

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.027

环氧油酸多元醇酯的制备与塑化 PVC 性能研究

卢智敏¹, 白静¹, 贾普友²

(1. 河南化工职业学院应用化学系, 郑州 450042; 2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042)

摘要: 使用季戊四醇和油酸通过酯化反应和环氧化反应制备了环保增塑剂环氧油酸多元醇酯。采用傅立叶变换红外光谱仪和核磁共振仪对制备的产品进行了表征。结果显示得到了预期增塑剂产品。将其作为主增塑剂与聚氯乙烯热塑共混, 研究了塑化聚氯乙烯的最低共混扭矩、热性能、力学性能, 对该增塑剂在不同介质中的耐迁移性进行了研究, 并与邻苯类增塑剂和环氧大豆油的塑化性能进行了对比。研究发现, 作为主增塑剂, 环氧油酸多元醇酯增塑的聚氯乙烯 (PVC) 共混体系的热降解温度达到了 281.5℃, 拉伸强度和断裂伸长率分别为 22.12 MPa 和 332.12 %, 在蒸馏水、乙酸溶液、乙醇溶液、石油醚和橄榄油中的迁移量明显低于邻苯二甲酸酯和环氧大豆油增塑的 PVC 共混体系。

关键词: 季戊四醇; 油酸; 增塑剂; 聚氯乙烯

中图分类号: TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0123-04

Preparation of Environmental Epoxidized Oleic Acid Polyol Ester and Its Plasticizing Effect on Poly(vinyl chloride)

Lu Zhimin¹, Bai Jing¹, Jia Puyou²

(1. Application of Chemistry and Chemical Engineering Department of Career Academy Henan, Zhengzhou 450042, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forest, Nanjing 210042, China)

Abstract : A new environmental epoxidized oleic acid polyol ester was prepared through esterification reaction and epoxidation reaction with oleic acid and pentaerythritol. The chemical structure of prepared plasticizer was characterized with Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum. The results show that the expected product is gotten. Poly(vinyl chloride) plasticized with the plasticizer is prepared. The torque, thermal stability and mechanical properties were characterized, and the migration resistance performance of the environmental plasticizer was tested. Compared with phthalate plasticizer and epoxidized soybean oil, the prepared environmental plasticizer can improve the thermal stability of poly(vinyl chloride) blend and increase the char residual after thermal degradation. The thermal degradation temperature of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized oleic acid polyol ester reaches to 281.5℃, tensile strength and elongation at break are 22.12 MPa and 332.12%, the migration stability of epoxidized oleic acid polyol ester is better than that of phthalate plasticizer and epoxidized soybean oil in distilled water, acetic acid solution, ethanol solution, petroleum ether and olive oil.

Keywords : pentaerythritol ; oleic acid ; plasticizer ; poly(vinyl chloride)

邻苯类增塑剂作为聚氯乙烯 (PVC) 的主增塑剂近年来得到了广泛的应用, 由于这类增塑剂容易从 PVC 制品中析出, 影响了制品的性能, 并且在应用于医疗器械、儿童玩具、食品包装材料时, 对人类健康带来潜在的威胁^[1-3]。2011 年 5 月份“塑化剂事件”的起因即是市场上饮料、糕点、面包和药品中检测出了含有廉价的工业用邻苯类增塑剂, 该物质对人体的生殖系统、免疫系统和消化系统具有慢性的危害^[4]。因此开发环保无毒, 具备较低的挥发性, 较高的耐迁移性能并且能够提高制品的热稳定性的新型增塑剂是未来增塑剂的发展方向。这类增塑剂

主要有聚酯增塑剂、植物油环氧增塑剂和柠檬酸酯增塑剂等。聚酯类增塑剂具有环保无毒, 耐油、耐水、耐抽出、耐挥发、耐高温等优点, 能使制品长期保持较好的质量和使用寿命^[5]。但是该类增塑剂塑化性能较差, 不能作为 PVC 的主增塑剂使用^[6-7]。植物油环氧类增塑剂主要有环氧大豆油、环氧蓖麻油、环氧亚麻仁油、环氧玉米油等^[8-10]。该类增塑剂毒性较低, 可生物降解, 国外已经允许环氧大豆油应用于接触食品的塑料制品中。新型的环氧植物油基磷酸

联系人: 贾普友, 博士, 主要从事生物质资源转化和利用研究

收稿日期: 2015-04-17

酯类增塑剂,对 PVC 具有较高的塑化性能和阻燃性能,但是磷酸酯的毒性一般较强,除磷酸一辛二苯酯外,都不能应用于食品包装塑料^[11]。柠檬酸酯类增塑剂具有较好的生理学性能,毒性较低或无毒,大多数柠檬酸酯是适合用于食品包装材料,如乳制品、饮料瓶盖和医疗器械等。最近因邻苯类毒性问题尚未彻底解决,柠檬酸酯在这方面具有重大意义。

笔者研究使用季戊四醇和油酸通过酯化反应和环氧化反应制备了环保增塑剂环氧油酸多元醇酯,采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪和核磁共振仪对产品的化学结构进行了表征,发现得到了预期产品,通过对塑化 PVC 共混物的热性能和力学性能分析发现,该环氧油酸多元醇酯具有较好的塑化性能。对该增塑剂在不同介质中的耐迁移性进行研究,并与邻苯类增塑剂和环氧大豆油的塑化性能进行对比。该增塑剂具有较强的耐迁移性能,是一种优良的环保增塑剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

季戊四醇、油酸、磷酸、甲酸、硬脂酸钙、硬脂酸锌、邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油、乙酸、乙醇、正己烷:分析纯,南京化学试剂公司;

橄榄油:初级压榨,西班牙贝蒂斯公司;

双氧水:30%,南京化学试剂公司;

PVC:KM-31,韩国韩华公司;

固体催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$:按照文献 [12] 自制。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振仪:AV500 型,瑞典布鲁克公司;

FTIR 仪:IS10 型,美国尼高力公司;

旋转蒸发仪:RE500 型,河南宏郎仪器设备有限公司;

转矩流变仪:PolyLab QC 型,德国哈克公司;

微型注塑机:Mini Jet 型,德国哈克公司;

热重 (TG) 分析仪:TG209F1 型,德国耐驰公司;

万能拉力试验机:MTS 型,深圳新三思材料测试有限公司。

1.3 试样制备

(1) 环保增塑剂环氧油酸多元醇酯的合成。

将 23 g 季戊四醇与 282 g 油酸置于反应容器中,通氮气保护防止油酸在反应过程中被氧化。以 2.8 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 为催化剂,在 140℃ 下搅拌反应 4 h 后转换成减压反应装置,在 140℃ 下抽真空 2 h,除去反应过程生成的小分子物质。然后取得合

成的中间产物 80 g 与 1 g 磷酸,15 g 甲酸混合,在 50℃ 时将 100 g 30% 的双氧水在 30 min 内滴入混合溶液中,50℃ 反应 3.5 h。反应完毕使用蒸馏水洗涤产物 3 次,50℃ 旋转蒸馏 6 h 得到产物。反应过程如图 1 所示。

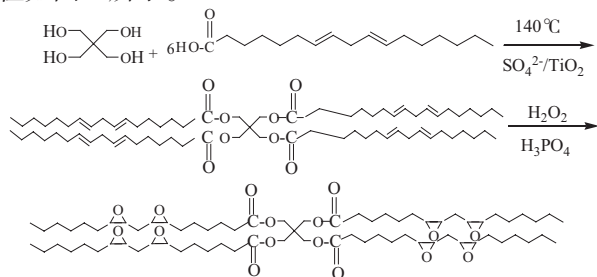


图 1 环保增塑剂环氧油酸多元醇酯的合成

(2) 共混物的制备。

将 PVC 在 60℃ 下干燥 2 h 除水,按照表 1 配方混匀后,取一定质量混合物在转矩流变仪中热塑,温度为 165℃,转速为 50 r/min,保持 5 min。然后使用微型注塑机在 165℃,550 MPa 下将热塑混合物加工成型,按照标准制得哑铃型和条形试样。

表 1 PVC 共混物制备配方

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PVC	100	100	100
邻苯二甲酸二辛酯	40	0	0
环氧大豆油	0	40	0
环氧油酸多元醇酯	0	0	40
硬脂酸钙	1	1	1
硬脂酸锌	1	1	1

1.4 分析与测试

核磁氢谱测定:以 CDCl_3 为溶剂,四甲基硅烷为内标,400 MHz,分别测定聚酯产物核磁共振氢谱;

FTIR 分析:将试样溶于 CHCl_3 配制溶液,成膜置于 KBr 片上;

共混物的热稳定性分析:条件为氮气氛围,室温速率为 10℃/min,温度范围为室温至 600℃;

拉伸性能:按照 GB/T 1040.1-2006 测试,拉伸速率为 10 mm/min,平行测定 6 个试样;

耐迁移性测试:将一定质量的 PVC 片材,分别置于蒸馏水、体积分数为 3% 的乙酸溶液、体积分数为 10% 的乙醇溶液、正己烷、橄榄油等介质里,30℃ 保持 24 h,称量 PVC 片材的质量损失率^[13-14]。

2 结果与分析

2.1 FTIR 分析

环氧油酸多元醇酯的 FTIR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,2938.64 cm^{-1} 和 2839.86 cm^{-1}

处为合成产品的甲基和亚甲基伸缩振动吸收峰,在 1745.26 cm^{-1} 处有明显的羰基伸缩振动吸收峰,说明合成增塑剂产品中存在较多的羰基基团。 1226.45 cm^{-1} 处为烷烃的碳碳键的振动吸收峰。由此看出,合成的产品是一种含有大量羰基基团的长脂肪酸链化合物。

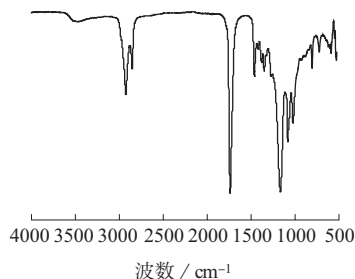


图2 环氧油酸多元醇酯的 FTIR 谱图

2.2 核磁共振氢谱分析

合成产品的核磁共振氢谱及峰的归属如图3所示,在 δ 为 0.8 附近为脂肪酸链端基的甲基 ($-\text{CH}_3$) 峰,在整个酯化反应过程中,该峰的位置不变,该峰显示的应是每个脂肪酸链端的甲基的 3 个质子;合成产品最显著的峰在 δ 为 1.26 和 1.37 处,它对应于连接在季戊四醇的油酸骨干链上连接酯键的亚甲基基团 $[-(\text{CH}_2)_n-]$;在 δ 为 4.25 处的峰对应于来自季戊四醇骨干上的亚甲基基团。每个峰的归属列于图3中,结合 FTIR 光谱分析结果可以推测得到了预期产品。

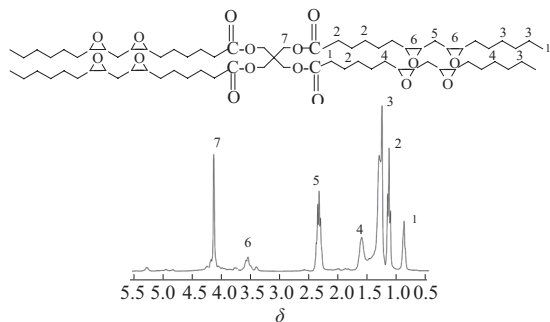


图3 环氧油酸多元醇酯的核磁共振氢谱图

2.3 扭矩评价

将 PVC 分别与邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油和环氧油酸多元醇酯混匀后,按照表1配方在转矩流变仪中热塑共混,得到最低扭矩列于图4中,从图4可以看出,1[#]试样(由邻苯二甲酸二辛酯增塑的 PVC 共混物)扭矩最小,3[#]试样(由合成的环氧油酸多元醇酯塑化的 PVC 共混物)扭矩显著增加。扭矩的大小表明增塑剂与 PVC 熔融的程度,扭矩增加影响制品的加工。说明环氧油酸多元醇酯较邻苯二

甲酸二辛酯不利于制品加工。

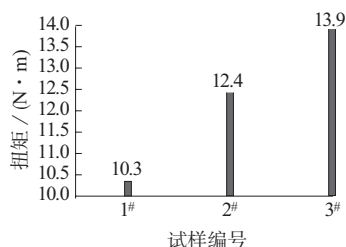


图4 不同 PVC 共混物的最低扭矩变化

2.4 TG 分析

PVC 共混物的 TG 分析曲线如图5所示。从图5可以看出,3种试样的 TG 曲线具有相同失重趋势,明显分为两个阶段,第1个阶段热失重较为明显,也是失重速率较大的阶段,温度范围在 260°C 到 400°C 左右,主要归结为 PVC 大分子链断裂,脱掉大量氯化氢;第2个阶段在 400°C 以上,该阶段为 PVC 长碳链的交联为烯烃和苯环的过程。温度达到 600°C 以后可以发现,1[#]试样的碳渣含量最少,其次为 2[#]试样,环氧油酸多元醇酯塑化的 PVC 共混试样的碳渣最多。3[#]试样的热失重曲线斜率在整个热解过程中明显高于 1[#]试样和 2[#]试样,说明 3[#]试样热稳定性最好。表3为 PVC 共混物 TG 分析数据。 T_d 为热降解温度, T_{10} , T_{50} 和 T_p 分别代表失重 10%, 50% 和最大热降解速率时的温度,3[#]试样的热降解温度最高,达到了 281.5°C , 3[#]试样的 T_{10} , T_{50} 和 T_p 明显比 1[#]试样和 2[#]试样要高,说明环氧油酸多元醇显著提高了 PVC 共混物的热稳定性。

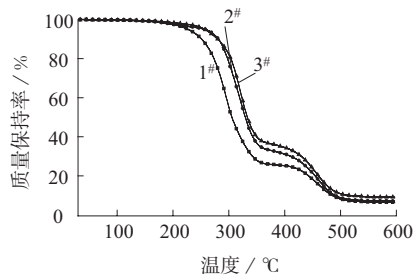


图5 PVC 共混物 TG 分析曲线

表3 PVC 共混物的热重分析数据

试样 编号	$T_d / ^\circ\text{C}$	$T_{10} / ^\circ\text{C}$	$T_{50} / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	质量保持 率 / %
1 [#]	258.6	216.4	308.2	441.2	93.54
2 [#]	266.1	246.5	346.2	448.1	93.26
3 [#]	281.5	284.2	358.6	456.3	92.87

2.5 拉力试验

将 PVC 共混物在转矩流变仪中热塑后,对 PVC 哑铃型试样的力学性能参数进行了测定,所得数据列于表4中,3种试样表现出不同的力学性能,

1[#] 试样的拉伸强度最低,断裂伸长率最大;3[#] 试样的拉伸强度最大,断裂伸长率最小。所以环氧油酸多元醇酯的塑化性能比邻苯二甲酸二辛酯差。

表 4 三种增塑剂对 PVC 共混体系拉伸性能影响

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa
1 [#]	13.68	426.78	98.26
2 [#]	18.87	360.32	165.32
3 [#]	22.12	332.12	212.1

2.6 迁移性测试

图 6 显示邻苯二甲酸二辛酯、环氧大豆油和环氧油酸多元醇酯在不同介质中的迁移量。从图 6 可以看出,随着增塑剂分子量的增大,增塑剂在蒸馏水,乙酸溶液,乙醇溶液,正己烷和橄榄油中的迁移量是逐渐减小的。环氧油酸多元醇酯显示出较小的迁移量,说明它具有较强的耐迁移性。

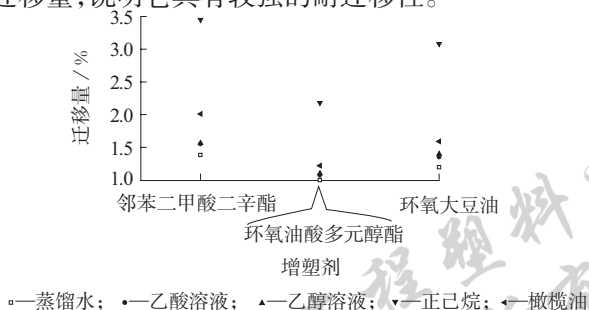


图 6 增塑剂在不同介质中的迁移量

3 结论

用季戊四醇和油酸通过酯化反应和环氧化反应制备了一种新型的环保增塑剂环氧油酸多元醇酯。使用 FTIR 仪和核磁共振仪对产品的化学结构进行了表征,结果显示得到了预期增塑剂产品。将其作为主增塑剂与 PVC 热塑共混。研究发现,环氧油酸多元醇酯增塑剂能够显著提高 PVC 的热稳定性,增加 PVC 热降解的质量保持率,具有较高的耐迁移性能,是一种优良的环保增塑剂。

参考文献

- [1] Marcilla A, Garia S, Garcia-Quesada J C. Study of the migration of PVC plasticizers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):457-463.
- [2] Latini G, Felice C D, Verrotti A. Plasticizers, infant nutrition and reproductive health[J]. Reproductive Toxicology, 2004, 19(1):27-33.
- [3] Ltini G. The potential hazards of exposure to di-(2-ethylhexyl)-phthalate in babies[J]. Biology of Neonate, 2000, 78 (4):269-276.
- [4] 贾普友,周永红,胡丽红,等. 绿色增塑剂研究进展 [J]. 中国塑料, 2014, 28(7):6-9.
- [5] Jia Puyou, Zhou Yonghong, Hu Lihong, et al. Application and progress of green plasticizer[J]. China Plastics, 2014, 28(7):6-9.
- [6] 石万聪,司俊杰,刘文国. 增塑剂使用手册 [M]. 北京:化学工业出版社, 2009:385-386.
- [7] Shi Wancong, Si Junjie, Liu Wenguo. Plasticizer manual[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009:385-386.
- [8] 贾普友,薄采颖,胡立红,等. 聚癸二酸甘油单月桂酸酯的合成及对聚丙烯增塑性能的研究 [J]. 中国塑料, 2014, 28(12):84-88.
- [9] Jia Puyou, Bo Caiying, Hu Lihong, et al. Synthesis and characterization of polyester plasticizer based glycery monolaurate plasticization and its effect on PVC[J]. China Plastics, 2014, 28(12):84-88.
- [10] 贾普友,薄采颖,胡立红,等. 聚癸二酸丙二醇酯的优化合成与表征 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42 (9):94-98.
- [11] Jia Puyou, Bo Caiying, Hu Lihong, et al. Optimized synthesis and characterization of poly(propylene glycol sebacate)[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42 (9):94-98.
- [12] 石万聪,石志博,蒋平平. 增塑剂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004:229-240.
- [13] Shi Wancong, Shi Zhibo, Jiang Pingping. Plasticizers and application[M]. Beijing:Chemical Industry Press. 2004:229-240.
- [14] 汪多仁. 增塑剂配方工艺与应用实例 [M]. 北京:印刷工业出版社, 2013:170-178.
- [15] Wang Duoren. Plasticizer formulation and application[M]. Beijing:Printing Industry Press, 2013:170-178.
- [16] 蒋平平. 环保增塑剂 [M]. 北京:国防工业出版社, 2009.
- [17] Jiang Pingping. Environmental plasticizers[M]. Beijing:National Defense Industry Press, 2009.
- [18] 胡云,冯国东,周永红. 植物油含磷增塑剂 DOPO-ESO 的合成及应用 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(8):90-93.
- [19] Hu Yun, Feng Guodong, Zhou Yonghong. Synthesis and application of vegetable oil-based phosphoric plasticizer DOPO-ESO[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):90-93.
- [20] 张琦,常杰,王铁军,等. 固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}_2\text{-TiO}_2$ 的制备及其催化酯化性能 [J]. 催化学报, 2006, 27(11):1 033-1 038.
- [21] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Preparation of solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{Si}_2\text{-TiO}_2$ and its catalytic activity for esterification[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(11):1 033-1 038.
- [22] Gamage P K, Farid A S. Migration of novel epoxidized neem oil as plasticizer from PVC:Experimental design approach[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121:823-838.
- [23] Ou Yuanhui, Ding Xuejia, Zhang Long. Synthesis and application of an alternative plasticizer di(2-ethylhexyl)-1,2-cyclohexane dicarboxylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(2):39 763-39 768.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告