



(21) 申请号 201911189792.0

(22) 申请日 2019.11.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110963984 A

(43) 申请公布日 2020.04.07

(73) 专利权人 南京奥凯索生物技术有限公司
地址 210032 江苏省南京市江北新区药谷
大道11号加速器二期5幢203室
专利权人 南京工业大学

(72) 发明人 曹飞 陆彦宇 何壮 武红丽
林长渠 欧阳平凯

(74) 专利代理机构 南京新慧恒诚知识产权代理
有限公司 32424
专利代理师 王月霞

(51) Int.Cl.

C07D 307/68 (2006.01)

C08K 5/1535 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105555854 A, 2016.05.04

CN 107573496 A, 2018.01.12

CN 103201328 A, 2013.07.10

CN 109796626 A, 2019.05.24

US 2015094491 A1, 2015.04.02

审查员 杜珩

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

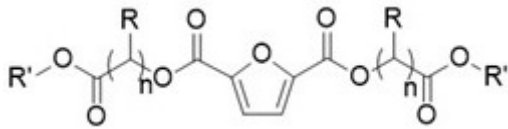
(54) 发明名称

一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂及其应用。该呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂由三部分组成：呋喃二甲酰部分、由羧基酸低聚化形成的聚酯部分和末端封端醇部分。该增塑剂可以应用在聚合物增塑方面，特别在PVC中表现出良好的相容性和增塑效率。同时，该增塑剂所需原料来源均可来源于生物质，具有较好的可再生性。

1. 一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂,所述增塑剂结构式如下所示



R=H, 烷基; R' =烷基; n=1-10;

呋喃二甲酸酯包括三部分:呋喃二甲酸部分、由羧基酸低聚化形成的聚酯部分和聚酯末端封端醇部分。

2. 根据权利要求1所述的一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂,其特征在于,所述的羧基酸为羟基乙酸、2-羟基丙酸、3-羟基丙酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、2-羟基戊酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸、2-羟基己酸、3-羟基己酸、4-羟基己酸、5-羟基己酸、6-羟基己酸;低聚化羧基酸的聚合度是2-10。

3. 根据权利要求1所述的一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂,其特征在于,所述的聚酯末端封端醇为甲醇、乙醇、丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、异己醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、异辛醇、庚醇、壬醇、癸醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇。

4. 根据权利要求1所述的一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂,其特征在于,所述的呋喃二甲酰-聚羧基酸酯合成方法包括:(1)羧基酸低聚化;(2)低聚羧基酸与封端醇进行酯化;(3)呋喃二甲酸或其酰氯、酸酐衍生物与低聚羧基酸酯进行酯化。

5. 增塑剂组合物,其特征在于,包含权利要求1-4中任一项的至少一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯。

6. 权利要求1至4中任意一项所述的一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂在聚合物增塑中的应用,包括:塑料、橡胶、粘合剂、密封材料、油漆、增塑溶胶、合成革、油墨中的应用。

7. 权利要求5所述的增塑剂组合物在聚合物增塑中的应用,包括:塑料、橡胶、粘合剂、密封材料、油漆、增塑溶胶、合成革、油墨中的应用。

8. 根据权利要求6或7所述的应用,其特征在于,所述的聚合物选自:聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、氟聚合物、聚乙烯醇、苯乙烯聚合物、聚烯烃、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙二醇、聚氨酯、聚乳酸、聚羟基丁酸、聚酯、淀粉、纤维素及其衍生物、橡胶,以及以所述聚合物或其单体的混合物或共聚物。

9. 根据权利要求6或7所述的应用,其特征在于,每100份聚合物中添加2-200质量份的呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂。

一种呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的增塑剂:呋喃二甲酰-聚羧基酸酯,特别是涉及呋喃二甲酰-聚羧基酸酯的结构、合成和在聚合物增塑方面的应用。

背景技术

[0002] 在我国增塑剂的产品结构中,邻苯二甲酸酯类使用量最多。近年来,人们发现邻苯二甲酸酯类在环境中稳定持久,不仅能造成环境污染,如果渗入食物中还可能危害人体健康。有动物实验研究表明,邻苯二甲酸酯类具有生殖发育毒性,免疫毒性,胚胎毒性,肝脏毒性及致癌性等。尽管国际上对于邻苯二甲酸酯类是否致癌到仍争论不休,但对邻苯二甲酸酯类存在潜在的致癌危险,国际上已开始采取相应的措施,限制邻苯二甲酸酯类的使用范围。目前,美国环境保护总局根据国家癌症研究所的研究结果,已经停止了6种邻苯二甲酸酯类的工业生产;瑞士政府决定在儿童玩具中禁止使用邻苯二甲酸酯类;德国已在与人体、卫生食品相关的所有塑料制品中禁止使用邻苯二甲酸酯类;在日本,邻苯二甲酸酯类作为塑料助剂仅限于在工业塑料制品中应用。全球已加快了无毒增塑剂产品的研发,先后开发了柠檬酸酯类、环氧大豆油、偏苯三酸酯类、均苯四酸四辛酯、癸二酸二正己酯、1,2-环己烷二酸酯等一系列环保无毒增塑剂。但这些增塑剂总存在有成本过高、与PVC相容性差等各种各样的缺陷,造成现在增塑剂市场仍然以邻苯二甲酸酯类占有巨大市场。

[0003] 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种从生物质获取的、同样具有与邻苯二甲酸相似的芳环和二酸结构的化合物,由其形成的酯具有与邻苯二甲酸相似的增塑能力。各大化工公司均在呋喃二甲酸酯作为增塑剂方面进行了研究,例如:赢创奥克森诺有限责任公司开发了一系列呋喃二甲酸酯作为增塑剂,包括呋喃二甲酸的C11-C13二烷基酯(CN201280009803.2)、呋喃二甲酸戊酯(CN201280010193.8)和呋喃二甲酸庚酯(CN201280010195.7)。这些呋喃二甲酸酯表现出良好的PVC增塑性能,不仅能够替代邻苯二甲酸酯类增塑剂,甚至在一些指标上优于邻苯二甲酸酯类增塑剂。陶氏环球也开发了2,5-呋喃二甲酸二烷基酯增塑剂(CN201480030067.8、CN201480028778.1),此类增塑的聚合物组合物可以用于形成各种制品,如涂布导体。The Dow Chemical Company的Chaudhary也报道了呋喃二甲酸酯与环氧脂肪酸酯混合用于PVC的增塑,表现出比邻苯二甲酸酯类增塑剂更优的增塑效率(J. Appl. Polym. Sci. 2015, 132, 42382)。南京工业大学的曹飞也公开了一种制备浅色的2,5-呋喃二甲酸二酯的方法(CN201610165975.9),该2,5-呋喃二甲酸二酯也可以应用于PVC的增塑。

[0004] 同时,呋喃二甲酸能够通过体内三羧酸循环(TCA)代谢,与邻苯二甲酸不可降解相比具有极大的优势。2014年欧盟食品安全局就2,5-呋喃二甲酸用于食品接触材料的安全性评估发布意见认为:呋喃二甲酸在人体不会产生积累风险,对消费者不构成威胁。这些均表明FDCA酯作为一种绿色无毒增塑剂,具有可替代PEAs的潜力。

[0005] 虽然呋喃二甲酸酯作为增塑剂在增塑PVC方面已经表现出良好的效果,但仍然存在有以下一些问题:大多数呋喃二甲酸酯是固体(少量混合醇表现为液体),在使用过程中

多有不便；呋喃二甲酸酯的分子量较小，容易从增塑的聚合物中迁移出来；呋喃二甲酸仅含有两个羧基，不能提供更多的酯键来提高增塑剂与聚合物的粘附力。因此现有的呋喃二甲酸酯增塑剂还需要进一步优化改进。

发明内容

[0006] 本发明主要涉及一种新型的增塑剂--呋喃二甲酰-聚羟基酸酯，特别是涉及呋喃二甲酰-聚羟基酸酯的结构、合成和在聚合物增塑方面的应用。

[0007] 该呋喃二甲酰-聚羟基酸酯结构包括三部分：呋喃二甲酸部分、由羟基酸低聚化形成的聚酯部分和聚酯末端封端醇部分。

[0008] 在呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物中，羟基酸部分可以是羟基乙酸、2-羟基丙酸、3-羟基丙酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、2-羟基戊酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸、2-羟基己酸、3-羟基己酸、4-羟基己酸、5-羟基己酸、6-羟基己酸等；低聚化羟基酸的聚合度是2-10。

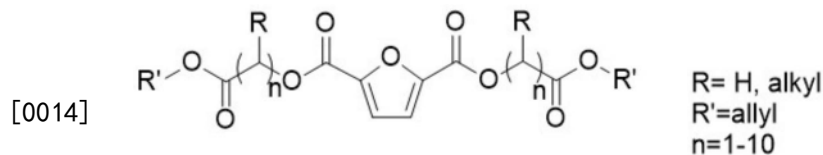
[0009] 在呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物中，聚酯末端封端醇可以是甲醇、乙醇、丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、异己醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、异辛醇、庚醇、壬醇、癸醇、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇等。

[0010] 呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物合成步骤分为三步：

[0011] (1) 羟基酸低聚化，在低聚化过程中，可根据后续应用要求调节低聚化的程度，一般控制聚合度在2-10左右，低聚化的聚羟基酸不需要分离，直接用于后一步的酯化；

[0012] (2) 前一步制备低聚羟基酸末端带有羧基，不利于作为增塑剂使用，需要采用醇进行封端酯化；酯化过程可以加入酯化催化剂促进反应过程，酯化催化剂可以是无机酸、有机酸、固体酸等，同时，在酯化过程中低聚羟基酸可能进一步低聚化；

[0013] (3) 低聚羟基酸酯仍然存在一个末端羟基，可以与呋喃二甲酸或其酰氯、酸酐衍生物进行酯化反应形成目标产物：呋喃二甲酰-聚羟基酸酯 (I)。



(I)

[0015] 常用增塑剂的结构可分为三部分：(1) 直链/支链烷烃结构，用于撑开聚合物分子，提高聚合物分子的可移动性；(2) 酯键，与聚合物中氢键相结合，提高增塑剂与聚合物的粘附力；(3) 芳环，用于增强增塑剂与聚合物的相容性。但除了芳环外，其他两部分在各种增塑剂中均存在。呋喃二甲酸酯类增塑剂满足了以上的三部分结构要求，需要解决的是降低其熔点、降低迁移率和增强粘附力。因此我们设计了一种新型的呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物 (I)。该类化合物具有更多的酯键，增强了增塑剂与聚合物的粘附力；提高了呋喃二甲酸酯类化合物的分子量，降低挥发性、迁移性，耐抽出，能较长久的保留于被增塑的制品中；羟基酸和封端醇的结构可变性较大，呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物的分子量、化学结构均可调节，可根据不同的聚合物开发相应的增剂。

[0016] 呋喃二甲酰-聚羟基酸酯类化合物增塑剂可以单独使用，也可以与其他增塑剂混

合形成组合物使用。

[0017] 该类呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂或与其他增塑剂混合形成组合物,主要应用于聚合物增塑,包括:塑料、橡胶、粘合剂、密封材料、涂料、漆料、油漆、增塑溶胶、合成革、油墨中的应用。

[0018] 这些聚合物包括:聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、氟聚合物、聚乙烯醇、苯乙烯聚合物、聚烯烃、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚乙二醇、聚氨酯、聚乳酸、聚羧基丁酸、聚酯、淀粉、纤维素及其衍生物、橡胶,以及以所述聚合物或其单体的混合物或共聚物。

[0019] 呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂或与其他增塑剂混合形成组合物在聚合物中的用量为:每100份聚合物中添加2-200质量份的呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂。

[0020] 有益效果:本发明制备了一类呋喃二甲酰-聚羧基酸酯化合物,该类化合物可以用于聚合物的增塑,表现出比邻苯二甲酸酯类增塑剂更低的迁移率和更高的增塑效率。同时,该增塑剂所需原料来源均可来源于生物质,具有较好的可再生性。

附图说明

- [0021] 图1呋喃二甲酰-乳酸丁酯的核磁氢谱;
 [0022] 图2呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯的红外光谱;
 [0023] 图3呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯的核磁氢谱;
 [0024] 图4呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯的红外谱图;
 [0025] 图5呋喃二甲酰-聚羧基酸酯的DMA检测;
 [0026] 图6呋喃二甲酰-聚羧基酸酯的迁移率检测。

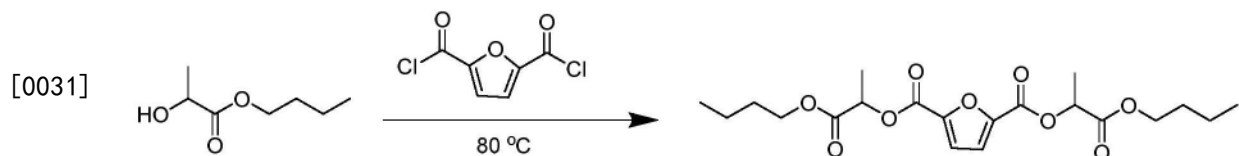
具体实施方式

[0027] 根据下述实施例,可以更好地理解本发明。然而,实施例所描述的内容仅用于说明本发明,而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

[0028] 实施例1:呋喃二甲酰-乳酸丁酯的制备

[0029] 反应路线如下:

[0030] 酰氯法:



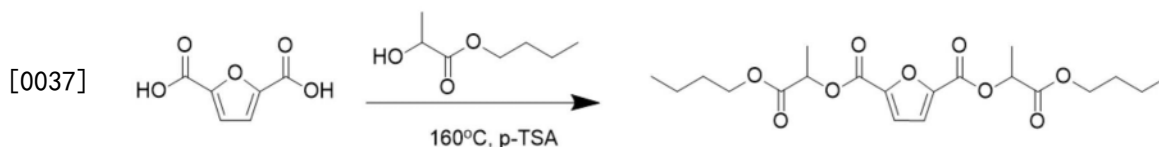
[0032] 式1酰氯法呋喃二甲酰-乳酸丁酯的制备

[0033] 呋喃二甲酰氯的制备:可参照《有机合成实验手册》中关于酰氯制备的方法,也可以参考专利CN201280009803.2、CN201610165975.9中公开的方法制备。

[0034] 聚乳酸单封端醚制备:乳酸丁酯可从市面上购买,也可以参考专利CN201710531866.9、CN201610546423.2中公开的方法制备。

[0035] 呋喃二甲酰-乳酰-丁酯:将乳酸丁酯与呋喃二甲酰氯按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酰氯和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乳酸丁酯。

[0036] 直接酯化法:

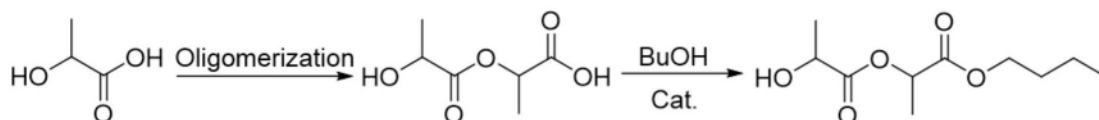


[0038] 式2直接酯化法呋喃二甲酰-乳酸丁酯的制备

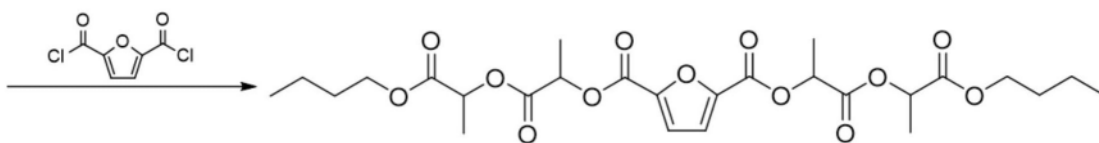
[0039] 将乳酸丁酯与呋喃二甲酸按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,加入酯化催化剂对甲苯磺酸,160℃反应。通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酸和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乳酸丁酯。核磁氢谱如图1所示,0.9ppm处是丁醇上甲基,1.5ppm附近代表丁醇上靠近末端甲基的两个亚甲基以及乳酸上甲基,4.0-4.5ppm是丁醇上靠近酯键的亚甲基,5.0-5.5ppm是乳酸上的次甲基,7.5ppm附近代表呋喃上的H。

[0040] 实施例2:呋喃二甲酰-二聚乳酸丁醇酯的制备

[0041] 反应路线如下:



[0042]



[0043] 式3酰氯法呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯的制备

[0044] (1) 二聚乳酸:在三口烧瓶中加入36.0g (0.4mol) 乳酸,设置油浴温度130℃,水泵持续抽负压下(-0.1MPa)进行反应,反应两个小时左右得到乳酸二聚体,具体通过测定酸值确定聚合度。

[0045] (2) 二聚乳酸丁醇酯:反应(1)结束后,撤掉真空,装备分水器和冷凝管,向三口烧瓶中投入22.2g丁醇(摩尔比,酸/醇=1:1.5),催化剂0.77g (0.005mol) 对甲苯磺酸(反应物摩尔量的1%)和5.5mL(反应物质量10%)对二甲苯为带水剂,设置油浴温度160℃,加热回流分水至酸值不再降低为反应终点;原位-0.1MPa减压蒸馏,去除对二甲苯和剩余丁醇,得到聚乳酸丁醇酯。

[0046] (3) 呋喃二甲酰-二聚乳酸丁醇酯:反应(2)结束后,设置油浴80℃,继续加入19.3g (0.1mol) 呋喃二甲酰氯,在氮气保护下反应,尾气用饱和NaOH溶液吸收,当反应液澄清,反应体系不再产气即可停止反应,所得产物即为呋喃二甲酰-聚乳酸丁醇酯,红外光谱图如图2所示,1747cm⁻¹处为酯键中碳氧双键C=O的伸缩振动峰,1278、1224、1132cm⁻¹为酯键中C-O-C不对称伸缩振动峰,可以确定产物中有酯键结构的形成;1582、1458、1380cm⁻¹处为呋喃环骨架C=C双键的伸缩振动峰,3127cm⁻¹处是呋喃环C-H键伸缩振动峰,表明产物中存在呋喃环结构;

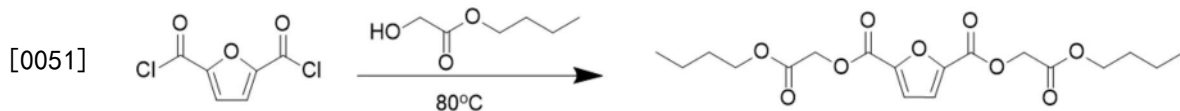
[0047] 核磁氢谱如图3所示,0.9ppm处是丁醇上甲基,1.5ppm附近代表丁醇上靠近末端甲基的两个亚甲基以及乳酸上甲基,4.0-4.5ppm是丁醇上靠近酯键的亚甲基,5.0-5.5ppm是

乳酸上的次甲基,7.5ppm附近代表呋喃上的H。

[0048] 实施例3:呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯的制备

[0049] 反应路线如下:

[0050] 酰氯法:



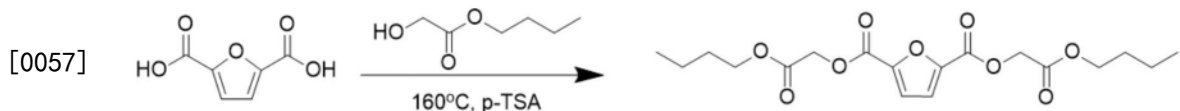
[0052] 式4酰氯法制备呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯

[0053] 呋喃二甲酰氯的制备:可参照《有机合成实验手册》中关于酰氯制备的方法,也可以参考专利CN201280009803.2、CN201610165975.9中公开的方法制备。

[0054] 乙醇酸丁酯的制备:乙醇酸丁酯可从市面上购买,也可以参考专利CN109550507A中公开的方法制备。

[0055] 呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯:将乙醇酸丁酯与呋喃二甲酰氯按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酰氯和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯。

[0056] 直接酯化法:

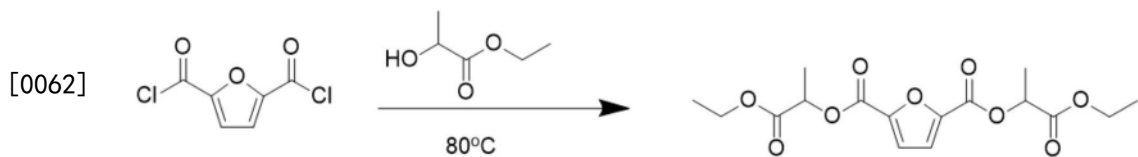


[0058] 式5直接酯化法制备呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯

[0059] 呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯:将乙醇酸丁酯与呋喃二甲酸按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,加入酯化催化剂对甲苯磺酸,160°C反应。通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酸和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯。

[0060] 实施例4:呋喃二甲酰-乳酸乙酯的制备

[0061] 酰氯法:



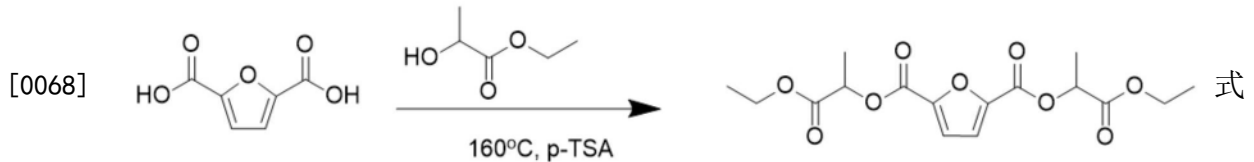
[0063] 式6酰氯法呋喃二甲酰-乳酸乙酯的制备

[0064] 呋喃二甲酰氯的制备:可参照《有机合成实验手册》中关于酰氯制备的方法,也可以参考专利CN201280009803.2、CN201610165975.9中公开的方法制备。

[0065] 乳酸乙酯制备:乳酸乙酯可从市面上购买,也可以参考专利CN109438228A中公开的方法制备。

[0066] 呋喃二甲酰-乳酸乙酯:将乳酸乙酯与呋喃二甲酰氯按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酰氯和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乳酸乙酯。

[0067] 直接酯化法:



7直接酯化法呋喃二甲酰-乳酸乙酯的制备

[0069] 呋喃二甲酰-乳酸乙酯:将乳酸乙酯与呋喃二甲酸按照摩尔比2:1.1的比例添加到三口烧瓶中,加入酯化催化剂对甲苯磺酸,160℃反应。通过测定酸值确认反应进程。反应结束后,用氢氧化钠溶液洗去多余的未反应的呋喃二甲酸和单酯。得到纯品呋喃二甲酰-乳酸乙酯。

[0070] 实施例5:呋喃二甲酰-聚羟基醇酸酯与PVC的相容性以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为对照,采用水价法评价呋喃二甲酰-乳酸丁酯、呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯、呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯与PVC的相容性,具体实验流程如下:

[0071] 水价法:称取增塑剂2.5克,加入25毫升丙酮,待完全相溶呈透明状态后,采用蒸馏水进行滴定,开始出现混浊时即为滴定终点,读取蒸馏水耗用毫升数蒸馏水耗用量越多,表明增塑剂与PVC树脂相容性越好。

[0072] 实验结果见表1

[0073] 表1水价法表征增塑剂相容性

[0074]

增塑剂名称	消耗蒸馏水量(g)
邻苯二甲酸二辛酯	4.24
呋喃二甲酰-乳酸丁酯	4.88
呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯	6.25
呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯	4.6

[0075] 实验结果表明:呋喃二甲酰-乳酸丁酯、呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯、呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯所需水量均大于DOP,表明呋喃二甲酰-聚乙/丙二醇醚酯类增塑剂与PVC树脂相容性更好。

[0076] 实施例6:呋喃二甲酰-羟基酸酯增塑PVC

[0077] 取250g PVC,加15g钙锌稳定剂,加分别加入50%(w/w)的呋喃二甲酰-乳酸丁酯、呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯等呋喃二甲酰-聚羟基酸酯增塑剂,以及传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和新型无毒增塑剂环己烷1,2-二甲酸二异壬基酯(DINCH)。经密炼机(XSS-300)密炼,平板硫化机(XLB-Q350.350.2)180℃热压5min、室温冷压10min处理后制的150*150*4mm样板,按照国标GB/T 1040将制备的样板切割制备用于性能测试的样条。以不加增塑剂和加入同样添加量的DOP为增塑剂为对照组。对于测定增塑剂迁移率的样品,则采用1mm厚模板压制。

[0078] 实施例7:呋喃二甲酰-聚羟基酸酯增塑PVC的力学性能通过测试呋喃二甲酰-聚羟基酸酯增塑剂增塑PVC的力学性能可以有效表明其增塑性能。

[0079] 样条制备:采用实施例6制备的增塑PVC板子,切割成符合力学性能标准要求的样条。如,拉伸实验实验样条尺寸为150×10×4mm。

[0080] 力学性能测试:拉伸性能测试在万能试验机(UTM-1422)上进行测试速率为50mm/min,测试温度为室温,测试数据取五个平行样的平均值。

[0081] 具体结果见表2:

[0082] 表2呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑剂的力学性能比较

	拉伸强度(σ M)	断裂伸长率(ϵ tb)	拉伸弹性模量(Et)
50%DOP	0.217±0.027	243±6	0.08±0.01
50%DINCH	0.208±0.032	219.2±23.8	0.122±0.012
[0083] 50% 呋喃二甲酰-乳酸丁酯	0.186±0.025	244.4±23.4	0.066±0.006
50% 呋喃二甲酰-乙醇酸单丁酯	0.192±0.032	243.4±39.4	0.066±0.016

[0084] 由呋喃二甲酰-乳酸丁酯和呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯增塑PVC和DOP增塑PVC的力学性能对比可知:在相同增塑剂添加量下,呋喃二甲酰-乳酸丁酯和呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯增塑的PVC拥有不弱于DOP增塑的PVC断裂伸长率,且远高于DINCH增塑的PVC,表明呋喃二甲酰-聚羧基酸酯的增塑效率与DOP相似,且增塑效率高于DINCH。

[0085] 实施例8:呋喃二甲酰-聚羧基酸酯增塑PVC的热学性能采用动态热机械分析(DMA)检测考察呋喃二甲酰-乳酸丁酯(FDCA-LA)、呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯(FDCA-GA)、呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯(FDCA-DLA)等增塑PVC的玻璃化转变温度 T_g 。

[0086] 实验方案:采用DMA-Q800动态热机械分析仪。取增塑剂增塑的PVC样条(L×W×H=60mm×10mm×4mm)固定于三点弯曲夹具上,氮气氛围,以3°C/min的速率从-50°C升到100°C,采样频率1Hz。DMA检测结果见图5,增塑后PVC的玻璃化转变温度总结见表3。

[0087] 表3增塑PVC的玻璃化转变温度 T_g

增塑剂种类	玻璃化转变温度 T_g (°C)
DOP	39.20
DINCH	12.11
呋喃二甲酰-乳酸丁酯	33.57
呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯	17.38
呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯	6.74

[0089] 文献可知,由50%DOP增塑PVC的玻璃化转变温度为39.20°C。而添加相同添加量下DINCH增塑PVC的玻璃化转变温度为12.11°C,呋喃二甲酰-乳酸丁酯增塑PVC的玻璃化转变温度为33.57°C,呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯增塑PVC的玻璃化转变温度为17.38°C,呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯增塑PVC的玻璃化转变温度为6.74°C。玻璃化温度的降低表明加入呋喃二甲酰-聚羧基酸酯后都起到了明显的增塑效果,其中呋喃二甲酰-二聚乳酸丁酯增塑PVC的玻璃化转变温度还低于DINCH增塑PVC的玻璃化转变温度,表现出更佳的增塑效果。

[0090] 实施例9:呋喃二甲酰-聚羧基酸酯的迁移率

[0091] 采用失重法测定增塑剂的迁移率。选择有机溶剂(本实验用正己烷)为抽提溶剂,取一定质量1mm厚度的、呋喃二甲酰-乳酸丁酯(FDCA-LA)、呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯(FDCA-GA)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和环己烷1,2-二甲酸二异壬基酯(DINCH)增塑PVC切片置于室温有机溶剂中72h,滤出烘干,计算前后质量差值确定增塑剂的迁移率。

[0092] 由图6中数据可知,DOP和DINCH在正己烷中的迁移量在24小时内就达到40%以上,且随着时间的延长,DOP和DINCH的迁移量趋于平缓;而相较于DOP和DINCH,呋喃二甲酰-乳酸丁酯和呋喃二甲酰-乙醇酸丁酯在168小时内的迁移量在10%以下,表明呋喃二甲酰-聚羟基酸酯在正己烷中的抗迁移能力要远高于DOP和DINCH。

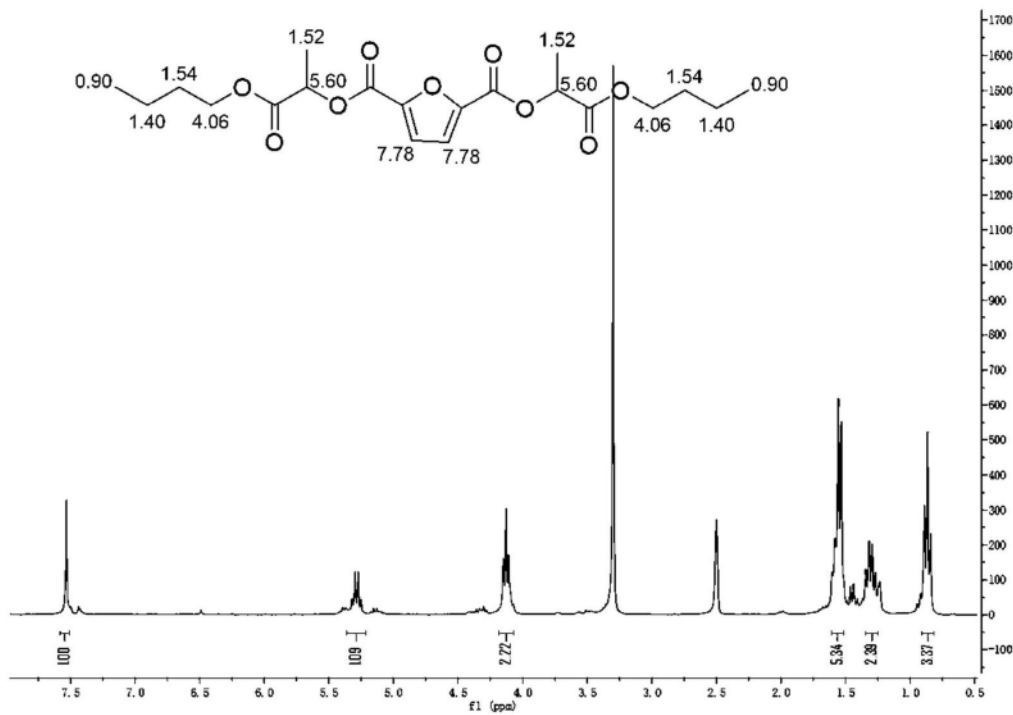


图1

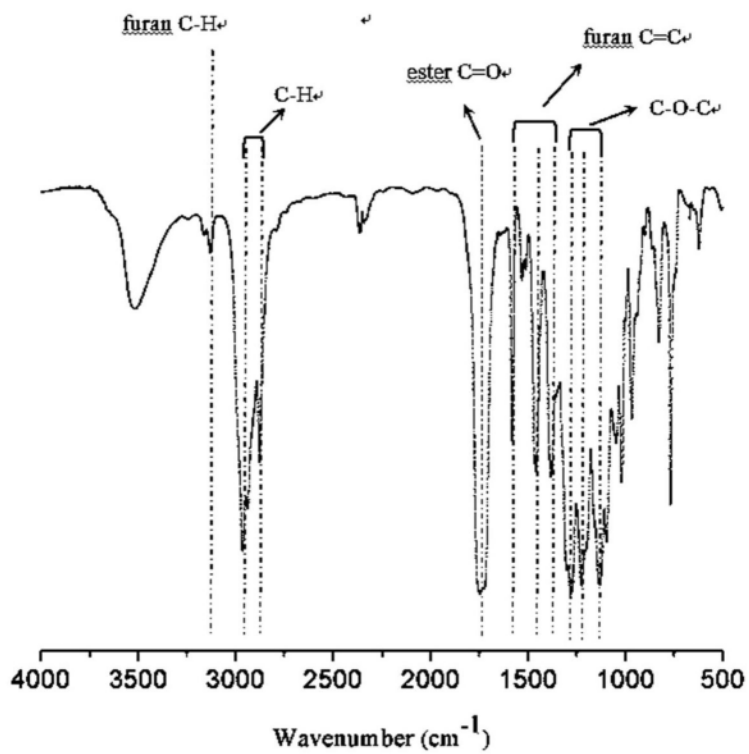


图2

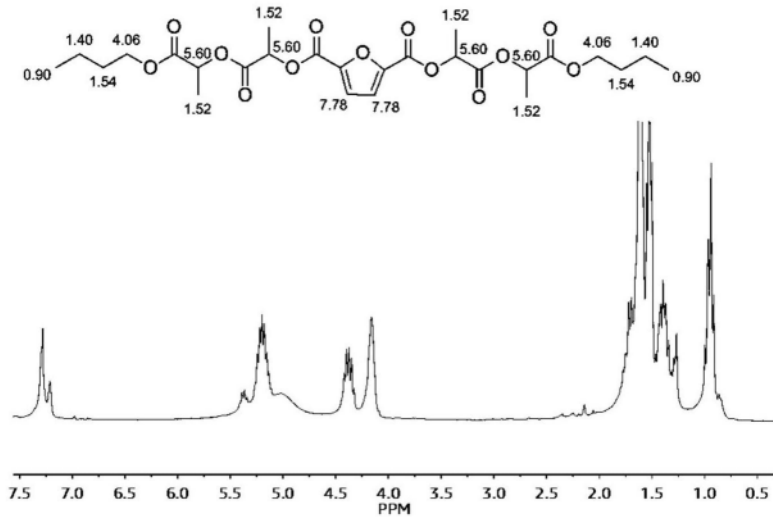


图3

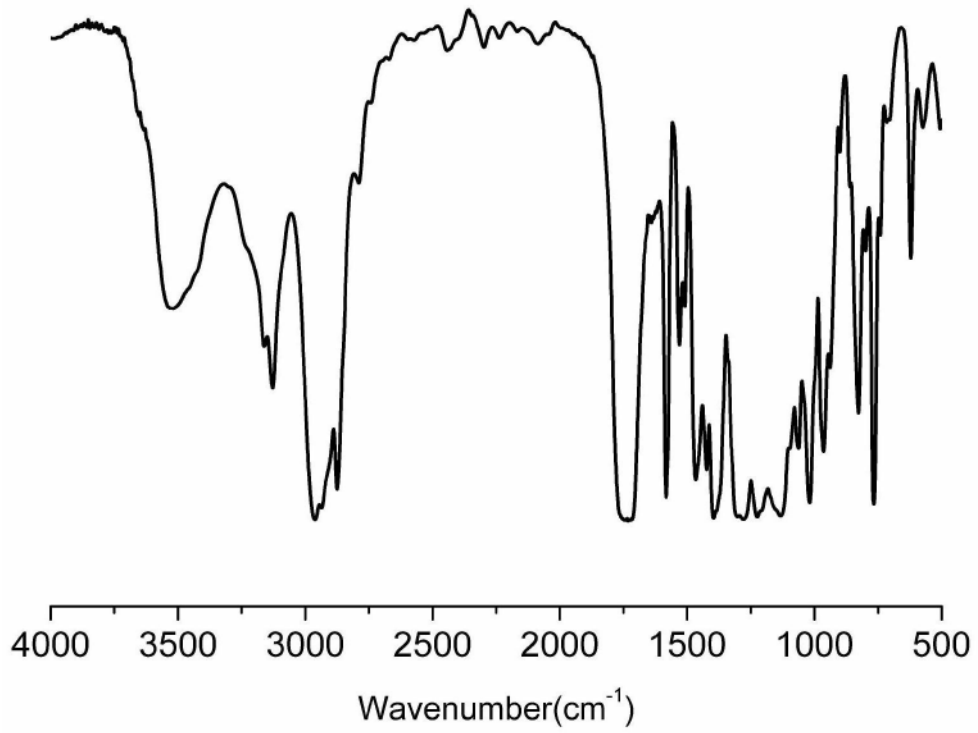


图4

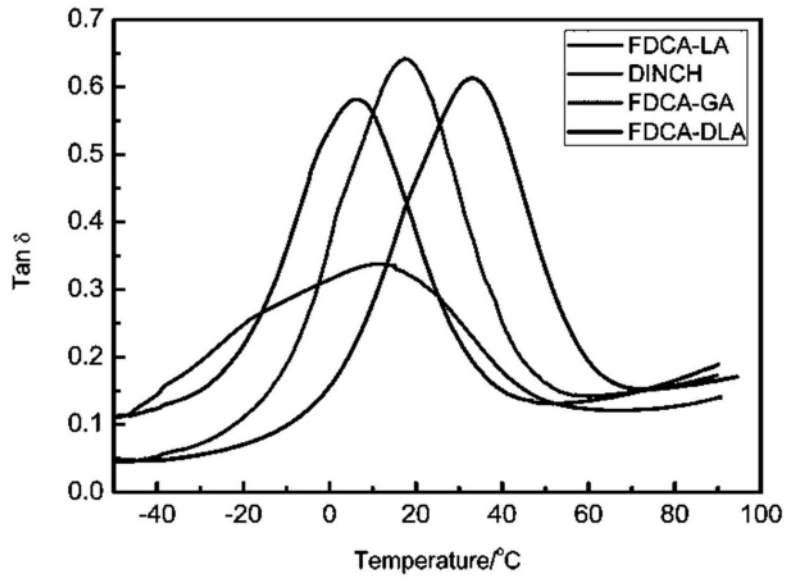


图5

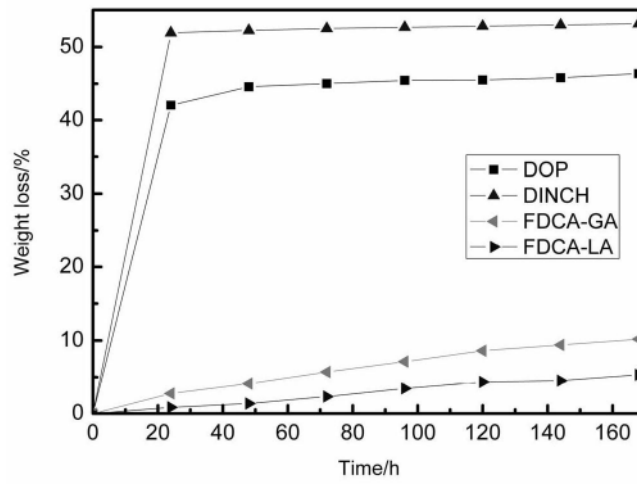


图6