

橡塑助剂

1,2-环己烷二甲酸醇醚酯结构与 增塑 PVC 性能的关系

赵文豪¹, 徐仁奎¹, 余小龙¹, 谈继淮¹, 李梦雅², 朱新宝^{1*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037;
2. 河北广润化工有限公司, 河北 邢台 055550)

摘要: 以 1,2-环己烷二甲酸酐 (HHPA)、乙二醇醚 (乙二醇甲醚系列、乙二醇丁醚系列) 为原料, 通过直接酯化法合成了 1,2-环己烷二甲酸二(乙二醇醚)酯 (简称醇醚酯, 下同)。利用 FTIR 和 ¹HNMR 对产物进行了表征, 并对醇醚酯增塑后的聚氯乙烯 (PVC) 制品的力学性能、微观形貌、热稳定性、耐迁移性、耐挥发性和耐候性进行了测试。结果表明, 当醇醚酯的单侧乙氧基数目 ≤ 3 时, 其增塑效果与乙氧基数目呈正相关; 与邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 增塑后的 PVC 制品 (DOP/PVC) 相比, 1,2-环己烷二甲酸二(三乙二醇甲醚)酯 (HHPTM) 增塑后 PVC 制品 (HHPTM/PVC) 的断裂伸长率提升 88.0%, 5% 热失重温度提高了 20.2 °C, 在正己烷和甲苯中的质量损失率分别下降 7.6% 和 4.9%, 70 °C 下挥发性测试中, 质量损失率下降 1.9%, 10 d 紫外老化后断裂伸长率保持率提升 8.6%。

关键词: 1,2-环己烷二甲酸酐; 乙二醇醚; 耐候性; 环保增塑剂; 1,2-环己烷二甲酸乙二醇醚酯; 聚氯乙烯; 橡塑助剂

中图分类号: TQ325.3; TQ225.24; TQ414 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 08-1840-08

Relationship between structure of 1, 2-cyclohexane diformate alcohol ether esters and PVC plasticizing performance

ZHAO Wenhao¹, XU Renkui¹, YU Xiaolong¹, TAN Jihuai¹, LI Mengya², ZHU Xinbao^{1*}

(1. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Hebei Guangrun Chemical Co., Ltd., Xingtai 055550, Hebei, China)

Abstract: 1,2-Cyclohexanedioidicarboxylate (glycol ether) esters (alcohol ether ester, the same below) were synthesized by direct esterification between 1,2-cyclohexanedioic anhydride (HHPA) and glycol ether (ethylene glycol methyl ether series, ethylene glycol butyl ether series), and characterized by FTIR and ¹HNMR. Polyvinyl chloride (PVC) products with alcohol ether esters plasticization were then analyzed for their mechanical properties, micro-morphology, thermal stability, migration resistance, volatility resistance and weather resistance. The results showed that the plasticizing effect of alcohol ether esters was positively correlated with the ethoxylase when the number of unilateral ethoxylase groups was less than 3. Compared with the PVC product (DOP/PVC) plasticized by dioctyl phthalate (DOP), PVC product (HHPTM/PVC) plasticized by 1,2-cyclohexane dicarboxylate (triethylene glycol methyl ether) ester (HHPTM) exhibited an elongation at break improved by 88.0%, and the temperature of 5% mass loss increased by 20.2 °C, while the mass loss rate in *n*-hexane and toluene decreased by 7.6% and 4.9%, respectively. In the volatilization test conducted at 70 °C, the mass loss rate decreased by 1.9%, and the elongation retention rate at break increased by 8.6% after 10 d of ultraviolet aging.

收稿日期: 2023-09-04; 定用日期: 2023-09-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230735

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD2200802)

作者简介: 赵文豪 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: zhaowenhao@njfu.edu.cn。联系人: 朱新宝 (1963—), 男, 教授, E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn。

Key words: 1,2-cyclohexane dimethyl anhydride; ethylene glycol ethers; weather-resistance; environment-friendly plasticizer; 1,2-cyclohexanediocarbonylate (glycol ether) esters; polyvinyl chloride; rubber and plastics auxiliaries

增塑剂是一种可以改善塑料制品软硬程度, 并赋予其可塑性能的重要材料加工助剂, 广泛应用于塑料、橡胶、涂料及黏合剂等多种领域^[1]。2023 年, 全球增塑剂市场规模将突破 1110 亿美元, 其中, 以邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 为代表的邻苯二甲酸酯类增塑剂的市场份额高达 65%^[2]。然而, 邻苯二甲酸酯类增塑剂在代谢过程中会产生破坏人体生殖系统的有害物质^[3], 已被发达国家限制使用。开发能够完全替代邻苯二甲酸酯的环保增塑剂已成为研究热点。

环保型增塑剂包括非生物基的环己烷二甲酸酯类、环氧类、聚酯类等^[4], 及近几年以天然资源为原料的生物基增塑剂, 如柠檬酸酯类^[5]、蓖麻油衍生酯类^[6]、甘油酯类^[7]等。其中, 德国 BASF 公司开发的环己烷-1,2-二羧基二异壬酯 (简称 DINCH) 是一种为满足聚氯乙烯 (PVC) 在敏感性场景应用而专门开发的非邻苯二甲酸类增塑剂, 具有低毒、可降解、无生物积累等生理性优势, 符合欧盟标准及 REACH (化学品注册、评估、许可和限制) 要求^[8], 被认为是最适合替代 DOP 的环保增塑剂之一, 并在医疗器械 (如注射器、输液管等) 中均有所应用^[9]。然而, DINCH 在应用过程中仍存在问题, 如非苯环结构使其与 PVC 的相容性较 DOP 差^[10], 从而导致增塑 PVC 的效果不及 DOP, 这限制了 DINCH 的应用环境。

乙二醇单醚 (醇醚) 是一类含有柔性“醚键”基团的特殊醇类化合物。以醇醚和二元酸为原料, 通过控制醚键的数量, 调节分子的柔韧性还能调整分子极性, 可以增强其与高分子之间的相容性, 是增塑 PVC 的理想型环保增塑剂^[11]。本课题组在前期的增塑剂设计、合成与应用工作中也取得了较好的成果, 制备了包括邻苯二甲酸乙二醇醚酯^[12]以及以生物基为特点的腰果酚聚氧乙烯基羧酸酯^[2]和氢化二聚酸乙二醇醚酯^[13]等增塑性能优良的环保增塑剂。除可塑性要求外, 塑料制品在使用过程中, 会不可避免地遭受阳光曝晒而老化, 力学性能受到影响, 因此对特定使用环境下塑料制品的耐候性也提出了较高的要求。目前, 提升塑料耐候性的对策包括使用紫外屏蔽涂料^[14]、添加光稳定剂^[15-17]以及改性塑料本体^[18]等。然而, 利用增塑剂来提高 PVC 耐候性能的研究近几年鲜有报道。邻苯二甲酸酯类增塑剂结构中的苯环结构使其侧链易被氧化断裂, 而环保增塑剂 DINCH 分子不存在这一问题。

基于此, 本研究从 DOP 及 DINCH 的结构与性能特点出发进行设计, 拟以 1,2-环己烷二甲酸酐 (HHPA) 和乙二醇醚为原料, 制备环保、高增塑、低迁出、高耐候的系列增塑剂, 对该系列产品的构效关系进行系统分析, 结合规律筛选出综合性能最佳的增塑剂, 并与 DOP 及 DINCH 进行性能对比, 旨在开发出能在性能和安全性方面完全替代传统增塑剂 DOP, 且具有一定耐候性的高端环保增塑剂。

1 实验部分

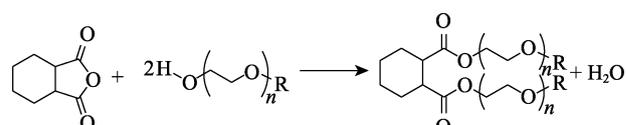
1.1 试剂与仪器

HHPA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙二醇甲醚、二乙二醇甲醚、三乙二醇甲醚、四乙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚, 工业级, 江苏怡达化学股份有限公司; 甲苯、NaOH, 分析纯, 南京化学试剂股份有限公司; 无水乙醇、正己烷、硬脂酸锌、硬脂酸钙、四氢呋喃, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; DOP, 工业级, 山东齐鲁增塑剂股份有限公司; DINCH, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PVC (DG-1000K), 工业级, 天津大沽化工股份有限公司; 固体酸催化剂 (活性炭负载硫酸)^[19]、蒸馏水, 自制。

VERTEX 80v 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; AV 600 MHz 型核磁共振波谱仪, 美国 Bruker 公司; E44.304 型万能试验机, 美国 MTS 公司; JSM-7600 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; DSC-3500 型差示扫描量热仪 (DSC)、DTG-60H 型热重分析仪 (TGA), 德国 NETZSCH 公司; Z-UV 紫外老化箱, 北京鸿达天矩公司。

1.2 1,2-环己烷二甲酸乙二醇醚酯的合成

HHPA 和乙二醇醚通过直接酯化法制备 1,2-环己烷二甲酸乙二醇醚酯, 反应式如下:



R 为甲基或丁基, 当 R 为甲基时, $n=1-4$; 当 R 为丁基时, $n=1-3$

以制备 1,2-环己烷二甲酸二(乙二醇甲醚)酯 (HHPEM) 为例: 取 77.08 g (0.5 mol) HHPA, 按 $n(\text{乙二醇甲醚}) : n(\text{HHPA}) = 2.6 : 1$ 取乙二醇甲醚投

入带有机械搅拌、分水器和冷凝管的四口烧瓶中，并依次加入 3.85 g (HHPA 质量的 5%) 的固体酸(炭基硫酸) 催化剂和 23.12 g (HHPA 质量的 30%) 甲苯，边搅拌边缓慢升温至 110 °C，保温 1 h，随后缓慢升温至 120~135 °C，保温 6~7 h，得 HHPEM 粗产品，依 GB/T 1668—2008 通过酸值滴定法计算目标产品酯化率为 98.2%。

改变乙二醇甲醚为二乙二醇甲醚、三乙二醇甲醚、四乙二醇甲醚、乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚，调整 $n(\text{醇醚}) : n(\text{HHPA})$ 分别为 2.5 : 1、2.4 : 1、2.4 : 1、2.4 : 1、2.4 : 1、2.4 : 1，得到 1,2-环己烷二甲酸二(二乙二醇甲醚)酯(HHPDEM)、1,2-环己烷二甲酸二(三乙二醇甲醚)酯(HHPTEM)、1,2-环己烷二甲酸二(四乙二醇甲醚)酯(HHPQEM)、1,2-环己烷二甲酸二(乙二醇丁醚)酯(HHPEB)、1,2-环己烷二甲酸二(二乙二醇丁醚)酯(HHPDEB)、1,2-环己烷二甲酸二(三乙二醇丁醚)酯(HHPTEB)粗产品，酯化率分别为 98.7%、99.3%、98.9%、98.5%、99.1%、98.8%。

粗产品于 -0.097 MPa 下分别脱去甲苯和未反应醇醚，随后持续滴加质量分数为 1% 的 NaOH 溶液至中性，分液，再用蒸馏水水洗，分液，减压蒸馏脱去低沸物，制得目标产品：HHPEM，199.7 g，产率 90.6%，无色透明液体；HHPDEM，283.3 g，产率 91.9%，无色透明液体；HHPTEM，362.0 g，产率 91.3%，淡黄色透明液体；HHPQEM，436.7 g，产率 90.1%，淡黄色透明液体；HHPEB，271.6 g，产率 89.2%，无色透明液体；HHPDEB，361.1 g，产率 92.0%，淡黄色透明液体；HHPTEB，425.2 g，产率 88.5%，淡黄色透明液体。

1.3 PVC 制品的制备

采用溶剂铸膜法制备 PVC 薄片，配方设计如表 1 所示。

表 1 PVC 制品原料配方设计
Table 1 Design of PVC samples raw material formula

配料	质量/g
PVC	10
增塑剂	4
硬脂酸钙	0.15
硬脂酸锌	0.05
四氢呋喃	133

具体步骤如下：依次向装有 150 mL 四氢呋喃的烧杯中投入 PVC 粉末、增塑剂、热稳定剂(硬脂酸钙和硬脂酸锌)，充分搅拌使其中固体物完全溶解，形成透明均一的溶液，密封静置 12 h，随后倾倒入于直径 10 cm 的培养皿中，于室温条件下静置 3 d，

待大部分四氢呋喃自然挥发后将表面皿转移至温度为 40 °C 的恒温干燥箱中静置 5 d，待四氢呋喃全部挥发，得 PVC 薄片样品。将不同增塑剂 (x) 增塑的 PVC 制品记为 x/PVC ，如 DOP/PVC。

1.4 表征方法与性能测试

通过 $^1\text{HNMR}$ 对 1,2-环己烷二甲酸乙二醇酯进行结构表征，以氘代二甲基亚砜 ($\text{DMSO}-d_6$) 为溶剂。

通过 FTIR 对原料 HHPA 及 1,2-环己烷二甲酸乙二醇酯进行结构表征，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描 64 次，测定波数为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

拉伸性能通过万能试验机测试。样条尺寸根据 GB/T 1040.3—2006 进行制作，裁剪为哑铃状，每种测试样品裁取 5 根，拉伸速率为 10 mm/min 。

通过 SEM 对拉伸断裂面形态进行观察，断裂面喷金以强化导电性，加速电压为 15 kV。

玻璃化转变温度 (T_g) 通过 DSC 进行测试，将 PVC 制品 ($5\sim 10\text{ mg}$) 置于氮气氛围中，温度区间为 $-80\sim 120\text{ °C}$ ，升温速率 5 °C/min 。

热稳定性通过 TGA 测定，将 PVC 制品 ($5\sim 10\text{ mg}$) 置于氮气氛围中，温度区间为 $50\sim 700\text{ °C}$ ，升温速率 10 °C/min 。

耐迁移性能根据 GB/T 3830—2008 进行测试：将裁剪尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的样品分别浸入水、无水乙醇、甲苯和正己烷 4 种抽出剂中，在温度 $(23\pm 2)\text{ °C}$ 、湿度 $50\%\pm 10\%$ 的环境下静置 24 h，随后取出样品清洗，于 50 °C 下恒温干燥 24 h。每种样品测试 3 组，增塑剂迁移率 (η , %) 通过式 (1) 计算：

$$\eta / \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中： m_1 和 m_2 分别为样品浸入前和烘干后的质量，g。

耐挥发性能测试过程如下：将裁剪尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的样品在 70 °C 下恒温静置 24 h，随后取出并冷却至室温。每种样品测试 3 组，通过式 (2) 计算质量损失率 (δ , %)，通过质量损失率评判样品的耐挥发性能。

$$\delta / \% = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad (2)$$

式中： m_3 和 m_4 分别为样品烘干前后的质量，g。

紫外老化测试过程如下：将裁剪尺寸为 $40\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的样片置于紫外老化箱中，选用 1A 型 (UVA-340) 光源持续照射，取样周期为 1、2、3、5、7、10 d，对比观察样片颜色变化。10 d 后对样品进行拉伸性能测试，将样片裁剪成哑铃状测试，每种样片裁取 3 根，根据式 (3) 计算断裂伸长率保

持率 (ω , %):

$$\omega / \% = \frac{r_2}{r_1} \times 100 \quad (3)$$

式中: r_1 和 r_2 分别为样品老化前后的断裂伸长率, %。

2 结果与讨论

2.1 产品结构表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 HHPA 和 7 个醇醚酯产品的 FTIR 谱图。

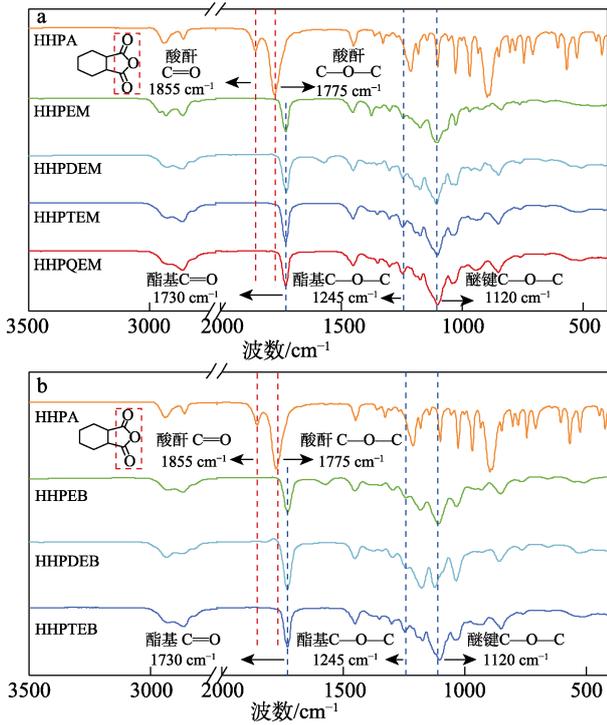


图 1 HHPA 及醇醚酯的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of HHPA and alcohol ether esters

由图 1a、b 可知, HHPA 在 1855 和 1775 cm^{-1} 处分别出现了典型酸酐的 C=O 以及 C—O—C 键的吸收峰; 而产品 HHPEM 的谱图中这两处的吸收峰消失, 表明其中不存在游离态或缔合态的酸酐, 表明酯化反应的成功进行。此外, 在各产品的红外谱图中, 均在 1730、1245、1120 cm^{-1} 分别观测到酯基的 C=O 和 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰, 也可佐证产品的成功合成。

2.1.2 ^1H NMR 分析

产品的 ^1H NMR 分析结果如图 2 所示。

由图 2a 可见, δ 1.43 和 1.53 处的分别对应 a、b 位 H 信号峰; δ 1.75 和 1.83 处分别是 c、d 位 H 信号峰; δ 2.90 处归属于 e 位 H 信号峰; δ 4.20~4.25 处归属于 f 位 H 信号峰; 除上述几处特定位置的 H 信号峰, 乙氧基内的 H 信号峰均出现在 δ 3.20~3.70, 结合 FTIR 结果, 表明 HHP(E/DE/TE/QE)M 已成功合成。

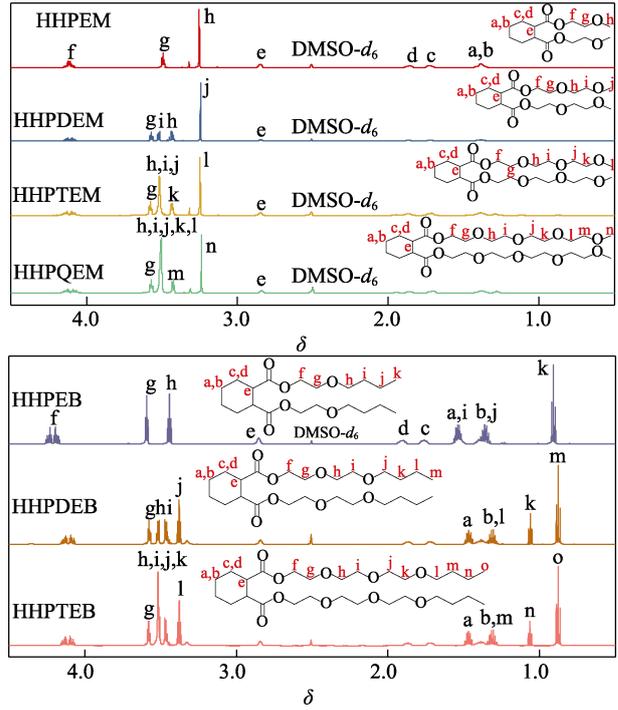


图 2 产品的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of products

图 2b 中特定位置的 H 所在吸收峰与图 2a 相同, 乙氧基内的 H 信号峰均出现在 δ 3.20~3.70 范围内, 末端烷基链 H 信号峰均出现在 δ 0.96~1.70 范围内, 结合 FTIR 结果, 表明 HHP(E/DE/TE)B 的成功合成。

2.2 PVC 制品应用性能评价

2.2.1 力学性能分析

图 3 为 HHP(E/DE/TE/QE)M 和 HHP(E/DE/TE)B 的拉伸性能测试结果。

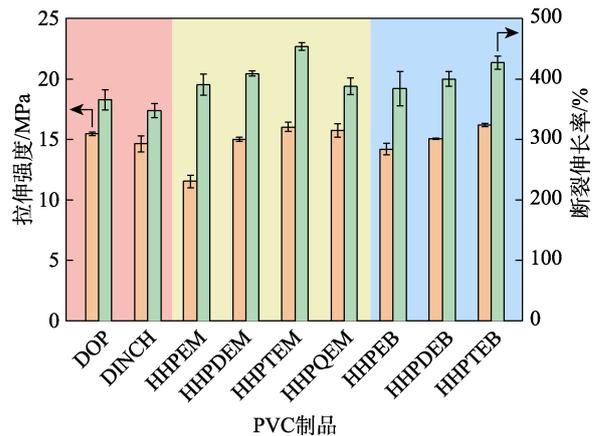


图 3 不同增塑剂增塑 PVC 制品的拉伸性能

Fig. 3 Tensile properties of PVC samples plasticized by various plasticizers

由图 3 可知, 塑化 PVC 的断裂伸长率从高到低依次是: HHPTEM/PVC > HHPTEB/PVC > HHPDEM/PVC > HHPDEB/PVC > HHPEM/PVC > HHPQEM/PVC > HHPEB/PVC > DOP/PVC > DINCH/PVC。制备的两个系列的醇醚酯增塑剂对 PVC 的增塑性能均优于市

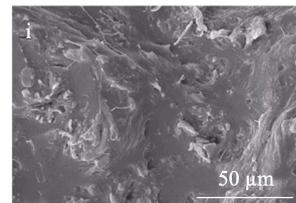
面常用的一般增塑剂 DOP 以及环保增塑剂 DINCH。从图 3 还可以看出, 在单侧链乙氧基数 ≤ 3 时, 增塑后 PVC 制品的断裂伸长率与乙氧基数目呈正相关; 而当乙氧基数目达到 4 后, 断裂伸长率出现了明显的下降。可能的原因如下: 一方面, 根据自由体积理论^[20], 增塑剂通过插入 PVC 分子链之间达到增塑效果, 因此, PVC 制品的可塑性与插入其中增塑剂的柔韧性息息相关, 因为乙氧基链是柔性链, 其柔韧性优于脂肪链, 且乙氧基链越长, 其柔韧性越好; 另一方面, 该效果不是随乙氧基数目的增加而无限增加的, 根据润滑理论^[21], 增塑剂具有较小的分子体积, 可以插入 PVC 分子间充当类似润滑剂的角色, 使 PVC 内部黏度下降, 增强塑性, 当单个侧链乙氧基数目 > 3 时, 其分子体积变大, 无法均匀插入 PVC 分子之间, 从微观看断裂面崎岖不平, 宏观表现为 PVC 力学性能的下降。

根据实验结果可知, 增塑效果最好的增塑剂为 HHPTEM, 其增塑 PVC 制品的断裂伸长率较 DOP/PVC 提升 88.0%。

2.2.2 微观特征分析

图 4 为拉伸断裂后 PVC 样条的断裂面 SEM 图。

由图 4a、b 可见, DOP/PVC 样条断裂面存在少量粗糙的断层, 而 DINCH/DOP 样条断裂面则出现大量凹凸不平的断层, 说明 DINCH 与 PVC 相分离现象比 DOP 与 PVC 更严重, 所以 DINCH 的增塑效果不如 DOP。



a—DOP/PVC ; b—DINCH/PVC ; c—HHPEM/PVC ; d—HHPDEM/PVC ; e—HHPTEM/PVC ; f—HHPQEM/PVC ; g—HHPEB/PVC ; h—HHPDEB/PVC ; I—HHPTEB/PVC

图 4 不同增塑剂增塑 PVC 制品的断裂面 SEM 图
Fig. 4 SEM images of fracture surface of PVC samples plasticized by various plasticizers

由图 4c~i 可以看出, 醇醚类增塑剂增塑后的 PVC 样条断裂面比 DINCH 增塑的 PVC 平滑, 说明一定数目乙氧基的引入对增塑剂插入 PVC 分子间的增塑行为起到正面作用。由图 4c~f 和图 4g~i 的两组各自对比可看出, 当单侧乙氧基数目 ≤ 3 时, 数目越多, 断裂面粗糙程度越小, 说明增塑剂与 PVC 之间相容性越好, 但单侧乙氧基数目 > 3 后则会适得其反, 这一结果也辅助佐证了拉伸性能评价的推测。其中, HHPTEM 增塑后的 PVC 样条的断裂面最为平滑, 表明其与 PVC 之间相容性最为优异。

2.2.3 DSC 分析

增塑剂的增塑效果也可通过玻璃化转变温度 (T_g) 来体现。等配比下, PVC 制品的 T_g 越低, 说明其相变温度越低, 越有利于加工。图 5 为添加不同增塑剂后 PVC 制品的 DSC 曲线。

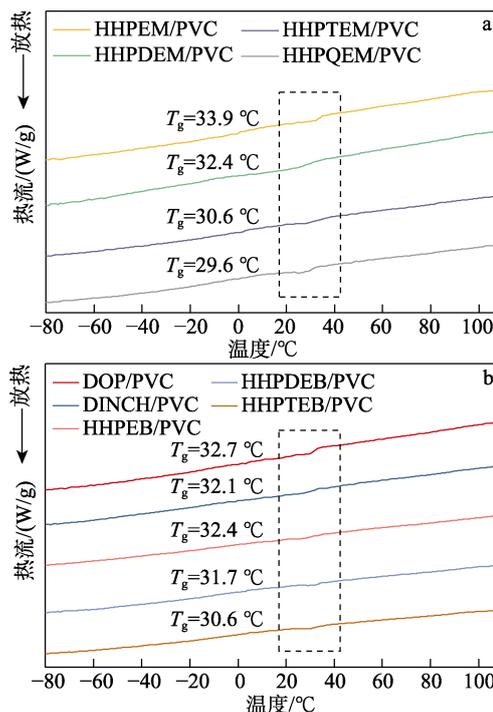
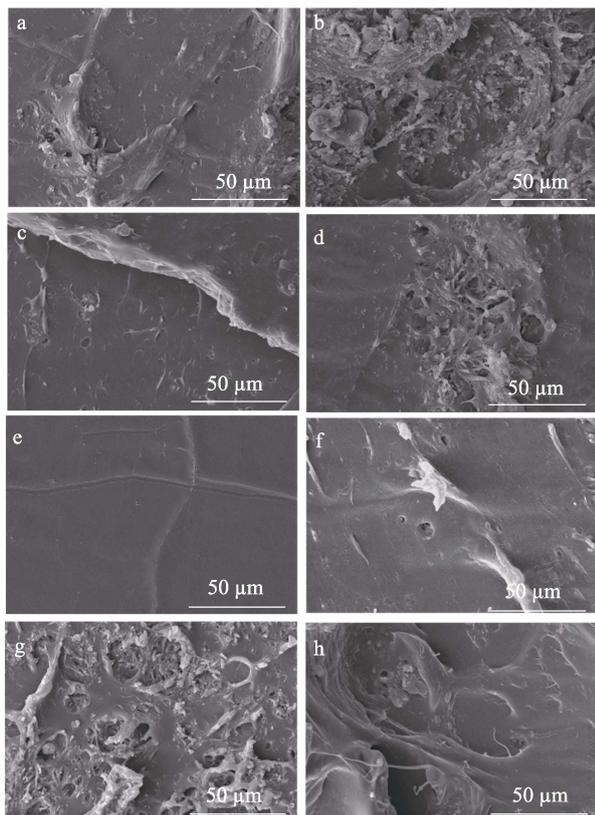


图 5 不同 PVC 制品的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of different PVC products

从图 5a、b 可知, 不同 PVC 制品 T_g 由低到高依次是: HHPQEM/PVC<HHPTEM/PVC=HHPTEB/PVC<HHPDEB/PVC<DINCH/PVC<HHPDEM/PVC=HHPEB/PVC<DOP/PVC<HHPEM/PVC。这与断裂伸长率顺序基本一致。

这是由于苯环属于刚性基团, 通过苯环加氢可降低分子刚性, 并与醇醚链共同作用, 提升 PVC 柔韧性, 降低 T_g , 强化增塑效果。其中, T_g 最低的是 HHPQEM/PVC, 但其断裂伸长率并非最高, 这可能是因为 HHPQEM 与 PVC 相容性较差, 而根据 Fox 方程^[22], 二者各自的 T_g 与质量分数共同决定共混物的 T_g , 与二者的相容性无关。

2.2.4 TGA 分析

通过热失重分析可反映 PVC 制品的热稳定性。图 6 为不同 PVC 制品的 TGA 曲线。其中, $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{15\%}$ 、 $T_{20\%}$ 分别为失重 5%、10%、15%、20% 时对应的温度。由图 6 可知, PVC 制品在氮气氛围下均经历了两段分解阶段。

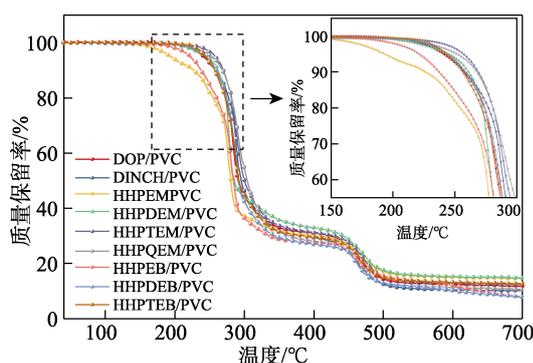


图 6 PVC 制品的 TGA 曲线
Fig. 6 TGA curves of PVC products

阶段 I (温度 220~340 °C) 是 PVC 的脱氯过程, 在释放 HCl 气体的同时生成聚共轭多烯, 该过程质量损失较大^[22]; 阶段 II (温度 340~478 °C) 是共轭多烯的环合, 在分解成芳香型化合物的同时释放小分子物质, 该过程质量损失较小^[23]。

表 2 为增塑后的 PVC 制品在各阶段质量损失时的热分解温度。

表 2 PVC 制品在各阶段热分解温度

Table 2 Thermal decomposition temperature of PVC products at each stage

样品类别	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{15\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20\%}/^{\circ}\text{C}$
DOP/PVC	236.6	253.3	265.2	273.7
DINCH/PVC	235.6	251.8	262.4	268.7
HHPEM/PVC	194.0	226.8	243.4	254.8
HHPDEM/PVC	235.9	251.7	259.0	262.8
HHPTEM/PVC	256.8	267.9	274.6	279.3
HHPQEM/PVC	252.7	268.4	276.1	281.3
HHPEB/PVC	221.9	237.8	249.7	260.0
HHPDEB/PVC	245.1	259.1	267.9	274.3
HHPTEB/PVC	250.0	262.9	271.6	278.0

由表 2 可以看出, 增塑后的 PVC 制品热稳定性 (以 $T_{5\%}$ 排序) 由高到低依次是: HHPTEM/PVC>HHPQEM/PVC>HHPTEB/PVC>HHPDEB/PVC>DOP/PVC>HHPDEM/PVC>DINCH/PVC>HHPEB/PVC>HHPEM/PVC。除了 3 个相对分子质量最小的 HHPEM、HHPDEM 和 HHPEB 增塑的 PVC 制品在热稳定性上不及 DOP 和 DINCH, 其余 PVC 制品热稳定性均优于 DOP 和 DINCH。通过对比乙氧基个数带来的热稳定性变化推测如下: 一方面, 更高相对分子质量的增塑剂往往容易带来更高的热稳定性; 另一方面, 增塑剂与 PVC 的结合程度也对制品热稳定性有一定影响, 与 PVC 结合越优异的增塑剂, 其制品的热稳定性越强, 这可能也是 HHPTEM/PVC 与 HHPQEM/PVC 的各阶段热分解温度相差不大的原因。其中, 增塑效果最好的 HHPTEM 增塑的 PVC 的 $T_{5\%}$ 较 DOP/PVC 提升了 20.2 °C。因此, 可代替 DOP 在环境温度要求更高的场合起到更优异的应用效果。

2.2.5 耐迁移性能评价

图 7 为增塑后的 PVC 制品在不同溶剂中耐迁移性能评价结果。

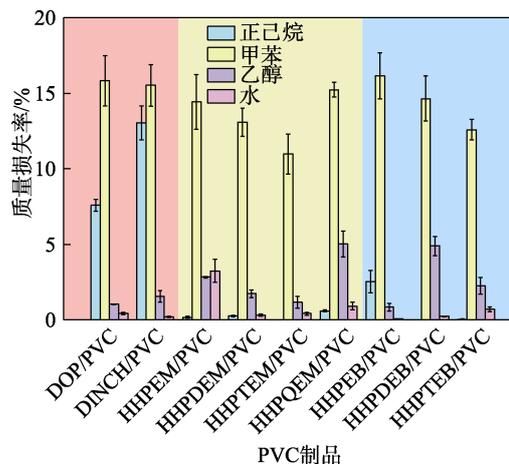


图 7 PVC 制品的耐迁移性
Fig. 7 Migration resistance of PVC products

由图 7 可知, 在正己烷作为抽出溶剂时, 所有醇醚类增塑剂均具有较强的耐迁移性, 其中 HHPTEM/PVC 的质量损失率较 DOP/PVC 下降了 7.6%。而当甲苯作为抽出溶剂时, 所有类别的增塑剂均有不同程度的抽出。但可以看到, 在 HHP(E/DE/TE/QE)M 中, 当乙氧基数目 ≤ 3 时, 质量损失率是随乙氧基数目增加不断降低的, 而乙氧基数目 ≥ 4 后则升高, 可辅助佐证当乙氧基过多时增塑剂与 PVC 相容性下降的推测 (2.2.3 节), 其中 HHPTEM/PVC 的质量损失率较 DOP/PVC 下降了 4.9%。在强极性有机溶剂乙醇作为抽出溶剂时, 大多数醇醚酯增塑的 PVC 制品的质量损失率均较高, 然而仍有少数与 PVC 相容性优异的醇醚酯 (HHPTEM, 1.2%; HHPEB,

0.9%) 质量损失率与 DOP (1.0%) 和 DINCH (1.6%) 相当。而在水中, 除 HHPTEM 外所有的增塑剂耐迁移性均较优异, 这可能是因为 HHPTEM 能与水混溶, 其余增塑剂均不溶于水。

2.2.6 耐挥发性能分析

图 8 为增塑后 PVC 制品在 70 °C 环境下耐挥发性能测试结果。

由图 8 可知, 增塑后的 PVC 制品耐挥发性与其相对分子质量呈典型的正相关。增塑剂相对分子质量越大, 其增塑制得的 PVC 制品越耐挥发。因此, 仅从此方面的考量, 应优选大相对分子质量的产品作增塑剂。其中, HHPTEM/PVC 的质量损失率较 DOP/PVC 下降 1.9%; 而相对分子质量最大的 HHPQEM/PVC 则几乎无质量损失。但若综合评价耐迁移等其他性能, 仍应优选 HHPTEM 作为最佳的环己烷二甲酸乙二醇酯型增塑剂。

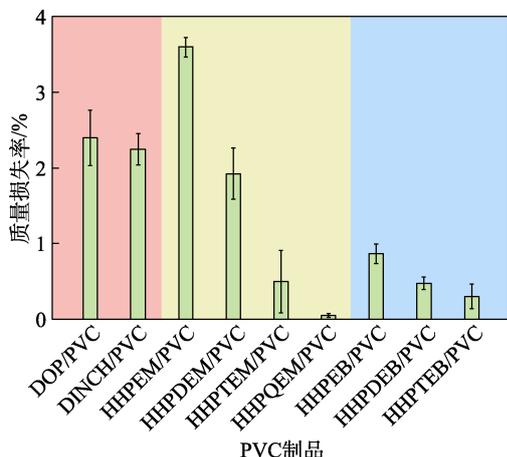


图 8 PVC 制品的耐挥发性

Fig. 8 Volatility resistance of PVC products

2.2.7 抗老化性能分析

图 9、10 为 HHPTEM、DOP 及 DINCH 增塑 PVC 制品的抗老化性能测试结果。

由图 9 可知, 经紫外老化后的不同 PVC 制品断裂伸长率的下降结果如下: DOP/PVC 下降 60.6%, 断裂伸长率保持率为 83.4%; DINCH/PVC 下降 17.6%, 断裂伸长率保持率为 95.0%; HHPTEM/PVC 下降 26.4%, 断裂伸长率保持率为 92.0%。下降幅度由高到低依次是: DOP/PVC > HHPTEM/PVC > DINCH/PVC, 其中, HHPTEM/PVC 的断裂伸长率保持率比 DOP/PVC 提升 8.6%。根据增塑剂结构的差别可知, 邻苯二甲酸酯结构的芳香型增塑剂抗老化性较饱和的环己烷二甲酸酯差。这可能是由于, 苯环结构的分子长时间暴露在紫外线下, 其侧链发生了氧化导致长侧链的断裂, 从而导致了泛黄及力学性能的下降。因此, DINCH 和 HHPTEM 在耐候性上均优于 DOP。

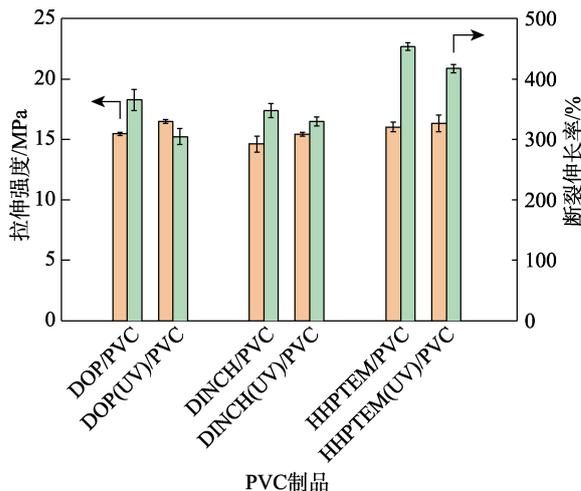
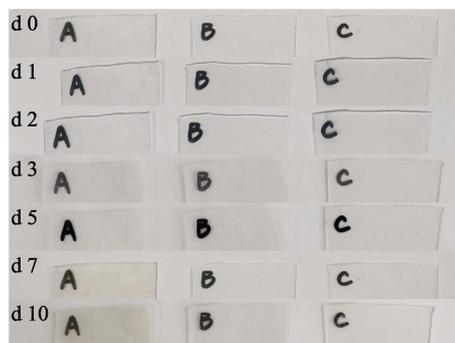


图 9 3 种 PVC 制品老化前后的拉伸性能

Fig. 9 Tensile properties of three PVC products before and after aging



A—DOP/PVC; B—DINCH/PVC; C—HHPTEM/PVC

图 10 3 种增塑剂增塑 PVC 制品各阶段老化形貌

Fig. 10 Aging morphology of PVC products plasticized by three plasticizers at each stage

由图 10 可以看出, 带有苯环结构的 DOP 增塑的 PVC 制品在第 7 d 开始泛黄, 第 10 d 明显变黄老化; 而 HHPTEM 及 DINCH 增塑的 PVC 制品直至第 10 d 未见明显泛黄现象。

3 结论

(1) 以非邻苯类酸酐 1,2-环己烷二甲酸酐为原料, 通过直接酯化法合成了 7 种同类型的 1,2-环己烷二甲酸乙二醇酯, 并作为增塑剂添加至 PVC 中。结果表明, 增塑剂中乙氧基官能团的数量与醇醚酯的增塑效果存在一定构效关系, 即当单个侧链乙氧基数目 ≤ 3 时, 随着乙氧基数目的增加, 1,2-环己烷二甲酸乙二醇酯增塑 PVC 制品的力学性能、热稳定性、耐迁移性、耐挥发性都有不同程度的提升, 而当单个侧链乙氧基数目 > 3 时, 由于醇醚酯与 PVC 相容性下降导致上述部分性能有所下降。与 DOP/PVC 相比, 该系列增塑剂中综合性能最佳的 HHPTEM 增塑 PVC 的制品 (HHPTEM/PVC) 力学性能测试中, 断裂伸长率提升 88.0%; 热稳定测试中, 初始

热分解温度 ($T_{5\%}$) 提高了 20.2 °C; 耐迁移测试中, 在正己烷和甲苯中的质量损失率分别下降 7.6% 和 4.9%; 70 °C 耐挥发性测试中, 质量损失率下降 1.9%。

(2) 通过对比 DOP/PVC、DINCH/PVC 与 HHPTEM/PVC 的耐候性能, 10 d 老化后 HHPTEM/PVC 的断裂伸长率保持率 DOP/PVC 提升 8.6%, 表明 HHPTEM 不仅弥补了 DINCH 增塑性能较差的不足, 同时保留了 DINCH 非邻苯二甲酸结构的环保优势以及耐候特点, 具有替代传统 DOP 增塑剂成为更加环保、安全及耐候增塑剂的应用潜力。

参考文献:

- [1] LEE B M, JUNG J, GWON H J, *et al.* Synthesis and properties of isosorbide-based eco-friendly plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 31(4): 1351-1358.
- [2] TAN J H, ZHANG T T, WANG F, *et al.* One-pot and industrial manufacturing of cardanol-based polyoxyethylene ether carboxylates as efficient and improved migration resistance plasticizers for PVC[J]. *Clean Prod*, 2022, 375: 133943.
- [3] PANT N, SHUKLA M, PATEL D K, *et al.* Correlation of phthalate exposures with semen quality[J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2008, 231(1): 112-116.
- [4] WU H L (吴海龙), NONG G Y (农桂叶), CAO Y (曹宇), *et al.* Research progress of environmentally-friendly plasticizers in PVC[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2022, 43(7): 118-124.
- [5] YE Y Y (叶媛园), JIANG P P (蒋平平), QIN X J (秦晓洁), *et al.* Preparation and evaluation of the environment-friendly plasticizer tri (2-propylheptanol) citrate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(2): 244-248.
- [6] FU Q H, LONG Y L, GAO Y Y, *et al.* Synthesis and properties of castor oil based plasticizers[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18): 10049-10057.
- [7] SHEN Y R (沈一蕊), ZHOU J J (周津君), SHEN S G (沈曙光), *et al.* Synthesis and properties of bio-based glyceryl ester plasticizers [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1699-1705, 1721.
- [8] LIU Y F (刘玉芬), AN X (安欣), YUAN B (袁滨). The research progress of environmentally-friendly plasticizer DINCH[J]. *Fine and Specialty Chemicals (精细与专用化学品)*, 2022, 30(10): 8-11.
- [9] DUMONT L J, BAKER S, DUMONT D F, *et al.* Exploratory *in vitro* study of red blood cell storage containers formulated with an alternative plasticizer[J]. *Transfusion*, 2012, 52(7): 1439-1445.
- [10] ERYTHROPEL H C, SHIPLEY 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.
- [11] TAN J H, ZHANG S, LU T T, *et al.* Design and synthesis of ethoxylated esters derived from waste frying oil as anti-ultraviolet and efficient primary plasticizers for poly(vinylchloride)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 229: 1274-1282.
- [12] WANG F (王凡), GU J Z (谷佳泽), HU B (胡兵), *et al.* Green synthesis of phthalate-based alkoxy esters and application as high efficient plasticizers for PVC resin[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(11): 6315-6322.
- [13] HUANG N K (黄能坤), WANG Z W (王梓雯), WANG W G (王文耕), *et al.* Design and synthesis of hydrogenated dimeric acid ethylene glycol ether esters as highly-efficient plasticizers for PVC [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(5): 2638-2646.
- [14] WANG J J (王晶晶), DONG S G (董士刚), YE M Q (叶美琪), *et al.* Correlation between outdoor-exposure and indoor-accelerated ageing test for epoxy coating[J]. *Surface Technology (表面技术)*, 2006, 35(1): 36-39.
- [15] MANG Y (莽佑), LI L (李雷), CHEN L G (陈立功). Research on the development of hindered amine light stabilizer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(4): 385-391.
- [16] WU G J, ZHU C, WENG X D, *et al.* Preparation of poly (vinylchloride)-based UV absorbents and their resistance property of photoaging[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(8): 1963-1969.
- [17] DINA A, GAMAL E H, EMAD Y, *et al.* Polyphosphates as inhibitors for poly(vinylchloride) photodegradation[J]. *Molecules*, 2017, 22(11): 1849.
- [18] ARRAQ R R, HADI A G, AHMED D S, *et al.* Enhancement of photo stabilization of poly(vinylchloride) in the presence of tin-cephalexin complexes[J]. *Polymers*, 2023, 15 (3): 550.
- [19] WANG W R (王婉蓉), HAN X (韩雪), LI R M (李瑞铭), *et al.* Synthesis of dipolyglycerol oleate and study on its influence to the softness and moisture retention properties of facial tissue paper[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1270-1276.
- [20] DANIELS P H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction[J]. *J Vinyl Addit Technol*, 2009, 15(4): 219-233.
- [21] KIRKPATRICK A. Some relations between molecular structure and plasticizing effect[J]. *J Appl Phys*, 1940, 11: 255-261.
- [22] WANG X J (王新杰), WANG S Z (王淑芝). *Polymer chemistry and physics*[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1992: 226-240.
- [23] YU J, SUN L S, MA C, *et al.* Thermal degradation of PVC: A review[J]. *Waste Management*, 2016, 48: 300-314.
- [36] WANG Q (王强), WANG R (王睿), LI G J (李贵节), *et al.* Effects of decorated pomelo dietary fiber on level of muscle and blood glycogen in mice[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Techn (中国食品学报)*, 2014, 14(8): 54-61.
- [37] BROCKMAN D A, CHEN X L, DANIEL D D, *et al.* Gallaher, consumption of a high β -glucan barley flour improves glucose control and fatty liver and increases muscle acylcarnitines in the Zucker diabetic fatty rat[J]. *European Journal of Nutrition*, 2013, 52(7): 1743-1753.
- [38] LIU D D, REGENSTEIN J M, DIAO Y, *et al.* Antidiabetic effects of water-soluble Korean pine nut protein on type 2 diabetic mice[J]. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 2019, 117(8): 1-13.
- [39] JIANG Y F (江一峰), ZHOU X X (周雪雪), HUANG Y Y (黄盈盈), *et al.* Hypoglycemic activity of diosmetin on type II diabetic mice[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2022, 22(6): 177-189.
- [40] YIN H L (尹红力), ZHAO X (赵鑫), TONG L L (佟丽丽), *et al.* *In vitro* and *in vivo* anti-hyperglycemic effects of polysaccharides from *Auricularia auricular*[J]. *Food Science (食品科学)*, 2015, 36(21): 221-226.
- [41] LI M M, ZHOU Y, ZUO L, *et al.* Dietary fiber regulates intestinal flora and suppresses liver and systemic inflammation to alleviate liver fibrosis in mice[J]. *Nutrition*, 2021, 81: 110959.

(上接第 1764 页)