http://pmse.scu.edu.cn

聚氯乙烯/聚己内酯/增塑剂共混体系中小分子增塑剂结构对聚己内酯结晶行为的影响

王铭乾[1]，徐杨[1]，文澜骥[1]，熊光超[2]，熊英[1]，郭少云[1]

（1. 先进高分子材料全国重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心，四川 成都 610065；2. 成都迈科高分子材料股份有限公司，四川 成都 610000）

摘要：软质聚氯乙烯（PVC）制品中增塑剂迁移导致的材料性能劣化与环境污染问题备受关注。聚己内酯（PCL）因其与 PVC 优异的相容性，可作为大分子增塑剂以解决增塑剂迁移的难题，但其在共混体系中易结晶，影响长期使用过程中的增塑效果。本文系统研究了不同结构小分子增塑剂对 PVC/PCL/增塑剂三元共混体系中 PCL 结晶行为的影响。偏光显微镜和差示扫描量热法结果表明，增塑剂的分子结构（如苯环、短链烷基及羟基等）通过改变其与 PCL 的相互作用强度，进而影响共混体系中 PCL 的结晶行为。同时，增塑剂与 PVC 的相容性对 PCL 结晶具有间接调控作用。本研究为通过大分子增塑剂与小分子增塑剂复配以协同抑制增塑剂迁移提供了理论依据。

关键词：聚氯乙烯；聚己内酯；增塑剂；结晶；相互作用

聚氯乙烯（Polyvinyl chloride, PVC)作为五大通用塑料之一，因其优异的化学稳定性和机械性能而被广泛应用[1-4]。随着行业需求的变化，PVC 中软质品在柔性电子设备、可穿戴材料、建筑、农业等领域变得尤为重要[5-8]。增塑剂是 PVC 软制品中最重要也是添加量最大的添加剂，其添加量高达 60%以上。但增塑剂通常是低分子量物质，在使用过程中易发生迁移，导致材料变脆、老化并引发环境与健康风险[9]。采用高分子量且与 PVC 相容性好的聚合物作为永久型增塑剂是解决迁移问题的有效途径之一[10]。聚己内酯(Poly(ε-caprolactone), PCL)是一种线型脂肪族聚酯，其分子链中极性的酯基和适中的 CH_2/COO 比值，使其与 PVC 完全相容，被视为潜在的大分子增塑剂。Deanin 等[11]经测试表明 PCL 的增塑效率和常规的聚酯型液体增塑剂增塑效率相当。Jamarani 等[12]评估了基于 PCL 的一系列不同分子量和结构差异的齐聚物作为 PVC 添加剂的增塑效果，其结果不仅表现出与小分子增塑剂相当的增塑效率和力学性能，还通过调控烷基链长度减少 PCL 的迁移。然而，PCL 在较高含量下易发生结晶，致使其随着使用时间的延长，增塑效率会逐渐降低。徐杨等[13]研究指出 PVC/PCL/小分子增塑剂共混物中随着小分子增塑剂含量的增加，与 PCL 形成竞争机制，致使共混体系中 PCL 结晶速度加快。因此，为获得低迁移的软质 PVC 制品，探究共混体系中影响 PCL 结晶关键因素至关重要。

本文以 PVC/PCL/小分子增塑剂三元共混体系为研究对象，重点考察目前市场上常用小分子增塑剂的化学结构对其与 PCL、PVC 之间相互作用的影响，进而影响三元共混体系中 PCL 的结晶行为；揭示了增塑剂结构-与聚合物间的相互作用-PCL 结晶行为之间的构效关系，明确了共混体系中避免 PCL 结晶的优选小分子增塑剂结构特点，为设计高性能、低迁移的 PVC 复合材料提供理论指导。

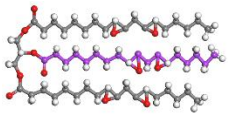
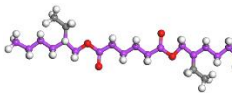
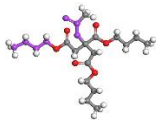
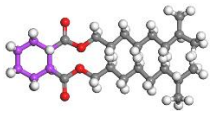
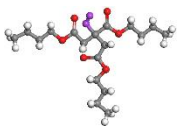
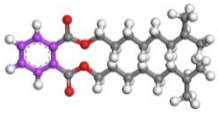
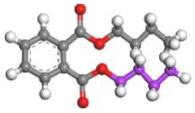
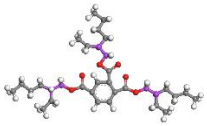
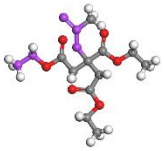
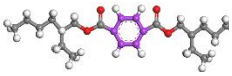
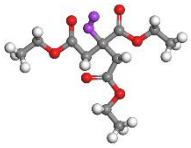
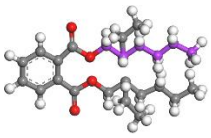
doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0093
收稿日期：2026-01-13
基金项目：国家自然科学基金重点项目（52233003）
通讯联系人：熊英，主要从事聚合物基光管理材料、聚氯乙烯高性能化及功能化的研究，E-mail: xiongying@scu.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC：SG-5, M_n=60000, M_w/M_n=2.2，由四川金路树脂有限公司提供；PCL: M_n=50000, M_w/M_n=1.7，瑞典 Perstorp 公司购买。实验所用增塑剂环己烷-1,2-二甲酸二异壬酯（DINCH）购自德国 BASF 公司；环氧大豆油（ESO）、己二酸二辛酯（DOA）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、偏苯三酸三辛酯（TOTM）、对苯二甲酸二异辛酯（DOTP）、邻苯二甲酸二异辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC）、柠檬酸三丁酯（TBC）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、乙酰柠檬酸三乙酯（ATEC）、柠檬酸三乙酯（TEC）及邻苯二甲酸丁苄酯（BBP），均购自上海阿拉丁试剂有限公司。上述增塑剂的分子结构与分子量见 Tab.1。

Tab. 1 Structure and molecular weight of plasticizer

Plasticizer	Molecular structure	Molecular weight/ (g•mol^{-1})	Plasticizer	Molecular structure	Molecular weight/ (g•mol^{-1})
ESO		951.46	DNOP		390.56
DOA		370.57	ATBC		402.48
DINCH		424.66	TBC		360.44
DINP		418.61	DBP		278.34
TOTM		546.78	ATEC		318.32
DOTP		390.56	TEC		276.28
DOP		390.56	BBP		312.36

1.2 样品制备

PVC 和 PCL 在使用前置于 80℃烘箱中干燥 12h 备用。将干燥后的聚合物和小分子增塑剂溶解于四氢呋喃（THF），其中 PCL/增塑剂二元体系中 PCL 与增塑剂的质量比为 1:1，PVC/PCL/增塑剂三元体系中 PVC、PCL、增塑剂三者质量比为 1: 0.6: 0.6。将混合溶液在 60℃下搅拌 12h，溶液中聚合物的浓度为 10 wt%。取 0.25 ml 溶液滴入自制模具（直径 2 cm 的圆柱体开口模具）。室温静置一段时间待大部分溶剂挥发后脱模，得到厚度为 30 ± 5 um 平整薄膜。将样品置于 100℃烘箱中处理 5min 以除去残留溶剂（热处理后的样品静置 24h 质量不发生变化，确保样品中的溶剂已经挥发完全）。最后将制备得到的薄膜样品在 18 ± 1℃、30%Rh ± 5%Rh 条件下放置 60 天，用于后续结晶行为研究。

1.3 测试与表征

1.3.1 *偏光显微镜表征*：采用 Olympus BX51 偏光显微镜（POM，XSZ-H，中国重庆光电仪器公司）观察共混薄膜中 PCL 的晶体形态和生长过程。

1.3.2 *差示扫描量热分析*：使用 Q20 型差示扫描量热分析仪（DSC，美国 TA 公司），在氮气气氛（流速 50 mL/min）下进行测试。每个样品 5~10 mg，先以 10℃/min 速率从室温加热到 150℃，恒温 5min，然后以 10℃/min 速率降温至 0℃，再以相同的速率加热到 150℃，记录 30~70℃的二次升温曲线。在非等温结晶研究中，降温速率为 10℃/min，记录-20~40℃的降温曲线。

2 结果与讨论

2.1 PCL/增塑剂二元体系中小分子增塑剂与 PCL 间相互作用

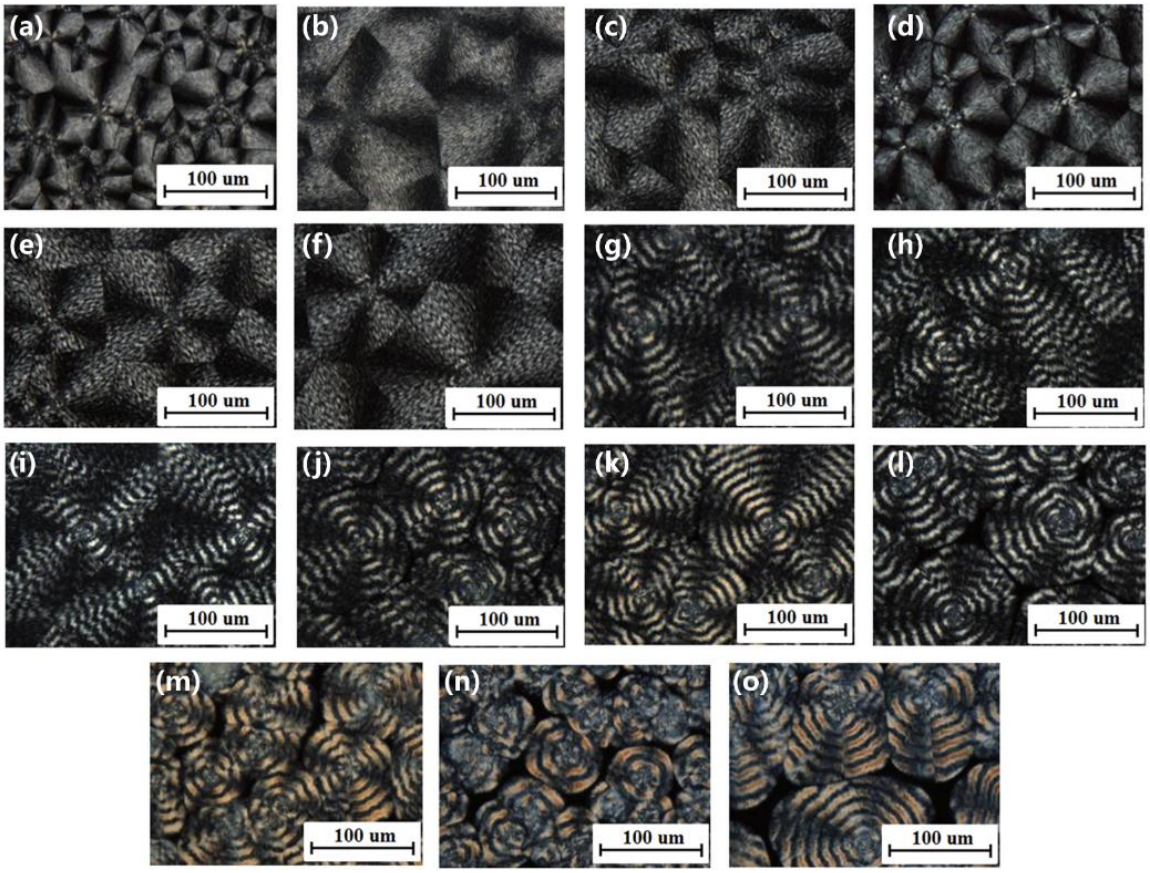


Fig. 1 Isothermal crystallization morphology of PCL and PCL/plasticizer blends at 25 ℃: (a) PCL; (b) TOTM; (c) DINCH; (d) ESO; (e) DOTP; (f) DOA; (g) DINP; (h) DOP; (i) DNOP; (j) ATBC; (k) ATEC; (l) TBC; (m) DBP; (n) TEC;

(o) BBP

本文首先通过研究 PCL/增塑剂（质量比 1:1）二元混合物的等温结晶行为，评估增塑剂与 PCL 的相互作用强度。PCL 和 PCL/增塑剂二元共混物在 25℃下的等温结晶行为如 Fig.1 所示。

POM 观察 PCL 及 PCL/增塑剂二元共混物的结晶形态发现，不同增塑剂导致 PCL 结晶形态差异显著：TOTM、DINCH、ESO、DOTP、DOA 对 PCL 的结晶形态影响较小；DOP、DNOP 等诱导出现部分环带球晶；而 DBP、BBP、TEC 等则促使 PCL 形成典型的环带球晶结构。通过 DSC 曲线进一步分析 PCL/增塑剂体系中增塑剂对 PCL 升温曲线，Fig.2(a)中熔融温度（Tm）和降温曲线，Fig.2(b)中结晶温度（Tc）的影响。若增塑剂与 PCL 相互作用越强，则 PCL 熔融峰和结晶峰偏移越明显。DSC 曲线结果表明，增塑剂的加入降低了 PCL 的结晶温度（Tc）和熔融温度（Tm），并延长了等温结晶完成时间（t）。将 PCL/增塑剂二元体系中增塑剂对 PCL 结晶过程中 Tc 和 t 的影响总结至 Fig.3，根据增塑剂对 PCL 等温结晶完成时间及临界温度的影响，可将增塑剂与 PCL 的相互作用强度大致可分为三类：TOTM、DINCH、ESO、DOTP、DOA、DINP 增塑剂与 PCL 相互作用强度弱；DOP、DNOP、ATBC 与 PCL 相互作用强度中等；ATEC、TBC、DBP、TEC、BBP 与 PCL 相互作用强。综合小分子增塑剂的化学结构及其对 PCL 结晶行为的影响分析可知，含有苯环、短烷基链或羟基的增塑剂与 PCL 间的相互作用更强。

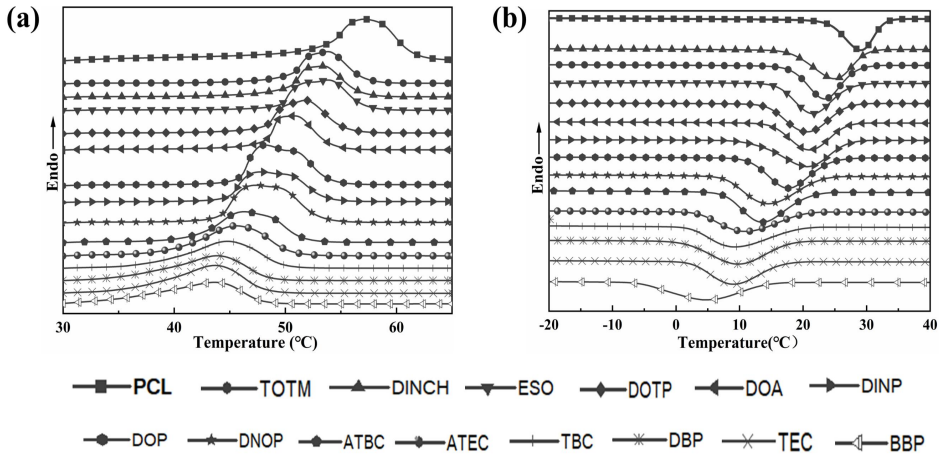


Fig. 2　DSC (a) heating and (b) cooling curves of PCL/plasticizer blends during isothermal crystallization at 25 ℃

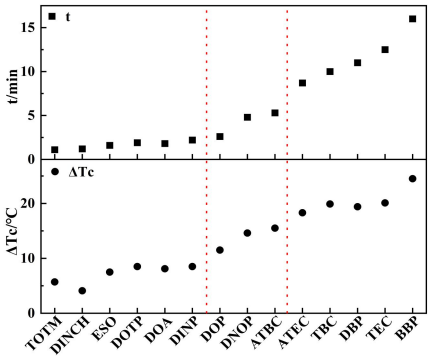


Fig. 3　Effect of plasticizer structure on *Tc* and *t* of PCL in PCL/plasticizer blends

2.2　小分子增塑剂与 PVC 间相互作用

小分子增塑剂与 PVC 间相互作用可以用汉森溶解度参数（Hansen Solubility Parameters, HSP）定量

表示，即总溶解度参数（δ_{Tot}）相当于分散力（δ_D）、极性力（δ_P）、氢键力（δ_H）三项之和[14]，表达式见式（1）：

$$\delta_{Tot}^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \tag{1}$$

当增塑剂与 PVC 相互混合时，两者之间的相对能量差（Relative Energy Difference，*RED*）可由式（2）表示：

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \tag{2}$$

R_0 表示 Hansen 三维溶解球的半径，R_a 表示 Hansen 三维溶解球中 PVC 与增塑剂间的距离。R_a 可通过 PVC 与增塑剂两组分的三维溶度参数求取，其中δ_{D1}、δ_{P1}、δ_{H1} 表示 PVC 组分的三维溶度参数，δ_{D2}、δ_{P2}、δ_{H2} 表示增塑剂组分的三维溶度参数，由式（3）计算：

$$R_a^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \tag{3}$$

PVC 与增塑剂的 Hansen 三维溶解度参数由 HSPIP 软件提供，*RED* 可通过上述公式计算得出，通过 *RED* 值可判断增塑剂与 PVC 的亲和力，从而预测聚合物体系中 PVC—增塑剂相互作用。原则上 *RED* 值越小，表明增塑剂与 PVC 相容性越好。*RED* 值表明，分子量越大、链越长（如 DOA、ESO），增塑剂与 PVC 间相容性越差；由于 PVC 的弱极性（δ_H≈3.4），强的δ_H 不利于增塑剂与 PVC 间相容性（如 TEC 相较于 ATEC、TBC 相较于 ATBC）；支链结构推高δ_P 有利于增强 PVC 与增塑剂相容性（DOP 相较于 DNOP），δ_P 与 PVC 越匹配，相容性越好（DOP 优于 DOTP 优于 TOTM）。将增塑剂及 PCL 与 PVC 之间 *RED* 参数总结至 Fig.4，并根据两者值域范围将增塑剂分为三类：TEC、ESO、DOA 与 PVC 相互作用较弱，弱于 PCL 与 PVC 间的相互作用；TBC、TOTM、DOTP、ATBC、DNOP、BBP、ATEC、DOP 与 PVC 相互作用中等；DBP、DINP、DINCH 与 PVC 相互作用强。

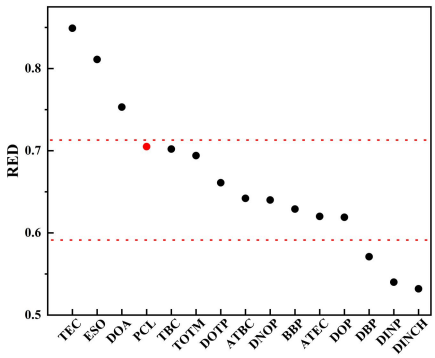


Fig. 4　Effect of plasticizer and PCL on the interaction with PVC

2.3　PVC/PCL/增塑剂三元共混体系中 PCL 的结晶

进一步研究 PVC/PCL/增塑剂（质量比 1: 0.6: 0.6）三元共混体系中 PCL 的结晶行为，将 PVC/PCL/小分子增塑剂三元共混体系中的 PCL 的结晶速率曲线总结至 Fig.5，三元共混体系中增塑剂对 PCL 结晶行为的影响明显分为三类：快速结晶、缓慢结晶以及结晶速度介于二者之间。以 DOA、DOP、ATEC 为例，将这三种体系下 PCL 的结晶生长过程记录至 Fig.6，随着增塑剂与 PCL 相互作用增强，PCL 结晶速率被显著抑制，PCL 的结晶行为从 DOA 体系中短时间内生长为明亮且清晰的环带球晶过渡到 DOP 体系模糊且数量较少的环带结晶再到 ATEC 中微量结晶。

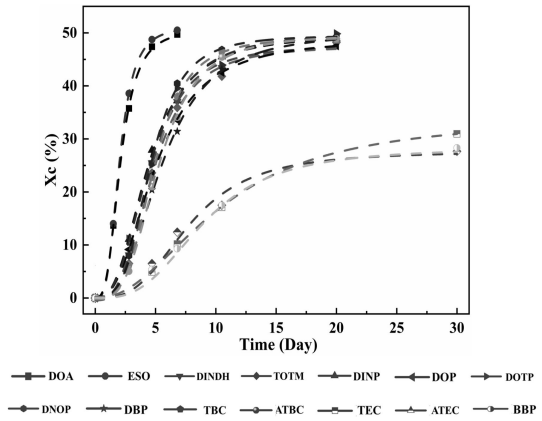


Fig. 5　Crystal growth rate curve of PCL in PVC/PCL/plasticizers blends

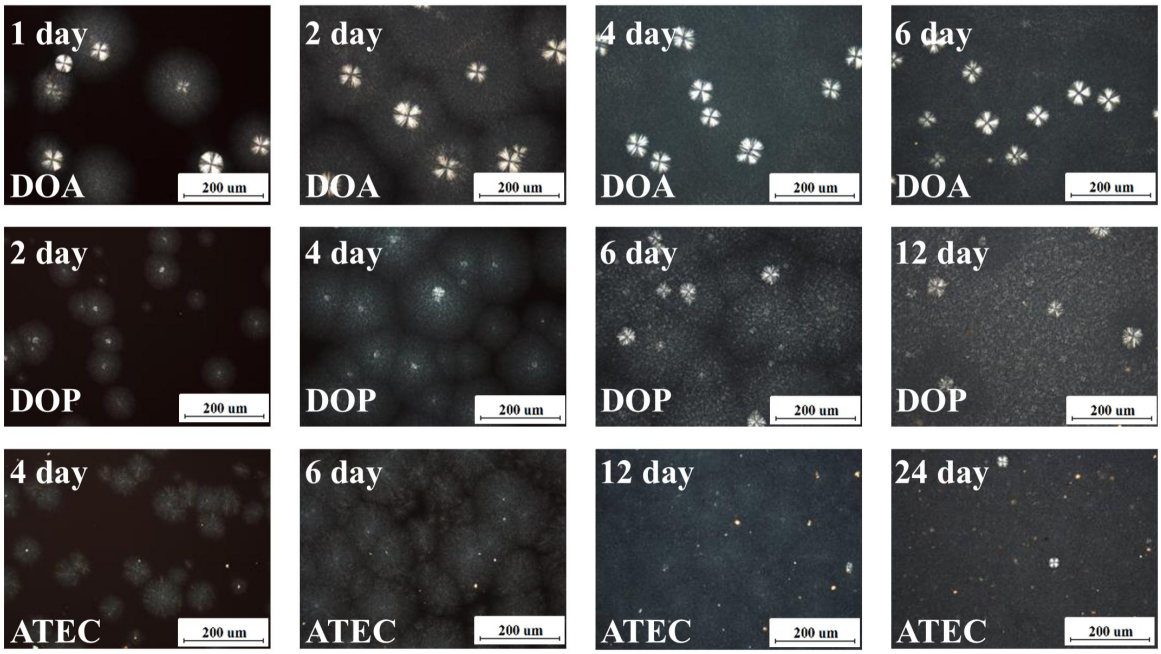


Fig. 6　Crystal growth process of PCL in PVC/PCL/plasticizers blends

根据 Fig.5 中 PCL 的结晶速率曲线，将共混物中 PCL 的半结晶时间总结至 Fig.7，增塑剂对共混体系中 PCL 结晶行为的影响将增塑剂分为三类。第一类为 ESO 和 DOA，其结构上较长的脂肪链一方面与 PCL 相互作用较弱，同时增塑剂与 PVC 的相容性很低，PCL 在含有这类增塑剂的共混物中结晶速率很快。第二类是 TOTM、DINCH、DOTP、DINP、DOP、DNOP、ATBC、TBC 和 DBP，PCL 在含有这类增塑剂的共混物中结晶速率中等。这些增塑剂的结构特点是酯键上含有较长脂肪链（4 个 C 及以上），其与 PCL 间的相互作用强度各不相同，和与 PVC 间的相容性共同影响 PCL 在共混体系中的结晶。第三类是 ATEC、TEC 和 DBP，这类增塑剂与 PCL 相互作用强，能有效延缓 PCL 结晶。

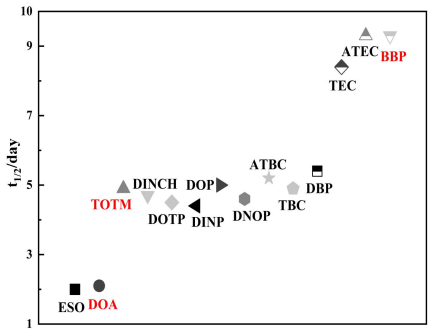


Fig. 7　Effects of plasticizers with different structures on the semi-crystallization time of PCL in PVC/PCL/plasticizers blends

结合 PCL/增塑剂相互作用强度研究，不同结构的小分子增塑剂和 PCL 之间的相互作用强度不同，如增塑剂分子上的苯环结构（DINP 相较于 DINCH、BBP 相较于 DBP）、短脂肪链结构（DBP 相较于 DNOP）、直链结构（DNOP 相较于 DOP）、羟基结构（如 TBC 相较于 ATBC、TEC 相较于 ATEC）以及非线性的分子结构（DOP 相较于 DOTP）有利于增强增塑剂和 PCL 之间的相互作用，进而显著影响 PCL 在共混物体系中的结晶速率。需要指出的是，PCL 与增塑剂相互作用的强度强弱与 PVC/PCL/增塑剂体系中 PCL 结晶速率存在相关性，但同时还受 PVC 与增塑剂间相互作用的调控。若增塑剂与 PCL 间相互作用相近，增塑剂会通过与 PVC 相互作用影响三元体系 PCL 结晶。以 TEC/ATEC 体系为例，TEC 与 PCL 之间的相互作用略强于 ATEC，但在共混体系中，PCL 在含 ATEC 的共混物内结晶更慢，因为 TEC 分子上含有羟基，易与 PCL 间以弱氢键形成相互作用；相较于 TEC，ATEC 是 TEC 的乙酰化产物，与 PVC 有更好的相容性（RED_{ATEC}＜RED_{TEC}），其分子上的乙酰基（-$COCH_3$）使其与 PVC 的 δ_H 更接近，能够与 PVC 中的 Cl 原子形成更强的偶极-偶极相互作用。同时，ATEC 乙酰基可与 PVC 分子形成弱氢键（C=O···H-C），同时长链烷基与 PVC 分子链发生范德华缠绕，使得 PCL/ATEC 在增塑 PVC 时能够容纳更多的 PCL，降低自由 PCL 的结晶速率，PCL 在 PVC/PCL/ATEC 共混物中的结晶速率慢于 PVC/PCL/TEC 共混物。当 PVC 与增塑剂相互作用过强时，三元体系中则会发生增塑剂与 PVC 间相互作用和 PCL 与 PVC 间相互作用进行竞争，造成 PCL 自由链段增加，促进结晶。以 DBP 为例，虽然 DBP 与 PCL 间相互作用较强，但由于其与 PVC 间相互作用更强于 PVC 与 PCL，DBP 与 PCL 形成明显的竞争关系，因此反而促进 PCL 的结晶。

2.4　PVC/PCL/增塑剂三元共混体系中小分子增塑剂影响 PCL 结晶行为的机理

PVC/PCL/小分子增塑剂三元共混物中小分子增塑剂影响 PCL 结晶的根本原因是小分子增塑剂和 PVC 之间的相互作用、PCL 与 PVC 之间的相互作用、小分子增塑剂与 PCL 之间的相互作用三者之间相互竞争：若增塑剂与 PVC 相互作用过强，则会削弱 PVC 与 PCL 之间的结合，使 PCL 链段活动性增加，从而促进结晶；反之，若增塑剂与 PCL 相互作用强，则能维持 PCL 与 PVC 的相容性，抑制 PCL 链段重排结晶。若增塑剂与 PCL 和 PVC 间的相互作用相近时，增塑剂会通过与 PVC 相互作用影响 PCL 结晶。这种相互作用影响可以用增塑剂在 PVC 中的作用位点数目解释：增塑剂与 PVC 之间的相容性越好，则增塑剂分子和 PVC 分子链之间的相互作用点数目越多，原本属于 PVC 与 PCL 间的相互作用位点被小分子取代的越多，PCL 因束缚作用减弱而加快结晶。小分子增塑剂结构导致共混物中 PCL 结晶差异的机理可用 Fig.8 解释。

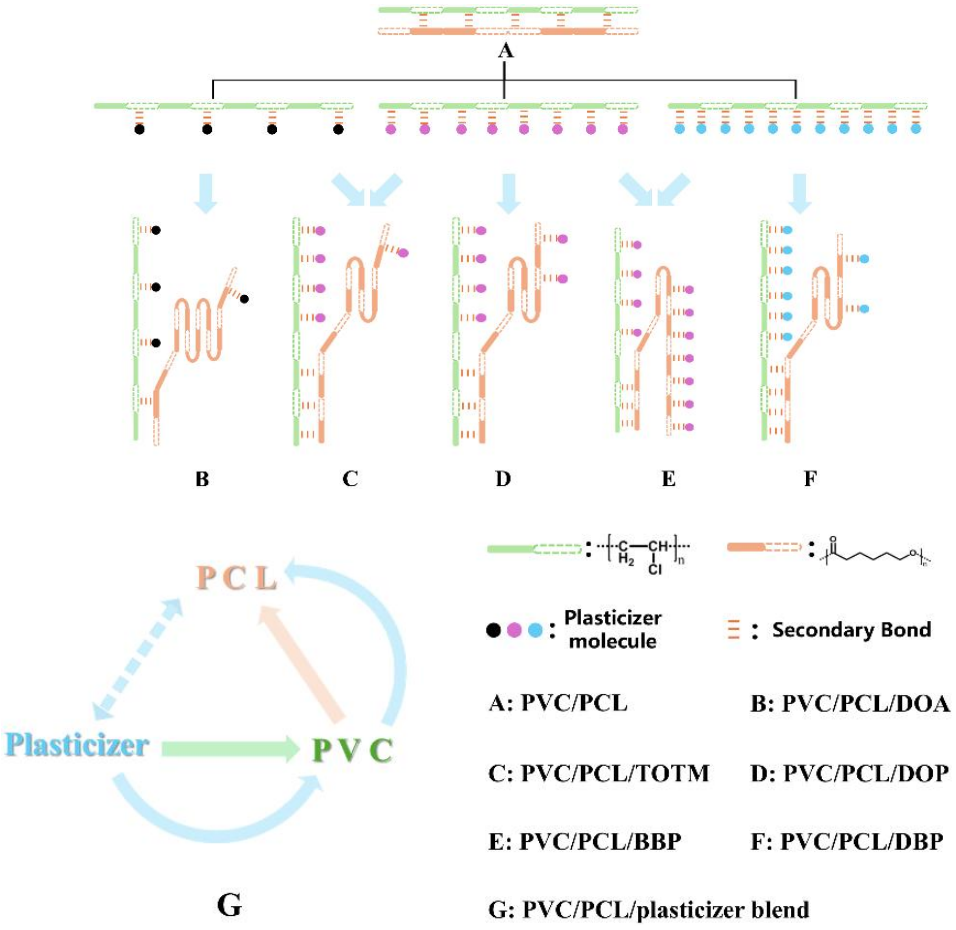


Fig. 8　Influence of plasticizer structure on PCL crystallization in PVC/PCL/plasticizers blends

3　结论

本文从不同分子结构增塑剂的角度出发，探究小分子增塑剂对 PVC/PCL/增塑剂三元体系中 PCL 结晶行为的影响，并得到以下结论：

（1）不同结构的增塑剂和 PCL 之间的相互作用强度不同，导致 PVC/PCL/增塑剂三元体系中 PCL 结晶速率分为较快、中等、较慢的情况。小分子增塑剂分子中含有苯环、短烷基链、直链结构、羟基及非线性构型等结构时，可增强其与 PCL 的相互作用，从而有效延缓 PCL 在共混体系中的结晶。

（2）PCL 在三元共混体系中的结晶速率同时受增塑剂与 PCL 相互作用及增塑剂与 PVC 相容性共同调控。总的来看，若增塑剂既与 PCL 间具有较强的相互作用，又与 PVC 具有适当的相容性，那么就能有效抑制三元体系中 PCL 的结晶。本研究阐明了增塑剂结构通过调控多重分子间相互作用影响 PCL 结晶的机制，为开发基于大分子增塑剂与小分子增塑剂协同作用的高性能、低迁移 PVC 材料提供了重要的理论参考。

参考文献：

[1] Lewandowski K, Skórczewska K. A brief review of poly (vinyl chloride) (PVC) recycling[J]. Polymers, 2022, 15: 3035.

[2] Edo G, Ndudi W, Ali A, et al. Poly (vinyl chloride) (PVC): an updated review of its properties, polymerization, modification, recycling, and applications[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59: 21605-21648.

[3] 梅硕, 肖长发, 胡晓宇. 聚氯乙烯/无机粒子复合膜的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 60-63.
Mei S, Xiao C F, Hu X Y. Structure and properties of polyvinyl chloride/inorganic particle composite films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(10): 60-63.

[4] 吕桂芳, 伍林, 石从云, 等. 用于离子选择性电极的增塑剂/聚氯乙烯复合膜的表面润湿行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(2): 126-133.
Lü G F, Wu L, Shi C Y, et al. Surface wetting behavior of plasticizer/polyvinyl chloride composite films for ion-selective electrodes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(2): 126-133.

[5] Park W, Shin E, Yoo Y, et al. Soft haptic actuator based on knitted PVC gel fabric[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2020, 67: 677-685.

[6] Xu M, Jin B, He R, et al. Adaptive lenticular microlens array based on voltage-induced waves at the surface polyvinyl chloride/dibutyl phthalate gels[J]. Optics Express, 2016, 24: 8142-8148.

[7] Li B B, Liu Z W, Liu Y D, et al. Effect of ionic liquids on structure and electromechanical properties of plasticized polyvinyl chloride (PVC) gels[J]. Polymer, 2024, 294: 126714.

[8] Maskova A R, Yarmukhametova G U, Rakhmatullina R G, et al. Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions[J]. Nanotechnologies in Construction, 2022, 14: 241-249.

[9] Caux B, De Saint Jores C, Abou-Naccoul R, et al. From extraction to detection: an analytical journey of plastic additives and their migrations[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2025, 191: 118373.

[10] Choi B, Sun Z, Feng A, et al. Nonmigratory poly (vinyl chloride)-block-polycaprolactone plasticizers and compatibilizers prepared by sequential RAFT and ring-opening polymerization (RAFT-T-ROP)[J]. Macromolecules, 2019, 52: 1746-1756.

[11] Deanin R, Zhang Z. Polycaprolactone as a permanent plasticizer for poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Vinyl Technology, 1984, 6: 18-21.

[12] Jamarani R, Halloran M, Panchal K, et al. Poly(ε-caprolactone)-based additives: plasticization efficacy and migration resistance[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27: 821-832.

[13] Xu Y, Xiong Y, Guo S. Effect of liquid plasticizers on crystallization of PCL in soft PVC/PCL/plasticizer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48803.

[14] Krauskopf L. Prediction of plasticizer solvency using Hansen solubility parameters[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 1999, 5: 101-106.

Effect of the Plasticizer Structure on Crystallization Behavior of Poly(ε-caprolactone) in Polyvinyl Chloride/ Poly(ε-caprolactone)/ Plasticizer Blends

Mingqian Wang[1], Yang Xu[1], Lanji Wen[1], Guangchao Xiong[2], Ying Xiong[1], Shaoyun Guo[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials (Sichuan University), Polymer Research Institute, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China; 2. Chengdu Macko Polymer Material Co., Chengdu 610000, China)

ABSTRACT: The migration of plasticizers in soft polyvinyl chloride (PVC) products, which brings the deterioration of material properties and environmental pollution, has attracted much attention. Poly(ε-caprolactone) (PCL) can serve as macromolecular plasticizer to solve the problem of plasticizer migration due to its excellent compatibility with PVC. However, PCL is prone to crystallization in PVC/PCL blends, which affects the plasticizing effect during long-term use. In this work, the effects of plasticizers with different structures on the crystallization behavior of PCL in the PVC/PCL/plasticizer blends were investigated. The polarized optical microscopy (POM) and differential scanning calorimeter (DSC) results show that the structures (such as benzene rings, short-chain alkyl groups, hydroxyl groups) of the plasticizer affect the crystallization behavior of PCL in the blends by changing their interaction intensity with PCL. Meanwhile, the compatibility of plasticizers with PVC has an indirect regulatory effect on the crystallization of PCL. This study provides a theoretical basis for the synergistic inhibition of plasticizer migration through the combination of PCL and small-molecule plasticizers.

Keywords: polyvinyl chloride; poly(ε-caprolactone); plasticizers; crystallization; interaction