

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.025

高效氯化石蜡增塑剂的分子设计及性能

吴礼丽^{1,2}, 王中立^{1,2}, 胡先海², 程从亮², 王西弱³, 谢金刚¹

(1. 安徽职业技术学院建筑工程学院, 合肥 230011; 2. 安徽省先进建筑材料重点实验室, 合肥 230022;

3. 安徽星鑫化工科技有限公司, 安徽六安 237451)

摘要: 通过分子设计, 采用亲核取代的方法将间苯二甲酸酯结构引入氯化石蜡, 研究了改性氯化石蜡对聚氯乙烯 (PVC) 增塑糊流变性能和力学性能的影响, 分析了增塑后 PVC 非晶态结构调控和演变过程, 讨论了改性氯化石蜡酯基烷链碳原子数量对增塑效果的影响机理。结果表明, 随着酯基烷链碳原子数量的增加, PVC 增塑糊和增塑 PVC 制品的各项性能均呈现先优后劣的趋势, 在碳原子数为 5 时达到最优, 体系黏度较未改性氯化石蜡增塑糊的黏度下降 41%, 拉伸强度较使用未改性氯化石蜡提高了 97.87%, 增塑效率提高 44%, 玻璃化转变温度较使用未改性氯化石蜡下降了 20.93℃, 储能模量降低 232.82 MPa, 改性效果显著。

关键词: 氯化石蜡; 分子设计; 亲核取代; 增塑

中图分类号: TQ414.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0132-06

Molecular Design and Properties Analysis of High Efficient Chlorinated Paraffin Plasticizer

Wu Lili^{1,2}, Wang Zhongli^{1,2}, Hu Xianhai², Cheng Congliang², Wang Xiruo³, Xie Jingang¹

(1. College of Architectural Engineering, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230011, China; 2. Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Hefei 230022, China; 3. Anhui Xingxin Chemical Technology Co., Ltd., Liuan 237451, China)

Abstract : Through molecular design and nucleophilic substitution, isophthalic acid ester structure was introduced into chlorinated paraffin. The influence of modified chlorinated paraffin on the rheological and mechanical properties of PVC plastisol was studied. The regulation and evolution process of amorphous structure of PVC after plasticization was analyzed. The mechanism of the effect of the number of alkane chain carbon atoms in the ester base of modified chlorinated paraffin on the plasticizing effect was discussed. The results show that with the increase of the number of carbon atoms, the properties of PVC plastisol and plasticized PVC products show the trend of first excellent and then inferior. When the number of carbon atoms is 5, compared with the use of unmodified chlorinated paraffin, the viscosity of the system decreased by 41%, the tensile strength increases by 97.87%, the plasticizing efficiency increases by 44%, the glass transition temperature decreases by 20.93 °C, and the storage modulus decreases by 232.82 MPa. The modified effect is significant.

Keywords : chlorinated paraffin ; molecular design ; nucleophilic substitution ; plasticization

氯化石蜡 (CP) 是石蜡烃的氯化衍生物, 具有低挥发性、阻燃、电绝缘性良好、价廉等优点, 可用作阻燃剂和聚氯乙烯 (PVC) 辅助增塑剂, 广泛用于生产电缆料、地板料、软管、人造革、橡胶等制品, 以及涂料、润滑油等的添加剂^[1-10]。但若氯化石蜡单独作为增塑剂使用时, 增塑效果较差, 因此应用受到限制。常见的解决方法是与邻苯二甲酸酯类等主增塑

剂复配使用, 但主增塑剂往往价格较高, 并且存在主增塑剂与辅助增塑剂相容性的问题, 导致制品表面易出油, 对制品外观带来不利影响^[11-20]。

目前, 针对 CP 分子结构的设计和改性研究报道较少。笔者通过分子设计, 将间苯二甲酸酯结构引入 CP, 考察了酯中碳原子数量对改性 CP 增塑 PVC 材料的塑化过程、增塑剂耐迁移性和动态力学

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目 (51573001), 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2018A0707)

通讯作者: 胡先海, 博士, 教授, 主要从事 PVC 增塑剂、氯化石蜡改性等方面研究 E-mail : king370@126.com

收稿日期: 2020-04-11

引用格式: 吴礼丽, 王中立, 胡先海, 等. 高效氯化石蜡增塑剂的分子设计及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7) : 132-137.

Wu Lili, Wang Zhongli, Hu Xianhai, et al. Molecular design and properties analysis of high efficient chlorinated paraffin plasticizer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7) : 132-137.

性能的影响,以期能够优化 CP 自身增塑性能,获得耐迁移性良好、增塑效率高的阻燃型增塑剂。

1 实验部分

1.1 原材料

5-氯间苯二甲酸(CDA):分析纯,湖北诺纳科技有限公司;

CP:氯含量 42%,安徽星鑫化工科技有限公司;

PVC 糊树脂:KM-31,韩国韩华化学株式会社;

正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、叔丁醇钾:分析纯,上海瀚香生物科技有限公司;

乙醇、丙酮、四氢呋喃、碳酸钾、氯仿、盐酸:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

硫化氢钠:分析纯,淄博沃尔兹化工有限公司;

钙锌稳定剂:分析纯,山东金润泽新材料科技有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:IRAffinity-1S 型,日本岛津制作所;

万能材料试验机:3300 型,美国英斯特朗公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC-3 型,瑞士梅特勒-托利多集团;

金相显微镜:BX53M 型,日本奥林巴斯株式会社;

动态机械分析仪:DMA-1 型,瑞士梅特勒-托利多集团;

旋转黏度计:RVDV-II+Pro 型,美国 Brookfield 公司;

邵氏硬度计:LXS-A/D/C 型,上海研润光机科技有限公司。

1.3 合成方法

(1) 5-巯基间苯二甲酸 (SDA) 的合成。

在反应器中加入 100 mol (物质的量,下同) 甲醇和 10 mol 硫化氢钠,升温至 50℃后,缓慢滴加 10 mol CDA,氮气保护下反应 12 h。待反应结束后,100℃真空干燥 2 h。得到浅黄色液体,倒入乙醇中萃取,100℃真空干燥 2 h,得到浅黄色液体产物 SDA。具体合成路线如图 1 的步骤 1 所示。

(2) SDA 接枝 CP 与酯化。

在反应器中加入 100 mol 丙酮和 10 mol CP,搅拌溶解后加入 10 mol 第一步反应产物 SDA 和 20 mol 叔丁醇钾,在氮气保护、60℃条件下反应 12 h。待反应结束后,用乙醇进行萃取,100℃真空干燥 2 h。得到淡黄色液体,倒入四氢呋喃中,用

盐酸调节 pH 值至 4,倒入乙醇中萃取,100℃真空干燥 2 h,得到淡黄色液体产物 SDA 接枝 CP (CP-SDA),具体合成路线如图 1 的步骤 2 所示。

在反应器中加入 10 mol 第二步反应产物 CP-SDA,再分别加入 50 mol 含碳原子数量为 3~7 的正构醇,在氮气保护、60℃条件下反应 5 h。待反应结束后,用乙醇进行萃取,100℃真空干燥 2 h,分别得到淡黄色液体产物 5-巯基间苯二甲酸酯接枝 CP (CP-SDE),酯基的烷烃链碳原子数分别为 3,4,5,6,7,分别记为 CP-SDE3, CP-SDE4, CP-SDE5, CP-SDE6, CP-SDE7,具体合成路线如图 1 的步骤 3 所示。

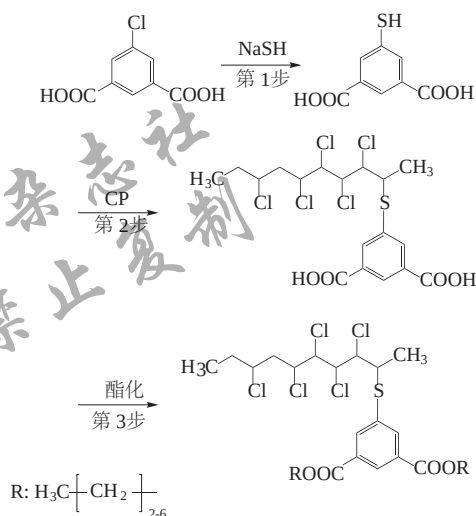


图 1 改性 CP 合成路线

(3) PVC 增塑糊的制备。

将 100 mol PVC 糊树脂,50 mol CP 或 CP-SDE 增塑剂,2 mol 钙锌稳定剂及其它助剂混合,以 700 r/min 的速率匀速搅拌 40 min,并将得到的 PVC 增塑糊进行过滤、脱气 15 min 后备用。在模具温度为 150℃的条件下,实现 PVC 增塑糊的浸塑与塑化,然后进行水冷成型,得到增塑 PVC 材料样品。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 表征。

采用 FTIR 仪表征第一步与第二步反应产物的结构。将待测物质用乙醇萃取后在 100℃真空干燥 2 h,与 KBr 研磨得到待测样品。

(2) 塑化过程表征。

采用金相显微镜表征增塑剂添加到 PVC 糊树脂后的塑化过程。PVC 糊料在 100℃加热过程中,每 5 min 记录糊料的塑化状态。

(3) 流变性测试。

采用旋转黏度计测试放置 1 h 后的糊料黏度,测试温度为 25℃。

(4) 力学性能测试。

拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T 1040.1-2018 测定,以断裂伸长率表征增塑剂的增塑效率,拉伸速率为 10 mm/min。

邵氏硬度按照 GB/T 2411-2008 测定。

(5) 动态力学性能测试。

采用动态机械分析仪对增塑 PVC 材料样品的动态力学性能进行分析。选用拉伸方式,温度为 -60 ~ 120℃,升温速率为 5℃/min,频率为 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 改性 CP 的表征

第一步反应产物与第二步反应产物的 FTIR 谱图如图 2、图 3 所示。

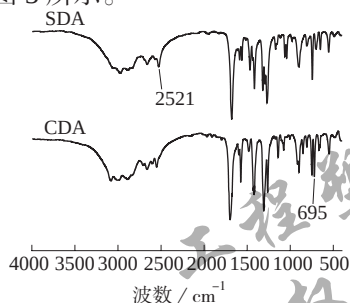


图 2 第一步反应产物的 FTIR 谱图

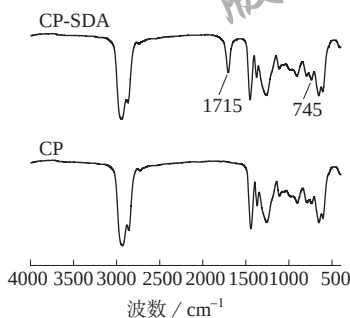


图 3 第二步反应产物 FTIR 谱图

从图 2 可以看出,合成的 SDA 在 2521 cm^{-1} 处出现巯基吸收峰,而 695 cm^{-1} 处的 CDA 氯基团吸收峰消失,说明 CDA 已成功通过亲核取代变为 SDA。从图 3 可以看出,合成的 CP-SDA 在 1715 cm^{-1} 处出现羧酸的 C=O 伸缩振动峰,745 cm^{-1} 处出现 C—S 键的伸缩振动峰,说明 SDA 已成功接入 CP 分子链。

2.2 塑化过程分析

采用未改性 CP 和含碳原子数量为 3~7 的正构醇酯化后的改性 CP 作为增塑剂增塑 PVC 糊树脂,

所得增塑糊的流变性质见表 1。

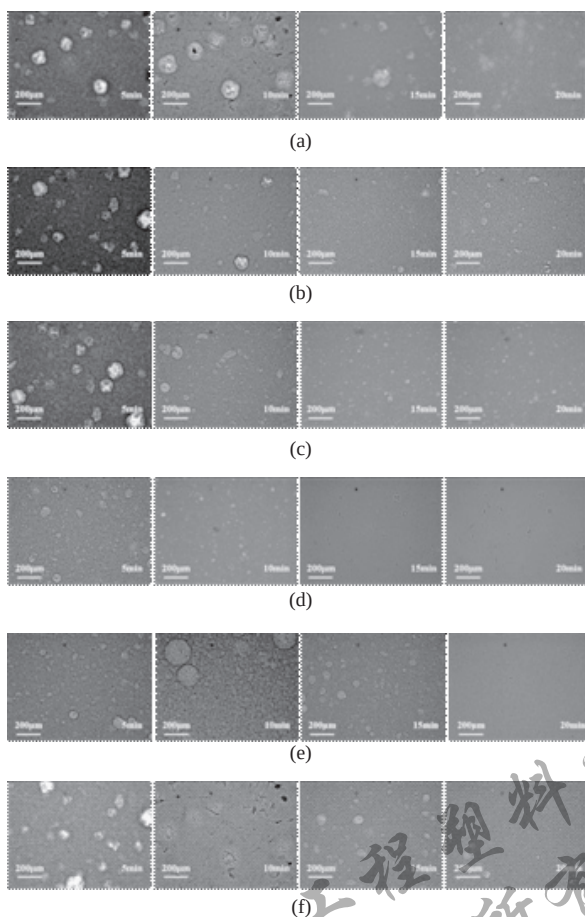
表 1 不同增塑剂的 PVC 糊树脂的流变性质

增塑剂类型	CP	CP-SDE3	CP-SDE4	CP-SDE5	CP-SDE6	CP-SDE7
黏度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	5 576	5 047	4 354	3 309	4 727	6 897
剪切应力 / ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)	15.585	14.761	13.324	9.297	14.016	19.312

从表 1 可以看出,使用改性 CP 的 PVC 增塑糊的黏度呈先下降后上升的趋势,并且在使用正己醇酯化后的改性 CP 增塑糊的黏度降到最低,比未改性 CP 增塑糊的黏度下降 41%。增塑糊可以看作液溶胶体系, PVC 糊树脂为分散相,增塑剂为分散介质,体系黏度主要取决于在外场诱导下分散相粒子之间的内摩擦力。CP 由于属于直链结构,分子极性较强,外场作用力难以完全克服分子间偶极力和诱导力作用,从而作为分散介质的 CP 向分散相的渗透速率较低,增大分散相粒子间距能力有限,导致外场作用下内摩擦力较大, CP 增塑糊的剪切热较大这一现象也证明了以上分析。当苯环结构引入 CP 支链后,结构的改变促使增塑剂分子间范德华力下降,外场作用下分散介质的渗透能力进一步提高,体系黏度逐渐下降。但当 CP-SDE 中苯环间位双酯基的烷烃链碳原子数增加到一定数量后,由于体积增大导致渗透速率下降,外场作用下体系中分散相粒子碰撞几率增大,黏度呈上升趋势。

采用未改性 CP 和含碳原子数量为 3~7 的正构醇酯化后的改性 CP 作为增塑剂增塑 PVC 糊树脂,塑化过程如图 4 所示。

从图 4 可以看出, CP, CP-SDE3, CP-SDE7 分别增塑 PVC 在加热 20 min 后依然有较明显的未塑化颗粒,而 CP-SDE4, CP-SDE5, CP-SDE6 分别增塑 PVC 加热 20 min 后的塑化效果较好。增塑 PVC 树脂在加热过程中, PVC 分子链的运动性不断增强,当 PVC 团聚体逐渐消失并完成 PVC 分子链和增塑剂分子的双向扩散后,增塑过程完成。此过程中增塑剂的溶剂化能力起到了关键性的作用,溶剂化能力主要包括隔离作用、屏蔽作用、偶合作用。CP 由于属于直链结构,隔离作用较低,无法有效削弱 PVC 分子链间的偶极力作用,从而需要更长的时间完成塑化。而引入苯环结构的 CP-SDE 增塑剂,增大了分子链间距,酯基的非极性部分可有效遮蔽 PVC 的极性基团,促使部分相邻的 PVC 分子链极性基团不发生作用,破坏原本聚合物的极性联结,从而短时间内可完成塑化。而当苯环上酯基的烷烃链



a—CP ; b—CP-SDE3 ; c—CP-SDE4 ;
d—CP-SDE5 ; e—CP-SDE6 ; f—CP-SDE7
图中从左至右分别代表加热时间为 5, 10, 15, 20 min

图 4 不同增塑剂增塑 PVC 糊树脂的塑化过程

碳原子数达到一定数量后,分子的非极性链段增长,对酯基也开始产生一定的屏蔽效果,增塑剂的极性基团无法有效与 PVC 分子链的极性基团产生偶合作用, PVC 分子链团聚现象增多,从而导致塑化能力下降。

2.3 力学性能分析

采用未改性 CP 和含碳原子数量为 3~7 的正构醇酯化后的改性 CP 作为增塑剂增塑 PVC 糊树脂,塑化后所得软质 PVC 样品的拉伸强度如图 5 所示。

从图 5 可以看出,使用 CP-SDE5 增塑的 PVC 制品拉伸强度最高,达到 30.67 MPa,较使用 CP 增塑的 PVC 制品提高了 97.87%,而碳原子数量较多的增塑剂 CP-SDE7 增塑 PVC 制品的拉伸强度为 17.77 MPa,仅比 CP 提高了 14.65%。这是由于引入苯环结构后, PVC 分子链间距大幅度上升,受到拉伸外力后,分子链构象转变更容易,从无规线团状态变为取向状态速度更快,从而拉伸强度有所提

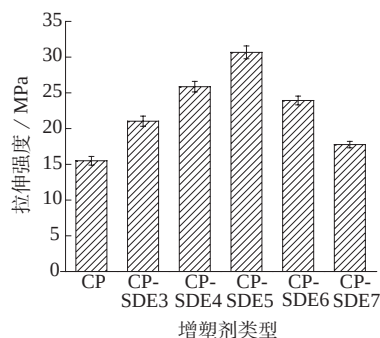


图 5 不同增塑剂增塑 PVC 制品的拉伸强度

高。而当改性 CP 的酯基烷基链碳原子数量增多后,塑化能力下降, PVC 分子链由于相互作用力增强导致取向过程困难,拉伸强度有所下降。

增塑效率是以 CP 增塑 PVC 制品的断裂伸长率为基准,比较其它增塑剂增塑 PVC 制品断裂伸长率的增加比例。表 2 列出不同增塑剂增塑 PVC 制品的增塑效率。从表 2 可看出,与 CP 相比,改性 CP 增塑剂增塑 PVC 制品的硬度和断裂伸长率同样随着酯基烷基链碳原子数量的增加呈现出先增后降低的趋势,其中使用 CP-SDE5 增塑剂的 PVC 制品在断裂伸长率方面均为最优,增塑效率为 144%。这进一步验证了酯基烷基链碳原子数量对增塑剂增塑性能有着重大影响。

表 2 不同增塑剂增塑 PVC 制品的增塑效率

项目	CP	CP-SDE3	CP-SDE4	CP-SDE5	CP-SDE6	CP-SDE7
邵氏硬度	32	30	27	23	25	35
断裂伸长率 / %	63	72	80	91	77	67
增塑效率 / %	100	114	127	144	122	106

2.4 动态力学性能分析

采用未改性 CP 和含碳原子数量为 3~7 的正构醇酯化后的改性 CP 作为增塑剂增塑 PVC 糊树脂,塑化后所得软质 PVC 样品的动态力学性能如图 6 所示,表 3 为不同增塑剂增塑 PVC 制品的动态力学参数,其中通过损耗模量曲线峰值可获得不同增塑剂增塑 PVC 制品的玻璃化转变温度。

从图 6 和表 3 可以看出,不同增塑剂对 PVC 糊树脂有明显的非晶态结构调控作用,其中 CP 增塑的 PVC 制品损耗模量在 10.15℃时达到峰值,峰值为 132.50 MPa,而 CP-SDE5 增塑的 PVC 制品损耗模量在 -10.78℃时达到峰值,峰值为 121.03 MPa,较 CP 增塑制品玻璃化转变温度下降了 20.93℃,但随着酯基烷基链碳原子数继续增加,玻璃化转变温度呈上升趋势。这是由于 CP 的增塑效果较差,受到交变应力场作用时 PVC 分子链间相互摩擦产

生的能量较高。当使用 CP-SDE5 作为增塑剂时, PVC 分子链间距增大, 体系中自由体积增加, 受到交变应力场作用时产生的不可逆粘性形变较小, 部分形变可以通过单键内旋转得以回复, 因此损耗的能量较小。

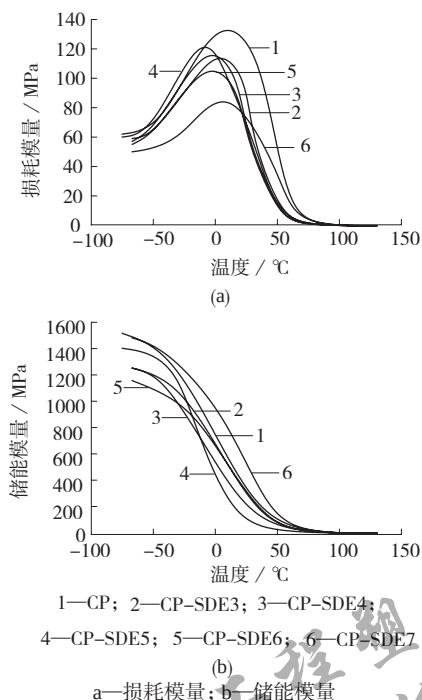


图6 不同增塑剂增塑 PVC 制品的动态力学性能

表3 不同增塑剂增塑 PVC 制品的动态力学参数

项目	CP	CP-SDE3	CP-SDE4	CP-SDE5	CP-SDE6	CP-SDE7
玻璃化转变温度 / °C	10.15	4.06	-2.16	-10.78	-2.07	24.31
储能模量 / MPa (-10°C)	918.04	824.61	688.33	668.55	791.04	1074.61
储能模量 / MPa (25°C)	341.93	302.28	217.10	109.11	315.72	530.09

从储能模量可以看出, 随着增塑剂中酯基烷烃链碳原子数的增加, 储能模量呈现先降低后增加的趋势, 使用 CP-SDE5 作为增塑剂时储能模量为 109.11 MPa, 比使用 CP 时降低 232.82 MPa, 而使用 CP-SDE7 作为增塑剂时储能模量为 530.09 MPa, 比使用 CP 时增加 188.16 MPa。这是由于增塑剂引入苯环结构后, PVC 分子链活动能力增强, 使材料在受到交变应力场作用时更容易产生形变, 储能模量有所降低。当苯环上酯基烷烃链碳原子数量增加时, 增塑效果有所下降, 造成 PVC 分子链缠结度上升, 发生形变较为困难, 储能模量升高。这一现象与损耗模量分析具有一致性。

3 结论

(1) 采用亲核取代方法在 CP 侧基上引入间苯

二甲酸酯结构, 制备增塑效果优良的 CP 基增塑剂, 并探索酯基中烷烃链碳原子数量对增塑剂性能的影响。塑化过程分析结果表明, 使用改性 CP 的 PVC 增塑糊黏度随酯基烷烃链碳原子数量增加呈先下降后上升的趋势, 当碳原子数量为 5 时性能达到最优, 体系黏度较未改性 CP 增塑糊的黏度下降 41%。

(2) 力学性能分析结果表明, 酯基烷烃链碳原子数量为 5 时制品力学性能达到最优, 拉伸强度较使用未改性 CP 提高了 97.87%, 增塑效率提高 44%。

(3) 动态力学性能分析结果表明, 酯基烷烃链碳原子数量为 5 时制品力学性能达到最优, 玻璃化转变温度较使用未改性 CP 下降了 20.93°C, 储能模量降低 232.82 MPa, 改性效果显著。

参考文献

- [1] 王中立, 胡先海, 王西弱, 等. 高相容性改性氯化石蜡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, 2019, 35(8):1-6.
Wang Zhongli, Hu Xianhai, Wang Xiruo, et al. Synthesis of high compatibility modified chlorinated paraffin as flame retardant plasticizer and its application in polyvinyl chloride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(8):1-6.
- [2] 黄晓寒, 王瑞, 沈春晖, 等. 复配增塑剂对氯醋树脂性能的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47(5):109-112.
Huang Xiaohan, Wang Rui, Shen Chunhui, et al. Effect of compound plasticizer on the properties of chloride-vinyl acetate resin[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(5):109-112.
- [3] 赵画. PVC 塑料软袋装复方甘油溶液中环氧大豆油的提取和迁移研究[J]. 上海医药, 2019(11):75-78.
Zhao Hua. Determination of the epoxidized soybean oil in five extracts of PVC soft plastic bags and the migration from compound glycerol solution[J]. Shanghai Medical & Pharmaceutical Journal, 2019(11):75-78.
- [4] Hussein A S. Characterization of processing, rheological and dynamic mechanical thermal properties of PVC stabilized with polyphenol-based thermal stabilizer[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019(139):125-135.
- [5] Xu Xiaopeng, Chen Si, Wu Bozhen, et al. Effect of allantoin on the stabilization efficiency of Ca-Zn thermal stabilizers for poly(vinyl chloride)[J]. J Therm Anal Calorim, 2015(119):597-603.
- [6] Bueno-Ferrer C, Garrigós M C, Jiménez A. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging[J]. Polym Degrad Stab, 2010(30):1-6.
- [7] Li Jing, Jin Shaohua, Lan Guanchao, et al. Research on the glass

- transition temperature and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/dioctyl phthalate (pvc/dop) blends by molecular dynamics simulations[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019(37): 834–840.
- [8] Shah V P, Knapp G, Skelly J P, et al. Interference with measurements of certain drugs in plasma by a plasticizer in vacutainer tubes[J]. Clinical Chemistry, 2019(11):11–15.
- [9] Wu Chengtian, Wang Chingchia, Huang Lichen, et al. Plasticizer di-(2-ethylhexyl) phthalate induces epithelial-to-mesenchymal transition and renal fibrosis in vitro and in vivo[J]. Toxicological Sciences, 2018(1):1–5.
- [10] Lee M W, Wang T Y, Tsai J L. Mechanical properties of nanocomposites with functionalized graphene[J]. J Compos Mater, 2016(50):3 779–3 789.
- [11] 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 Guodong, Ma Yan, Hu Lihong, et al. Preparation and application of high performance bio-based polyvinyl chloride plasticizer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(6):16–21.
- [12] 杨化民, 王军龙, 姜丽, 等. 模压成型法 PVC 阻燃整芯输送带覆盖胶的配方优化 [J]. 橡胶工业, 2019, 66(1):36–40.
Yang Huamin, Wang Junlong, Jiang Li, et al. Formulation optimization of covering compound of PVC flame-retardant integral core conveyor belt by molding method[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(1):36–40.
- [13] 张继, 王欣, 王强. 塔式连续化生产氯化石蜡 -52 新工艺 [J]. 中国氯碱, 2017(11):24–28.
Zhang Ji, Wang Xin, Wang Qiang. New process for continuous production of chlorinated paraffin-52[J]. China Chlor-Alkali, 2017(11):24–28.
- [14] Marzuki N, Alias M A A M, Rusli A, et al. Processibility and thermo-mechanical properties of epoxy as reactive plasticizer of polyetherimide[J]. Solid State Phenomena, 2017, 264(9):228–231.
- [15] Hu Yun, Guo Dongfeng, 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.
- [16] Bohn S, Balzer P S, Becker D. Role of plasticizer and dispersion methods on the properties of poly(vinyl chloride) and clay nanocomposites[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2018, 24(1):172–176.
- [17] 张元桂, 刘培义, 刘振宇. 高弹性软质 PVC 的制备及应用 [J]. 广东化工, 2019, 9(9):90–91.
Zhang Yuangui, Liu Peiyi, Liu Zhenyu. Preparation of high elastic soft pvc and its optimization of resistance rate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 9(9):90–91.
- [18] 李伟, 赵光发, 吴相国, 等. 防霉抗菌软质 PVC 复合材料的制备与性能研究 [J]. 塑料科技, 2018, 46(12) : 24–29.
Li Wei, Zhao Guangfa, Wu Xiangguo, et al. Preparation and properties of mildew-proof and antibacterial soft pvc composites[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(12) : 24–29.
- [19] 玉恒. 氯乙烯悬浮聚合用抗冲组分设计及抗冲 PVC 的制备 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Yu Heng. Design of impact components for suspension polymerization of vinyl chloride and preparation of impact resistant PVC[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [20] 宋长统. 新型环保增塑剂环己烷 -1,2- 二羧酸二异辛酯的应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Song Changtong. Study on di(2-ethylhexyl)-1,2-cyclohexane dicarboxylate[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.