http://pmse.scu.edu.cn

偏苯三酸三(乙二醇醚)酯合成及其增塑聚氯乙烯性能

余小龙[1]，董自龙[1]，李一脉[2]，李梦雅[2]，谈继淮[1]，朱新宝[1]
(1. 南京林业大学 化学工程学院，江苏 南京 210037；2. 河北广润化工有限公司，河北 邢台 054000)

摘要：文中以偏苯三酸酐(TMA)和乙二醇醚为原料，采用直接酯化法合成了偏苯三酸三(乙二醇醚)酯类环保增塑剂；利用核磁共振氢谱和红外光谱确定了产物结构，并将其用于聚氯乙烯(PVC)增塑性能研究。结果表明，与传统邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑的PVC制品(PVC/DOP)相比，偏苯三酸三(四乙二醇甲醚)酯(TTEGM)增塑后PVC制品(PVC/TTEGM)的断裂伸长率提升了86.0%，T_g降低了23.8 ℃，初始分解温度($T_{5\%}$)提高了21.2 ℃，在正己烷中的质量损失率下降了13.6%，70 ℃挥发性测试中，质量损失率下降2.9%；与偏苯三酸三辛酯(TOTM)增塑的PVC制品(PVC/TOTM)相比，PVC/TTEGM的断裂伸长率提升了62.0%，T_g降低了8.2 ℃，$T_{5\%}$提高了11.6 ℃，在正己烷中的质量损失率下降了8.5%，70 ℃挥发性测试中，质量损失率下降0.85%。表明新型偏苯三酸三(乙二醇醚)酯类增塑剂具有替代有毒增塑剂DOP和市售增塑剂TOTM的潜力。

关键词：偏苯三酸酐；乙二醇醚；偏苯三酸酯；增塑剂；聚氯乙烯
中图分类号：TQ325.3 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2025)06-0025-08

增塑剂是指添加到塑料中，能够有效提高材料可加工性能的物质[1]，广泛应用于医疗器械、汽车制造、食品包装、航空航天等领域。其中，使用量占比最高的是邻苯二甲酸酯类增塑剂[2]，具有高增塑效率、耐低温、强抗湿能力等优点；然而，此类增塑剂耐高温、耐抽出等性能较差，且对人体有毒性，尤其是对儿童的生长发育存在很大的危害。因此，亟需开发能够完全替代此类增塑剂的环保型增塑剂[3-5]。

当前，常用环保型增塑剂主要包括对苯二甲酸酯类[6]、柠檬酸酯类[7]、聚酯类[8]、偏苯三酸酯类等[9]。Zhu等[10]以均苯三甲酸、偏苯三酸酐、2-丙基庚醇和2-乙基己醇为原料，制备了多种苯多酸酯增塑剂，其增塑后的聚氯乙烯(PVC)产品具有良好的热稳定性、耐低温性能、抗迁移性能。Liu等[11]以废食用油，偏苯三酸酐为原料合成了一种高效增塑剂AC-FAME-TAE，其增塑的PVC产品具有出色的热稳定性和耐溶剂性。偏苯三酸酯类增塑剂(如偏苯三酸三辛酯，TOTM)耐热和耐抽出性能卓越[12]，同时具有闪点高，体积电阻率高等优点。但此类产品与DOP相比，增塑效率低，低温环境下的柔软性较差[13]，因此不能完全替代DOP。

乙二醇醚是一类含有“C—O—C”基团的醇类化合物，“C—O—C”不仅是柔性基团，还具有极性，这使得其作为增塑剂的原料可以有效增加与PVC的相容性。Tan等[14]通过没食子酸与聚丙二醇单甲醚酯化后再环氧化，制备了一系列具有天然芳香环的没食子酸衍生的聚丙二醇单甲醚酯增塑剂，其增塑的PVC制品耐低温性，热稳定性，抗紫外线屏蔽性和抗迁移性均优于邻苯甲酸二辛酯(DOP)增塑的PVC制品。黄能坤等[15]以氢化二聚酸和乙二醇醚为原料，通过酯化合成出有不同乙氧基官能团数目的新型氢化二聚酸乙二醇醚酯增塑剂，其PVC制品的力学性能、耐高温性、耐迁移性等都优于DOP增塑PVC制品。没食子酸与二聚酸等均为生物基原料，虽然无

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0103
收稿日期：2024-06-12
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFD2200802)
通讯联系人：朱新宝，主要从事精细有机合成研究，E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn

毒无害，但来源不广且价格昂贵，目前仍难以实现大规模工业化生产。偏苯三酸酐是常见的工业原料，乙二醇醚结构中有特殊“醚键”，可提高产品的耐高低温性能、力学性能、耐迁移性能等。

本文采用偏苯三酸酐与不同乙二醇醚反应，一步法制备了一系列偏苯三酸酯增塑剂。通过各种分析手段对产品的塑化性能进行表征，并与DOP，TOTM进行比较。结果表明，偏苯三酸三(乙二醇醚)酯作为环保增塑剂可替代DOP及TOTM。

1 实验部分

1.1 实验原料

偏苯三酸酐（TMA）、三乙二醇单甲醚、四乙二醇单甲醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚：工业级，江苏怡达化学股份有限公司；正丁醚、钛酸四丁酯[16]、TOTM、DOP、硬脂酸钙、硬脂酸锌、四氢呋喃：分析纯，麦克林生化科技股份有限公司；聚氯乙烯：DG-1000k，工业级，天津大沽化学股份有限公司；活性炭：工业级，河南嵩山科技有限公司。

1.2 催化剂制备

将10 g钛酸四丁酯与90 g无水乙醇投入烧杯，配置成质量分数10%的钛酸四丁酯乙醇溶液。向烧杯中加入20 g活性炭，常温机械搅拌（300 r/min）4.5 h，滤出后放入烘箱，在90 ℃烘干至质量恒定，制得活性炭固载钛酸四丁酯催化剂。

1.3 产品合成

采用直接酯化法合成偏苯三酸三(乙二醇醚)酯，反应流程如Fig.1所示。

以制备偏苯三酸三（二乙二醇丁醚）酯（TDGB）为例：将76.85 g（0.4 mol）TMA与233.6 g（1.44 mol）二乙二醇丁醚（摩尔比1:3.6）投入带有填料塔、分水器、冷凝管的四口烧瓶，加入2.3 g（质量分数3%，以TMA计）活性炭固载钛酸四丁酯催化剂，30.7 g（质量分数40%，以TMA计）带水剂正丁醚，升温至180 ℃，反应4 h后据国标GB/T 1668—2008《增塑剂酸值及酸度的测定》通过酸值滴定法计算产品酸值，当酸值小于等于3 mg KOH/g时停止反应。

过滤除去固体催化剂，在减压状态下脱除未反应的醇醚与正丁醚。用质量分数1%的氢氧化钠水溶液将粗产品中和至中性，并通过减压蒸馏脱去低沸物制得目标产物。得到产物偏苯三酸三（三乙二醇甲醚）酯（TTRGM）（产率91.2%）、偏苯三酸三（四乙二醇甲醚）酯（TTEGM）（产率91.8%）、偏苯三酸三（二乙二醇丁醚）酯（TDGB）（产率92.3%）和偏苯三酸三（三乙二醇丁醚）酯（TTRGB）（产率91.5%）。

1.4 PVC增塑样品的制备

采用溶剂法制备PVC薄片。按Tab.1将PVC粉末、增塑剂、热稳定剂、溶剂四氢呋喃加入到玻璃瓶中，搅拌5 min。密封放置24 h，倒入10 cm直径的培养皿中，室温放置2 d，待培养皿内溶剂基本挥发，恒温干燥箱50 ℃放置3 d，制得PVC薄片。

Tab. 1 Formula design of PVC sheet raw material

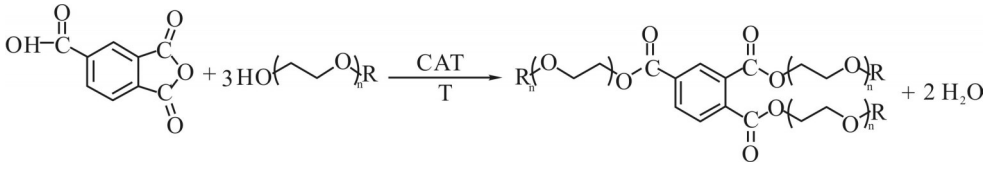
Raw materials	*w*/%
PVC	70
Plasticizer	28
Calcium stearate	1.5
Zinc stearate	0.5

1.5 测试与表征

1.5.1 红外分析：采用F950型傅里叶变换红外光谱仪（天津飞瑞特）在400~4000 cm^{-1}进行扫描。扫描次数16次，分辨率4 cm^{-1}。

1.5.2 核磁共振分析：采用AV600型核磁共振波谱仪（瑞士BRUKER公司），以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂进行核磁共振氢谱分析。

1.5.3 拉伸性能测试：拉伸性能测试采用



—R is methyl or butyl; when —R is methyl, *n*=3, 4; when R is butyl, *n*=2, 3

Fig. 1 Reaction equation for the synthesis of tris(glycol ether)trimellitate

CMT5000GL型万能试验机(美国MTS公司)。按国标GB/T 1040.3—2006,从PVC薄片上裁出哑铃状样条,拉伸速率为5 mm/min。

1.5.4 *差示扫描量热分析*:采用Netzsch DSC 204 F1 Phoenix型差示扫描量热仪,在N_2气氛下,样品取5~10 mg,升温速率为5 ℃/min,测试温度为30~700 ℃,测量玻璃化转变温度。

1.5.5 *热稳定性分析*:采用RZY-1/RZY-2型热重分析仪(北京瑞利分析仪器公司)。取5～10 mg样品,使用氮气保护,测试温度范围为50～700 ℃,升温速率为10 ℃/min。

1.5.6 *形貌表征*:采用扫描电子显微镜(Quanta 200型,美国FEI公司)进行分析。将拉伸断裂样条竖直粘贴于圆形表盘(断裂面向上),断裂面喷金后在20 kV加速电压下对制品拉伸样条断口进行形貌观察。

1.5.7 *耐迁移性能测定*:(1)耐迁移性能测定:将特定规格的样品分别浸没在正己烷溶液、蒸馏水、乙醇溶液、乙酸溶液中,温度为23 ℃,湿度为50%。放置24 h后,将溶剂洗净,在55 ℃烘干6 h,根据式(1)测定制品的质量变化,计算质量损失率(η,单位%),

$$\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中:m_1和m_2——分别为样品浸入前和烘干后的质量,g。

(2)耐挥发性测定:将增塑PVC样品按特定规格裁剪后置于烘箱中,在70 ℃烘24 h,根据式(2)测定制品的质量变化,计算质量损失率(δ,单位%),

$$\delta = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \quad (2)$$

式中:m_3和m_4——分别为样品烘干前后的质量,g。

2　结果与讨论

2.1　产物的结构表征

利用红外光谱仪(FT-IR)对TMA及产物进行结构分析,结果如Fig.2所示。原料TMA的红外光谱显示,3000～3300 cm^{-1}处出现了宽的羟基吸收峰,而在产物的红外谱图中此处未出现吸收峰,由此表明产物中不含有游离态、缔合态的羟基。此外,产物在1099 cm^{-1}处的吸收峰为醚键吸收峰,1728 cm^{-1}处为羰基吸收峰,这些结果均表明酯化反应的发生。

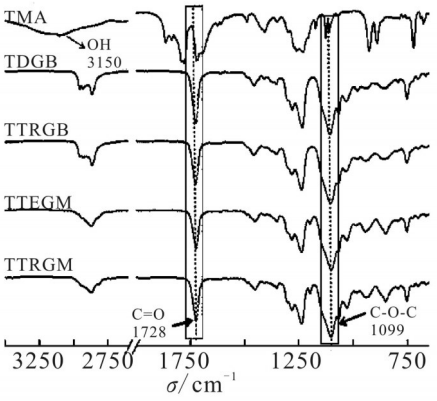


Fig. 2　FT-IR spectra of tris(glycol ether)trimellitate

Fig.3为4种产物TDGB,TTRGM,TTRGB和TTEGM的^{1}H-NMR谱图。Fig.3(a)和(d)中,δ 0.9～1处的a为链末端甲基上氢的吸收峰,δ 3.5～3.9处为醚键上亚甲基的氢吸收峰,δ 4.5处为与羧酸酯相连的亚甲基的氢吸收峰,证明TDGB和TTRGB成功合成。Fig.3(b)和(c)中,δ 3.4处的a为链末端甲氧基上的氢吸收峰,δ 3.4～3.9处为醚键上亚甲基的氢吸收峰,δ 4.5处为与羧酸酯相连的亚甲基上的氢吸收峰,证明了TTRGM和TTEGM的成功合成。

2.2　增塑PVC制品的性能

2.2.1 *力学性能分析*:Fig.4为偏苯三酸三(乙二醇醚)酯、DOP及TOTM增塑PVC的拉伸性能。由Fig.3可知,增塑剂增塑后PVC制品的断裂伸长率为:PVC/TTEGB＞PVC/TTRGM＞PVC/TTRGM＞PVC/TOTM＞PVC/TDGB＞PVC/DOP。TDGB增塑PVC制品的断裂伸长率与TOTM相当,其余醇醚酯增塑剂的增塑性能均优于TOTM及DOP。这可能因为:根据润滑理论,PVC分子链间具有强极性,增塑剂具有较小的分子体积,插入PVC分子后可起到"润滑"作用,通过在PVC分子链之间形成物理屏障减少PVC链之间的直接接触[17];此外,碳氧键的键能比碳碳键的键能低,碳氧键的结合力较弱,相对容易发生伸缩和扭转。由于氧原子的电子云比碳原子的电子云更为密集,碳氧单键的键角比碳碳单键的键角大,使得碳氧单键分子更容易发生伸缩和扭转运动,碳氧键表现出更好的柔性。因此拥有更多醚键的偏苯三酸三(乙二醇醚)酯增塑剂增塑PVC产品的柔韧性得到提升。

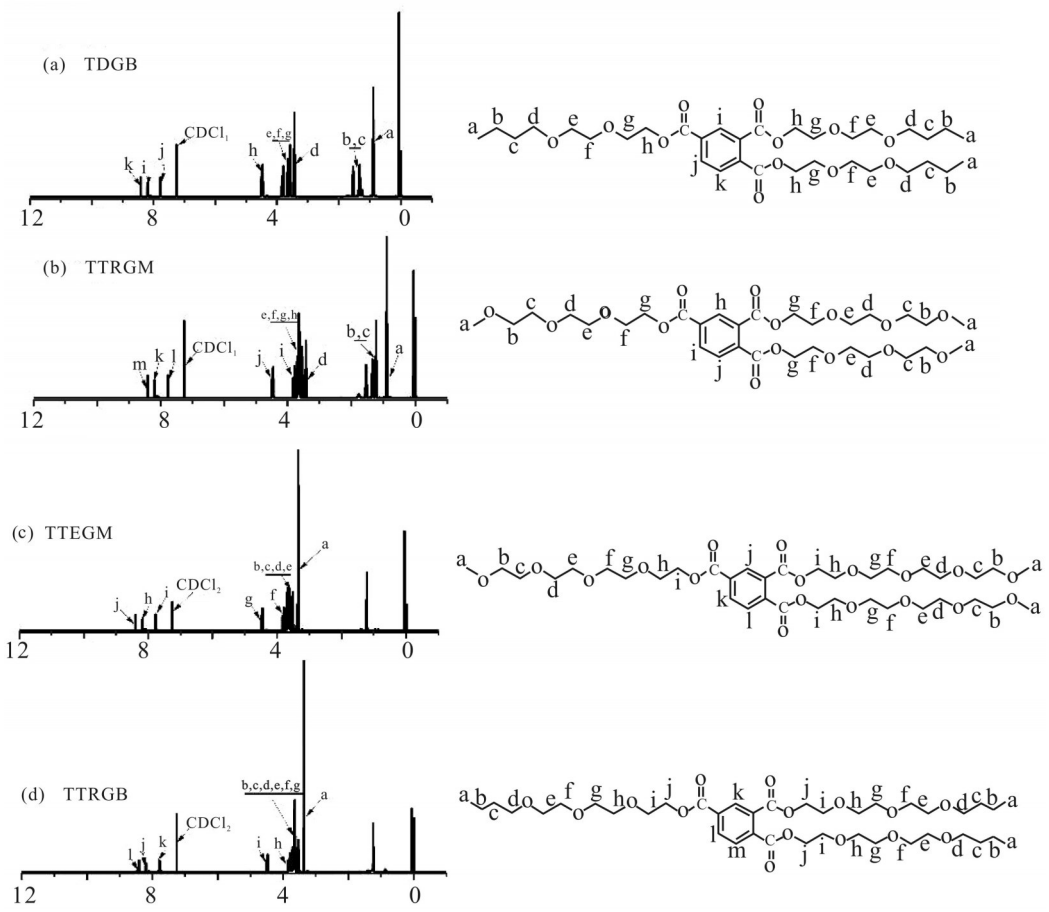


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of tris(glycol ether)trimellitate
(a):TDGB;(b):TTRGM; (c):TTEGM; (d):TTRGB

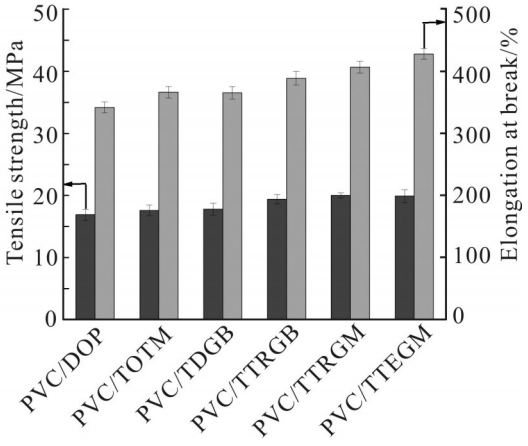


Fig. 4 Mechanical properties of PVC products after plasticizing with different plasticizers

2.2.2 *微观形貌分析*:Fig.5为不同增塑剂增塑PVC制品拉伸断裂面的扫描电镜图。其中,DOP增塑样条的断裂面粗糙不规则,存在较多断层且有颗粒状PVC固体,表明DOP与PVC在微观尺寸上存在着相分离。而醇醚酯增塑剂增塑样条的断裂面更加规则,且随着乙氧基官能团数的增加,表面更加平整光滑。这归因于乙二醇醚中的极性基团与PVC的极性基团相互作用很强,PVC大分子间作用力减弱,增塑剂与PVC的相容性得到提升,从而达到更加好的增塑效果。其中,PVC/TTEGM样条的断裂面最为光滑,断层最少,表明TTEGM增塑效果最好。这与拉伸性能测试结果相符合。

2.2.3 *DSC分析*:玻璃化转变是非晶态高分子材料固有的性质,体现了材料的可加工性能[18]。Fig.6为不同PVC制品的玻璃化转变温度(T_g)。由图可看出,TOTM/PVC样品的玻璃化转变温度最高,偏苯三酸三(乙二醇醚)酯产品的低温性能与引入的乙氧基官能团数成正比,随着柔性乙氧基官能团的引入,PVC制品的T_g逐步下降,可加工性能提升。这可能是因为:根据自由体积理论,增塑剂的加入使大分子间距增大,体系的自由体积增加,从而起到增塑效果。DOP与TOTM都有非极性烷基碳链,与偏苯三酸三(乙二醇醚)酯的极性长乙氧基链相比,其更难插入到PVC分子中,长乙氧基链可有效地增加PVC材料的

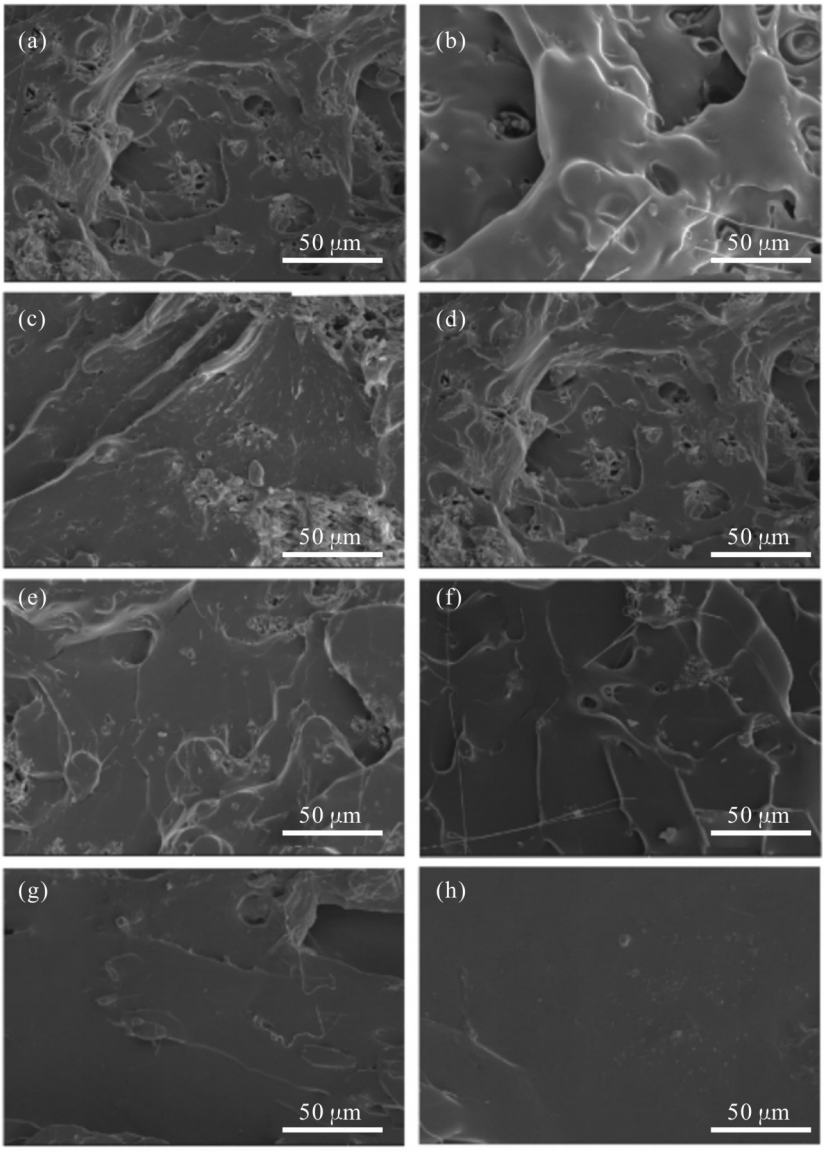


Fig. 5 SEM images of fracture surfaces of different PVC products: (a) PVC/DOP; (b) PVC/DOP; (c) PVC/TOTM; (d) PVC/TDGB; (e) PVC/TTRGM; (f) PVC/TTRGB; (g) PVC/TTEGM; (h) PVC/TTEGM

自由体积,降低产品的T_g。

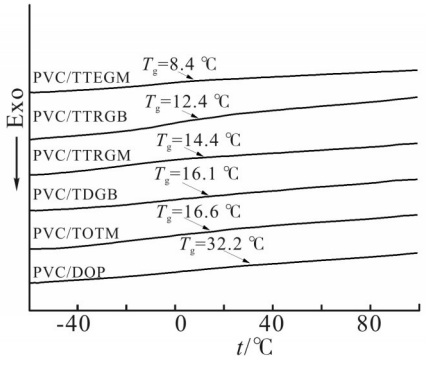


Fig. 6 Glass transition temperature of different PVC products

2.2.4　热稳定性分析:使用热重分析仪(TGA)测试PVC产品的热稳定性。Fig.7为不同增塑剂增塑PVC产品的TGA曲线。所有样品在氮气气氛下均

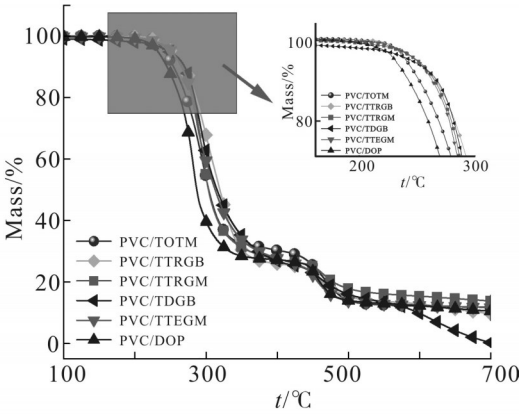


Fig. 7 TGA curves of different PVC products

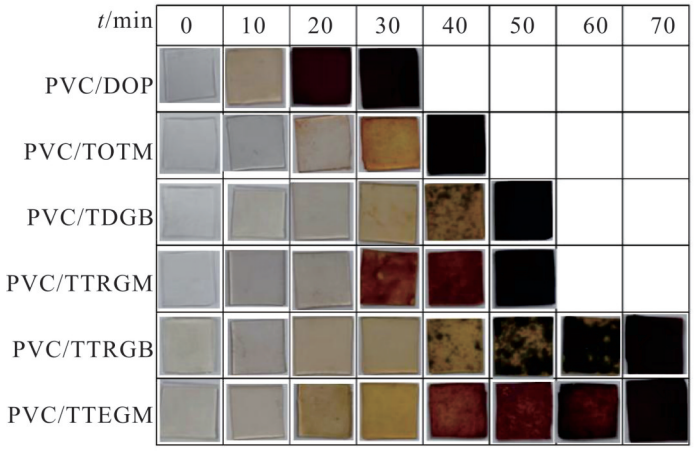


Fig. 8 High temperature resistance of different PVC products

表现出3个阶段的热分解过程。第1分解阶段(I)出现在220~340 ℃之间,此阶段质量损失较大,质量损失主要是由于PVC骨架脱氯生成聚共轭多烯[19]。第2分解阶段(II)出现在340~470 ℃之间,此过程中,聚共轭多烯进一步环化形成芳香族化合物,质量损失较小[20]。470 ℃以上为第3阶段(III),此阶段多烯被分解为烯烃[21]。从塑料制品使用的安全性角度,其初始分解温度是最重要的,由Tab.2可知,醇醚酯增塑剂增塑制品的$T_{5\%}$比DOP及TOTM的要高。这可能因为:一方面增塑剂间的相容性因为乙氧基官能团引入而提高;另一方面,增塑剂相对分子质量的增大使得增塑剂的沸点升高,这意味着在高温条件下增塑剂更难分解,挥发性更低。在耐热电缆、板材、密封垫等要求耐热的制品中[22],偏苯三酸三(乙二醇醚)酯作为DOP的替代增塑剂更具优势。

Tab. 2 $T_{5\%}$ for different PVC products

Samples	$T_{5\%}$/℃
PVC/DOP	232.0
PVC/TOTM	241.6
PVC/TDGB	248.2
PVC/TTRGM	251.1
PVC/TTRGB	251.3
PVC/TTEGM	253.2

Fig.8显示了不同PVC制品的耐高温性能。在180 ℃条件下每隔10 min对6种不同增塑剂增塑PVC样品拍照取样,初始颜色均为无色透明。其中,PVC/DOP在180 ℃ 30 min后完全变黑,而PVC/TTEGM在180 ℃,70 min仍呈现深红色,未完全变黑。这表明,随着乙氧基官能团的引入,PVC制品的耐高温性能得到明显提升。偏苯三酸三(乙二醇醚)酯增塑剂可以在耐热要求更高的制品中应用。

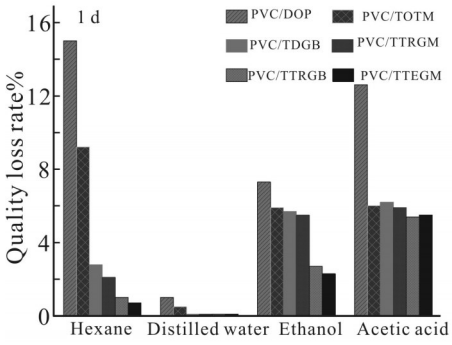


Fig. 9 Migration resistance of different PVC products

2.2.5 耐迁移性能评价:聚氯乙烯制品与水、油、其他溶剂接触时,增塑剂容易从制品中迁移出。在食品包装及医疗器械等应用领域,增塑剂的耐迁移性至关重要。Fig.9显示了不同PVC制品经过耐迁移测试后的质量损失。选择4种溶剂模拟不同环境。1 d后,所有PVC制品在水环境中迁移量均较小,这可能是由于这几种增塑剂均不能与水混溶。DOP在极性及非极性环境中,与醇醚酯类增塑剂相比都有较高的迁移率。这归因于与DOP相比,醇醚酯增塑剂具有更高的相对分子质量,且其与聚氯乙烯分子间有更强的相互作用力,这可以防止其从PVC共混物中迁移出。PVC/TTEGM增塑PVC制品在4种环境中均有最低的迁移率。由此说明,偏苯三酸三(乙二醇醚)酯类增塑剂增塑PVC制品可应用在更加多

变、更加苛刻的环境中。

2.2.6 耐挥发性能评价:Fig.10为不同增塑剂增塑PVC制品的耐挥发性能,在70 ℃,24 h后,质量损失率最大的为PVC/DOP,质量损失率最小的为PVC/TTEGM。这是由于极性乙氧基官能团的引入增强了增塑剂与PVC分子间的作用力,增塑剂的相对分子质量也进一步增大,增塑剂更加难以从体系中抽出。这表明偏苯三酸三(乙二醇醚)酯类增塑剂与DOP及TOTM相比在使用时更加安全。

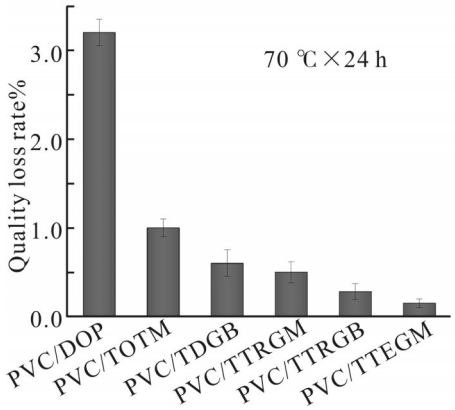


Fig. 10 Volatility resistance of different PVC products

3 结论

本文以工业级TMA和乙二醇醚,采用"一步法"高效合成了4种环保型增塑剂(TDGB,TTRGB,TTRGM,TTEGM),研究了增塑剂结构对PVC材料综合性能(力学性能、耐高低温性能、耐迁移性能、耐挥发性能)的影响。结果表明,与PVC/DOP相比,PVC/TTTEGM的断裂伸长率达到了428%,优于PVC/DOP的341%,具有良好的拉伸性能,玻璃化转变温度为8.4 ℃,低于PVC/DOP的32.2 ℃,具有良好的低温加工性能,正己烷中24 h质量损失率为0.7%,远低于PVC/DOP的15%,具有优异的耐迁移性,70 ℃挥发性测试中质量损失率为0.15%,低于PVC/DOP的3.2%,具有良好的耐挥发性能。TGA结果表明,偏苯三酸三(乙二醇醚)酯增塑剂具有优异的热稳定性,PVC/TTTEGM的$T_{5\%}$较PVC/DOP和PVC/TOTM分别提高了21.2 ℃和11.6 ℃,偏苯三酸三(乙二醇醚)酯增塑剂具有相对较大的相对分子质量,其结构中的极性官能团使得其与PVC分子间具有强作用力,这减弱了PVC分子间的作用力,使增塑剂更易插入,提高了其与PVC的相容性。总体来说,它是替代有毒邻苯二甲酸酯的优良增塑剂。

参考文献:

[1] Gerofke A, Lange R, Vogel N, *et al*. Phthalates and substitute plasticizers: main achievements from the European human biomonitoring initiative HBM4EU[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2024, 259: 114378.

[2] Jia P, Ma Y, Xia H, *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: 13983-13994.

[3] 李敏, 李红春, 牛永盛. 聚氯乙烯增塑剂研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2016, 44(12): 10-12.
Li M, Li H C, Niu Y S. Research progress of polyvinyl chloride plasticizers[J]. Polyvinyl Chloride, 2016, 44(12): 10-12.

[4] 冯国东, 马艳, 胡立红, 等. 高性能生物基聚氯乙烯增塑剂的制备与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 16-21.
Feng G D, Ma Y, Hu L H, *et al*. Preparation and application of high-performance bio-based polyvinyl chloride plasticizers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(6): 16-21.

[5] 胡云, 冯国东, 张猛, 等. 生物基阻燃型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, 2016, 32(3): 32-36.
Hu Y, Feng G D, Zhang M, *et al*. Synthesis and application of bio-based flame retardant plasticizers in polyvinyl chloride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(3): 32-36.

[6] Halloran M W, Nicell J A, Leask R L, *et al*. Bio-based glycerol plasticizers for flexible poly(vinyl chloride) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52778.

[7] Yuan R, Gao L, Liu J Y, *et al*. Effect of hydrophobic alkyl chains on the plasticization properties of citrate: experiments and md simulation[J]. European Polymer Journal, 2024, 203: 112644.

[8] Safari M, Kasmi N, Pisani C, *et al*. Effect of the structural features of biobased linear polyester plasticizers on the crystallization of polylactides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214: 128-139.

[9] 吴海龙, 农桂叶, 曹宇, 等. 聚氯乙烯用环保型增塑剂的研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(7): 118-124.
Wu H L, Nong G Y, Cao Y, *et al*. Research progress on environmentally friendly plasticizers for polyvinyl chloride [J]. Packaging Engineering, 2022, 43(7): 118-124.

[10] Zhu X Y, Jiang P P, Leng Y, *et al*. Synthesis and application of environmental plasticizers based on benzene polyacid ester[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2024, 30: 1066-1079.

[11] Liu D K, Shen Y R, Wai P T, *et al*. An efficient plasticizer based on waste cooking oil: structure and application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: e50128.

[12] 王金鑫, 顾心逸. 环保型增塑剂在塑胶工业中的应用研究进展

[J]. 辽宁化工, 2021, 50(10): 1515-1517.
Wang J X, Gu X Y. Research progress on the application of environmentally friendly plasticizers in the plastic industry [J] Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(10): 1515-1517.

[13] 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 Z J, Duan C M, Kong Y. Synthesis of triethyl phthalate plasticizer and its application in PVC[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2020, 18(5): 47-50.

[14] Tan J, Huang N, Wu J, *et al*. Synthesis of gallic acid-derived plasticizers for polyvinyl chloride featuring excellent plasticization, thermo-stability, and migration resistance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 8608-8617.

[15] 黄能坤, 王梓雯, 王文耕, 等. 新型氢化二聚酸乙二醇醚酯的合成及其增塑PVC性能[J]. 化工进展, 2023, 42(5): 2638-2646.
Huang N K, Wang Z W, Wang W G, *et al*. Synthesis of a novel hydrogenated dimer acid ethylene glycol ether ester and its plasticizing PVC properties [J]. Progress in Chemical Industry, 2023, 42(5): 2638-2646.

[16] Jia S, Ren Y, Zhang D, *et al*. Stannous oxalate: an efficient catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51: 257-262.

[17] Park M, Choi I, Lee S, *et al*. Renewable malic acid-based plasticizers for both PVC and PLA polymers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 88: 148-158.

[18] Tan J, Yu M, Zhang T, *et al*. Cellulose-based polypropoxy ether carboxylates as highly compatible, effective, and migration-resistant plasticizers for poly (lactic acid) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127675.

[19] Feng S, Jiang P, Zhang P, *et al*. Ricinoleic acid-based plasticizer with excellent optical properties for PVC polymers[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 199: 116699.

[20] Yang S, Wang Y, Man P. Kinetic analysis of thermal decomposition of polyvinyl chloride at various oxygen concentrations[J]. Fire, 2023, 6: 404.

[21] Chen Y, Wu Q, Li N, *et al*. The flame retardancy and smoke suppression performance of polyvinyl chloride composites with an efficient flame retardant system[J]. Coatings, 2023, 13: 1814.

[22] 赵昆崙, 赵燕会, 庄肖, 等. 增塑剂合成及应用研究现状及分析[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(1): 62-66.
Zhao K Y, Zhao Y H, Zhuang X, *et al*. Research status and analysis of plasticizer synthesis and application[J] Rubber and Plastic Technology and Equipment, 2023, 49(1): 62-66.

Synthesis of Glycol Ether Trimellitate and Plasticized Polyvinyl Chloride Properties

Xiaolong Yu[1], Zilong Dong[1], Yimai Li[2], Mengya Li[2], Jihuai Tan[1], Xinbao Zhu[1]
(*1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;*
2. Hebei Guangrun Chemical Co, Xingtai 054000, China)

ABSTRACT: In this study, the environmental friendly plasticizers of trimellitic acid tris (glycol ether) esters were synthesized by direct esterification using trimellitic anhydride (TMA) and glycol ether as raw materials; the product structure was determined by ^{1}H-NMR and FT-IR, and the product should be applied to the study of polyvinyl chloride (PVC) plasticizing properties. The results show that the elongation at break of PVC products (PVC/TTEGM) plasticized with tris (tetraethylene glycol ether) trimellitate (TTEGM) is increased by 86.0%, the T_g is decreased by 23.8 ℃, the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) is increased by 21.2 ℃, and the mass loss rate of the product is decreased by 13.6% in n-hexane, and decreased by 2.9% in the volatility test at 70 °C. PVC/TTEGM shows an improvement of 62.0% in elongation at break, a decrease of 8.2 °C in T_g, and an increase of 11.6 °C in $T_{5\%}$ compared to the PVC product plasticized with trimellitic acid trioctyl ester (TOTM) (PVC/TOTM), the mass loss rate in n-hexane is decreased by 8.5%, and in the volatility test at 70 °C, the mass loss rate is decreased by 0.85%, showing that the new trimellitic acid tris (glycol ether) ester plasticizer has the potential to replace the toxic plasticizer dioctyl phthalate (DOP) and the commercially available plasticizer TOTM.

Keywords: trimellitic anhydride; glycol ether; trimellitate; plasticizer; polyvinyl chloride