

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.023

# 环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂制备及其耐迁移性能

杨超群, 潘思宇, 侯德隆, 陈意

(四川大学轻工科学与工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 为提高聚氯乙烯用环氧脂肪酸酯生物基增塑剂耐迁移性能, 利用迈克尔加成反应, 以较高产率在餐厨回收油源脂肪酸双酯 $\alpha$ 位引入第三个酯基, 产物不提纯直接进行环氧化处理, 制得环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂。在此基础上, 利用气相色谱-质谱、核磁共振技术, 确定了产物组成和结构, 并对比了环氧脂肪酸多酯、环氧脂肪酸双酯在聚氯乙烯中的耐迁移性能。结果显示, 得益于第三个酯基引入, 环氧脂肪酸多酯的耐挥发、耐渗出和耐萃取性能均优于邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 这为聚氯乙烯用高性能生物基增塑剂结构设计与制备、餐厨回收油全组分高值利用提供了借鉴与参考。

**关键词:** 餐厨回收油; 生物基增塑剂; 聚氯乙烯; 耐迁移

**中图分类号:** TQ565 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0153-06

## Preparation and migration resistance of epoxidized fatty acid multi-ester bio-plasticizer

YANG Chaoqun, PAN Siyu, HOU Delong, CHEN Yi

(College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract :** To suppress leaching of epoxidized fatty acid ester bio-plasticizers in polyvinyl chloride matrix, a Michael addition reaction was performed to covalently attach one short ester at the  $\alpha$ -position of waste cooking oil-derived fatty acid di-ester in relatively high yields. The resulting intermediate without purification was subjected to epoxidation, yielding a novel epoxidized fatty acid multi-ester bio-plasticizer. The composition and molecular structure of the engineered bio-plasticizer were determined by gas chromatography-mass spectrometry and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance. Then, leaching resistance of epoxidized fatty acid multi-ester and epoxidized fatty acid di-esters in polyvinyl chloride matrix was evaluated. The results demonstrate that attaching of the third ester group provide the epoxidized fatty acid ester with better resistance to volatilization, leaching and extraction to a level superior to that of di-(2-ethylhexyl) phthalate. The present efforts may provide guidance for other researchers in the molecular design and synthesis of high-performance polyvinyl chloride bio-plasticizers and all-component high-value utilization of waste cooking oil.

**Keywords :** waste cooking oil ; bio-plasticizer ; polyvinyl chloride ; migration resistance

聚氯乙烯(PVC)是日常生活中常见的热塑性塑料, 广泛应用于人造革、电线电缆、包装膜、医疗器材等软质塑料领域<sup>[1]</sup>。以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)为代表的邻苯二甲酸酯是目前软质PVC行业用量最多的一类增塑剂。然而, 大量证据表明邻苯增塑剂具有类雌激素干扰作用<sup>[2-3]</sup>和致癌性<sup>[4]</sup>, 已被全球众多国家和地区限用<sup>[5]</sup>。在邻苯增塑

剂的替代品中, 以餐厨回收油为原料, 经酯交换、环氧化制备而成的环氧脂肪酸甲酯是一类重要的生物基增塑剂, 具有原料可再生、生物相容性好<sup>[6]</sup>、增塑效率高<sup>[7]</sup>、价格低<sup>[8]</sup>等优点。然而, 这类产品中通常含有 30% 以上无法环氧化的饱和脂肪酸甲酯<sup>[9-10]</sup>, 与PVC链段的偶极-偶极相互作用强度低, 耐迁移性差, 严重缩短PVC材料使用寿命。

**基金项目:** 四川省重点研发项目(2023YFG0087), 四川省中央引导地方科技发展资金专项(2022ZYD0035), 成都市技术创新研发项目(2022-YF05-00103-SN), 四川省自然科学基金项目(2023NSFSC0325)

**通信作者:** 陈意, 教授, 主要研究方向为大宗非粮油脂高值利用

**收稿日期:** 2024-03-02

**引用格式:** 杨超群, 潘思宇, 侯德隆, 等. 环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂制备及其耐迁移性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 153-158.

YANG Chaoqun, PAN Siyu, HOU Delong, et al. Preparation and migration resistance of epoxidized fatty acid multi-ester bio-plasticizer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 153-158.

为提高环氧脂肪酸甲酯的耐迁移性,笔者曾利用克莱森酯缩合反应,在餐厨回收油源脂肪酸甲酯混合物所有组分 $\alpha$ 位引入第二个酯基,再经环氧化处理,制得环氧脂肪酸双酯增塑剂<sup>[9]</sup>。结果发现,该反应产率高(99%~100%),产品耐渗出性接近DEHP,但耐挥发(雾化值)、耐萃取性与DEHP仍有差距。

在前期工作基础上,笔者设想,若能在环氧脂肪酸双酯 $\alpha$ 位再引入第三个酯基,有望进一步提升这类生物基增塑剂的耐迁移性。然而,由于脂肪酸双酯中仅剩一个 $\alpha$ 氢,无法继续采用克莱森酯缩合反应实现二次增酯<sup>[11]</sup>。鉴于此,笔者利用脂肪酸双酯与丙烯酸甲酯间迈克尔加成反应,以较高产率在脂肪酸双酯 $\alpha$ 位引入第三个酯基,获得脂肪酸双、三酯混合物。为避免造成原料浪费,产物不提纯直接进行环氧化处理,制得环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂。在此基础上,重点考察了产物耐迁移性提升幅度,为PVC用高性能生物基增塑剂结构设计与制备、餐厨回收油全组分高值利用提供借鉴与参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

丙烯酸甲酯、氢化钠、DEHP、硬脂酸锌、硬脂酸钙、 $\beta$ -二酮:分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;

$N,N$ -二甲基甲酰胺、盐酸、甲酸、双氧水、正己烷、乙醇:分析纯,成都科龙化工试剂厂;

PVC树脂:SG-5,四川金路树脂有限公司;

餐厨回收油源脂肪酸双酯:实验室自制<sup>[9]</sup>,分子结构及组成如图1所示。

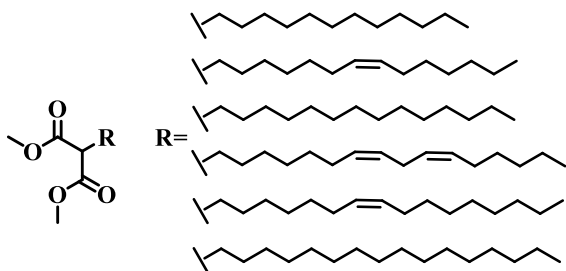


图1 餐厨回收油源脂肪酸双酯的分子组成及结构

Fig. 1 Molecular structure and composition of waste cooking oil-derived fatty acid di-ester

### 1.2 主要设备及仪器

双辊开炼机:XH-401,中国东莞市锡华检测仪器有限公司;

核磁共振仪:AV11-600 MHz,瑞士Bruker科技公司;

气相色谱-质谱联用仪:7890A/5975C,美国Agilent科技公司;

雾化仪:Horizon FTS, Versa Cool,美国Thermo Fisher公司。

### 1.3 环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂合成

根据前期报道方法<sup>[9]</sup>合成脂肪酸双酯。称取0.1 mol 脂肪酸双酯(平均分子量为344.5 g/mol)、100 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺和一定量的氢化钠置于三口烧瓶中,并在一定温度下搅拌反应0.5 h;然后在一定时间内向反应体系滴加0.1 mol 丙烯酸甲酯;保温一定时间后,将反应物倒入过量稀盐酸中搅拌,随后用低速滤纸过滤。滤液有机层经去离子水洗至中性后,在80 °C减压蒸馏脱去水和溶剂,得到脂肪酸多酯。

称取40 g 脂肪酸多酯、2 g 甲酸置于三口烧瓶中,并升温至50 °C;随后在2 h内以恒定速率滴加14 g 双氧水;滴加结束后,继续保温6 h;反应结束后,用去离子水洗有机层至中性;最后在80 °C减压蒸馏脱去水,获得环氧脂肪酸多酯(产率99%)。上述合成路线如图2所示。

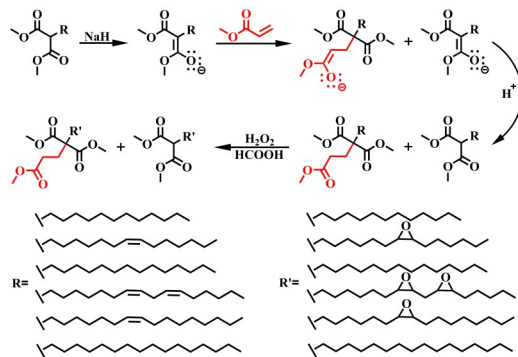


图2 环氧脂肪酸多酯合成路线

Fig. 2 Synthesis procedure of epoxidized fatty acid multi-ester

### 1.4 PVC 塑化膜制备

将60 g PVC粉末、30 g DEHP和1.2 g 钙锌/ $\beta$ -二酮复合稳定剂混合均匀后,使用双辊开炼机进行混炼,制备PVC塑化膜。混炼温度为150 °C,转速为9 r/min,混炼时间为5 min。将所制得PVC塑化膜放置于含有硅胶的干燥器中待用。

### 1.5 结构表征与性能测试

气相色谱-质谱(GC-MS)分析:离子化能量70 eV,扫描方式为全扫描;

核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)分析:以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅氧烷为内标;

酸值测定:根据GB/T 1668-2008测定增塑剂的

酸值;

碘值测定:根据 GB/T 1676-2008 测定增塑剂的碘值;

环氧值测定:根据 GB/T 1677-2008 测定增塑剂的环氧值;

雾化值测定:根据 ISO 6452:2021 测定 PVC 塑化膜的雾化值(重量法);

渗出率测定:根据 ISO 177:2016 测定 PVC 塑化膜与固体接触时渗出率;

萃取扩散系数测定:根据 ASTM D1239-2007 测定 PVC 塑化膜在溶剂中的萃取率,并采用 Crack 模型<sup>[12]</sup>拟合萃取扩散系数,计算公式如下:

$$\frac{M_t}{C_{p0}} = 2 \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

式中: $M_t$ 为样品在 $t$ 时的增塑剂萃取质量,mg/cm<sup>2</sup>;  $C_{p0}$ 为样品中增塑剂初始浓度,mg/cm<sup>3</sup>;  $D$ 为扩散系数,cm<sup>2</sup>/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脂肪酸多酯合成工艺优化与结构分析

如图2所示,首先脂肪酸双酯 $\alpha$ 氢被碱拔除,形成的双酯烯醇体亲核攻击丙烯酸甲酯双键,发生迈克尔加成反应,得到脂肪酸三酯。前人研究发现,丙烯酸甲酯在碱性条件易发生聚合、重排等副反应<sup>[10]</sup>;为减少副反应,以较高产率获得脂肪酸三酯,通过调节碱用量、反应温度、滴加时间、保温时间,优化反应条件,并借助气相色谱-质谱技术,检测迈克尔加成产物中脂肪酸三酯产率,结果列于表1。

由表1可知,当反应条件选定为NaH用量0.1 mol、反应温度25℃、滴加时间4 h、保温时间2 h时,

表1 迈克尔加成反应条件优化

Tab. 1 Condition screening and optimization for Michael addition reaction

| No. | NaH content/mol | Temperature/℃ | Drip time/h | Holding time/h | Yield/% <sup>1)</sup> |
|-----|-----------------|---------------|-------------|----------------|-----------------------|
| 1   | 0.1             | 25            | 4           | 2              | 14.1                  |
| 2   | 0.1             | 0             | 4           | 2              | 49.8                  |
| 3   | 0.1             | -20           | 4           | 2              | 40.6                  |
| 4   | 0.12            | 0             | 4           | 2              | 54.0                  |
| 5   | 0.15            | 0             | 4           | 2              | 41.4                  |
| 6   | 0.12            | 0             | 4           | 4              | 55.1                  |
| 7   | 0.12            | 0             | 8           | 2              | 60.8                  |
| 8   | 0.12            | 0             | 12          | 2              | 77.8                  |
| 9   | 0.12            | 0             | 14          | 2              | 75.7                  |

Note: <sup>1)</sup> Using the feedstock fatty acid diester as an external standard, the fatty acid triester integral area is used to calculate its yield.

产率仅为14.1%,这可能是因为常温下丙烯酸甲酯会发生大量副反应,干扰迈克尔加成反应进行。当温度降至0℃,产率显著提高至49.8%(实验2)。然而,若将温度继续降至-20℃,则产率回落至40.6%(实验3),这可能是温度过低削弱了双酯烯醇体与丙烯酸甲酯间亲核反应活性的缘故。此外,考虑到双酯烯醇体易失活,实验发现适当增加NaH用量至0.12 mol,有助于提高产率(实验4)。然而,一旦NaH用量增加至0.15 mol,多余的碱会促进丙烯酸甲酯发生副反应,造成产率降至41.4%(实验5)。同时,实验还考察了保温时间对产率的影响。对比实验4和实验6可知,不同保温时间下产率基本相同,表明现有实验条件下加成反应主要发生在滴加阶段,因此控制滴加速率是进一步提升产率的关键。鉴于此,实验7,8,9分别延长滴加时间至8,12,14 h,结果显示在滴加时间为12 h时产率最高。实验9的产率不及实验8可能是由于反应时间过长,少量双酯烯醇体失活<sup>[14]</sup>。上述实验结果表明,实验8为最佳反应条件,即NaH用量0.12 mol、反应温度0℃、滴加时间12 h、保温时间2 h,此条件下,脂肪酸三酯产率可达77.8%。上述最佳反应条件下,所得产物的气相色谱如图3所示。

将各色谱峰对应质谱数据与NIST08质谱库进

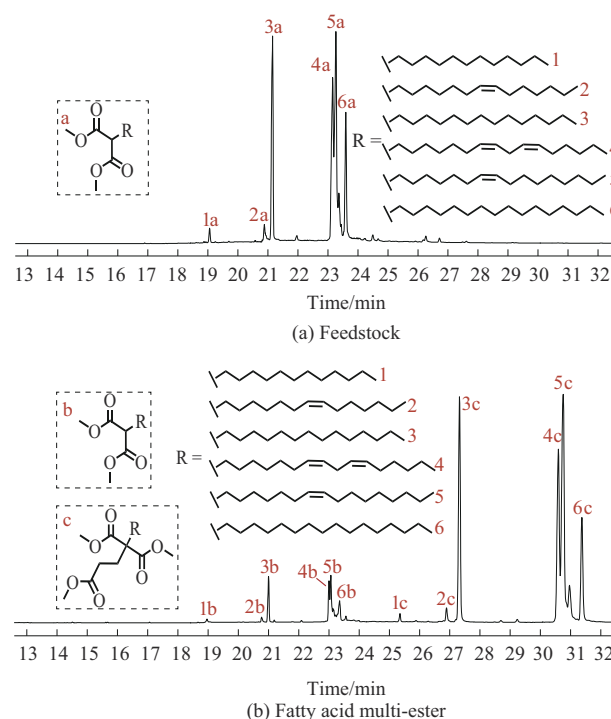


图3 脂肪酸多酯及原料的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatograms of fatty acid multi-ester and feedstock

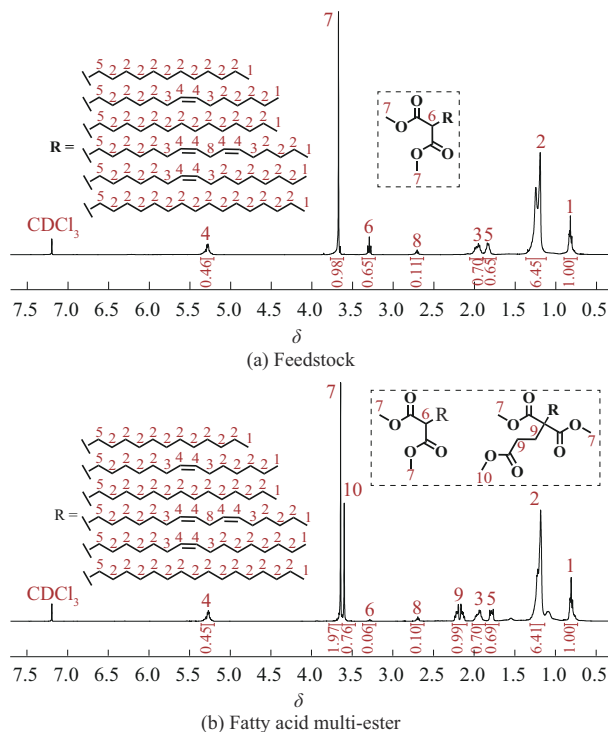
行对比,确定了图3中主要色谱峰对应的分子结构,所得结果列于表2。由表2可知,脂肪酸双酯原料中主要含有6种组分。其中,主要组分为棕榈酸双酯、亚油酸双酯、油酸双酯,占比89.65%。迈克尔加成反应后,原料(19.0~23.4 min)占比明显降低,而在保留时间25.4~31.3 min之间出现了6个新组分;经质谱分析,确定其结构为对应的脂肪酸三酯。

表2 脂肪酸多酯及原料组分

Tab. 2 Composition of fatty acid multi-ester and feedstock

| No.    | Time/min | Composition                | Molecular formula | Area/%             |
|--------|----------|----------------------------|-------------------|--------------------|
| 1a     | 19.0     | Myristic acid di-ester     | $C_{17}H_{32}O_4$ | 1.8                |
| 2a     | 20.8     | Palmitoleic acid di-ester  | $C_{19}H_{34}O_4$ | 3.3                |
| 3a     | 21.1     | Palmitic acid di-ester     | $C_{19}H_{36}O_4$ | 29.5               |
| 4a     | 23.0     | Linoleic acid di-ester     | $C_{21}H_{36}O_4$ | 16.6               |
| 5a     | 23.1     | Oleic acid di-ester        | $C_{21}H_{38}O_4$ | 33.5               |
| 6a     | 23.4     | Stearic acid di-ester      | $C_{21}H_{40}O_4$ | 15.3               |
| 1b     | 19.0     | Myristic acid di-ester     | $C_{17}H_{32}O_4$ | 0.2 <sup>1)</sup>  |
| 2b     | 20.8     | Palmitoleic acid di-ester  | $C_{19}H_{34}O_4$ | 0.4 <sup>1)</sup>  |
| 3b     | 21.1     | Palmitic acid di-ester     | $C_{19}H_{36}O_4$ | 4.1 <sup>1)</sup>  |
| 4b     | 23.0     | Linoleic acid di-ester     | $C_{21}H_{36}O_4$ | 2.3 <sup>1)</sup>  |
| 5b     | 23.1     | Oleic acid di-ester        | $C_{21}H_{38}O_4$ | 4.7 <sup>1)</sup>  |
| 6b     | 23.4     | Stearic acid di-ester      | $C_{21}H_{40}O_4$ | 2.2 <sup>1)</sup>  |
| 1c     | 25.4     | Myristic acid tri-ester    | $C_{21}H_{38}O_6$ | 1.4 <sup>1)</sup>  |
| 2c     | 26.9     | Palmitoleic acid tri-ester | $C_{23}H_{40}O_6$ | 2.9 <sup>1)</sup>  |
| 3c     | 27.3     | Palmitic acid tri-ester    | $C_{23}H_{42}O_6$ | 22.8 <sup>1)</sup> |
| 4c     | 30.5     | Linoleic acid tri-ester    | $C_{25}H_{42}O_6$ | 12.7 <sup>1)</sup> |
| 5c     | 30.7     | Oleic acid tri-ester       | $C_{25}H_{44}O_6$ | 26.2 <sup>1)</sup> |
| 6c     | 31.3     | Stearic acid tri-ester     | $C_{25}H_{46}O_6$ | 11.8 <sup>1)</sup> |
| Others |          | n/a                        | n/a               | 5.5 <sup>1)</sup>  |

在此基础上,采用<sup>1</sup>H NMR检测反应前后分子结构变化,如图4所示。由图4可知,原料的核磁氢谱与前期报道结果一致<sup>[6]</sup>。与原料相比,脂肪酸多酯核磁图中出现了9<sup>#</sup>和10<sup>#</sup>两个新峰,分别对应于第三个酯基中—CH<sub>2</sub>—和—OCH<sub>3</sub>质子。以积分面积恒定的1<sup>#</sup>峰(—CH<sub>3</sub>)为内标,对9<sup>#</sup>和10<sup>#</sup>峰的积分,结果显示脂肪酸三酯产率与气相色谱-质谱结果一致。伴随第三个酯基的引入,6<sup>#</sup>峰(α位质子)的积分面积随之减小。同时,脂肪酸多酯的碘值由原料的49 g/100 g降低至41 g/100 g,降低幅度与理论计算结果一致,表明迈克尔加成反应未破坏原料不饱和双键。上述实验证明了脂肪酸多酯成功合成。在此基础上,脂肪酸多酯不提纯直接进行环氧化,所得环氧脂肪酸多酯增塑剂的环氧值为2.2%,碘值小于1 g/100 g,酸值(以KOH计)小于0.5 mg/g,满足PVC行业对增塑剂要求<sup>[15]</sup>。

图4 脂肪酸多酯及原料的<sup>1</sup>H NMR图Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectra of fatty acid multi-ester and feedstock

## 2.2 环氧脂肪酸多酯增塑剂的耐迁移性

雾化值是表征PVC塑化膜中增塑剂耐挥发性能的重要参数<sup>[16]</sup>,测得含有不同增塑剂的PVC塑化膜雾化值如图5所示。由图5可知,经100℃油浴加热16 h后,环氧脂肪酸多酯塑化PVC膜的雾化值仅为(3.42±0.10) mg,相较于环氧脂肪酸双酯[(11.05±0.16) mg]降低了69%,比DEHP [(4.57±0.10) mg]低25%。由雾化实验结果可以看出,3种增塑剂的耐挥发性由强到弱的顺序为:环氧脂肪酸多酯>DEHP>环氧脂肪酸双酯,表明环氧脂肪酸双酯增塑剂二次增酯后,即使不提纯,耐挥发性能也得到了显著提升。这可能是由于新引入的第三个酯基进一步提高了增塑剂分子与PVC链段碳氯键的偶极-偶极相互作用强度,有效降低了增塑剂由PVC基体

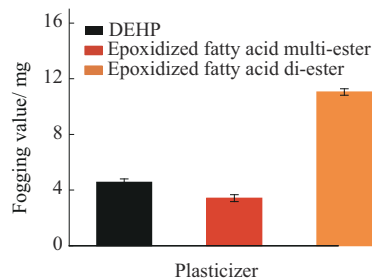


图5 含有不同增塑剂的PVC塑化膜雾化值

Fig. 5 Fogging value of PVC films plasticized by various plasticizers

内部向表面迁移的速率。同时,新引入的酯基也提高了增塑剂分子量,使其由PVC表面向环境中挥发的倾向得到抑制。

二次增酯也进一步提升了增塑剂的耐渗出性能。在低温条件下,增塑剂易凝结,从PVC制品内部向表面渗出,加速PVC制品老化。渗出实验结果表明,在0℃中压析72 h后,环氧脂肪酸多酯的渗出率仅为 $(0.4 \pm 0.06)\%$ ,较环氧脂肪酸双酯[渗出率= $(1.7 \pm 0.10)\%$ ]降低了76%,较DEHP[渗出率= $(1.5 \pm 0.09)\%$ ]降低了73%。萃取实验也得到相似规律。图6为含有不同增塑剂的PVC塑化膜萃取率随时间变化曲线。如图6所示,在非极性正己烷和极性乙醇溶剂中,环氧脂肪酸多酯萃取扩散系数均最低:正己烷中环氧脂肪酸多酯萃取扩散系数为 $(52.6 \pm$

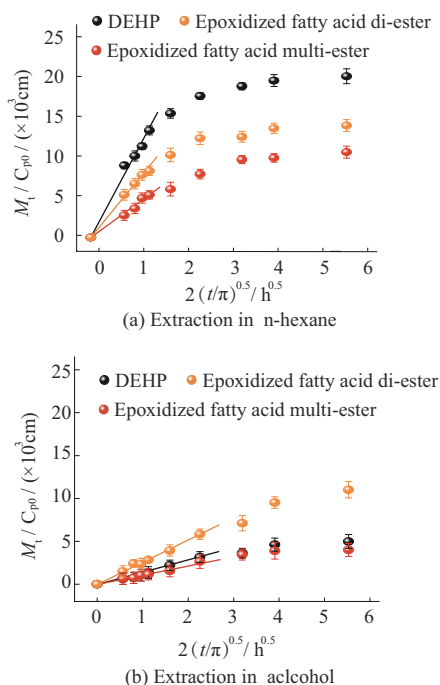


图6 含有不同增塑剂的PVC塑化膜萃取率随时间变化曲线

Fig. 6 Extraction versus time plots of PVC films plasticized by various plasticizers

$4.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,仅为DEHP [ $(317.5 \pm 8.8) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]的1/6,为环氧脂肪酸双酯 [ $(134.1 \pm 5.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]的2/5。同样,乙醇中环氧脂肪酸双酯萃取扩散系数为 $(26.5 \pm 3.9) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,高于DEHP  $(6.2 \pm 1.8) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;二次增酯后,环氧脂肪酸多酯萃取扩散系数降至 $(3.7 \pm 1.8) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,比DEHP低40%。上述实验证明,在环氧脂肪酸双酯 $\alpha$ 位引入第三个酯基后,即使产物不提纯,与PVC的偶极-偶极相互作用强度也能得到显著提升,抑制增塑剂渗出和萃取倾向。

### 3 结论

利用迈克尔加成反应,对餐厨回收油源脂肪酸双酯进行二次增酯,后经环氧化处理,制备了环氧脂肪酸多酯生物基增塑剂,并考察了该增塑剂的耐迁移性能,得到如下结论:

(1) 通过迈克尔加成反应,能以较高产率在脂肪酸双酯 $\alpha$ 位引入第三个酯基。

(2) 迈克尔加成产物即使不提纯,得益于第三个酯基,所得环氧脂肪酸多酯增塑剂的耐挥发性、耐渗出和耐萃取性均显著提升,优于DEHP。

### 参考文献

- [1] LI M, LI S, XIA J, et al. Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly (vinyl chloride) [J]. Materials & Design, 2017, 122:366–375.
- [2] 谢沁珊,王杉杉,蔡风云. 塑料增塑剂DEHP环境污染水平、人体负荷及生物毒性的初步研究[J]. 公共卫生与预防医学, 2010, 21(5):19–22.  
XIE Qinsan, WANG Shanshan, CAI Fengyun. Study on exposure level in environment media, human body loading and toxic effects of di(2-ethylhexyl phthalate) [J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine, 2010, 21(5):19–22.
- [3] ANDRADE A J, GRANDE S W, TALSNESS C E, et al. A dose-response study following in utero and lactational exposure to di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP): Non-monotonic dose-response and low dose effects on rat brain aromatase activity[J]. Toxicology, 2006, 227(3):185–192.
- [4] 蒋磊,徐维平,芮贝贝. 邻苯二甲酸二乙基己酯体内代谢和毒性机制研究进展[J]. 中国药业, 2015(5):1–4.  
JIANG Lei, XU Weiping, RUI Beibei. Research advance in metabolism in vivo of DEHP and its toxicity mechanism[J]. China Pharmaceuticals, 2015(5):1–4.
- [5] BENNASROUNE A, ROJAS L, FOUCAUD L, et al. Effects of 4-nonylphenol and/or diisononylphthalate on THP-1 cells: Impact of endocrine disruptors on human immune system parameters[J]. International Journal of Immunopathology and Pharmacology, 2012, 25(2):365–376.
- [6] XU Y, WANG S H, CHANG J M, et al. A simple approach with scale-up potential towards intrinsically flame-retardant bio-based co-plasticizer for PVC artificial materials[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2020, 2. DOI: 10.1186/s42825-020-00022-3.
- [7] 王妮,赵晓颖,翁云宣. 废食用植物油生物基增塑剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(4):104–111.  
WANG Ni, ZHAO Xiaoying, WENG Yunxuan. Research progress in waste cooking vegetable oil bio-based plasticizers[J]. China Plastics, 2023, 37(4):104–111.

- [8] 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.
- [9] PAN S Y, YAN J, PENG X, et al. Y-shaping all components in waste cooking oil-derived epoxidized fatty acid methyl esters toward a leaching-resistant bioplasticizer[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(4):1 492–1 501.
- [10] PAN S Y, HOU D L, YANG G F, 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.
- [11] KHADEMI Z, HERAVI M. Applications of Claisen condensations in total synthesis of natural products. An old reaction, a new perspective[J]. Tetrahedron, 2022, 103. DOI: 10.1016/j.tet.2021.132573.
- [12] ZYGOURA P D, GOULAS A E, RIGANAKOS K A. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: Effect of gamma radiation[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3):870–877.
- [13] BAUER M, GASTL C. X-ray absorption in homogeneous catalysis research: the iron-catalyzed Michael addition reaction by XAS, RIXS and multi-dimensional spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(21):5 575–5 558.
- [14] YOSHIHARU O, YUKI Y, YOSHIHIRO N, et al. InCl<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl-catalyzed direct Michael addition of enol acetates to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones[J]. Organic Letters, 2012, 14(22):5 788–5 791.
- [15] 贾茂林,王芳,陈意,等.地沟油改性制备PVC用环氧脂肪酸甲酯增塑剂[J].中国塑料,2014,28(11):82–87.  
JIA Maolin, WANG Fang, CHEN Yi, et al. Preparation of epoxy fatty acid methyl ester plasticizer for PVC from illegal cooking oil [J]. China Plastics, 2014, 28(11):82–87.
- [16] CHEN Y, ZHOU S, PAN S, et al. Methods for determination of plasticizer migration from polyvinyl chloride synthetic materials: A mini review[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2022, 4. DOI:10.1186/s42825-022-00081-8.