材等^[25]研究发现,添加纳米粒子可降低PVC中DOP迁移损失率,同时,不同纳米粒子抑制迁移能力不同,纳米SiO₂

效果优于纳米 CaCO_3 。A. Gholami 等^[26]通过测定发现,在 PVC 中,不同纳米粒子抑制 DOP 迁移的能力从强到弱为壁碳纳米管> TiO_2 纳米粒子> ZnO 纳米粒子> 有机粘土。纳米粒子在 PVC 基质中易发生团聚,在一定程度上限制了抑制增塑剂迁移的作用。加入纳米粒子技术简单,成本低,但会降低增塑剂迁移效率,并且可能会降低 PVC 制品耐水性、透明性和力学性能等。

3.5 加入蒙脱土

蒙脱土是一种含水硅铝酸盐粘土,具有独特的片层结构,片层厚度约 1 nm,晶层带负电荷,层间域为水合阳离子,有机阳离子可通过离子交换反应置换水合阳离子。蒙脱土经过有机改性处理后,片层间层间距增大,将蒙脱土与 PVC 混炼,可以使蒙脱土片层以单片的形式分散在 PVC 中,片层结构可以对增塑剂分子形成“迷宫通路”^[27-28],阻碍增塑剂的迁移,从而起到抑制增塑剂迁移的作用。Zheng X 等^[29-30]先后研究了 PVC/蒙脱土复合材料制备条件对抑制增塑剂迁移能力的影响及体系中蒙脱土浓度对抑制增塑剂迁移能力的影响。研究发现,熔融共混制备的 PVC/蒙脱土复合材料增塑剂迁移率低于未添加蒙脱土的 PVC,而溶液共混制备的 PVC/蒙脱土复合材料由于 PVC 中蒙脱土分散更均匀,增塑剂迁移率低于熔融共混制备的 PVC/蒙脱土复合材料。随着熔融共混制备的 PVC/蒙脱土增塑溶胶中蒙脱土浓度的增加,增塑剂在 PVC 中迁移路线更加曲折,增塑剂迁移率减小。然而,蒙脱土的加入会增加 PVC 加工难度,同时不利于 PVC 热稳定性。

3.6 有机溶剂浸泡

增塑剂在 PVC 中的迁移扩散是通过 PVC 链段间的空隙进行的,含有增塑剂的 PVC 可看作处于橡胶态,PVC 分子链段柔软;当 PVC 中不含增塑剂时,可看作处于玻璃态,PVC 分子链结构致密,没有空隙。将 PVC 制品短时间浸泡在有机溶剂中时,PVC 制品表面增塑剂先迁移至有机溶剂中,形成两层不含增塑剂的玻璃态“结晶薄层”,PVC 内部的增塑剂再向溶剂迁移时,遇到“结晶薄层”的阻挡,迁移扩散速度减慢^[31]。徐志祥等^[32]以乙醇水混合溶液为介质,在一定温度下对 PVC 薄膜进行浸泡处理,阻碍增塑剂分子向外迁移,迁移量降低 50% 以上。

3.7 与 PVC 形成共价键

PVC 分子链与增塑剂分子之间无化学键存在,相互作用弱,在加工及使用过程中,增塑剂容易发生迁移扩散。如果将增塑剂分子接枝到 PVC 分子链上形成共价键,使增塑剂成为 PVC 的一部分,就可以有效避免增塑剂的迁移扩散,一般是将小分子增塑剂亲核取代 PVC 分子链上的 Cl。

巯基对于 PVC 来说是合适的亲核试剂,R. Navarro 等

^[33-35]在 DOP 苯环 4 号位上引入巯基,通过巯基共价键将 DOP 接枝到 PVC 上,得到的增塑剂基本完全不迁移,但增塑效率低于 DOP。孙华圳等^[36]通过巯基与 PVC 分子链上 Cl 的反应,用硫代水杨酸进行 PVC 的接枝改性,然后利用羧基与环氧脂肪酸甲酯之间的开环反应将其接枝在 PVC 上,可有效解决环氧脂肪酸甲酯增塑剂易迁移的问题,PVC 产品具有较低的 T_g 。A. Earla 等^[37]利用叠氮化钠(NaN_3)中的 N_3 部分取代 PVC 分子链上的 Cl,再利用叠氮-炔基环加成反应,得到类邻苯二甲酸酯类增塑剂。Jia P 等^[38]将柠檬酸三乙酯通过共价键接枝到 PVC 分子链上,得到的产物较 DOP 增塑 PVC 热稳定性高, T_g 低,基本实现增塑剂零迁移。但将增塑剂分子接枝到 PVC 分子链上工艺复杂,成本较高。

3.8 增塑剂改性

为了降低或消除小分子增塑剂渗出,可以对小分子增塑剂进行改性处理,以增大小分子增塑剂的极性或分子量。常用的方法有向增塑剂中引入 Cl 原子、氯化原位接枝、在小分子增塑剂上接枝大分子基团等方法。利用自由基取代连锁反应,将 Cl 引入脂肪酸甲酯中,得到氯代甲氧基脂肪酸甲酯,改善了增塑剂与 PVC 的相容性和耐迁移性,且具有一定的阻燃性能^[39]。张凯琳等^[40]采用氯化化和氯化原位接枝反应对 DOP 进行改性,发现氯含量为 30% 左右的氯化 DOP 从 PVC 制品表面迁移出来的几率最小。Yuan J 等^[41]将 DOP 共价接枝到氯化石蜡上,制备了一种新型非迁移增塑剂。该增塑剂与 DOP 具有一样高的增塑效率,利用该增塑剂增塑制备的 PVC 中增塑剂完全不迁移。该方法增加了增塑剂的分子量,同时增加了邻苯二甲酸盐和 PVC 之间的相互作用。

4 结语

目前,对于抑制增塑剂从 PVC 制品中迁移的研究较多,但尚未发现既能有效抑制增塑剂迁移,同时成本较低、工艺简单,不降低增塑效率且不影响 PVC 制品其它性能的方法。因此,要想从根本上解决增塑剂迁移问题,还需要继续进行深入的研究,以得到实用、有效的解决方法。随着环保增塑剂的推广,对增塑剂进行改性来抑制增塑剂迁移将会是一个重要的研究方向。

参考文献

- [1] 向坤,等. 工程塑料应用,2014,42(8):120-124.
Xiang Kun, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):120-124.
- [2] 陈洁,等. 工程塑料应用,2016,44(9):108-112.
Chen Jie, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):108-112.
- [3] Marcilla A, et al. Polymer Testing, 2007(10):1-13.
- [4] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983:30-38.

- Shanxi Institute of Chemical Industry. Processing additives of plastics and rubber[M]. Beijing:Chemical Industry Press,1983:30-38.
- [5] 陈翠仙,等.膜科学与技术,2000,20(2):1-3.
Chen Cuixian, et al. Membrane Science and Technology,2000,20(2):1-3.
- [6] 李美红.微波作用下塑料包装材料中化学物迁移动力学研究[D].广州:暨南大学,2008.
Li Meihong. Study on migration dynamics of chemical substances of plastic packaging materials during microwave treatment[D]. Guangzhou:Jinan University,2008.
- [7] 王正林.微波条件下塑料包装材料化学物迁移研究[D].无锡:江南大学,2007.
Wang Zhenglin. Migration of chemical substances in plastic packaging materials under microwave conditions[D]. Wuxi: Jiangnan University,2007.
- [8] 潘文平,等.橡塑技术与装备,2017(6):29-35.
Pan Wenping, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment,2017(6):29-35.
- [9] 王慧明.丁腈橡胶在原油介质中的溶胀老化及耐磨损性能研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2015.
Wang Huiming. Research on swelling behavior and wear resistance performance of NBR in the crude oil medium[D]. Shenyang:Shenyang University of Technology,2015.
- [10] 杨涛,等.塑料助剂,2009(5):13.
Yang Tao, et al. Plastics Additives,2009(5):13.
- [11] 王士才,等.聚氯乙烯,1997(5):5-9.
Wang Shicai, et al. Polyvinyl Chloride,1997(5):5-9.
- [12] 于文杰,等.塑料助剂与配方设计技术[M].3版.北京:化学工业出版社,2010:108.
Yu Wenjie, et al. Plastic additives and formulation technology[M]. 3rd Ed.Beijing:Chemical Industry Press,2010:108.
- [13] Jayakrishnan A, et al. Journal of Applied Polymer Science,1995,56(10):1187-1195.
- [14] Jayakrishnan A, et al. Nature,1998,396:638.
- [15] Audic J L, et al. Journal of Applied Polymer Science,2001,79(8):1384-1393.
- [16] Rie I. International Journal of Pharmaceutics,2005,303:104-112.
- [17] Lakshmi S, et al. Artificial Organs,2015,22(3):222-229.
- [18] Jack,等.聚氯乙烯,1993(1):63-64.
Jack, et al. Polyvinyl Chloride,1993(1):63-64.
- [19] Breme F, et al. Thin Solid Films,2000,377 / 378:755-759.
- [20] Yu B Y, et al. Environmental Science and Technology,2008,42(19):7522.
- [21] Chung J W, et al. European Polymer Journal,2009,45(8):2164.
- [22] 王芹,等.现代塑料加工应用,2016,28(1):42-45.
Wang Qin, et al. Modern Plastics Processing and Applications,2016,28(1):42-45.
- [23] Pena J R, et al. Journal of Applied Polymer Science,2015,75(10):1303-1312.
- [24] Sunny M C, et al. Journal of Applied Polymer Science,2010,102(5):4720-4727.
- [25] 李树材,等.塑料科技,2006,34(3):4-6.
Li Shucui, et al. Plastics Science and Technology,2006,34(3):4-6.
- [26] Gholami A, et al. Journal of Applied Polymer Science,2015,132(39):42559.
- [27] Henriette M C, et al. Food Research International,2009,42:1240-1253.
- [28] 许建峰,等.塑料,2018,47(5):17-21.
Xu Jianfeng, et al. Plastics,2018,47(5):17-21.
- [29] Zheng X, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology,2011,17(4):231-238.
- [30] Zheng X, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology,2016,22(2):140-145.
- [31] Fugit J L, et al. Polymer International,2010,52(5):670-675.
- [32] 徐志祥,等.一种抑制PVC保鲜膜中增塑剂迁移的方法[P].中国:CN107857890A.2018-03-30.
Xu Zhixiang, et al. Method for inhibiting migration of plasticizer in PVC wrap film[P].China:CN107857890A.2018-03-30.
- [33] Navarro R, et al. Macromolecules,2010,43(5):2377-2381.
- [34] Navarro R, et al. Macromolecules,2016,49(6):2224-2227.
- [35] Navarro R, et al. Polymers,2016,8(4):152.
- [36] 孙华圳,等.高分子学报,2014(2):233-238.
Sun Huazhen, et al. Acta Polymerica Sinica,2014(2):233-238.
- [37] Earla A, et al. Macromolecular Rapid Communications,2014,35(6):666-671.
- [38] Jia P, et al. Materials Chemistry and Physics,2017,190:25-30.
- [39] Horst-Jurgen K, et al. Chlorinated triglycerides of fatty acids as secondary plasticizers for polyvinyl chloride[P].US:2969339[P].1961-01-24.
- [40] 张凯琳,等.中国塑料,2005(4):62-65.
Zhang Kailin, et al. China Plastics,2005(4):62-65.
- [41] Yuan J, et al. Scientific Reports,2017,7(1):9277.