

环保型增塑剂的研究现状及分析

朱正发, 刘潇

(湖北武汉市新兴化工材料工程公司, 湖北 武汉 430056)

1 增塑剂的概述

在当今社会中,塑料成为人类日常生活中不可或缺的部分,增塑剂是一种能够增强弹性体、塑料等材料的加工性能的添加剂。塑化原理是分子插入聚合物分子之间,将聚合物的分子链分开,降低分子间的范德华力,使其结晶度降低,提升塑料的可塑性。目前,我国对于聚酯类增塑剂的开发还存在诸多问题^[1],所以环保型增塑剂具有广阔的发展前景。同时,人们越来越意识到塑料剂对环境 and 人类健康的影响,对产品性能的需求增加,无毒、环保、安全和环保型增塑剂的开发^[2]。各增塑剂参数见表1所示。

1.1 增塑原理

1.1.1 自由体积理论

自由体积理论是将聚合物在绝对零度下可以使用的自由空间定义为通常与聚合物分子链可以自由移动的空间成比例的自由体积。自由体积理论表明,在将增塑剂引入聚合物后,分离其分子链,从而增加聚合物内的自由体积及其分子链之间的运动空间,最终实现聚合物柔性的提高。在给定的 T_g 下,所有聚合物的自由体积是恒定的。在引入增塑剂后,聚合物分子之间的自由体积增加,主要表现为在熔融状态下混合后聚合物材料的流动性增加,温度冷却后硬度降低,材料的延展性提高。根据这一理论,可以确定增塑剂的增塑性通常与其添加体积成正比^[3-5]。

1.1.2 润滑理论

根据研究表明,润滑理论是在未添加增塑剂的聚合物中,聚合物表面具有一定程度的不规则性,使分子难以自由移动并形成刚性网络结构。当增塑剂被添加到材料中时,它们会逐渐扩散并嵌入聚合物的分子链中。在这种情况下,增塑剂具有润滑能力,有助于促进聚合物分子链之间的相互运动。即使聚合物的一

部分形成网状凝胶,增塑剂也可以实现润滑,使聚合物的分子相互滑动,从而提高材料的整体抗拉性和柔韧性^[6-8]。

1.1.3 凝胶理论

在凝胶理论中,假设聚合物是三维网络结构,其中在引入外部增塑剂后,在不同时间打开并导致聚合现象。增塑剂选择性地与这些结合点相互作用,以实现聚合物的溶解或通过溶解和阻断这些结合点来分离聚合物分子。因此,该理论更适合解释材料和增塑剂之间的增塑效应。两者之间的极性部分通过范德华力的相互作用结合力并结合在一起,目的是打破分子之间的结合力,达到塑化效果。总而言之,该理论为外增塑剂在热处理过程中比内增塑剂更软的现象提供了更有力的解释^[7-11]。

1.2 研究背景

中国在环保类增塑剂领域发展迅速,柠檬酸酯类增塑剂和环氧类增塑剂的发展虽迅速,但也存在成本高、收率低、生产工艺不成熟等缺点。随着全球环保意识的增强和环境政策的严格,以及消费者对环保产品的偏好,塑料、橡胶、涂料、黏合剂等行业对环保增塑剂的市场需求,他们的市场份额将继续增加^[12-15]。环保型增塑剂通常使用农产品中的柠檬酸酯或环氧化大豆油等可再生原料,这些原料具有良好的生物降解性,正朝着绿色的方向发展。新的催化剂的合成技术不断涌现,提高了环保增塑剂的生产效率和产品性能,降低了生产成本,使大规模生产成为可能。

2 环保型增塑剂的研究现状

国内塑料行业呈现高度产业集聚发展态势,国家政策一直是秉承绿色和环保为主旨。同时,新型增塑剂的合成研究也在向体系化的方向发展,其应用也在向功

表1 各增塑剂参数表

名称	环氧大豆油	乙酰柠檬酸三丁酯	己二酸丙二醇	合成植物酯
化学类别	环氧脂类	柠檬酸酯类	聚酯类	以植物油为原料
外观	浅黄色油状液体	无色、无味油状液体	无色至淡黄色液体	淡黄色油状液体
密度/(g·cm ⁻³ , 25℃)	0.985~0.995	1.045~1.055	1.096~1.100	1.09~1.13
闪点/℃	≥ 280	204	> 278	≥ 195℃
酯含量/%	≥ 99.5%	≥ 99%		≥ 99%
沸点/℃	250	227(1.33 kPa)	338.5	280

能化和复合化方向发展。它们的合成技术和复合材料也成为塑料工业和塑料添加剂材料的研究重点。但随着我国大型企业的发展,预计未来其自主研发能力将提高,研制出更多符合国情现状的增塑剂^[16-18]。

目前,国外生产增塑剂的大型企业主要分布在亚洲、欧美等国家。由于其先进的技术和成熟的产业,他们主要从事各种增塑剂的研发。此外,高质量的增塑剂在生产中占很大比例,实现了高利润。由于人口居多、市场规模大,近年来大量增塑剂的应用国家正在向中国转移。目前,中国已成为世界上最大的增塑剂市场。

2.1 环氧类增塑剂

2.1.1 研究意义

我国拥有丰富的石油矿产资源,其中,可再生能源是主要能源,可作为增塑剂的合成原料。这一资源具有很广阔的发展前景,可以有效取代化石资源。环氧大豆油是一种用过氧化物处理大豆油的化学物质。环氧增塑剂的分子结构中含有环氧基,可与PVC相互作用吸收、释放氯化氢,减少PVC材料的连续分解,使其更稳定。此外,环氧大豆油还可作为原料生产环氧大豆油脂肪酸酯等多种化学用品。由于环氧类增塑剂的毒性较弱、对人体伤害较小,所以许多国家允许用于食品领域和医疗领域^[19]。通过研究表明,环氧大豆油增塑剂对材料性能的影响与邻苯二甲酸二辛酯有很类似的部分,所以将环氧大豆油作为增塑剂来制作成电缆材料,则具有更好的稳定性。

2.1.2 合成工艺

目前,环氧大豆油的生产方法是溶剂法和无溶剂法,其中,目前使用的催化剂主要包括无机酸或有机酸、离子交换树脂等。环氧类增塑剂结构中环氧基吸收、中和PVC光解或热解过程中释放的氯化氢,抑制PVC的连续分解目的是使产品具有良好的热稳定性,可延长其使用寿命。其中,工业上合成环氧大豆油

的两种方法的制作步骤如图1与图2所示。

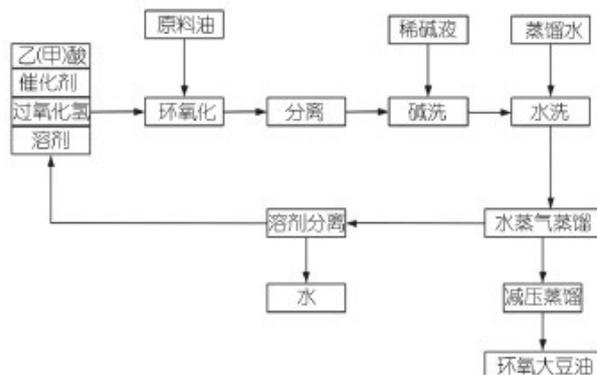


图1 有溶剂法制备环氧大豆油流程图

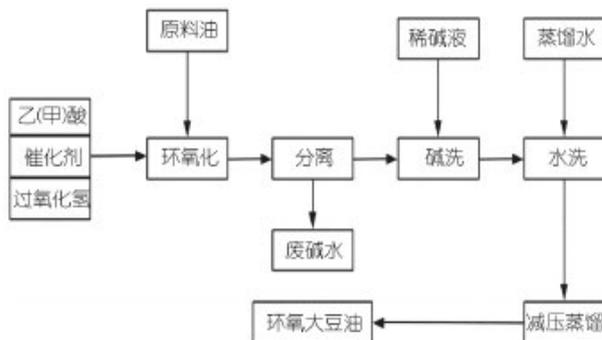


图2 无溶剂法制备环氧大豆油流程图

2.2 柠檬酸酯类增塑剂

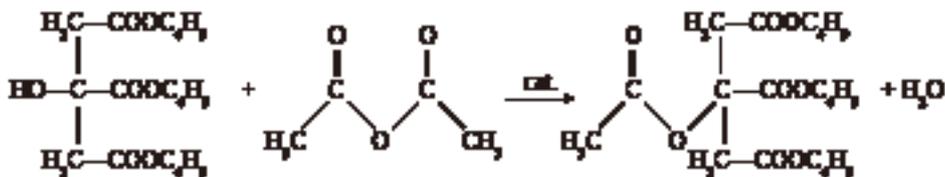
2.2.1 研究意义

柠檬酸增塑剂作为一种环保型增塑剂,毒性低,可生物降解性强,对人体较为安全。柠檬酸增塑剂的结构和相容性对PVC的流变性能有重大影响。同时,制备柠檬酸酯类增塑剂的技术创新包括在配备搅拌机、冷凝器和温度计的反应器中添加柠檬酸等物质,然后用碱性溶液洗涤所得混合物,离心分离后,在真空下蒸馏和过滤,得到新的高分子量增塑剂,生产引入醚键,增加酯基数。可以提高产物在低温下的稳定性,结合性紧密,相互作用增强等优点。因此,柠檬酸酯类增塑剂已成为国内外塑料行业的首选,所使用的塑料具有良好的成型性能,因其成本相对较低,在

医疗领域得到广泛的应用^[20]。

2.2.2 合成工艺

乙酰柠檬酸三丁酯是一种常见的柠檬酸酯增塑剂，具有良好的增塑效果和优异的耐高温性。PVC广泛应用于产品、膨胀橡胶、黏合剂等领域，实验结



柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丙酯的性质非常相似，但柠檬酸三乙酯的耐受性和挥发性比乙酰柠檬酸

果表明，向系统中添加柠檬酸乙酰三丁酯和茶多酚（TP）可有效改善PLA复合板快速结晶断裂时的拉伸，显著提高抗氧化性能，并具有良好的发展潜力。

将乙酸酐作为反应过程中乙酰化试剂，催化后得到相应物质，其反应方程式为：

四丁酯弱，合成乙酰柠檬酸三丁酯的制作步骤如图3所示。



图3 制备乙酰柠檬酸三丁酯流程图

2.3 聚酯类增塑剂

2.3.1 研究意义

聚酯增塑剂可以通过反应物的合成,主要划分为生物基聚酯增塑剂和石油基聚酯增塑剂。

目前，生物基聚酯增塑剂原料主要是棕榈油、甘油等可再生原料。因此，生物基聚酯类增塑剂在合成中需要对反应物中的碳碳双键进行改性，以便在进行酯化缩聚反应之前为其配备羧基或羟基^[21]。因过程较为繁琐，所以如何攻克这个难题是至关重要的。

石油基聚酯增塑剂使用的石油基二元酸的主要特点是低成本，基于戊二酸类聚酯增塑剂具有出色的迁移性和耐受性。目前，少量的增塑剂主要用于橡胶产品和合成树脂产品，在橡胶产品中由于其出色的气密性和弹性，所以在医疗领域和工业领域有着重要的研

究价值。

2.3.2 合成工艺

聚酯增塑剂中存在酯键等官能团，在硫化过程中，可以形成网络结构，从而改善橡胶的相关性能。因此，在聚酯类增塑剂的合成过程中，核心反应是酯化反应。然而，这种反应不同于传统的酯化反应，因为它是通过多元酸和多元醇的酯化和缩合实现的，通常采用多种方法高效地促进反应向正向进行，一是提高反应温度，利用热能加速分子运动，提高反应速度；二是延长反应时间，提供足够的时间，以提高转化率；三是在反应体系中加入载水剂，可以与水形成共沸物，将反应产生的水去除，打破反应平衡状态，提高酯化率。在实际反应中，催化剂通常用于进一步减少反应平衡所需的时间，具体反应流程如图4所示。

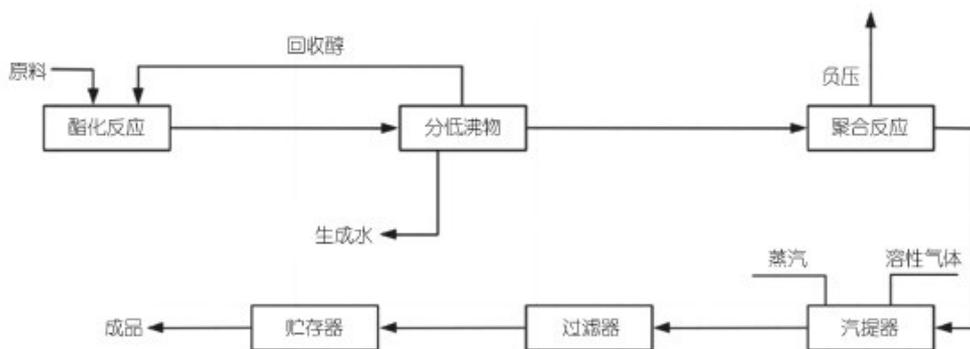


图4 制备聚酯增塑剂流程图

2.4 脂肪酸酯类增塑剂

2.4.1 研究意义

己二酸二异辛酯（DOA）作为聚氯乙烯的耐水性增塑剂,具备耐热、耐光以及耐水的特性。在工业领域中,它是塑料与橡胶制品中常用的增塑剂,它能在合成橡胶中作为低温性增塑剂,在硝基纤维素等树脂中发挥作用。DOA优点是毒性极低,经测试后,对皮肤和眼睛几乎不会造成损伤。在化工领域中,传统制备DOA的方法是将浓硫酸作为催化剂,通过酯化反应得到的产物,这种反应需要经过活性炭脱色、碱中和、水洗、脱醇等流程,才能制成最终产品。这不仅会导致产物产量较低,还会腐蚀仪器等影响。因此,考虑到浓硫酸在催化上存在诸多弊端,研发一种新型的催化剂已经成为了DOA催化合成领域的关键任务。

2.4.2 合成工艺

在一定条件下,按照比例依次加入异辛醇、己二酸和硫酸氢钠,使用电热套加热的方式进行酯化反应。将产物依次用少量的碳酸钠和水进行洗涤和蒸馏等操作^[22]。本品为无色透明或微黄色液体。采用硫酸氢钠作为催化剂合成己二酸二异辛酯。具有用量低、活性高、操作安全方便、成本低、反应过程较为稳定、酯化收率高、设备无腐蚀等优点。

3 结语与展望

本文主要综述了环保型增塑剂的相关性质,随着环保低碳生活的不断改变,对环保类增塑剂的生物降解性、生态毒性等环境友好性方面的研究也在加强。增塑剂作为塑料领域中的重要添加剂,对未来发展至关重要。由于传统的增塑剂对人体器官有一定的危害,

它们正逐渐被环保的增塑剂替换掉。从目前来看,增塑剂行业的未来研究路线是环保型增塑剂,由于环氧大豆油和柠檬酸酯类增塑剂原料丰富,为增塑剂开发提供了非常便利的条件。因此,我国相关企业要充分利用这些现有的便利条件,积极研发新的技术方法,不断改进现有的生产方法,降低反应能耗和成本,利用现有资源,努力开发资源创造更美好的未来。

参考文献:

- [1] 蒋平平,张琪芳,高巍,等.对苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DOTP)制备技术路线及产业化应用[J].塑料助剂,2019(5):9-16,31.
- [2] 王柏楠,李俊华,齐立芬,等.新型环保增塑剂研究进展[J].河南化工,2019,36(3):7-10.
- [3] 李冉,刘红霞,田光宗,等.固定化T1酶合成聚酯增塑剂及其应用性能的研究[J].塑料工业,2021,49(10):137-142,153.
- [4] 王亮燕,陶平,邹惠芳,等.环保增塑剂在丁腈橡胶中的应用[J].橡胶工业,2018,65(3):245-249.
- [5] Li M C,Su S,Xin M H,et al.Relationship between N,Ndialkylchitosan monolayer and corresponding vesicle[J].Journal of Colloid and Interface Science,2007,311(1):285-288.
- [6] 刘丽园.两种胺类防老剂对天然橡胶热氧老化防护机理的实验及分子模拟研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [7] 高静,李红玉,马瑾玮,等.国内外增塑剂的研究与发展趋势[J].化工技术与开发,2019(12):53-56+61.
- [8] 崔明.我国环氧大豆油合成技术研究进展[J].精细与专用化学品,2019,27(5):46-48.
- [9] 赵梦婷,王念贵.多双键丙烯酸化环氧大豆油的制备与表征[J].胶体与聚合物,2018,36(3):111-113.
- [10] 张秀彬,杜爱华.环氧大豆油用量对溴化丁基橡胶气密层胶料性能的影响[J].特种橡胶制品,2020,41(1):28-30.
- [11] 蔡焱,吴红枚,刘武.柠檬酸酯类、环氧大豆油类增塑剂改性聚乳酸进展[J].工程塑料应用,2020,48(5):160-165.
- [12] Muturi P,Wang Danqing,Dirlikov S. Epoxidized vegetable oils as reactive diluents I. Comparison of

- vernonia,epoxidizedsoybean and epoxidized linseed oils [J]. Prog Org Coat,1994,25(1):85-94.
- [13] 周文燕, 杨营, 冯钾, 等. 柠檬酸酯类增塑剂对环保聚氯乙烯增塑糊流变性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021,37(9):89-98.
- [14] Espósito L H,Marzocca A J. Silica-filled S-SBR with epoxidized soybean oil: influence of the mixing process on rheological and mechanical properties of the compound [J]. J Appl Polym Sci,2020,137(13):48 504.
- [15] 施赛泉, 蒋平平, 卢云. 环保型增塑剂环氧大豆油的生产工艺与发展趋势 [J]. 塑料助剂, 2007(3):1-3.
- [16] 李丹娜. 柠檬酸酯增塑剂的性能及应用研究 [J]. 广州化工, 2017,45(24):20-22.
- [17] 杨帅, 所超, 周扬. 不饱和烷基酚聚氧乙烯酯合成工艺与性能研究 [J]. 辽宁化工, 2019, 48(4):319-322.
- [18] 李永朋, 崔然, 奚桢浩, 等. 生物基增塑剂异山梨醇二庚酯在 PVC 中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):22-27.
- [19] 钱俊峰, 吴中, 孙中华, 等. 低分子量聚四氢呋喃二苯甲酸酯的增塑性能分析 [J]. 化工进展, 2021(12):437-443.
- [20] Feng Shan, Jiang Pingping, Zhang Pingbo, et al. Synthesis and evaluation of epoxidized vegetable oleic acid as a novel environmental benign plasticizer for polyvinyl chloride [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022(3).
- [21] 冯珊. 非邻苯类环保增塑剂的合成及应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [22] 高巍. 环保乳酸基增塑剂的制备及性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2020.

(上接第7页)

研究将 Horikx 理论应用于填充型三元乙丙橡胶。

研究表明, 在此类情况下需考虑两点: 其一, 在计算时纳入填料含量; 其二, 需在硫化前对体系进行表征, 以评估结合橡胶量。通过索氏提取法对未硫化填充橡胶进行表征后, 可重新绘制 Horikx 图, 该理论降低了初始结果的影响。

特别是在传统 Horikx 图上, 脱硫化材料的位置显示硫键断裂具有选择性, 但实际上, 若考虑填料和结合碳橡胶, 情况并非如此。首先, 考虑到炭黑的含量, 样本数据点会在随机断裂曲线上移动, 从而对结

果产生截然不同的解释。此外, 若同时考虑填料量和结合橡胶量, 则表明再生过程完全不具有选择性。

在本研究的典型案例中, 分析显示, 在再生过程中, 填充炭黑的 EPDM 经历的是随机链断裂, 而非硫键的选择性断裂。

译者: 章羽

原文: KGK No.3/2024, by Quentin Jean, Yan Chalamet, Jean Charles Majesté, et al.

