

综述

生物基 PVC 塑料增塑剂的研究进展

沈芳, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂因其较高的性价比和良好的增塑性能已成功占据聚氯乙烯 (PVC) 增塑剂市场超过 80% 的份额, 但该类增塑剂对人体健康和自然环境存在长期的危害, 在欧美等发达国家已被限制使用, 因此, 在 PVC 增塑剂行业中, 采用环保可再生的生物基增塑剂代替石油基增塑剂势在必行。生物可再生资源分布广泛、绿色环保、化学结构丰富, 为研发新型生物基 PVC 增塑剂提供了空间。该文简述了国内外增塑剂市场的概况; 详细综述了近年来不同类型的生物基 PVC 增塑剂的研究进展, 主要介绍植物油类 (大豆油类、蓖麻油类)、腰果酚类、柠檬酸酯类、香草酸类、乳酸类、酒石酸类和其他类型的生物基 (异山梨酯类、琥珀酸酯类等) 增塑剂的研究与应用; 最后, 在生物质原料和合成工艺的创新性研究、理论计算与实验探究相结合的新方法应用、生物基 PVC 增塑剂增塑机理、毒理性和降解性的探究以及产品功能化开发等方面提出了建议, 生物基材料不仅有望在健康、环境保护及产品生命周期提升等方面贡献积极成效, 还能有效减少 CO₂ 的排放, 符合可持续发展的趋势。

关键词: 生物基增塑剂; 聚氯乙烯; 香草酸; 乳酸; 进展

中图分类号: TQ414.; TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1448-10

Research progress on bio-based plasticizers for PVC plastics

SHEN Fang, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Petroleum-based phthalate plasticizers have successfully occupied more than 80% of the polyvinyl chloride (PVC) plasticizer market due to their high performance to price ratio and good plasticizing performance, but now is restricted in developed countries such as Europe and the United States because of their long-term harm to human health and the natural environment. Therefore, it is imperative to replace petroleum-based plasticizers with environmentally friendly and renewable bio-based plasticizers. Renewable bioresources with wide distribution, green environmental protection and rich chemical structure, provide potential for the development of new bio-based PVC plasticizers. In this review, an overview of plasticizer market at home and abroad was provided. The research progress on different types of bio-based PVC plasticizers in recent years was summarized in detail, especially the research and application of vegetable oil (soybean oil, castor oil), cashew phenols, citrate esters, vanillic acid, lactic acid, tartaric acid and other types of bio-based plasticizers (isosorbate, succinate, etc.). Finally, suggestions were put forward in the innovative research of bio-based raw materials and synthetic processes, the application of new methods combining theoretical calculation and experimental exploration, the plasticizer mechanism of bio-based PVC plasticizer, the exploration of toxicity and degradability, and the functional development of products. Bio-based materials were expected not only to contribute to positive results in health, environmental protection and product life cycle improvement, but also to effectively reduce carbon dioxide emissions, in line with the trend of sustainable development.

Key words: biobased plasticizers; polyvinyl chloride; vanillic acid; lactic acid; progress

收稿日期: 2024-08-27; 定用日期: 2024-09-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240659

基金项目: 安徽省重大科技成果工程化研发专项 (202003c08020015); 阜阳市校合作项目 (SXHZ2022070)

作者简介: 沈芳 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: shenfang3958@163.com. 联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, E-mail: andayjj@163.com.

近年来,全球聚氯乙烯(PVC)材料需求稳步增长,2023年达到5000余万t,其中中国占比最大。PVC价格低廉,具有出色的力学性能、热稳定性、耐磨性、透明度等,广泛应用于建材、儿童玩具、食品包装、医疗用品、电子材料、电线电缆等诸多领域^[1]。但是,PVC塑料通常具有较硬且脆的特性,柔韧性欠佳,部分产品的应用受到限制。增塑剂是一类重要的低相对分子质量的非挥发性化合物,作为添加剂广泛用于PVC塑料加工行业,可大幅度提高PVC的柔韧性^[2]。

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DOP)是一种使用较为普遍的PVC增塑剂,具有塑化效率高、与PVC相容性好的特性。然而,DOP相对分子质量(390.559)较低,长期存放很容易从PVC基质中迁移出来^[3],而且存在潜在的毒性问题^[4]。据报道^[5],DOP会迁移进入环境并在环境中积累,对人体健康产生负面影响,如扰乱内分泌系统、致癌等。目前,包括欧盟、美国、加拿大和日本在内的许多国家和地区都在食品包装材料、医疗器械、儿童玩具等特定领域限制了几种传统石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂的使用^[6]。因此,开发替代传统石油基增塑剂的新型无毒、耐迁移增塑剂具有重要的意义。

近年来,生物基PVC增塑剂的出现引起了人们的广泛关注,它可从再生资源(如植物油、柠檬酸、乳酸等)中获取原料。生物基原料具有双键、羟基、酯基、羧基、环氧基等丰富的化学结构,为开发新型增塑剂创造了更大的空间^[7]。通过生物基原料的酯化、醚化、环氧化,可制备一系列具有新型结构的环保型增塑剂,其中许多具有取代传统邻苯二甲酸酯类增塑剂的潜力^[8]。这些新型生物基增塑剂在保留PVC材料优点的同时,还可以改善PVC的机械性能和热性能,并且具有环保、低毒性和抗迁移性等优势^[9]。因此,制备高性能生物基PVC增塑剂是该领域研究的热点。

本文将综述近年来不同类型的生物基PVC增塑剂的研究进展,重点叙述植物油(大豆油、蓖麻油)类、腰果酚类、柠檬酸酯类、香草酸类、乳酸类、酒石酸类和其他类型的生物基增塑剂(异山梨酯类、琥珀酸酯类等)的研究与应用,总结生物基增塑剂的新型设计策略,并对生物基PVC增塑剂的发展趋势进行展望。以期能为开发符合市场需求的绿色增塑剂提供思路。

1 国内外增塑剂市场概况

近年来,全球增塑剂市场规模呈现波动的变化趋势。2021年,全球增塑剂市场规模约为112.03亿

美元,同比增长37.53%,表明增塑剂在全球范围内保持着较大的市场规模和增长潜力。最近1份2022~2027年的预测报告显示,2022年全球增塑剂市场规模为170亿美元,预计到2027年将扩大到225亿美元^[10]。但是,邻苯二甲酸酯作为主要的增塑剂,约占全球PVC增塑剂市场的80%~85%^[11]。预计2024~2029年全球邻苯二甲酸酯增塑剂市场将以3.8%的复合年增长率增长,预计到2029年其规模将达到150.1亿美元。2024年,全球邻苯二甲酸酯增塑剂按应用细分市场,薄膜和板材占据27.8%;按终端用户划分市场份额,建筑和建造占据35.1%;按地区细分市场,亚太地区占据41.3%(图1)。这归因于中国和印度等国汽车行业的持续扩张、建筑行业的发展以及对基础设施建设的日益关注。

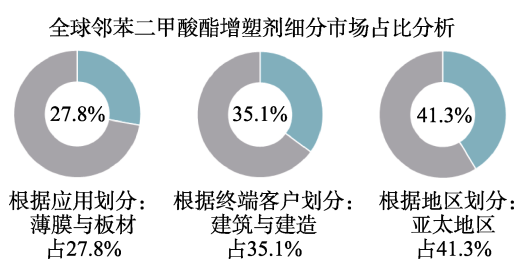


图1 全球邻苯二甲酸酯增塑剂市场占比
Fig. 1 Global market share of phthalate plasticizers

据统计,2023年中国增塑剂行业市场总量达980万t,同比增长6%,继续保持稳定增长态势,尤其是超精细增塑剂市场,国内增塑剂市场总量将达到1000万t,同比增长10%。预计到2025年,国内增塑剂市场规模将进一步增长,市场总量有望达到1000万t。这些数据表明,增塑剂行业在国内保持着稳定的增长态势。从历史数据来看,2014~2021年中国增塑剂产量从385.3万t增长至426.2万t,年均复合增速为1.45%;需求量从359万t增长至391万t,年均复合增速为1.23%,表明中国增塑剂行业的产销量持续扩大。

目前,虽然大多数增塑剂是由邻苯二甲酸酯组成的,但替代品或新型增塑剂的使用范围正在扩大。2017年,新型增塑剂的消费量占全球增塑剂市场的35%,比2005年(12%)显著增加^[12]。预测未来新型增塑剂将增长到占全球增塑剂的40%^[13]。据统计,2024~2029年全球生物基增塑剂市场将以4.6%的复合年增长率增长,预计到2029年,其规模将增至2.1亿美元。据市场报告显示,2016年,生物基增塑剂产量为887.3kt,预计将以每年9.5%的速率增长到2025年的1900kt。近年来,由于亚洲人口众多、人力成本低、市场规模大,大量增塑剂企业逐渐转移到亚洲,目前中国已成为全球最大的增塑剂市场^[14]。

中国增塑剂产品主要为以 DOP 为代表的邻苯二甲酸酯类增塑剂等 50 多个产品,同时,环保增塑剂领域发展迅速,环氧大豆油、柠檬酸酯类等绿色增塑剂的产量均大幅增长^[15],但存在成本较高、生产工艺不成熟等缺点,在增塑剂性能方面也有待提高^[16]。近年来,中国在大规模产业化方面遇到了瓶颈,主要原因是工业化生产技术尚不成熟,从原料到最终制品的加工工艺较复杂,此方面的研究水平制约了新材料的开发和应用,导致加工成本居高不下^[17]。此外,相较于石油基邻苯二甲酸酯类增塑剂,生物基增塑剂存在的最大问题是原料来之不易,中国选择自然界的植物为原料用于生物基增塑剂的合成^[18],虽然取得了一定的研究成果,并且整体水平已和发达国家不相上下,但仍然需要加大基础研究的科研投入和资助力度,用于廉价可再生原料的选

择、原料转化率的提高等创新性基础研究。近年来,将注意力集中在可再生资源上,寻找更绿色环保的原料、研究更高效的生物基增塑剂^[19]。其中,最突出的是以香草酸、乳酸、酒石酸、异山梨酯、琥珀酸酯等原料合成的生物基增塑剂,增塑效果可以与 DOP 相媲美,具有环境友好、迁移率低、毒性低等多种优势,而且原料绿色可再生^[20],是邻苯二甲酸酯类增塑剂的良好替代品^[21]。

2 生物基 PVC 增塑剂研究进展

生物基增塑剂的优势主要体现在其原料可再生、绿色环保、与 PVC 材料的相容性好、增塑性能优良,并且具有一定的功能性,几种常见的生物基增塑剂如图 2 所示。



图 2 常见生物基增塑剂应用领域

Fig. 2 Application fields of common biobased plasticizers

2.1 植物油类增塑剂

2.1.1 大豆油基增塑剂

环氧大豆油是一种天然植物油,经由大豆油中的不饱和脂肪酸与环氧化剂反应而得到^[22]。环氧大豆油分子是由 1 个环状结构和 2 个氧原子构成的独特分子结构,具有优良的耐热性、低温柔韧性和低挥发度,因此被用作 PVC 的增塑剂^[23]。在增塑 PVC 中,环氧基团在一定程度上可以捕捉 PVC 中的 Cl,从而有效终止自由基反应,而且能够降低降解速率,有效改善 PVC 的功能。

STOLP 等^[24]通过高氯酸法和环氧树脂法两种合成路径合成了大豆脂肪酸酯雌二醇。其中,在强酸催化下的高氯酸法,每条脂肪酸链的油脂含量较低;环氧树脂路线中,脂肪酸酯中的双键被转化为环氧基团,经开环、乙酰化反应形成乙酸酯雌二醇,脂肪酸链中的油脂含量较高。通过流变性能和

拉伸性能的测试发现,环氧树脂路线合成的大豆脂肪酸酯雌二醇含量较高,与 PVC 复合后具有更好的增塑性能,未来有替代邻苯二甲酸酯类增塑剂的潜力。

BURNS 等^[25]发现,环氧大豆油(ESBO)性能不如现有的邻苯二甲酸酯增塑剂,通过环氧化物开环反应合成了 ESBO 的 4 种衍生物——甲醚 ESBO 多元醇(MEEP)、甲氧基聚乙二醇 ESBO 醚多元醇(mPEG-ESBO)、甲氧基化 ESBO 呋喃酸酯(MEFE)、异山梨醚 ESBO 多元醇(IEEP),依次评估了其对 PVC 的增塑效果,并与 DOP 进行了比较。结果显示,PVC-mPEG-ESBO 的拉伸强度和断裂伸长率超过 PVC-DOP,显示出良好的增塑能力。mPEG 官能化 ESBO 是一种非常有前途的传统增塑剂替代品,这种替代品可从市售的 ESBO 中有效制备,同时基本保留其热稳定性能,具有广阔的发展前景。

2.1.2 蓖麻油基增塑剂

蓖麻油是从蓖麻籽中提取的黏性非干性油,主要成分是三蓖麻醇酸甘油酯,具有高羟值和高酰值^[26]。蓖麻油结构中含有烯炔双键、酯基、羟基等活性基团,是对人类健康和环境无害的绿色产品,因此是制备生物基增塑剂的优良原料。

FU等^[27]以蓖麻油为原料,经酯化、环氧化反应合成了丙烯酸化蓖麻油(ACO)、环氧丙烯酸蓖麻油(EACO)、苯甲酰蓖麻油(BCO)、环氧苯甲酰蓖麻油(EBCO)4种增塑剂,并与对苯二甲酸二辛酯(DOTP)进行比较,评估其对PVC的增塑效果。结果显示,EACO能有效增塑PVC,PVC-EACO的抗拉强度和断裂伸长率分别比PVC-DOTP高18.5%和10.0%。研究还发现,碳碳双键和羟基的存在降低了增塑剂与PVC的相容性,而环氧基和酯键的存在可以提高增塑剂对PVC的塑化能力,所以,EACO可有效提高PVC薄膜的柔韧性。FENG等^[28]以蓖麻油酸为原料,通过酯化、环氧化和乙酰化反应制备了乙酰氨基蓖麻油酸酯(A-CAE),并与DOTP和乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)进行了对比,评估了其对PVC的增塑效果。拉伸性能测试结果表明,A-CAE增塑后的PVC样品断裂伸长率分别比ATBC和DOTP增塑后的PVC样品高40.4%和77.3%;A-CAE增塑后的PVC样品玻璃化转变温度(T_g)为32.2℃,表明PVC基体与A-CAE具有良好的相容性。除此之外,将A-CAE与DOTP共混塑化PVC时,薄膜表现出优良的透光率和机械性能。A-CAE显示出增塑PVC方面的巨大应用前景。

2.2 腰果酚类增塑剂

腰果酚是从天然腰果壳油中提取的化合物,具有特殊的化学结构。其中的苯环使其具有耐高温性能;极性的羟基使其对接触面具有润湿和活性^[29];苯环的间位连接1条C₁₅脂肪链,为体系提供良好的韧性及优异的憎水性、低渗透性和自干性^[30]。此外,腰果酚中的酚羟基可通过醚化、酯化作用对其进行官能化改性,在烷基侧链的双键上进行环氧化反应^[31],将腰果酚中的羟基进行酯化反应,可使腰果酚与PVC基料混溶良好^[32]。

YANG等^[33]通过调节ESBO和环氧腰果酚酯(ECE)的质量比,固定ESBO含量,调节ECE含量为ESBO含量的2~6倍,制备了4种PVC增塑剂,并对比其增塑效果。结果显示,环氧肉豆蔻酸腰果酚酯(ECD-MA)作为短链辅助增塑剂与ESBO相容性更好,其塑化后的PVC链具有高迁移率和低分子链缠结度,PVC/30ESBO/5ECD-MA(ESBO和ECD-MA添加量分别为30%和5%,均为质量分数,下同)性能最佳,表现出极高的初始热分解温度(314.4℃),

同时保持适度的断裂伸长率(263.4%)和拉伸强度(23.3MPa)。此外,将ESBO/ECE的二元混合物与环氧大豆油甲酯(ESOM)、环氧腰果酚乙酸酯(ECA)等生物基增塑剂增塑的PVC薄膜进行了对比,PVC-ESOM和PVC-ECA的断裂伸长率分别为350.8%和310.8%,拉伸强度分别为14.2和15.4MPa,ESBO/ECE表现出卓越的热稳定性以及适当的延展性和拉伸强度,是很有前途的生物基PVC增塑剂。

CHEN等^[34]制备了一种含磷菲基腰果酚增塑剂(HCGEP),与DOP共混增塑PVC制备了5种不同的PVC薄膜,HCGEP添加量为0时制备薄膜为F0胶片,逐渐用HCGEP替代DOP制备了F1~F4胶片,并对比了HCGEP和DOP共混的增塑性能。结果显示,当DOP完全被HCGEP替代时,胶片的炭残留量从7.46%(F0)逐渐增加到17.86%(F4),炭层可增强PVC共混物的热稳定性和阻燃性,所以HCGEP含量的增加大大提高了PVC材料的热稳定性。此外,通过PVC样品残留物表面的SEM结果可以看到,随着HCGEP含量的增加,残渣表现出更大的炭质层强度,由此可见,HCGEP通过形成致密的炭层赋予PVC材料比DOP更好的阻燃性能。当HCGEP添加量从0增至20%时,薄膜的断裂伸长率从247.9%(F0)增加到321.9%(F2),所以,HCGEP的添加可赋予PVC良好的柔韧性、强度和硬度。因此,HCGEP可提高PVC薄膜的热稳定性和阻燃性能,为生物基增塑剂的制备提供了新思路。

另有研究发现^[35],在腰果酚及其衍生物间位侧链引入环氧基,可有效地提高腰果酚与PVC的相容性。但是环氧化反应会使环氧基发生开环、聚合等副反应;而且合成过程中的产物对环境造成一定的污染。因此,研究一种温和的环氧化方法,可以拓宽天然产物腰果酚的应用。

2.3 柠檬酸酯类增塑剂

柠檬酸是通过微生物发酵生产的无毒可再生的生物质原料^[36],其分子结构中包含3个羧基和1个羟基,因而具有很多的特性和用途。以柠檬酸为原料进行酯化、酰基化反应,可得到乙酰柠檬酸酯^[37]。中国是柠檬酸的生产大国,有较为先进的柠檬酸发酵生产技术,这为开发无毒增塑剂柠檬酸酯创造了有利条件^[38]。

HAN等^[39]以柠檬酸为原料,经高温开环反应合成了增塑剂烷基醚三丁酯(AETBC),并且制备了3种不同AETBC含量的PVC薄膜,经与DOP、ATBC的增塑效果进行比较发现,AETBC可提高PVC薄膜的柔韧性、强度和热稳定性,随着AETBC含量的增加,PVC薄膜的断裂伸长率增加。而且,AETBC的极性基团与PVC分子有很强的相互作用,比

ATBC 具有更好的力学性能和更低的迁移性。同时, AETBC 的非极性基团可屏蔽聚合物的极性基团, 减少它们之间的相互作用, 即可屏蔽 PVC 链之间的相互作用, 在聚合物中产生更多的自由体积。因此, AETBC 在未来会成为替代 DOP 制备 PVC 薄膜的增塑剂。

WANG 等^[40]通过乙酰基柠檬酸酯和少量 ATBC、乙酰基柠檬酸三异辛酯 (ATOC) 开发了环保增塑剂 ATMC11, 将其与增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、ATBC、ATOC 的 PVC 增塑效果进行比较。结果显示, ATMC11 结合了 ATBC 易于吸收和 ATOC 良好的抗迁移性的优点, 其动态黏度、吸收性能和塑化效率与 DEHP 相似, 热挥发性和迁移率小于 ATBC, 与 DEHP 相当, 即与 PVC 相容性较好。此外, 经生物安全性评估测试, ATMC11 是生物安全的增塑剂。因此, 具有优异的综合性能和低成本的 ATMC11 可作为柔性 PVC 配方理想的邻苯二甲酸酯替代品。

2.4 香草酸类增塑剂

香草酸 (4-羟基-3-甲氧基苯甲酸, VA) 是一种来源于木质素的天然苯甲酸衍生物, 是香草醛生物合成途径中的前体物质^[41]。VA 分子结构含有的羧基使其具有良好的水溶性, 同时能与醛类化合物发生缩合反应, 生成具有类似香草气味的芳香化合物。VA 广泛存在于自然界中, 是制备生物基增塑剂的良好原料。

ZHU 等^[42]以 VA 为原料, 制备了环保增塑剂 VA8-8, 通过调节其与 DOP 的共混比例制备了 4 种不同 VA8-8 含量的 PVC 薄膜, 并且依次评估了

它们对 PVC 的增塑效果。结果表明, VA8-8 提高了 PVC 的热稳定性, 与 PVC 具有良好的相容性, 当 DOP 全部被 VA8-8 取代时, 增塑后 PVC 的 T_g 从 34.6 °C 降至 24.3 °C, 断裂伸长率从 196.4% 提高至 301.9%。此外, VA8-8 的抗迁移能力优于 DOP, 是一种与 DOP 性能相当甚至更好的 PVC 增塑剂。

ZHU 等^[43]以 VA 为原料, 通过酯化反应制备了 4 种不同烷基链长度取代基的酯 (VA4-C_n, n=1、4、7、11), 用其增塑 PVC, 分别制备了 PVC/VA4-C_n 薄膜, 并分析了其增塑性能。如图 3a 所示, PVC/VA4-C_n 共混物显示出高透明度, 表明所有样品都表现出优异的光学特性。如图 3b 所示, 与 PVC/DOP 相比, PVC/VA4-C_n 显示出更高的断裂伸长率, 并且 PVC 薄膜的断裂伸长率随着 VA4-C_n 烷基链长度的增加而降低, 特别是 PVC/VA4-C1 的断裂伸长率比 PVC/DOP 同比提高 55%。如图 3c 所示, PVC/VA4-C11 的 T_g (34.2 °C) 远低于纯 PVC 样品的 T_g (89.2 °C), 并且随着 VA 酯烷基链长度的减小, T_g 从 34.2 °C (PVC/VA4-C11) 降低到 18.6 °C (PVC/VA4-C1), 表明 VA4-C1 具有最优的增塑性能, 总体上, PVC/VA4-C_n 的 T_g 低于 PVC/DOP, 表明 VA4-C_n 的塑化效率高于 DOP。如图 3d 所示, 挥发性测试中, 随着 VA4-C_n 烷基链长度的增加, 质量损失减少, 这是因为, VA4-C_n 的相对分子质量随着烷基链长度的增加而增加, 提高了增塑剂的热稳定性。因此, 生物基 VA4-C_n 作为增塑剂在制造不含邻苯二甲酸酯的软质 PVC 产品方面显示出巨大的潜力。

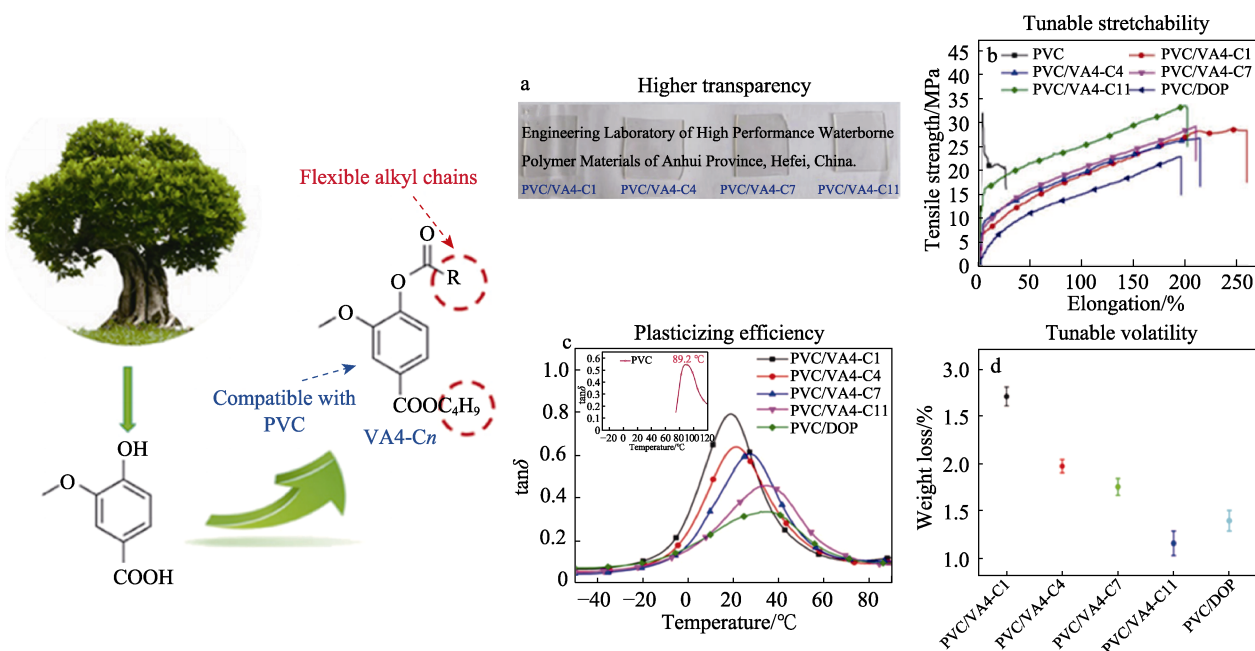


图 3 不同烷基侧链长度的 VA 基酯增塑 PVC 的性能对比^[43]

Fig. 3 Comparison of properties of VA-based ester with different length alkyl side chain plasticized PVC^[43]

QIAN 等^[44]以 VA 为原料, 合成了一种生物基阻燃增塑剂 (VA8-P), 制备出 PVC 薄膜, 根据 VA8-P 添加量的不同分别命名为 PVC-P1(20%)、PVC-P2(40%)、PVC-P3(60%), 并与 DOP 增塑的 PVC-D 比较增塑效果。结果显示, 所有塑化样品的 T_g 与未改性 PVC (71.3 °C) 相比, 均呈下降趋势, 分别为: PVC-D (11.5 °C) < PVC-P1 (27.6 °C) < PVC-P2 (34.1 °C) < PVC-P3 (59.3 °C)。尽管 PVC-P3 的 T_g 高于 PVC-D, 但仍表现出较高的断裂伸长率 (416.7%), 为未改性 PVC 的 1141.6%。通过极限氧指数 (LOI) 测试得到材料的直观燃烧行为, 通常认为 LOI<22% 是易燃材料, 未添加增塑剂的 PVC 样品的 LOI 为 48%, PVC-D 的 LOI 低到危险的程度 (21.8%), 表明该材料不能用作有效的阻燃剂, PVC-P1、PVC-P2 和 PVC-P3 的 LOI 分别为 27.8%、34.8% 和 37.4%, 结果说明, 随着 VA8-P 的添加量从 0 增加到 60%, PVC 共混物的阻燃性显著提高。此外, VA8-P 还有良好的光学性能、亲水性和热稳定性, 与 PVC 基体具有良好的相容性、更强的耐迁移性。因此, VA8-P 功能性生物基增塑剂是一种很有前途的 PVC 可持续阻燃增塑剂。

QIAN 等^[45]以 VA 为骨架, 开发了一系列具有不同烷基侧链长度的生物基阻燃增塑剂 (VA n -P, $n=1、4、8、12$), 将用 VA1-P、VA4-P、VA8-P、VA12-P

和 DOP 增塑的 PVC 分别命名为 PVC-P1、PVC-P4、PVC-P8、PVC-P12 和 PVC-D。通过对比它们的增塑效果发现, 如图 4a、b 所示, PVC-D 的断裂伸长率为 431.7%, 是未改性 PVC (31.3%) 的 13.79 倍。PVC-P n 断裂伸长率表现出以下趋势: PVC-P12 (374.3%) < PVC-P8 (429.1%) < PVC-P4 (453.3%) < PVC-P1 (507.3%)。如图 4c 所示, VA n -P 与 PVC 树脂具有良好的相容性, 共混物 T_g 的趋势如下: PVC-P1 (56.51 °C) < PVC-P4 (58.49 °C) < PVC-P8 (61.14 °C) < PVC-P12 (63.04 °C), 共混物的 T_g 明显低于未改性 PVC 的 T_g (71.3 °C)。增塑剂塑化作用方式如图 4d 所示, 增塑剂和聚合物链之间的次级键打破了聚合物-聚合物链之间的偶极相互作用, 有效地溶解了极性 PVC 的无定形区域, 从而降低了共混物的拉伸模量和 T_g , 提高了 PVC 的柔韧性。此外, 通过 LOI 测试发现, 未改性的 PVC 具有非常高的 LOI (48%), 相比之下, VA n -P 的共混物表现出较高的 LOI, 趋势为: PVC-P4 (33.7%) > PVC-P8 (32.4%) > PVC-P12 (29.8%) > PVC-P1 (26.7%), 由此可知, VA4-P 是一种结构合理的香草酸盐阻燃增塑剂, 它不仅具备卓越的可塑性, 还在增塑 PVC 中表现出优异的热稳定性、阻燃性、抗迁移性和透明度。因此, VA4-P 的出现为开发具有出色整体性能的创新生物基阻燃增塑剂提供了先进的方法。

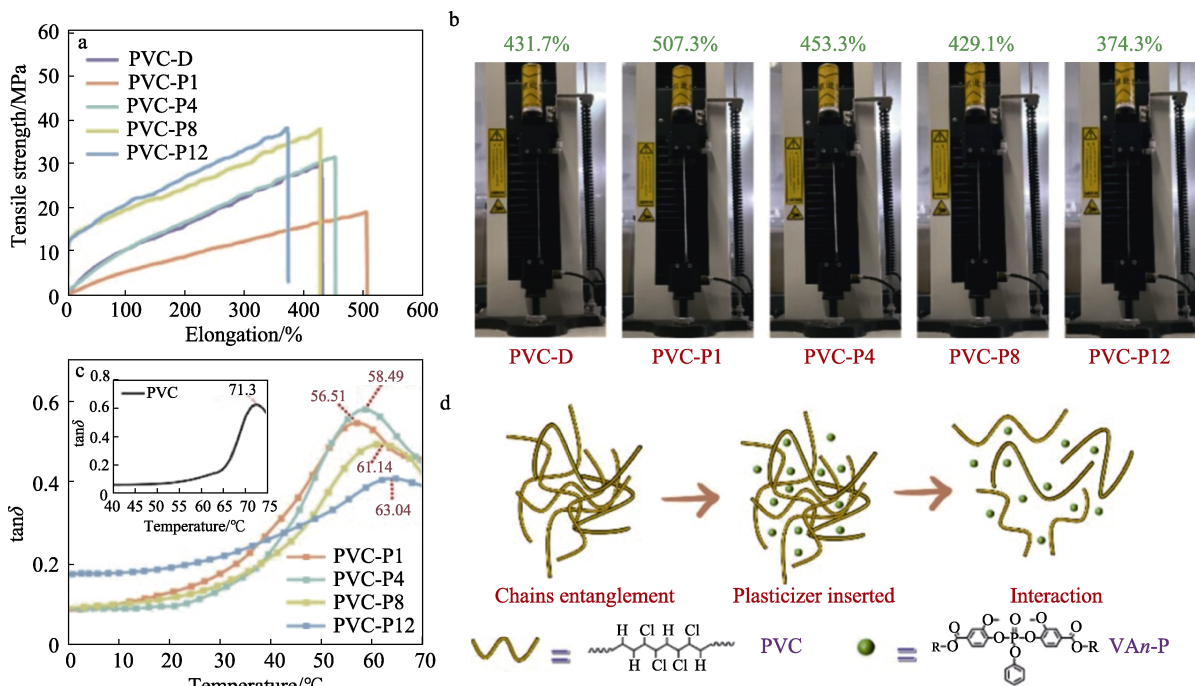


图 4 不同烷基侧链长度的阻燃增塑剂的性能对比^[45]

Fig. 4 Comparison of properties of flame retardant plasticizers with different alkyl side chain lengths^[45]

2.5 乳酸类增塑剂

L-乳酸是乳酸的一种旋光异构体。在玉米淀粉发酵过程中, 乳酸脱氢酶可以将丙酮酸转换为左旋

乳酸。L-乳酸具有左旋特征, 表现出优越的生物相容性、生物降解性和无毒性, 且可被人体代谢。同时, L-乳酸结构中含有羧基和羟基, 可被用作单体

的前驱体，用于合成具有极性乳酸基团的各种化合物^[46]。因此，L-乳酸被认为是开发无毒、绿色环保增塑剂产品的优良原料。

GAO 等^[47]以 L-乳酸为原料，合成了绿色增塑剂乙酰化乳酸-1,6-己烷二酯 (ALHD)，将其与 ATBC 共混并调整配比，制备了 5 种不同的 PVC 薄膜，评价对比了其增塑性能。结果表明，相比 ATBC，ALHD 增塑的 PVC 薄膜具有更好的耐有机溶剂性和耐迁移性。随着 ALHD 逐渐取代 ATBC，PVC 薄膜的断裂伸长率增加了 24.4%， T_g 从 14.3 °C 逐渐下降到 7.0 °C，表现出更好的柔韧性和弹性。ALHD 取代 ATBC 可以弥补增塑剂中传统增塑剂和替代增塑剂之间的差距。

QIAN 等^[48]以乳酸为原料，将醇醚和支链烷基引入到低聚乳酸骨架中，合成了支链乳酸酯增塑剂 (BLAE)，用其增塑 PVC，并与 DOP、ATBC 的增塑效果进行比较。结果显示，BLAE 表现出优异的抗迁移性能，由于缺乏刚性苯环结构，BLAE 的热稳定性略弱于 DOP，但优于 ATBC。BLAE 的寡乳酸结构有效地将 PVC 的 T_g 降低了 59%，使 PVC 塑料表现出高透射率和低雾度。BLAE 可以将 PVC 的水接触角增加 2 倍以上，大大增强了 PVC 材料的防污和自清洁性能。与 DOP 相比，即使在最大剂量下，BLAE 在急性口服毒性实验中仍然是安全的。BLAE 的制备提供了一种合成低聚乳酸骨架绿色增塑剂的绿色方法，为替代有毒的石油基增塑剂提供了思路。

QIAN 等^[49]基于乳酸骨架，将其与丁醇和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 反应，合成了一种蟹状乳酸基增塑剂 IPBL，对比了 IPBL 和 DOP、ATBC 的

增塑 PVC 效果。结果显示，IPBL 与 PVC 具有良好的相容性，经 IPBL 增塑的 PVC 膜表现出较低的 T_g (18.4 °C) 和较高的断裂伸长率 (270.3%±10.2%)。经 IPBL 和 DOP、ATBC 增塑的 PVC 具有相当的光学性能、热稳定性和耐迁移性。IPBL 增塑的 PVC 膜具有一定的疏水性，在耐污测试中也显示出防污和自清洁的应用潜力。初步的商业成本计算表明，IPBL 优于生物基增塑剂 ATBC，可作为石油基邻苯二甲酸酯增塑剂的生物基替代品。

2.6 酒石酸类增塑剂

酒石酸 (2,3-二羟基丁二酸，TA) 大多来源于葡萄、罗望子等植物，其分子结构中含有 2 个羟基和 2 个羧基，其中 2 个羟基与 2 个羧基共享 1 个碳原子，形成一个环状结构。其衍生物大多具有可生物降解性，因此，TA 成为制备生物基增塑剂的较佳选择^[50]。

ZHU 等^[51]以 TA 为原料，合成了一系列具有不同侧链长度的酒石酸酯 (DBTAE-C_n, n=1、4、7、11)，将用 DBTAE-C1、DBTAE-C4、DBTAE-C7、DBTAE-C11 和 DOP 增塑的 PVC 分别命名为 PVC-C1、PVC-C4、PVC-C7、PVC-C11 和 PVC-D。通过对比其增塑效果发现 (图 5a)，与纯 PVC 薄膜相比，用 DBTAE-C_n 塑化的 PVC 样品具有更高的起始热分解温度 (T_{onset})、热分解 10% 和 50% 的温度 ($T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$)，这表明添加基于 TA 的增塑剂 (除 DBTAE-C1 外) 可提高 PVC 的热稳定性，烷基链较长的 TA 酯具有更高的分子量，并表现出较高的热稳定性，可抑制增塑剂在 PVC 材料中的蒸发，从而提高 PVC 样品的热稳定性。

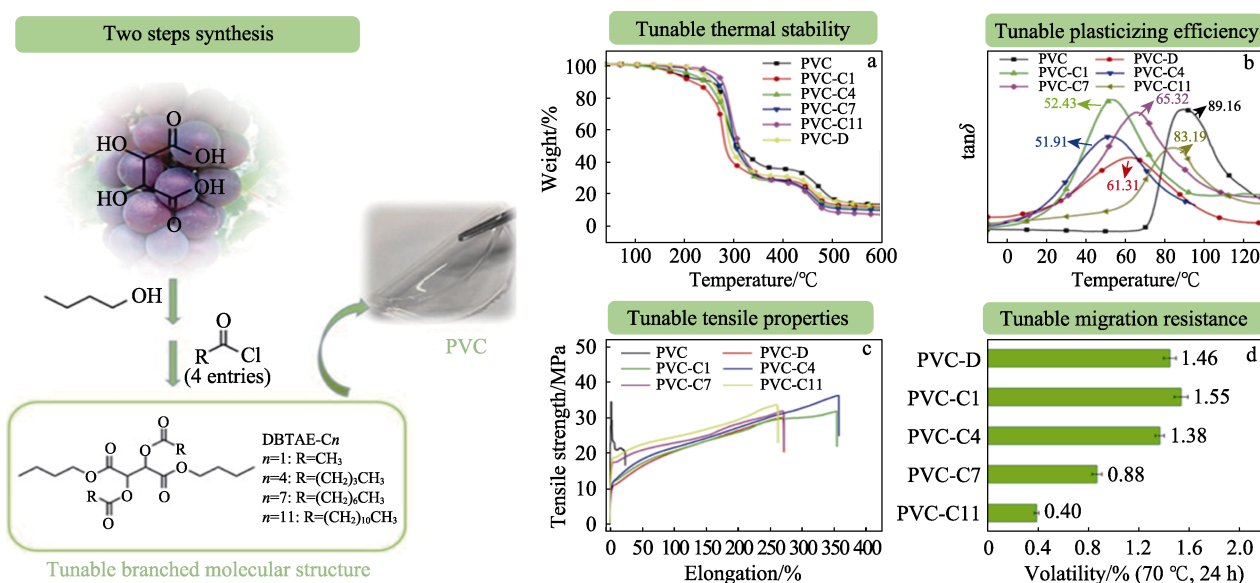


图 5 不同侧链长度 DBTAE-C_n 增塑 PVC 的制备示意图及性能对比^[51]

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of DBTAE-C_n plasticized PVC with different side chain lengths and performance comparison^[51]

如图 5b 所示, DBTAE-C_n 与 PVC 树脂具有良好的相容性, 共混物 T_g 的趋势如下: PVC-C4 (51.91 °C) < PVC-C1 (52.43 °C) < PVC-C7 (65.32 °C) < PVC-C11 (83.91 °C), 共混物的 T_g 明显低于未改性 PVC 的 T_g (89.16 °C)。如图 5c 所示, PVC-C_n 的断裂伸长率表现出以下趋势: PVC-C11 (263.2%) < PVC-C7 (272.3%) \approx PVC-D (272.2%) < PVC-C1 (355.3%) < PVC-C4 (358.2%)。与纯 PVC 样品相比, PVC-C_n 均具有更好的断裂伸长率, 但拉伸模量较低, 这表明 DBTAE-C_n 和 DOP 对 PVC 均具有优异的塑化效果。增塑 PVC 样品的挥发性和迁移行为如图 5d 所示, 挥发失重率表现出以下趋势: PVC-C11 (0.40%) < PVC-C7 (0.88%) < PVC-C4 (1.38%) < PVC-C1 (1.55%), DBTAE-C_n 塑化 PVC 样品的质量损失率随着侧烷基链长度的增加而逐渐减少。以上结果表明, 具有中间烷基链长度的 DBTAE-C4 在软质 PVC 中表现出最高的增塑效率, 其增塑性能可与 DOP 相媲美, 表明它在未来生物基增塑剂的发展上有很大的潜力。

DONG 等^[52]以 TA 为原料, 合成了生物基增塑剂 2,3-二乙酰酒石酸二烷基酯 (DATAE-C_n, $n=1, 4, 6, 10$), 分别用 DBTAE-C1、DBTAE-C4、DBTAE-C6、DBTAE-C10 和 DEHP 来表示增塑 PVC 制备的 5 种 PVC 薄膜。通过对比它们的增塑效果发现, 共混物的初始分解温度 (T_i) 呈以下趋势: PVC/DATAE-C1 (155 °C) < PVC/DATAE-C4 (218.7 °C) < PVC/DEHP (230.8 °C) = PVC/DATAE-C6 (230.8 °C) < PVC/DATAE-C10 (264.5 °C)。显然, PVC/DATAE-C6

和 PVC/DATAE-C10 的热稳定性优于 PVC/DEHP, 即随着 DATAE-C_n 主链结构上烷基链长度的增加, 增塑 PVC 薄膜的热稳定性不断提高; 拉伸实验显示, 共混物的断裂伸长率从 PVC/DATAE-C1 (69.2%) 增加到 PVC/DATAE-C10 (498.3%), 表明 DATAE-C_n 具有显著的塑化效果, 极大地提高了 PVC 的拉伸柔韧性, 且烷基侧链越长, 增塑效果越好。此外, 通过挥发性实验发现, 共混物的质量损失率随着 DATAE-C_n 烷基链长度的增加而降低, 与 DEHP 和 ATBC 相比, DATAE-C4 增塑 PVC 薄膜在不同环境中表现出突出的迁移稳定性。由上述结果可知, 绿色生物基增塑剂 DATAE-C_n 具有替代邻苯二甲酸酯增塑剂的潜力。

2.7 其他类型的生物基增塑剂

2.7.1 异山梨酯基增塑剂

异山梨醇 (ISB) 是一种完全生物基的二元醇, 经山梨糖醇脱水而成。异山梨醇具有独特的双环骨架, 含 2 个四氢呋喃环^[53], 其高刚性结构在聚合物合成中具有提高聚合物 T_g 和机械强度^[54] 的优势。因此, 异山梨醇成为制备绿色环保增塑剂的良好选择。

HAN 等^[55]以异山梨醇为原料, 以 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体作为催化剂, 与 C18 链的脂肪酸 (油酸、亚油酸和亚麻酸) 进行酯化反应, 得到增塑剂环氧亚麻酸异山梨酯 (EGLA-ISB)、环氧亚油酸异山梨酯 (ELA-ISB) 和环氧油酸异山梨酯 (EOA-ISB), 酯化反应完成后, 离子液体催化的产物颜色较浅 (图 6a), 产物和催化剂不混溶。

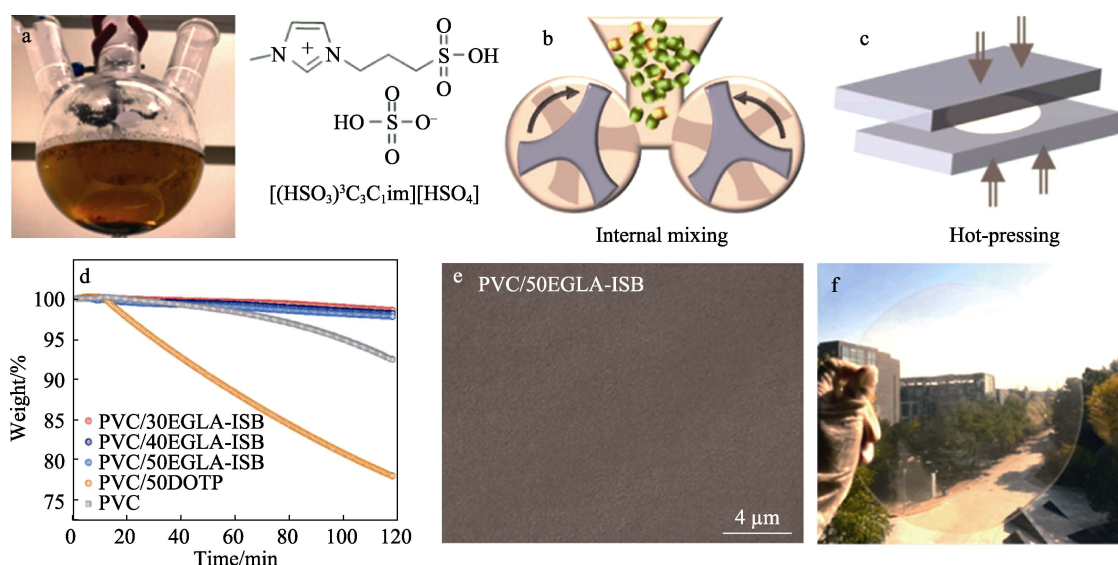


图 6 EGLA-ISB 的制备及增塑效果^[55]

Fig. 6 Preparation and plasticizing effect of EGLA-ISB^[55]

接着, 采用无溶剂两步法制备 PVC 增塑膜, 以 PVC/50EGLA-ISB 薄膜的制备为例, 首先, 使用内

部混合器 (Haake 流变仪) 在室温和 60 r/min 下均匀混合增塑剂和 PVC 粉末 15 min (图 6b); 然后,

在 60 r/min 和 175 °C 下再进行 10 min 的混合, 使用液压机将得到的均匀混合物压缩成厚度为 0.5 mm 的薄膜(图 5c), 其光学图像(图 5f)结果说明, 薄膜的透光性良好。通过对比 200 °C 等温 TGA 曲线(图 5d)发现, 120 min 时纯 PVC 薄膜失重 7.7%, 而 PVC/50EGLA-ISB 薄膜仅失重 1.5%, PVC/50DOTP 薄膜失重 22.6%。与使用商业 DOTP 相比, 使用 EGLA-ISB 塑化 PVC 可显著地提高热稳定性。SEM 观察 EGLA-ISB 增塑 PVC 薄膜的断裂表面(图 5e), 可以看出, 其横截面非常光滑, 没有任何团聚体。即使与 DOTP 塑化的 PVC 相比, 该样品也相对光滑。可见 EGLA-ISB 和 PVC 高度混溶。此外, 当 EGLA-ISB 添加量从 30% 增加到 50% 时, 增塑后 PVC 的 T_g 从 PVC 的 50.8 °C 降到 30.9 °C, 断裂伸长率提高到 387.2%, 略高于 DOTP 增塑后的 PVC (361.0%)。与 DOTP 相比, EGLA-ISB 增塑的 PVC 薄膜具有更高的热稳定性、断裂伸长率、抗迁移性和光学性能。因此, EGLA-ISB 是一种非常有前途的生物基增塑剂, 为制备具有高增塑性能和优异耐迁移性的异山梨酯基增塑剂提供了思路。

2.7.2 琥珀酸酯类增塑剂

琥珀酸(丁二酸, SA)是三羧酸循环(TCA)的中间产物, 通过石油衍生物的化学水解制备得到。SA 作为二元羧酸, 具有 C_4 结构, 含有活泼的亚甲基, 能够发生酯化、卤化等多种反应^[56]。同时开发环境友好型工艺, 特别是厌氧发酵^[57]。因此, SA 也可作为生产绿色环保型增塑剂的原料之一。

LEDNIEWSKA 等^[58]以 SA 为原料, 与油酸和丙二醇反应, 合成了一种增塑剂, 以 PVC 质量的 40%、50% 和 60% 增塑制备了 PVC 薄膜, 并与邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和 DEHP 对比, 评价其增塑性能。结果显示, 随着增塑剂用量的增加, 断裂伸长率提高, 拉伸强度降低; 当增塑剂用量为 50% 时, 样品表现出优异的增塑效果, 与 DINP 和 DEHP 相当。迁移实验结果表明, 合成的增塑剂具有优异的抗迁移性, 与 DINP 和 DEHP 相比, 每种增塑剂迁移量都降低了约 70%, 说明该增塑剂与 PVC 基体具有良好的相容性。由于本研究合成的增塑剂具有良好的相容性、效率和热性能, 并且是由可再生、环保、可生物降解和易得的原材料生产的, 在 PVC 应用中具有取代石油基增塑剂的潜力。

3 结束语与展望

随着石油基邻苯二甲酸酯类 PVC 增塑剂毒性问题的日益凸显, 越来越多的国家对该类增塑剂实施了更为严格的限制措施。在此背景下, 以生物基

资源开发的新型环保增塑剂展现出巨大的市场需求潜力和价值。生物基材料不仅有望在健康、环境保护及产品生命周期提升等方面贡献积极成效, 还能有效减少 CO_2 的排放, 符合可持续发展的趋势。目前, 中国生物基材料面临产业规模小、生产成本低、技术结构落后等问题, 科研与产业脱节、市场竞争无序和行业规范不明等问题直接制约了新技术和新材料的开发和应用。

中国生物基 PVC 增塑剂未来的发展方向需考虑以下几方面的问题:

(1) 生物质原料的选择和合成路线的设计要充分考虑工业生产的要求和经济效益。需要在低成本合成、原料筛选、原料转化率提高等方面进行创新的基础研究。

(2) 采用理论计算与实验探究相结合的新方法, 助力生物基 PVC 增塑剂的开发。通常, 新增塑剂的研发涉及复杂的实验, 以探究不同官能团对增塑性能的影响。利用密度泛函理论(DFT)计算小分子与聚合物间的相互作用, 可以揭示其反应性和增塑机制, 从而筛选出性能最佳的增塑剂。这一方法能够节省大量的实验探索时间, 加快新型增塑剂的开发进程。

(3) 加强对新型生物基增塑剂的增塑机理、毒理性和降解性的研究。虽然大多数原料来自无毒的天然化合物, 但大多数性能较好的生物基 PVC 增塑剂需要通过化学反应制备, 应对其健康和环境风险数据进行评估。

(4) 针对不同应用领域, 开发一些具有特定功能(如阻燃、耐寒、抗菌等)的生物基 PVC 增塑剂, 满足国家功能新材料行业对环保增塑剂的要求。

参考文献:

- [1] KUMAR S. Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride): A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(27): 11659-11672.
- [2] BYWALL L. Analysis of market and requirements of plasticizers for flexible PVC[D]. Lund: Lund University, 2020.
- [3] FENG Y C, CHU Z Z, MAN L M, *et al.* Fishbone-like polymer from green cationic polymerization of methyl eleostearate as biobased nontoxic PVC plasticizer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(23): 18976-18984.
- [4] LEE H, LEE J, CHOI K, *et al.* Comparative analysis of endocrine disrupting effects of major phthalates in employed two cell lines (MVLN and H295R) and embryonic zebrafish assay[J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 319-325.
- [5] DU H H, LONG Y G, HU W J, *et al.* Research progress on toxicity of plasticizer in food contact materials[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2022, 164: 112984.
- [6] CHENG Z P, YAO Y M, SUN H W. Comparative uptake, translocation and subcellular distribution of phthalate esters and their primary monoester metabolites in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var. *chinensis*)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 742: 140550.
- [7] XU H S, FAN T, YE N, *et al.* Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber[J]. *Polymers*, 2020,

- 12(3): 10.
- [8] MUKHERJEE S, GHOSH M. Performance evaluation and biodegradation study of polyvinyl chloride films with castor oil-based plasticizer[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2020, 97(2): 187-199.
- [9] ZUO L R (左萝莉), DONG J H (董佳慧), TU W J (涂文杰). Research progress of antibacterial polylactic acid composite membrane[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2024, 41(9): 28-31.
- [10] QADEER A, ANIS M, WARNER G R, *et al.* Global environmental and toxicological data of emerging plasticizers: Current knowledge, regrettable substitution dilemma, green solution and future perspectives[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(10): 5635-5683.
- [11] SHEIKH I A, BEG M A. Structural characterization of potential endocrine disrupting activity of alternate plasticizers di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), acetyl tributyl citrate (ATBC) and 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate (TPIB) with human sex hormone-binding globulin[J]. *Reproductive Toxicology*, 2019, 83: 46-53.
- [12] KIM S, LEE Y S, MOON H B. Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 151: 110824.
- [13] TAN H, YANG L, LIANG X, *et al.* Nonphthalate plasticizers in house dust from multiple countries: An increasing threat to humans[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(9): 3634-3644.
- [14] GAO J (高静), LI H Y (李红玉), MA J W (马瑾玮), *et al.* Research and development trend of plasticizers in China and abroad[J]. *Chemical Technology and Development (化工技术与开发)*, 2019, 48(12): 49-52, 7.
- [15] QIAN B Z (钱伯章), ZHU J F (朱建芳). Development status of plasticizers at home and abroad[J]. *Utilization of Rubber and Plastic Resources (橡塑资源利用)*, 2011, 4: 18-22, 9.
- [16] ZHANG Y G (张友根). Analysis on technical innovation and progress of bioplastics engineering[J]. *Rubber and Plastic Technology and Equipment (橡塑技术与装备)*, 2018, 44(12): 20-24.
- [17] ZHANG L (张玲), CHEN T T (陈婷婷), ZHANG J (张军). Research progress on flame retardancy and smoke suppression of plasticized polyvinyl chloride[J]. *Application of Modern Plastics Processing (现代塑料加工应用)*, 2024, 36(4): 48-51.
- [18] LIU F J (刘丰颢), LI W (李伟), PENG X Y (彭新洋), *et al.* Study on preparation, modification and application progress of polylactic acid[J]. *Plastic Science and Technology (塑料科技)*, 2024, 52: 156-160.
- [19] WANG Z W (王梓雯), ZHANG T T (张彤彤), HUANG N K (黄能坤). Research progress in preparation and application of multifunctional vegetable oil-based plasticizers in PVC[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(12): 2609-2621.
- [20] MUOBOM S, UMAR A, SOONGSEOKMAR Y, *et al.* A review on plasticizers and eco-friendly bioplastics: Biomass sources and market[J]. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2020, 9(5): 1138-1144.
- [21] KONG L Y (孔令月), GE L M (葛黎明), XU Z L (徐志朗), *et al.* Preparation and performance of nonanoic acid plasticized gelatin films[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2024, 34(5): 15-24.
- [22] BROSTOW W, LU X, OSMANSON A T. Nontoxic bio-plasticizers for PVC as replacements for conventional toxic plasticizers[J]. *Polymer Testing*, 2018, 69: 63-70.
- [23] WAI P T, JIANG P, SHEN Y, *et al.* Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(65): 38119-38136.
- [24] STOLP L J, GRONLUND P J, KODALI D R. Soybean oil fatty acid ester estolides as potential plasticizers[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2019, 96(6): 727-738.
- [25] BURNS K, INGRAM I D V, POTGIETER J H, *et al.* Synthesis and performance evaluation of novel soybean oil-based plasticisers for polyvinyl chloride (PVC)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(45): 54656.
- [26] ZHANG Z M, JIANG P P, LIU D K, *et al.* Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(17): 10155-10182.
- [27] 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.
- [28] FENG S, JIANG P P, ZHANG P B, *et al.* Ricinoleic acid-based plasticizer with excellent optical properties for PVC polymers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 199: 116699.
- [29] OKE D G, FABORO E O, OYEBAMIJI A K, *et al.* *In vitro* and *in silico* evaluations of cardanol and derivatives from cashew nutshell[J]. *Chemistry Africa*, 2024, 7(4): 1889-1898.
- [30] LI W S J, CUMINET F, LADMIRAL V, *et al.* Phosphonated and methacrylated biobased cardanol monomer: Synthesis, characterization and application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106093.
- [31] WANG C (王成), WAN T T (万婷婷), XU R W (徐日炜). Progress on bio-based environmentally benign PVC plasticizers[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(8): 72-79.
- [32] BRIOU B, CAILLOL S, ROBIN J J, *et al.* Non-endocrine disruptor effect for cardanol based plasticizer[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 130: 1-8.
- [33] YANG Y, ZHANG C L, HAN Y, *et al.* Plasticizing and thermal stabilizing effect of bio-based epoxidized cardanol esters on PVC[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(1): 181-194.
- [34] CHEN J, NIE X A, JIANG J C. Synthesis and application of a novel cardanol-based plasticizer as secondary or main plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. *Polymer International*, 2018, 67(3): 269-275.
- [35] KINACI E, CAN E, SCALA J J L, *et al.* Epoxidation of cardanol's terminal double bond[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2104.
- [36] VAREE T, BHASWATI B. Role of plasticizers in bioplastics[J]. *MOJ Food Processing & Technology*, 2019, 7(4): 128-130.
- [37] LI P Q, XU Q, ZHANG W G, *et al.* Plasticizer acetyl triethyl citrate (ATEC) induces lipogenesis and obesity[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2024, 482: 116788.
- [38] AMATO A, BECCI A, BEOLCHINI F. Citric acid bioproduction: The technological innovation change[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2020, 40(2): 199-212.
- [39] HAN J Z, ZHANG M C, ZHANG H Q, *et al.* Effects of modified tributyl citrate as a novel environmentally friendly plasticizer on the mechanical property and migration stability of soft polyvinyl chloride[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2022, 28(4): 751-761.
- [40] WANG Y J, ZHOU C L, XIAO Y, *et al.* Preparation and evaluation of acetylated mixture of citrate ester plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(6): 423-432.
- [41] MATEJCZYK M, OFMAN P, JUSZCZUK-KUBIAK E, *et al.* Biological effects of vanillic acid, iso-vanillic acid, and ortho-vanillic acid as environmental pollutants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 277: 116383.
- [42] ZHU H C, YANG J J, WU M Y, *et al.* Synthesis of a bio-based plasticizer from vanillic acid and its effects on poly(vinyl chloride)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(2): 53288.
- [43] ZHU H C, YANG J J, WU M Y, *et al.* Vanillic acid as a new skeleton for formulating a biobased plasticizer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(45): 15322-15330.
- [44] QIAN B F, WANG W Y, ZHU H C, *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of a flame retardant plasticizer for poly(vinyl chloride) derived from biobased vanillic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146859.
- [45] QIAN B F, ZHU H C, WANG P F, *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of different alkyl chain lengths flame-retardant plasticizers for poly(vinyl chloride) derived from sustainable vanillic acid[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 214: 113154.
- [46] HOU B Y, WANG Y N, LI B J, *et al.* Synthesis of novel L-lactic acid-based plasticizers and their effects on the flexibility, crystallinity, and optical transparency of poly(lactic acid)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 273: 132826.
- [47] GAO W, JIANG P P, GU Q, *et al.* Synthesis and properties of a bio-based PVC plasticizer derived from lactic acid[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(1): 123-130.
- [48] QIAN B F, PENG P P, WANG C L, *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of a nontoxic functional plasticizer for poly(vinyl chloride) derived from sustainable lactic acid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 450: 141895.