

聚氯乙烯用环保型增塑剂的研究进展

吴海龙^{1a,2}, 农桂叶^{1b}, 曹宇^{1b}, 钟山^{1b}, 王海明³

(1.梧州学院 a.大数据与软件工程学院 b.机械与资源工程学院, 广西 梧州 543002; 2.广西机器视觉与智能控制重点实验室, 广西 梧州 543002; 3.湖南铁道职业技术学院 创新创业学院, 湖南 株洲 412001)

摘要: **目的** 综述了环保增塑剂制备的新方法与应用研究, 为环保型增塑剂在聚氯乙烯中的应用提供一定的理论依据。**方法** 根据环保型增塑剂化学结构和功能的不同对其进行了分类, 重点介绍国内外环保增塑剂的最新研究进展, 详细介绍环氧植物油类、聚酯类、柠檬酸酯类、偏苯三酸酯类、环己烷二羧酸酯类等环保型增塑剂在聚氯乙烯中的应用研究, 指出环保增塑剂需要解决的主要问题, 并以此为基础对环保型增塑剂在聚氯乙烯中的发展趋势进行展望。**结果** 环保型增塑剂增塑改性的聚氯乙烯在力学性能、耐热性能、加工性能和稳定性等方面都媲美或优于邻苯二甲酸酯类增塑剂。**结论** 环保型增塑剂可替代具有潜在危害的邻苯二甲酸酯类增塑剂, 具有广阔的应用前景。

关键词: 环保型增塑剂; 聚氯乙烯; 应用; 展望

中图分类号: TB484; TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)07-0118-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.07.014

Research Progress of Environmentally-friendly Plasticizers in PVC

WU Hai-long^{1a,2}, NONG Gui-ye^{1b}, CAO Yu^{1b}, ZHONG Shan^{1b}, WANG Hai-ming³

(1a.School of Data Science and Software Engineering b.School of Mechanical and Resource Engineering, Wu Zhou University, Guangxi Wuzhou 543002, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Machine Vision and Intelligent Control, Wuzhou University, Guangxi Wuzhou 543002, China; 3.College of Innovation and Entrepreneurship, Hunan Railway Professional Technology College, Hunan Zhuzhou 412001, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize new preparation methods and application of environmentally-friendly plasticizers to provide certain theoretical basis for the application of environmentally-friendly plasticizers in polyvinyl chloride. Different types of environmentally-friendly plasticizers were classified according to their chemical structure and function. The latest research of environmentally-friendly plasticizers at home and abroad was mainly introduced. Besides, the application of several environmentally-friendly plasticizers in PVC was introduced in detail, including epoxidized plasticizer, polyester plasticizer, citric acid ester plasticizers, trimellitic ester plasticizers, and cyclohexane dicarboxylic acid ester plasticizer. The main problems that need to be solved for environmentally-friendly plasticizers were revealed. On this basis, the development direction and industrial prospect of environmentally-friendly plasticizers were analyzed and predicted. Moreover, the findings suggested that polyvinyl chloride modified by environmentally-friendly plasticizers was

收稿日期: 2021-05-26

基金项目: 2020年梧州高新区、梧州学院产学研项目(2020G006); 2021年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(2021KY0678); 湖南省科学技术厅2019年大学生科技创新创业能力培养项目(湘科人[2019]8号); 湖南省科学技术厅2020年湖南省众创空间(湘科计[2020]64号)

作者简介: 吴海龙(1990—), 男, 硕士, 梧州学院讲师, 主要研究方向为聚氯乙烯合成、应用研究及新产品开发。

通信作者: 王海明(1981—), 男, 硕士, 湖南铁道职业技术学院讲师, 主要研究方向为材料工程、高等教育及创新创业。

comparable or superior to phthalate plasticizer in mechanical properties, heat resistance, processing performance and stability. Potentially harmful phthalate plasticizers can be replaced by environmentally-friendly plasticizers, which have great application prospects in polyvinyl chloride.

KEY WORDS: environmentally-friendly plasticizer; polyvinyl chloride; application; prospect

聚氯乙烯(PVC)是世界上产量最大的通用塑料,具有良好的耐冲击性、阻燃性、耐腐蚀性、耐磨性、绝缘性及加工成本低等优点,在工业制品、日用品、农业、建筑材料、医疗器械、军工、国防、电子器件等方面均有广泛应用^[1-3]。2020年我国PVC产量达2 074万t,为世界第一。增塑剂是生产聚氯乙烯(PVC)塑料不可或缺的一种化学助剂,可以促进树脂分子进行粘合,增加材料塑性和柔韧性,使材料更容易加工^[4-6]。目前使用最广泛的增塑剂是邻苯二甲酸酯类增塑剂,约占整个增塑剂总量的80%以上^[7]。邻苯二甲酸酯类增塑剂具有相容性好、塑化效率高、价格低廉等优点,但是越来越多的研究发现其对人体健康和环境具有安全隐患,还有致癌风险,已被严格限制使用范围^[8-9]。同时,随着人们日益认识到增塑剂对环境、人体的影响,石油基资源的枯竭以及产品性能要求的日益提高,使得开发无毒、环保、安全且能够替代邻苯二甲酸酯类增塑剂的环保增塑剂已成为增塑剂行业的必然趋势,对环保型增塑剂的研究和应用也成为国内外科学家研究的重要课题。

1 国外对环保增塑剂制备的研究进展

自1982年国外研究者发现邻苯二甲酸酯类增塑剂威胁人体健康后,研究热点主要集中在环保型增塑剂方面,主要以生物质资源(植物油、腰果酚、植物油脂肪酸、甘油和柠檬酸等)为原料制备增塑剂^[10]。Greco等^[11]研究了不同腰果酚衍生物在PVC中的增塑效果,发现PVC性能与环氧化相关,在环氧化较高的情况下,腰果酚衍生物增塑PVC的力学性能与市售增塑剂(邻苯二甲酸酯和生物质增塑剂)相当,低迁移率。Won等^[12]开发了一种简单、低成本的方法来合成高度支化的聚己内酯(hbPCL),进一步酯化后hbPCL的分子迁移率显著提高,与PVC混溶,增塑效果与DEHP相当;拉伸性能优于PVC/DEHP,迁移稳定性比PVC/DEHP低85%以上。Bocqué等^[13]合成了4种磷酸酯类增塑剂(PMO、PMO2、PML和PDE),并与PVC/DINP性能进行对比。结果表明这4种磷酸酯类增塑剂均具有良好的增塑效果,断裂伸长率为350%左右,弹性模量和抗拉强度均较低,其中PDE和PMO表现更为突出。磷酸酯基团的存在,使PDE和PMO增塑的PVC具有较高的热稳定性,说明PMO和PDE可以作为PVC的主要增塑剂,并具有阻燃性能。

这些研究填补了许多环保型增塑剂的研究空白,使环保型增塑剂进一步工业化打下坚实的理论基础。

2 国内对环保增塑剂制备的研究进展

我国增塑剂行业自20世纪70年代才发展起来,起步较晚。对增塑剂安全及环保性的重视是从2011年台湾“塑化剂”风波引起的,对开发绿色、无毒、可再生的环保型增塑剂也进行了大量研究^[14-15]。张淑霞等^[16]为解决传统非溶剂法生产环氧大豆油中存在的耗氧、成本高、废水多、污染环境等问题,研究了一个生产环氧大豆油的新工艺。以有机金属盐为催化剂,金属氧化物为助剂,让大豆油与氧气发生环氧化反应,制备出绿色环保型环氧大豆油。Cai等^[17]在不同Cd负载量(xCd/TS-1)的情况下,通过大豆油与H₂O₂的无酸催化环氧化,制备了环氧化大豆油(ESO)。杨铃等^[18]通过正交试验获得了微波合成柠檬酸三丁酯的最优条件为:质量分数15%催化剂,反应物料醇酸比6.2:1,微波反应时间4h,反应温度118℃,微波功率600W,转化率为71.78%。Song等^[19]合成了一种负载酸性离子液体催化剂,再采用柠檬酸与正丁醇酯化反应过程中加入催化剂制备出柠檬酸三丁酯(TBC)。为解决液体酸催化合成柠檬酸三丁酯(TBC)产生的问题,徐永强等^[20]综述了固体酸催化合成柠檬酸三丁酯(TBC)的研究进展,对比分析了液体酸与固体酸催化合成柠檬酸三丁酯(TBC)的优缺点,指出了有机固体酸克服了液体酸的诸多问题,为进一步优化制备柠檬酸三丁酯(TBC)提供理论依据。冯国东等^[21]详细综述了通过不同的化学反应合成的油脂基增塑剂,指出了进一步开发绿色合成环氧类和氯代型油脂基增塑剂是研究重点。说明国内对环保型增塑剂制备的新工艺也在不断地深入研究,为实现工业化提供理论指导。

3 环保增塑剂在聚氯乙烯中应用的研究现状

近年来,科研工作者对环保无毒型增塑剂的研究也是层出不穷,被广泛研究与使用的环保型增塑剂主要有环氧类增塑剂、聚酯类增塑剂、柠檬酸酯类增塑剂、偏苯三酸酯类增塑剂、环己烷二羧酸酯类增塑剂等^[15,22-23]。

3.1 环氧类增塑剂在聚氯乙烯中的应用

环氧类增塑剂是一种毒性极低、环保、可降解的增塑剂,广泛用于塑料工业、橡胶工业、食品包装、医疗设备材料、涂料等领域。与其他增塑剂相比,其结构中的环氧基可以吸收 PVC 在光或热降解过程中释放出的氯化氢,从而抑制或延迟 PVC 的连续分解,使得 PVC 产品具有良好的光热稳定性,并延长使用寿命。环氧类增塑剂主要包括环氧化植物油、环氧化脂肪酸酯和含环氧基的腰果酚衍生物等^[21]。贾普友等^[24-25]合成了环氧值分别为 4.9%和 5.2%的桐马酸酐酯多元醇(ETM)和桐油基环氧增塑剂(TEP),发现 ETM 和 TEP 对 PVC 的增塑效果好(增塑效率分别为 104.1%和 101.5%),热稳定性和耐溶剂性比邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)增塑的 PVC 材料更好;之后又合成了环氧化腰果酚基增塑剂(ECP),增塑效率达到 82.2%,与 DOP 相比,ECP 分子量更大,降低了 PVC 链之间的分子间力,使 ECP 和 PVC 相容性更好,更难从 PVC 中迁移出来,良好的耐溶剂性和低挥发性使 PVC 产品性能长期稳定并延长了使用寿命,说明环氧类增塑剂均可用来代替 DOP 增塑剂。

为了进一步解决生物基增塑剂易燃烧问题,胡云等^[26-27]合成了一种含磷阻燃增塑剂(P-ECO)。随着 P-ECO 含量的增加,PVC 玻璃化转变温度由 41 °C 下降为 9 °C,拉伸强度下降到 10.17 MPa,断裂伸长率由 146.22%增加到 197.31%,热稳定性好(PVC 热失重 10%和 50%的温度分别为 298.3、345.7 °C),阻燃性效果好(极限氧指数达到 28.1%,热释放速率最高为 280.46 kW/m²)。此外,还合成了蓖麻油基含硅阻燃增塑剂(Si-ECO),结果表明 Si-ECO 与 PVC 具有良好的相容性,随着 Si-ECO 含量的增加,热稳定性提高,残炭量增加到 4.72%,极限氧指数从 25%增加到 30.7%,热释放速率和总释放热分别为 263.14 kW/m²和 29.5 MJ。说明以蓖麻油为基础合成阻燃功能的增塑剂具有广阔的发展前景。

基于生物质的环氧化增塑剂是一种安全性较高的增塑剂,具有良好的耐光耐热性、原料可再生、成本低,因此应用很广,产量也在不断增长。

3.2 聚酯类增塑剂在聚氯乙烯中的应用

聚酯类增塑剂是一种高分子聚合物,耐挥发、耐抽出、相容性好、不易迁移,被称为“永久增塑剂”,主要是用二元酸和二元醇作为原料,先酯化后聚合而成^[28]。李明等^[29]用醇和酸为原料,二丁基氧化锡为催化剂,通过加热得到直链型聚酯类增塑剂,然后在原反应物基础上加入三羟甲基丙烷(TMP)合成支化聚酯。发现直链聚酯与 PVC 能较好的相容,支化聚酯较差。随聚酯分子量的增加,热稳定性越好。高传慧等^[30]制备了一种新型聚酯增塑剂聚 2-甲基丁酸 1,3-丙二醇酯(1,3-PPM),结果表明 1,3-PPM 与 PVC

相容性良好,能显著改善 PVC 材料的力学性能,1,3-PPM 增塑的 PVC 材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率等方面与 DOP 的效果基本相当,说明 1,3-PPM 可代替 DOP 应用于增塑 PVC 材料。章立鹏等^[31]采用酯化缩聚法合成了新型的聚戊二酸 1,4-环己烷二甲醇酯增塑剂,并与 PVC/DOP 性能进行对比。结果表明,PVC/聚酯的断裂伸长率(677.15%)与 PVC/DOP 的(693.82%)相差不大,PVC/聚酯拉伸强度(11.07 MPa)不及 PVC/DOP 的拉伸强度(21.50 MPa),但 PVC/聚酯耐热性比 PVC/DOP 提高了 158 °C,在活性炭中的迁移性降低了 16%,说明 PVC/聚酯相较于 PVC/DOP 具有更好的耐热性和耐迁移性。说明由聚酯增塑剂合成的 PVC 材料耐热和耐迁移性能好,但在国内聚酯类增塑剂种类稀少且价格昂贵,塑化效率低、黏度大、加工性和低温性都不好。

3.3 柠檬酸酯类增塑剂在聚氯乙烯中的应用

柠檬酸酯类是一种无毒、绿色的增塑剂,已被美国食品和药物管理局(FDA)批准为食品添加剂,广泛用于食品包装、医药器具和卫生用品等领域,可以很好地替代邻苯二甲酸酯类增塑剂^[32-33]。赵海娟等^[34]研究了 26 种食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂的含量,结果表明 26 种食品包装材料中仅有 4 种包装材料中存在柠檬酸三丁酯(TBC)和乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC),且柠檬酸酯类增塑剂浸出含量均在安全范围之内。黄飞等^[35]通过微波协同离子液体[HSO₃pMIM]HSO₄催化剂,合成了绿色环保、可降解增塑剂柠檬酸三丁酯,并用单因素实验和正交试验筛选出了合成柠檬酸三丁酯的最佳工艺,柠檬酸三丁酯产率可达 99.3%,并与邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的增塑性能进行比较,结果表明用柠檬酸三丁酯增塑制品的拉伸强度、压缩强度、弯曲强度和拉伸剪切强度等均优于 DBP。鲍传磊等^[36]研究了乙酰基柠檬酸三正丁酯(ATBC)、偏苯三酸三辛酯(TOTM)和环己烷-1,2-二羧酸二异壬酯(DINCH)3 种环保增塑剂,以及传统增塑剂 DBP 对聚硫密封胶增塑效果。结果表明 ATBC 的增塑效果优于 DBP,可代替 DBP 作为聚硫密封胶的绿色增塑剂。夏海虹等^[37]利用咪唑类酸性离子液体催化合成了柠檬酸三丁酯,并与邻苯二甲酸二丁酯的增塑效果进行比较,结果表明,添加质量分数 15%的柠檬酸三丁酯(TBC),产品的拉伸强度降至 35.19 MPa,压缩强度降至 57.35 MPa,弯曲强度降至 70.61 MPa,拉伸剪切力强度增至 11.94 MPa,说明柠檬酸三丁酯可以作为邻苯二甲酸酯类增塑剂的良好替代品,因此,柠檬酸酯增塑剂已成为全球塑料行业安全无毒增塑剂产品的首选,但价格相对较高,主要应用于对产品安全

性要求较高的领域。

3.4 偏苯三酸酯类增塑剂在聚氯乙烯中的应用

偏苯三酸酯类增塑剂具有较好的热稳定性(最高温度可达 180 °C^[38])、耐老化性和耐寒性,主要用于耐热和耐久型产品的制造,如电线电缆、汽车产品等^[39]。偏苯三酸酯类增塑剂主要有偏苯三酸三辛酯(TOTM)、偏苯三酸三己酯和偏苯三酸三甘油酯,其中 TOTM 应用较为广泛。在 PVC 中 TOTM 增塑剂的溶出量小于 DEHP 的溶出量,溶出总量小于安全限值 0.0526 mg/(kg·d),被认为是比邻苯二甲酸酯类增塑剂更环保、更安全的环保型增塑剂,对人体不会产生安全隐患^[40]。为研究偏苯三酸三辛酯(TOTM)迁移量的情况,Silano 等^[38]把 PVC/TOTM 材料放入 10% 乙醇、3% 乙酸和 50% 乙醇(均为体积分数)中,研究 TOTM 的迁移量,结果表明:TOTM 最高迁移量为 165 μg/kg,远远低于安全迁移量 5 mg/kg,对人体不会引起安全隐患。孙志坚等^[41]研究了偏苯三酸酯的同分异构体均苯三甲酸三酯,用均苯三甲酸分别与异辛、异壬、2-丙基庚等不同醇进行酯化反应,得到不同均苯三甲酸三酯,并测试其增塑效果。只有 OA 类均苯三甲酸三酯与 PVC 树脂相容性较好,可作为主增塑剂使用。李永贵等^[42]为了使一次性聚氯乙烯输液器更加安全可靠,研究了 DEHP、TOTM 在不同药液中的溶出量,结果表明:在氯化钠注射液、单硝酸异山梨酯注射液中未检出 DEHP,在紫杉醇注射液、乙醇水溶液中有检出。在氯化钠注射液、单硝酸异山梨酯注射液和紫杉醇注射液中未检出 TOTM,在乙醇水溶液中有少量检出。说明在临床上输注药物时,一次性使用 PVC 输液器选择合适材质显得非常重要。

偏苯三酸酯类作为耐热、耐久性增塑剂,广泛用于高温、易老化的环境,但因价格昂贵,产量徘徊不前。今后应设法降低价格,并开发具有耐油、耐迁移和耐寒性等多功能的新产品,以适合各种特殊用途的需要。

3.5 环己烷二羧酸酯类增塑剂在聚氯乙烯中的应用

环己烷二羧酸酯类增塑剂是一种环保、无毒的增塑剂,被认为最有可能代替邻苯二甲酸酯类增塑剂,可用于医疗器械、食品包装、玩具等领域,合成方法主要有氢化法和酯化法^[43-44]。Wadey 等^[45]对环己烷二羧酸酯类增塑剂的增塑效果进行了系统研究,表明环己烷二甲酸酯类增塑剂与邻苯二甲酸酯类增塑剂具有相似的增塑效果,PVC 制品的力学性能二者相当;环己烷-1,2-二羧酸二异辛酯(DEHCH)挥发性高,不适合高温环境,DINCH 和环己烷 1,2-二甲酸二癸酯(DIDCH)耐高温性能优越,可用于高温环境中电

线、电缆等领域;DEHCH 和 DINCH 在医疗器材领域具有较好的运用;在光稳定性方面,DEHCH 和 DINCH 性能比邻苯二甲酸酯类增塑剂更加出色。欧远辉等^[46]合成 DEHCH,研究其对 PVC 的增速效果。研究发现与纯 PVC 树脂的性能相比,DEHCH 有着较好的增塑性能和较好的耐挥发性、耐溶剂性。宋长统等^[47]对环保型增塑剂 DEHCH、DINCH 的力学性能、低温性能、光学性能、稳定性能等方面做了全面的对比,结果表明环保增塑剂 DEHCH 增塑 PVC 在拉伸强度、断裂伸长率、低温冲击等性能方面均优于 PVC/DINCH,但在挥发性及透光性能方面略差于 PVC/DINCH。这些均说明环己烷二羧酸酯类增塑剂有望取代邻苯二甲酸酯类增塑剂,但价格较高,在国内还未实现大批量生产。

3.6 其他环保增塑剂在聚氯乙烯中的应用

沈健等^[48]通过控制氧化剂和催化剂比例及反应温度,研发了一款无苯增塑剂 4,5-环氧四氢辛酯,产品兼具酯化增塑剂和环氧增塑剂性能和特点,此增塑剂无毒环保,增塑效率高,力学性能良好,挥发性低,能做主增塑剂使用。Jia 等^[49]用地沟油(WCO)为原料合成了 WCOME,对 PVC 增塑效率高。在同等条件下在正己烷中进行浸出测验,结果表明 PVC/WCOME 没有迁移,PVC/DOP 有 15.7% 的 DOP 浸出。这改变了传统塑料的加工工艺,也实现了地沟油(WCO)增塑剂的清洁化生产。王一鸣等^[50]以 2,5-呋喃二甲酸为基体,分别与 2-己醇、正己醇反应,制备出不同分子结构的生物基增塑剂,能显著提高 PVC 的冲击性能。李永朋等^[51]以异山梨醇和正庚酸为原料合成了一种生物基增塑剂异山梨醇二庚酯(SDH),实验表明 SDH 与 PVC 分子间的相互作用比 DOP、DOTP 更强,各项综合塑性优异,可代替 DOP、DOTP 用于 PVC 中。李文博等^[52]也以异山梨醇和壬酸制备了一种具有杂环结构和烷基长链的新型生物基增塑剂异山梨醇二正壬酸酯(SDN),并用于改性 PVC 树脂。结果表明,增塑剂的加入可以明显地降低了共混物的玻璃化转变温度(降低了 42.8 °C),材料的冲击强度超过 1 200 J/m(比未添加 SDN 相比提高近 40 倍),说明 SDN 增塑剂起到了很好的增塑作用,具有替代传统邻苯类增塑剂的潜力。

4 结语

由于安全、环境因素和多功能塑料的发展,开发新型环保增塑剂替代具有潜在危害的邻苯二甲酸酯类增塑剂已是大势所趋。在我国,虽然自然资源丰富,但生产环保增塑剂还存在生产工艺不成熟、成本高、增塑效率低、副产物多等问题,造成一些环保型增塑剂价格较为昂贵,只能部分替代具有潜在风险的邻苯

二甲酸酯类增塑剂,并未产业化,因此,应该密切关注国外增塑剂研究进展,通过机械、工艺创新及自动化技术的应用来提高生产技术和设备改进,达到降低环保增塑剂价格的同时保证产品质量,做到绿色化学原料、绿色化学催化剂、绿色化学反应等。此外,增塑剂基础研究方面还十分欠缺,主要是润滑性、凝胶和自由体积等理论,这些理论只能解释部分增塑机理,不能完整系统地解释复杂的增塑机理。为了更好地预测增塑剂性能的优劣和未来发展,需深入发展增塑剂增塑理论的基础研究,研究出一套系统完整的增塑理论具有划时代意义。最后,针对不同PVC材料的用途,选择合适的增塑剂增塑PVC,也是未来发展的方向。

参考文献:

- [1] MOULAY S. Chemical Modification of Poly(vinyl chloride)-Still on the Run[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3): 303-331.
- [2] 高中峰. PVC改性和加工应用工艺研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6): 150-153.
GAO Zhong-feng. Research Progress on Modification and Processing Application of PVC Resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6): 150-153.
- [3] MA Y, LIAO S, LI Q, et al. Physical and Chemical Modifications of Poly(Vinyl Chloride) Materials to Prevent Plasticizer Migration-Still on the Run[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 147: 104458.
- [4] CALÒ E, GRECO A, MAFFEZZOLI A. Effects of Diffusion of a Naturally-Derived Plasticizer from Soft PVC[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5): 784-789.
- [5] NAJAFI V, ABDOLLAHI H. Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 128: 109620.
- [6] 王延杰, 徐望舒, 赵春, 等. 聚氯乙烯电活性凝胶材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(12): 151-157.
WANG Yan-jie, XU Wang-shu, ZHAO Chun, et al. Progress of Polyvinyl Chloride Electroactive Gel[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(12): 151-157.
- [7] GAO Wei, JIANG Ping-ping, GU Qian, 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.
- [8] 段晨晖, 房彦军, 梁俊, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的体外细胞毒性评价[J]. *生态毒理学报*, 2019, 14(6): 23-31.
DUAN Chen-hui, FANG Yan-jun, LIANG Jun, et al. In Vitro Cytotoxicity Evaluation of Phthalate Plasticizers[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(6): 23-31.
- [9] CROBEDDU B, FERRARIS E, KOLASA E, et al. Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) Increases Proliferation of Epithelial Breast Cancer Cells through Progesterone Receptor Dysregulation[J]. *Environmental Research*, 2019, 173: 165-173.
- [10] 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.
- [11] GRECO A, FERRARI F, MAFFEZZOLI A. Mechanical and Durability Properties of Soft PVC Plasticized by Cardanol Derivatives[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2017, 1914(1): 070011.
- [12] WON L K, WOO C J, YEOP K S. Highly Branched Polycaprolactone/Glycidol Copolymeric Green Plasticizer by One-Pot Solvent-Free Polymerization[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9006-9017.
- [13] BOCQUÉ M, LAPINTE V, COURAULT V, et al. Phosphonated Lipids as Primary Plasticizers for PVC with Improved Flame Retardancy[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, 120(8): 1800062.
- [14] 赵晓卫. 从塑化剂事件引发的对我国食品安全性问题的思考[J]. *食品安全导刊*, 2018(15): 14-15.
ZHAO Xiao-wei. Thoughts on Food Safety Problems Caused by Plasticizer Events in China[J]. *China Food Safety Magazine*, 2018(15): 14-15.
- [15] JIA Pu-you, XIA Hao-yu, TANG Ke-han, et al. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review[J]. *Polymers*, 2018, 10(12): 1303.
- [16] 张淑霞, 沐宝泉. 绿色环保型环氧大豆油制备的实验设计[J]. *化学教育(中英文)*, 2020, 41(10): 76-78.
ZHANG Shu-xia, MU Bao-quan. Experiment Design for Preparation of Green Epoxy Soybean Oil[J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2020, 41(10): 76-78.
- [17] CAI Lei, CHEN Chao, WANG Wen-jun, et al. Acid-Free Epoxidation of Soybean Oil with Hydrogen Peroxide to Epoxidized Soybean Oil over Titanium Silicalite-1 Zeolite Supported Cadmium Catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 91: 191-200.
- [18] 杨铃, 郑成, 李镇明. 微波协同离子液体催化合成柠檬酸三丁酯[J]. *化工学报*, 2019, 70(S2): 287-293.
YANG Ling, ZHENG Cheng, LI Zhen-ming. Microwave Assisted Synthesis of Tributyl Citrate by Ionic Liquids[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(S2): 287-293.
- [19] SONG W, LANLAN X, LINLIN X, et al. Optimization of Process Variables in the Synthesis of Tributyl Citrate Using a Polyvinylpyrrolidone-Supported Brnsted Acidic Ionic Liquid Catalyst[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 2018: 1-9.
- [20] 徐永强, 高强, 王海燕, 等. 新一代环保型增塑剂柠檬酸三丁酯绿色合成进展[J]. *科技导报*, 2019, 37(12): 79-85.

- XU Yong-qiang, GAO Qiang, WANG Hai-yan, et al. Research Progress of the Synthesis of Green Plasticizer Tributyl Citrate Catalyzed by Solid Acid[J]. *Science & Technology Review*, 2019, 37(12): 79-85.
- [21] 冯国东, 马艳, 贾普友, 等. 植物油基 PVC 增塑剂化学合成与应用[J]. *林业工程学报*, 2020, 5(1): 18-28.
FENG Guo-dong, MA Yan, JIA Pu-you, et al. Chemical Synthesis and Application of Vegetable Oil-Based Plasticizers[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(1): 18-28.
- [22] 汪蓓蓓, 周玲玲, 肖陆飞, 等. 环境友好型增塑剂在聚氯乙烯中的研究进展[J]. *湖南文理学院学报(自然科学版)*, 2020, 32(2): 45-48.
WANG Bei-bei, ZHOU Ling-ling, XIAO Lu-fei, et al. Research Progress of Environment-Friendly Plasticizer in PVC[J]. *Journal of Hunan University of Arts and Science (Science and Technology)*, 2020, 32(2): 45-48.
- [23] 赵真真, 武金朋, 刘芳卫, 等. 环保型增塑剂的研究进展[J]. *绿色包装*, 2020(12): 21-24.
ZHAO Zhen-zhen, WU Jin-peng, LIU Fang-wei, et al. Research Progress of Environmentally Friendly Plasticizers[J]. *Green Packaging*, 2020(12): 21-24.
- [24] JIA Pu-you, MA Yu-feng, XIA Hao-yu, et al. Clean Synthesis of Epoxidized Tung Oil Derivatives via Phase Transfer Catalyst and Thiol-Ene Reaction: A Detailed Study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 13983-13994.
- [25] JIA Pu-you, ZHENG Min-rui, MA Yu-feng, et al. Clean Synthesis of Epoxy Plasticizer with Quaternary Ammonium Phosphotungstate as Catalyst from a Byproduct of Cashew Nut Processing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 206: 838-849.
- [26] 胡云, 薄采影, 刘承果, 等. 蓖麻油基含硅阻燃增塑剂的合成及其在聚氯乙烯中的应用[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(3): 100-105.
HU Yun, BO Cai-ying, LIU Cheng-guo, et al. Synthesis and Properties of Silicon-Containing Castor Oil Based Plasticizer and Its Application in Poly(Vinyl Chloride)[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(3): 100-105.
- [27] 胡云, 冯国东, 张猛, 等. 蓖麻油基阻燃增塑剂的合成及在聚氯乙烯中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(10): 8-12.
HU Yun, FENG Guo-dong, ZHANG Meng, et al. Synthesis of Phosphorus-Containing Plasticizer and Its Application in Poly(Vinyl Chloride)[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(10): 8-12.
- [28] 黄冬婷, 孟飞, 梁磊, 等. 聚酯增塑剂的研究进展[J]. *广州化工*, 2018, 46(8): 5-7.
HUANG Dong-ting, MENG Fei, LIANG Lei, et al. Research Progress on Polyester Plasticizers[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(8): 5-7.
- [29] 李明, 袁金凤, 潘明旺, 等. 聚酯增塑剂的合成及对 PVC 的增塑[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(1): 37-40.
- LI Ming, YUAN Jin-feng, PAN Ming-wang, et al. The Synthesis of Polyester Plasticizer and Its Application in PVC[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(1): 37-40.
- [30] 高传慧, 郭方荣, 王晓红, 等. 新型聚酯增塑剂的合成及增塑聚氯乙烯性能[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(8): 1634-1640.
GAO Chuan-hui, GUO Fang-rong, WANG Xiao-hong, et al. Synthesis of a Novel Polyester Plasticizer and Its Plasticizing Effect in Poly (Vinylchloride)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(8): 1634-1640.
- [31] 章立鹏, 蒋平平, 王迎春, 等. 耐热耐迁移绿色环保聚酯增塑剂的合成及其对 PVC 增塑性能的研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(9): 124-129.
ZHANG Li-peng, JIANG Ping-ping, WANG Ying-chun, et al. Synthesis and Properties of Heat-and Migration-Resistant Green Plasticizer and Its Plasticizing Effect on PVC[J]. *China Plastics*, 2018, 32(9): 124-129.
- [32] 王少鹏, 付长亮, 王会娜, 等. PW₁₂-SBA-15 催化剂的制备及其催化合成增塑剂 TBC 的研究[J]. *塑料科技*, 2017, 45(5): 102-107.
WANG Shao-peng, FU Chang-liang, WANG Hui-na, et al. Study on Preparation of PW₁₂-SBA-15 Catalyst and Its Catalytic Synthesis of Plasticizer TBC[J]. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(5): 102-107.
- [33] 彭少贤, 蔡小琳, 胡欢, 等. 环境友好型增塑剂增韧聚乳酸的最新研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(15): 2617-2623.
PENG Shao-xian, CAI Xiao-lin, HU Huan, et al. Latest Research Progress in Polylactic Acid Toughened by Environmental Friendly Plasticizer[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(15): 2617-2623.
- [34] 赵海娟, 董振山, 李文伟, 等. 食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂 GC/MS/SIM 分析[J]. *食品工业*, 2018, 39(4): 268-271.
ZHAO Hai-juan, DONG Zhen-shan, LI Wen-wei, et al. Analysis of Citrate Ester Plasticizer in Plastic Food Packaging by GC/MS/SIM[J]. *The Food Industry*, 2018, 39(4): 268-271.
- [35] 黄飞, 戴璐, 王溪溪, 等. 微波协同离子液体催化合成柠檬酸三丁酯工艺及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(11): 129-135.
HUANG Fei, DAI Lu, WANG Xi-xi, et al. Microwave-Assisted Catalytic Synthesis Technology of Tributyl Citrate by Ionic Liquid and Its Properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(11): 129-135.
- [36] 鲍传磊, 彭峪清, 章谏正, 等. 环保增塑剂在聚硫密封胶中的应用[J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(7): 39-42.
BAO Chuan-lei, PENG Yu-qing, ZHANG Jian-zheng, et al. Application of Environmental Friendly Plasticizer in Polysulfide Sealant[J]. *China Adhesives*, 2020, 29(7): 39-42.

- [37] 夏海虹, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 微波加热促进离子液体催化合成柠檬酸三丁酯及其性能[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 982-987.
XIA Hai-hong, JIANG Jian-chun, XU Jun-ming, et al. Microwave-Accelerated Synthesis of Tributyl Citrate Using Ionic Liquid as Catalyst and Investigation of Its Properties[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(4): 982-987.
- [38] [38] SILANO V, BAVIERA J, BOLOGNESI C, et al. Safety Assessment of the Substance Trimellitic Acid, Tris(2-Ethylhexyl) Ester, for Use in Food Contact Materials[J]. EFSA Journal, 2019, 17(10): 5864.
- [39] 邢跃军. 偏苯三酸酐的合成技术与应用前景[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(9): 49-53.
XING Yue-jun. Synthesis Technology and Application Prospect of Trimellitic Anhydride[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(9): 49-53.
- [40] 张莉, 郑健, 韩银, 等. 医用聚氯乙烯医疗器械产品增塑剂(TOTM)安全性分析[J]. 塑料工业, 2017, 45(3): 138-141.
ZHANG Li, ZHENG Jian, HAN Yin, et al. Safety Assessment of Plasticizer (TOTM) in PVC Medical Device[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(3): 138-141.
- [41] 孙志坚, 段春梅, 孔阳. 均苯三甲酸三酯增塑剂的合成及在 PVC 中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(5): 47-50.
SUN Zhi-jian, DUAN Chun-mei, KONG Yang. Synthesis of Trimesic Acid Triester and Its Application in PVC[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18(5): 47-50.
- [42] 李永贵, 王菲菲, 崔燕, 等. 一次性使用聚氯乙烯输液器中邻苯二甲酸二乙基酯和偏苯三酸三辛酯溶出量对比研究[J]. 生物医学工程研究, 2020, 39(3): 306-308.
LI Yong-gui, WANG Fei-fei, CUI Yan, et al. Comparison for Phthalic Acid Diethyl Ethyl Ester and Rimellitic Acid Three Dioctyl Released from PVC Disposable Infusion Set[J]. Journal of Biomedical Engineering Research, 2020, 39(3): 306-308.
- [43] 赵甲, 李孝国, 孙国方, 等. 环己烷二羧酸二烷基酯类增塑剂专利生产技术进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(8): 21-23.
ZHAO Jia, LI Xiao-guo, SUN Guo-fang, et al. Progress on Patent Process Technology of Dialkane Cyclohexane Dicarboxylate Plasticizers[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(8): 21-23.
- [44] HUGHES B J, COX K, BHAT V. Derivation of an Oral Reference Dose (RfD) for Di 2-Ethylhexyl Cyclohexan-1, 4-Dicarboxylate (DEHCH), an Alternative to Phthalate Plasticizers[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2018, 92: 128-137.
- [45] WADEY B L. An Innovative Plasticizer for Sensitive Applications[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2003, 9(4): 172-176.
- [46] 欧远辉, 丁雪佳, 张龙, 等. 环保增塑剂环己烷-1, 2-二甲酸二异辛酯增塑 PVC 性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(10): 78-81.
OU Yuan-hui, DING Xue-jia, ZHANG Long, et al. Study on Plasticizing Performance of Environmental Friendly Plasticizers Di(2-Ethylhexyl)-1, 2-Cyclohexane Dicarboxylate[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(10): 78-81.
- [47] 宋长统, 丁雪佳, 魏永飞, 等. 新型医用环保无毒增塑剂增塑 PVC 性能对比[J]. 塑料, 2017, 46(2): 43-46.
SONG Chang-tong, DING Xue-jia, WEI Yong-fei, et al. Comparison on Novel Environment-Friendly Nontoxic Plasticizers Modifying PVC[J]. Plastics, 2017, 46(2): 43-46.
- [48] 沈健, 傅俊红. 一种高相容性改性环氧增塑剂的制备方法及产品: CN105175362B[P]. 2017-09-01.
SHEN Jian, FU Jun-hong. High-Compatibility Modified Epoxy Plasticizer Preparation Method and Product Thereof: CN105175362B[P]. 2017-09-01.
- [49] JIA Pu-you, ZHANG Meng, HU Li-hong, et al. A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich Base of Waste Cooking Oil Methyl Ester[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1589.
- [50] 王一鸣, 杜永刚, 杨明明, 等. 基于呋喃二甲酸的新型生物基增塑剂的制备及其增塑效果研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(12): 63-68.
WANG Yi-ming, DU Yong-gang, YANG Ming-ming, et al. Preparation and Plasticizing Effect of Novel Bio-Base Plasticizers Based on Furanedicarboxylic Acid[J]. China Plastics, 2019, 33(12): 63-68.
- [51] 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.
LI Yong-peng, CUI Ran, XI Zhen-hao, et al. Application of Bio-Based Plasticizer Isosorbide Diheptanoate in PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3): 22-27.
- [52] 李文博, 任亮, 陶子俊, 等. 异山梨醇基增塑剂的制备及其增塑 PVC 的性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 123-126.
LI Wen-bo, REN Liang, TAO Zi-jun, et al. The Design and Preparation of Isosorbide-Based Plasticizer and Its Application in Poly(Vinyl Chloride)[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 123-126.