

环氧松香基增塑剂的制备及其对聚氯乙烯的性能研究

刘城鸿, 黄燕, 韦炜, 马利升, 王嘉杰, 关智森, 梁成超, 杨富杰, 李侨光*

仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东 广州

Email: liqiaoguang8799@163.com

收稿日期: 2021年4月1日; 录用日期: 2021年4月30日; 发布日期: 2021年5月12日

摘要

本文将合成目标产物环氧松香基增塑剂: 氢化松香缩水甘油酯, 丙烯海松酸二缩水甘油酯, 富马海松酸三缩水甘油酯。环氧松香基增塑剂分别与邻苯二甲酸二辛酯(DOP)复配使用增塑聚氯乙烯(PVC)。采用红外光谱对环氧松香基增塑剂进行了结构表征, 采用扫描电子显微镜(SEM), X射线衍射(XRD)对改性PVC结构表征, 采用万能试验机、差示扫描量热仪、接触角、溶剂试验对改性PVC性能表征。结果表明, 合成了目标产物环氧松香基增塑剂, 其对PVC有良好的增塑效果。改性PVC维持良好的应用热稳定性和亲水性, 其机械力学性得到了较大的提升, 其中R2的拉伸强度分别为27 MPa; 相对的断裂伸长率为164%。并具有良好的耐酸碱溶液的迁移性。因此, 环氧松香基增塑剂可作为一种良好的生物基增塑剂。

关键词

松香衍生物, 增塑剂, 聚氯乙烯

Preparation of Epoxy Rosin Based Plasticizer and Its Properties in PVC

Chenghong Liu, Yan Huang, Wei Wei, Lisheng Ma, Jiajie Wang, Zhisen Guan, Chengchao Liang, Fujie Yang, Qiaoguang Li*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou Guangdong

Email: liqiaoguang8799@163.com

Received: Apr. 1st, 2021; accepted: Apr. 30th, 2021; published: May 12th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 刘城鸿, 黄燕, 韦炜, 马利升, 王嘉杰, 关智森, 梁成超, 杨富杰, 李侨光. 环氧松香基增塑剂的制备及其对聚氯乙烯的性能研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(3): 132-140. DOI: 10.12677/hjct.2021.113019

Abstract

In this paper, the target products of epoxy rosin-based plasticizer: hydrogenated rosin glycidyl ester, propylene pimaric acid diglycidyl ester, triglycidyl fumarate and dioctyl phthalate (DOP) were mixed with plasticized polyvinyl chloride (PVC) respectively. The structure of epoxy rosin-based plasticizer was characterized by infrared spectroscopy. The structure of modified PVC was characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). The properties of modified PVC were characterized by universal testing machine, differential scanning calorimeter, contact angle and solvent test. The results showed that the target product epoxy rosin-based plasticizer was synthesized and it had good plasticizing effect on PVC. The modified PVC maintained good thermal stability and hydrophilicity, and its mechanical properties were greatly improved, in which the tensile strength of R2 was 27 MPa, the relative elongation at break was 164%, and it was resistant to the migration of acid and alkali solution. Therefore, epoxy rosin-based plasticizer can be used as a good bio-based plasticizer.

Keywords

Rosin Derivative, Plasticizer, Polyvinyl Chloride

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, PVC 是世界上产量最大的通用塑料之一, 在建筑材料、工业制品、食品包装、儿童玩具等方面均有广泛应用[1]。增塑剂的使用随着 PVC 的消费产量增加而不断增加, 如比较常用的有邻苯二甲酸酯: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP); 邻苯二甲酸二乙酯(DEP); 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)等。现今, 人们环保意识增强, 研究发展邻苯二甲酸酯类增塑剂会由塑料迁移到环境中, 对环境和人体生理毒性潜在一定的危害, 影响其应用范围[2] [3]。因此开发低毒、环保可再生的生物基型增塑剂替代或部分替代邻苯二甲酸酯类增塑剂是迫切解决的方向。

松香是产量丰富的可再生资源, 具有稳定的氢化菲环结构和活性基团: 羧基和共轭双键, 因此可发现酯化、加成、胺化等反应, 生成一系列衍生物, 广泛应用于油墨、环氧树脂、硅橡胶等。但松香在增塑剂的应用领域鲜见报道[4] [5]。本文以松香为原料, 制备成与邻苯二甲酸酯类结构相类似的增塑剂, 期待其与 PVC 塑料相容性良好, 使 PVC 综合性能优异, 替代或部分替代传统增塑剂的新型生物基增塑剂——环氧松香基增塑剂。通过引入松香氢化菲环可替代邻苯二甲酸酯类结构的芳环结构, 而新引入环氧基团, 可提高制备塑料的热稳定性。

2. 实验

2.1. 材料与仪器

精制松香, 氢化松香, 工业级, 湖北松本林业科技股份有限公司; 环氧氯丙烷, 苄基三乙基氯化铵, 氧化钙, 氢氧化钠, 聚氯乙烯(粉), 四氢呋喃, 丙烯酸, 富马酸, 邻苯二甲酸二辛酯, 均来自阿拉丁试剂有限公司, 其他试剂为分析纯。

2.2. 环氧基松香的制备

根据文献方法制备了丙烯海松酸和富马海松酸并用钾盐-酸化法提纯(实验室自制, 纯度 95%)。按文献[4][5]方法制备, 氢化松香(60 g)、环氧氯丙烷(200 g)和催化剂苄基三乙基氯化铵(0.457 g)混合到三口烧瓶中, 在氮气保护下保温 117℃ 反应 2 h, 降温至 60℃, 加入氢氧化钠(7.94 g)和氧化钙(11.12 g), 继续反应 3 h, 用硅藻土过滤, 真空脱除溶剂即得红棕色粘稠液体 - 氢化松香缩水甘油酯。按同样的方法和工艺, 分别以丙烯海松酸和富马海松酸制备了丙烯海松酸二缩水甘油酯和富马海松酸三缩水甘油酯。合成工艺路线见图 1。

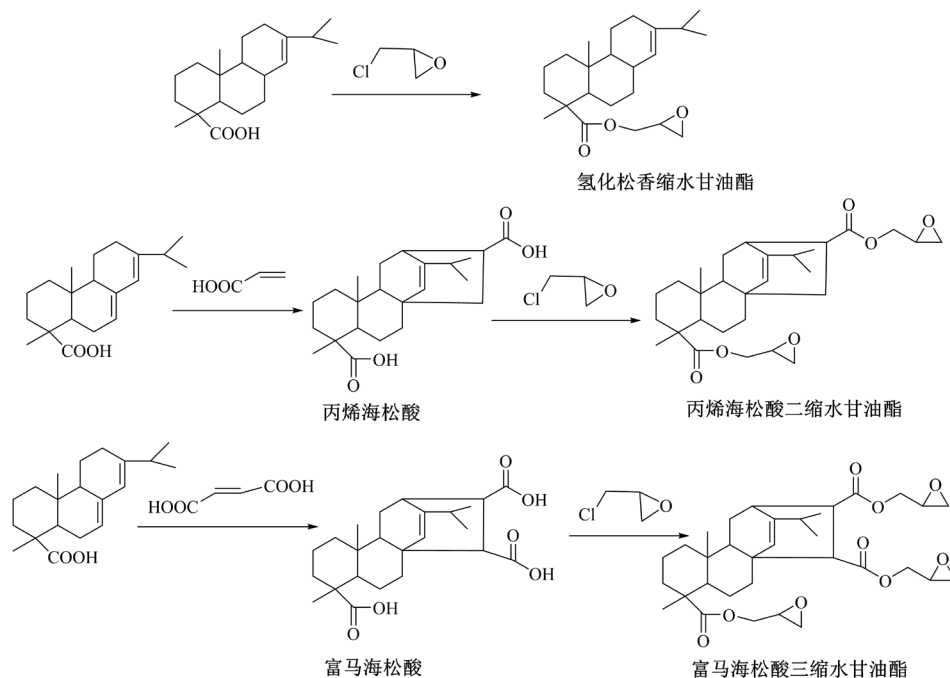


Figure 1. Synthesis process of epoxy rosin based plasticizer
图 1. 环氧松香基增塑剂合成工艺路线

2.3. 环氧基松香增塑改性 PCV 的制备

按照表 1 的配方, 将环氧松香酯装进烧杯中, 加入 50 ml 四氢呋喃溶液, 缓缓倒入聚氯乙烯粉, 加热半小时后, 倒于表面皿中待溶剂挥发, 制得改性聚氯乙烯薄膜。

Table 1. Formula of epoxy rosin ester modified PVC

表 1. 环氧松香酯改性聚氯乙烯的配方

编号	PVC (g)	增塑剂	
		DOP (g)	环氧松香基增塑剂 (g)
R0	3	0	0
R1	3	0.3	氢化松香缩水甘油酯 0.6
R2	3	0.3	丙烯海松酸二缩水甘油酯 0.6
R3	3	0.3	富马海松酸三缩水甘油酯 0.6

2.4. 分析与表征

2.4.1. 红外分析

使用红外光谱仪(Spectrum 100, 美国), 扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

2.4.2. SEM 电镜分析

用扫描电子显微镜(EVO18, 德国)检测改性聚氯乙烯样品的微观结构形貌。

2.4.3. XRD 分析

以 X-射线衍射仪(BrukerD8, 德国)表征样品的结构, 扫描角度从 10 到 80 。

2.4.4. DSC 分析

用差示扫描量热仪(Q200, 美国)对改性聚氯乙烯样品检测, 测试条件: $-20^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气流速 $20\text{ ml}/\text{min}$ 。

2.4.5. 机械力学性能测试

采用深圳新三思 MCT4304 型万能拉力试验机进行测试。室温, 拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$, 取 3 个平行样。

2.4.6. 接触角分析

用接触角(Theta 型, 瑞士)测量仪测量样品的接触角。

2.4.7. 耐迁移分析

按照 ASTM-1239-98, 配置蒸馏水、10% HCl 溶液、10% HNO_3 溶液、10% 氨水溶液, 将 PVC 试片浸没其中, 室温控制在 23°C , 浸泡 24 h。取出试片后, 洗涤、擦干、置于 30°C 烘箱中干燥 24 h。记录浸渍前后试片的质量变化。

3. 结果与分析

3.1. 环氧松香基增塑剂的红外分析

图 2 为环氧松香基增塑剂红外谱图, 通过文献阅读氢化松香、丙烯海松酸和富马海松酸在 1696 cm^{-1} 附近处为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰[4] [5]。通过分析羰基峰几乎完全消失, 于 1725 cm^{-1} 处和 910 cm^{-1}

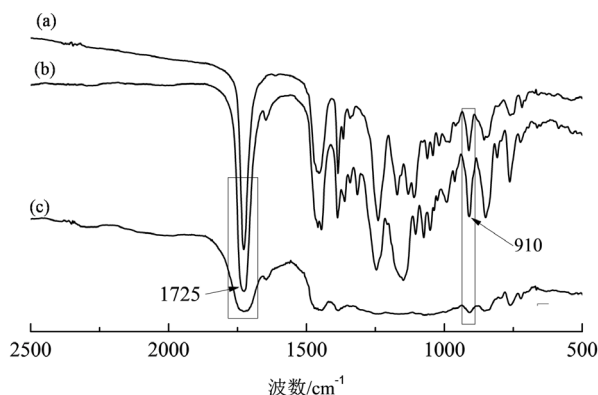


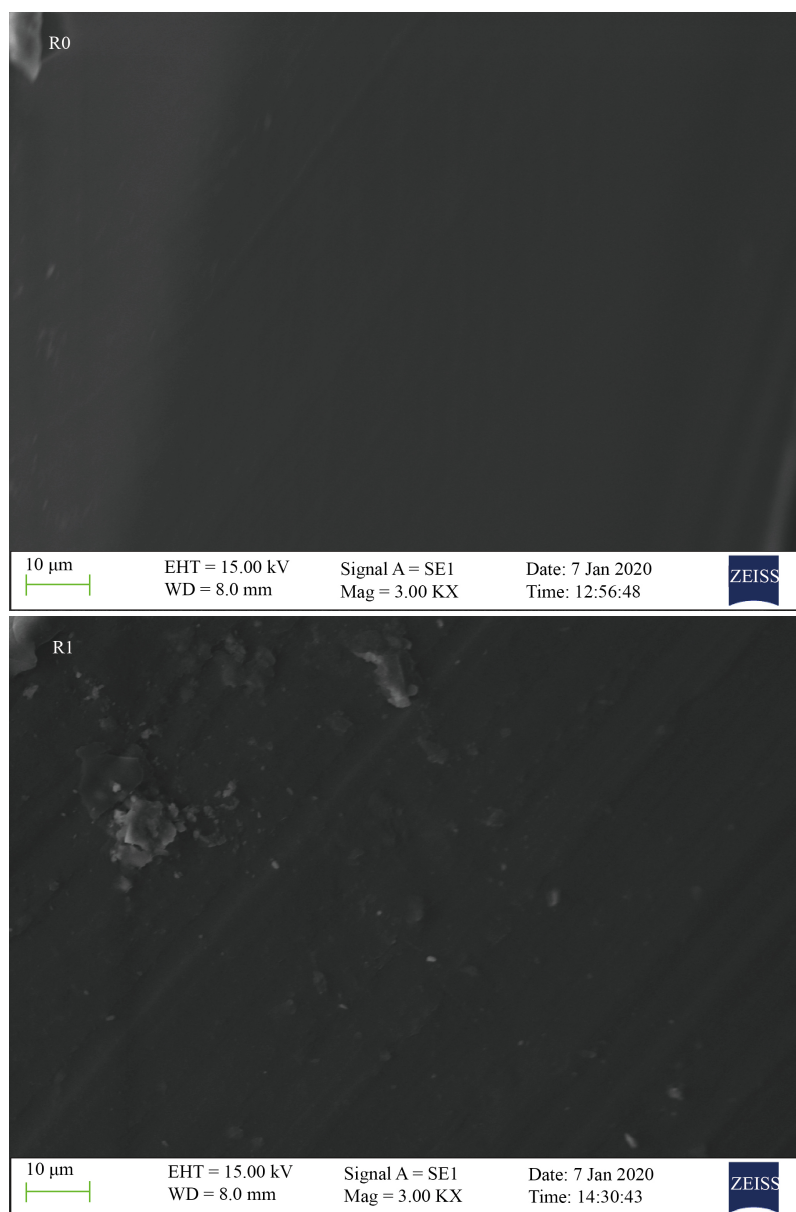
Figure 2. Infrared spectrum of epoxy rosin based plasticizer: (a) is hydrogenated rosin glycidyl ester; (b) is propylene pimaric acid diglycidyl ester; (c) is fumaric acid triglycidyl ester

图 2. 环氧松香基增塑剂红外谱图: (a)为氢化松香缩水甘油酯; (b)为丙烯海松酸二缩水甘油酯; (c)为富马海松酸三缩水甘油酯

处分别新生成酯基 C=O 伸缩振动和环氧基吸收峰, 说明羧基与环氧氯丙烷成功发生开环闭环反应, 已成功制备出氢化松香缩水甘油酯, 丙烯海松酸二缩水甘油酯, 富马海松酸三缩水甘油酯。

3.2. 环氧松香基增塑改性 PVC 的结构分析

采用 SEM 对改性 PVC 的微观形态进行研究[6], 由图 3(a)可得, R0 样品的 SEM 图比较光滑, 而 R1、R2、R3 均出现了纹理或者一些小颗粒。其中 R2 出现了均匀的纹理, 说明增塑剂与 PVC 相容性更好, 更加均匀的相, 而 R1 和 R3 都出现了小颗粒的分布, 说明可能增塑剂与 PVC 相容性稍微差些, 这对 PVC 的增塑效果影响不利, 这与 PVC 制品的机械力学性能相一致。图 3(b)为改性 PVC XRD 谱图, 分析(b)图改性 PVC XRD 图谱[7], PVC 材料为弱晶相或无晶相结构, 谱图与文献报道相一致, 改性 PVC 的 XRD 曲线没有发生明显的改变, 增塑剂分子引入到 PVC 结构, 极性基团的相互作用, 增加了链段的距离和活动空间, PVC 基本结构没有较大的变化。



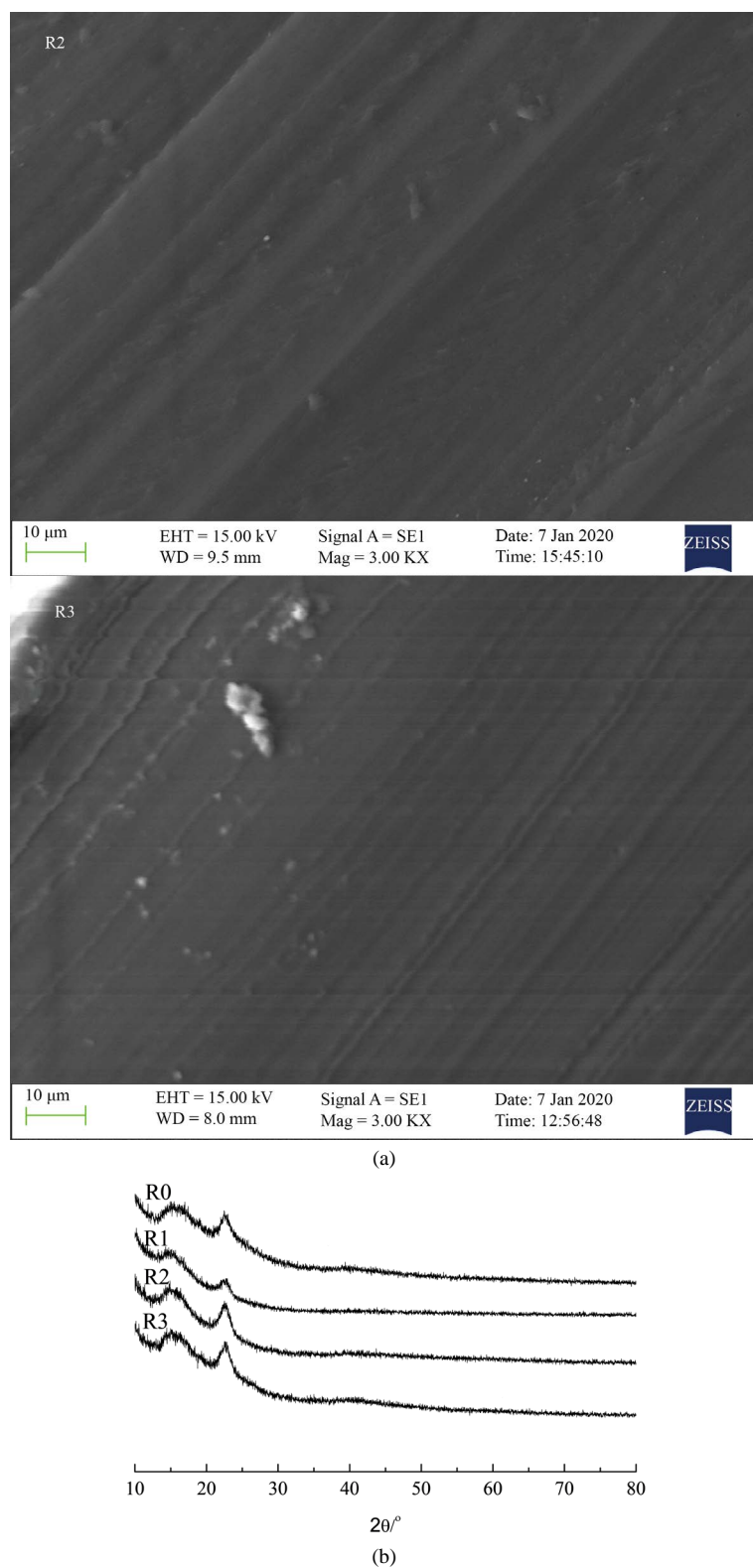


Figure 3. Structural analysis of epoxy rosin based plasticized PVC: (a) is SEM picture of modified PVC; (b) is XRD spectrum of modified PVC

图 3. 环氧松香基增塑改性 PVC 的结构分析:(a)为改性 PVC SEM 图片;(b)为改性 PVC XRD 谱图

3.3. 环氧松香基增塑改性 PVC 的性能分析

图 4(a)为改性 PVC 的机械力学性能曲线图[8] [9] [10], 可看出 R0 的拉伸强度为 28 MPa, 而显示出很大的脆性, 几乎没有断裂伸长率。对比曲线可看出改性 PVC 显示了显著的增塑效果。R1、R2、R3 的拉伸强度分别为 17 MPa、27 MPa、18 MPa; 相对的断裂伸长率为 160%、164%、188%, 结果显示氯化松香缩水甘油酯增塑效果最差, 原因可能是其环氧键含量相对较少。而丙烯海松酸二缩水甘油酯的整体机械力学性能比较优越, 原因是 R3 的 SEM 图出现小颗粒的现象, 而丙烯海松酸二缩水甘油酯分布相对均匀。同时丙烯海松酸二缩水甘油酯含有相对较多的酯基和环氧基团。

图 4(b)为改性 PVC 的 DSC 曲线图[11], 结果可看出 R0 在 50 度左右, 有个小的吸热峰, 可能是聚氯乙烯的规整性链段结晶熔融峰。而改性 PVC R1、R2、R3 则在测试范围没有明显的吸放热峰, 可能是增塑剂分散于 PVC 分子链之间, 削弱了原来分子链段的规整性。测试温度范围为-20 到 110 度, 说明改性 PVC 在日常应用范围有良好的热稳定性。

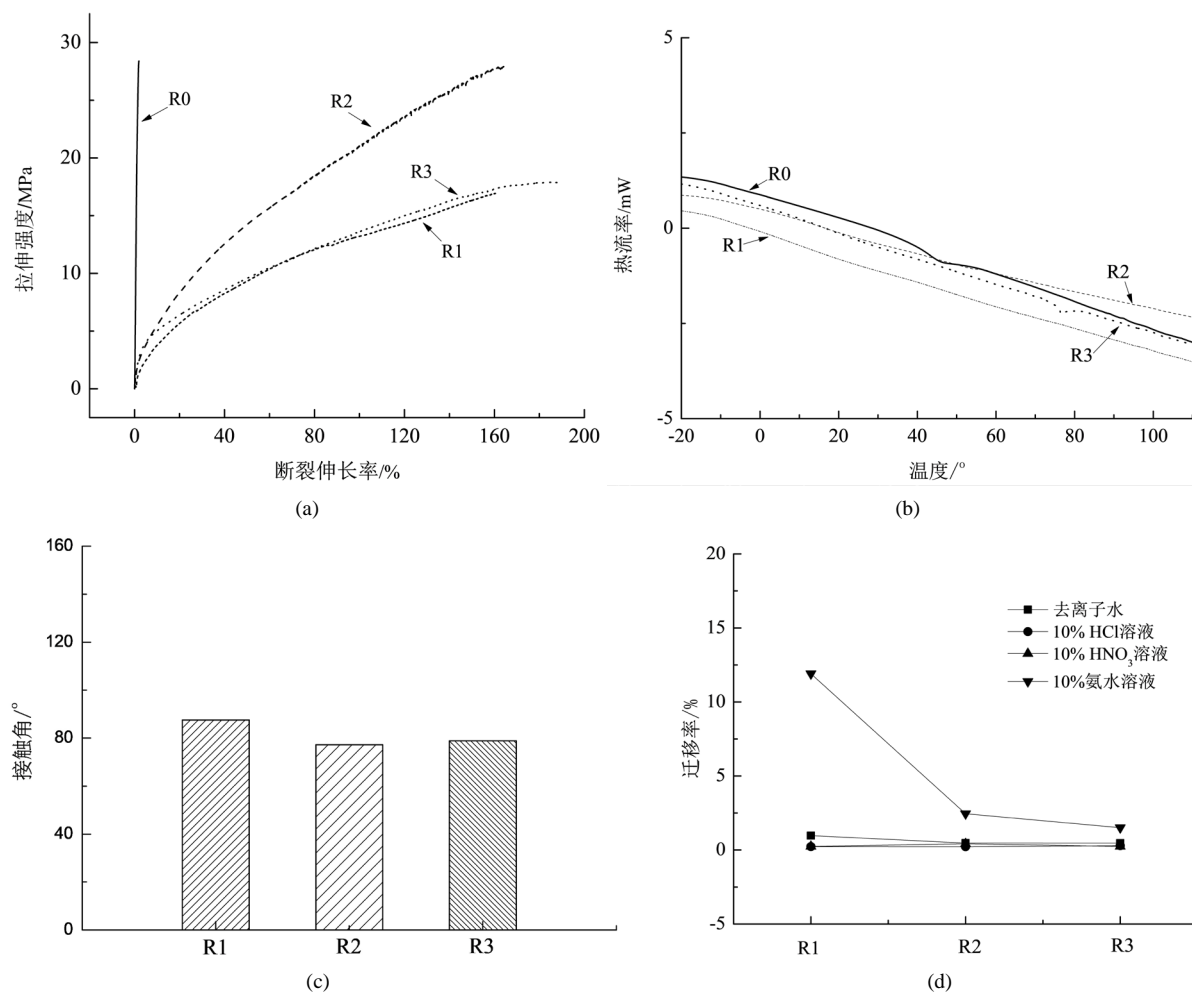


Figure 4. Performance analysis of epoxy rosin based plasticized PVC: (a) is mechanical properties of modified PVC; (b) is DSC analysis of modified PVC; (c) is hydrophilicity analysis of modified PVC; (d) is migration resistance analysis of modified PVC

图 4. 环氧松香基增塑改性 PVC 的性能分析: (a)为改性 PVC 机械力学性能; (b)为改性 PVC DSC 分析; (c)为改性 PVC 亲水性分析; (d)为改性 PVC 耐迁移性分析

图 4(c)为改性 PVC 表面亲疏水性的表征测试, R1、R2、R3 分别为 87°、77°、79°, 改性 PVC 表现出亲水性, 可能是由于增塑剂的极性基团酯基和环氧基团所导致。接触角 $R1 > R2 \approx R3$, 可能原因是疏水性氢化菲环与极性亲水基团的不同含量导致的。

图 4(d)显示改性 PVC 在去离子水、10% HCl 溶液、10% HNO₃ 溶液、10% 氨水溶液中的迁移量[12] [13]。从图可以看出三种环氧松香基增塑剂在溶剂中的迁移量逐渐减少。特别是耐酸性溶液介质, 体现出较好的耐迁移性。可能原因是环氧松香基增塑剂含有氢化菲环类刚性苯环和极性基团酯基和环氧基, 从而具有更强的耐迁移性, 增塑剂能维持留在 PVC 中, 保持其力学性能和热稳定性, 避免增塑剂迁移对人身和环境潜在的威胁。

4. 结论

1) 以松香为原料, 合成了环氧松香基增塑剂, 并用其制备增塑改性 PVC。

2) 从 SEM、XRD、DSC 和接触角的表征分析, 生物基增塑剂对改性 PVC 热稳定性良好、结构影响不明显, 表现出亲水性能。

3) 环氧松香剂增塑剂明显解决 PVC 易脆性的难题, 机械力学性能, 其中 R2 的拉伸强度分别为 27 MPa; 相对的断裂伸长率为 164%。同时环氧松香基增塑剂表现出良好的耐酸碱溶液迁移性能, 综合结果表明环氧松香基增塑剂是良好的生物基增塑剂。

基金资助

广东省科技专项资金(“大专项 + 任务清单”)项目(2019067), 揭阳市科技计划项目(2019031), 广东省大创项目(S201911347024)。

参考文献

- [1] 钱伯章. 我国高档增塑剂发展趋势分析(一) [J]. 上海化工, 2016, 141(3): 32-37.
- [2] 钱伯章. 我国高档增塑剂发展趋势分析(二) [J]. 上海化工, 2016, 141(4): 36-41.
- [3] 石万聪. 增塑剂的毒性及相关限制法规[J]. 塑料助剂, 2010(3): 6-10.
- [4] Yang, X., Li, Q., Li, Z., *et al.* (2019) Preparation and Characterization of Room-Temperature Vulcanized Silicone Rubber Using Acrylpimanic Acid-Modified Aminopropyltriethoxysilane as a Crosslinking Agent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 4964-4974. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05597>
- [5] Li, Q., Huang, X., Liu, H., *et al.* (2017) Properties Enhancement of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber by Rosin Modified Aminopropyltriethoxysilane as a Cross-linking Agent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 10002-10010. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01943>
- [6] 李小英. 环氧腰果酚增塑剂的制备及其性能研究[D]. [硕士学位论文]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017.
- [7] 瞿军, 杨政硕, 谭永昊, 等. 一步干磨法制备聚氯乙烯(PVC)微粉蜡[J]. 中南民族大学学报自然科学版, 2020, 39(1): 7-11.
- [8] Song, F., Jia, P., Xia, H., *et al.* (2020) Rosin-Derived Poly(Vinyl Chloride) Plasticizer: Synthesis, Structure, and Properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **26**, 180-186. <https://doi.org/10.1002/vnl.21731>
- [9] Jia, P., Ma, Y., Zhang, M., *et al.* (2019) Designing Rosin-Based Plasticizers: Effect of Differently Branched Chains on Plasticization Performance and Solvent Resistance of Flexible Poly(Vinyl Chloride) Films. *ACS Omega*, **4**, 3178-3187. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03612>
- [10] 李小英, 聂小安, 陈洁, 等. 桐油基环氧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(2): 28-33.
- [11] 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.
- [12] 冯国东, 贾普友, 汤慧敏, 等. 大豆油脂脂肪酸多酯的制备及其对 PVC 增塑性能研究[J]. 林产化学与工业, 2019, 39(5): 50-58.

- [13] Ma, Y., Liao, S., Li, Q., *et al.* (2019) Physical and Chemical Modifications of Poly(Vinyl Chloride) Materials to Prevent Plasticizer Migration—Still on the Run. *Reactive and Functional Polymers*, **147**, Article ID: 104458. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458>