

## 环氧脂肪酸甲酯接枝改性 PVC 及其增塑性能研究\*

孙华圳 杨 坡 范浩军\*\* 陈 意

(四川大学制革清洁技术国家工程实验室 四川大学合成革研究中心 成都 610065)

**摘 要** 通过巯基与聚氯乙烯(PVC)氯原子的亲核反应将羧基引入 PVC 大分子链,再利用环氧脂肪酸甲酯与羧基之间的反应,通过化学键将其连接入 PVC 大分子链,实现对 PVC 内增塑.用傅里叶红外(FTIR)、核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )、示差扫描量热法(DSC)对改性产物进行了表征. FTIR、 $^1\text{H-NMR}$  结果表明,环氧脂肪酸甲酯成功共价连接到了 PVC 大分子链上,接枝率为 1.2 mol%; DSC 测试结果显示,所采用的环氧脂肪酸甲酯改性 PVC 方法能有效降低 PVC 的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 5.6 wt% 的增塑剂可将 PVC 的  $T_g$  从 81.4  $^{\circ}\text{C}$  降至 37.8  $^{\circ}\text{C}$ ; 增塑剂耐溶剂抽出性与耐挥发性实验结果表明,环氧脂肪酸甲酯在测试时间内无损失,增塑剂迁移得到彻底抑制.

**关键词** 聚氯乙烯, 环氧脂肪酸甲酯, 接枝改性, 内增塑, 迁移

聚氯乙烯(PVC)是五大通用塑料之一,应用于人造革、电缆、玩具、鞋材等领域,用途广,用量大.但聚氯乙烯分子链间相互作用力大,需要在加工过程中加入大量增塑剂以降低大分子链间相互作用,达到改善加工性能、软化制品的目的.

目前常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类、柠檬酸酯类、聚酯类和环氧脂肪酸酯类.其中邻苯二甲酸酯类增塑剂性能最好、用量最大,但因其生理毒性,已被欧、美等发达国家禁用或限用<sup>[1]</sup>.柠檬酸酯类增塑剂<sup>[2, 3]</sup>环境友好,但闪点偏低,塑化效率较差;聚酯类增塑剂<sup>[4, 5]</sup>增塑效率高,闪点高,但价格高,熔点高(20  $^{\circ}\text{C}$  时即凝固),性能有待进一步提高.而环氧脂肪酸酯类<sup>[6, 7]</sup>是基于天然动植物油脂改性的绿色增塑剂,具有价格低廉、无毒、环境友好的特点,被认为是邻苯二甲酸酯类增塑剂的理想替代品,但环氧脂肪酸酯类增塑剂耐迁移性差,其进一步推广使用也受到限制.

实际上,不管何种增塑剂,其 PVC/增塑剂的共混体系是一个热力学不相容体系,仅依靠两者之间的作用力不足以使体系稳定存在,因此增塑剂会在使用过程中不断从 PVC 树脂基体中迁出.这不仅影响制品的使用性能,而且迁移出的增塑剂还可能威胁到人类健康<sup>[8, 9]</sup>.因此解决增塑剂易迁移性的问题成为增塑剂开发与应用的热点.

一种提高增塑剂耐迁移性的方法是通过在 PVC 制品表面形成一层隔离膜,阻断增塑剂迁移路径、抑制迁移,如通过伽马射线、紫外线、叠氮、聚乙二醇、硫化物等<sup>[10~14]</sup>对 PVC 制品表面进行处理.但该方法实现困难,且并未从根本上解决增塑剂易迁移的问题,另一种可行的方法是利用增塑剂与 PVC 大分子链间的反应,通过化学键合的方式将增塑剂链接到 PVC 大分子链上,从根本上解决增塑剂耐迁移性差的缺点.

针对当前大量使用的环氧脂肪酸甲酯(EFAME)耐迁移性差的技术缺陷,本文拟用 PVC 大分子链上氯原子可与巯基发生亲核反应的特点<sup>[15, 16]</sup>,先通过巯基与 PVC 之间的反应将含羧基的化合物引入 PVC 大分子链,再通过羧基与环氧脂肪酸甲酯之间的开环反应将环氧脂肪酸甲酯接枝到 PVC 分子链上,实现环氧脂肪酸甲酯对 PVC 的内增塑.结果发现该方法可有效解决环氧脂肪酸甲酯增塑剂的易迁移问题,且改性后的 PVC 具有较低的玻璃化转变温度,此方法或为彻底解决环氧脂肪酸酯类增塑剂耐迁移性差的问题提供新思路,并推动该类环境友好增塑剂在 PVC 制品中的广泛应用.

\* 2013-06-27 收稿,2013-08-09 修稿;中国博士后科学基金(基金号 2012M521693)、国家自然科学基金(基金号 51273128)和四川大学-德国司马公司创新基金资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: fanhaojun@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13227

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

PVC 粉末,实验纯,成都科龙化工试剂厂;环氧脂肪酸甲酯,工业品,环氧值 4.22,河北金谷油脂科技公司;硫代水杨酸(TSA),分析纯,西亚化工试剂厂;甲醇、环己酮、四氢呋喃、碳酸钾、氯仿、正庚烷,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;盐酸,分析纯,成都长征化工试剂厂。

### 1.2 接枝改性 PVC 的合成

#### 1.2.1 硫代水杨酸接枝改性 PVC

将 300 mL 环己酮、10 g PVC 粉末加入到 500 mL 三口瓶中,待 PVC 完全溶解后加入 16 g 硫代水杨酸和 21 g 碳酸钾,氮气保护下,于 60 °C 反应

24 h. 待反应完毕,将三口瓶中的反应物倒入到 500 mL 甲醇/水(甲醇与水体积比为 2:1)混合液中,真空干燥后得到 10.2 g 白色块状固体. 再将此固体用四氢呋喃溶解,用盐酸调节 pH 值至 4 左右,然后倒入甲醇中沉析,真空干燥,得到 10.1 g 白色粉末状硫代水杨酸改性 PVC 产物(PVC-TSA),合成线路见图 1 中的步骤 1.

#### 1.2.2 环氧脂肪酸甲酯改性 PVC-TSA

在一个 500 mL 三口烧瓶中加入 200 mL 氯仿、8 g PVC-TSA、12 g 环氧脂肪酸甲酯及 3 滴 *N,N*-二甲基苄胺,于 65 °C 下回流反应 15 h. 待反应结束,用甲醇沉析,真空干燥,得到 8.1 g 白色粉末状环氧脂肪酸甲酯改性 PVC-TSA 产物(PVC-TSA-EFAME),合成路线见图 1 中的步骤 2.

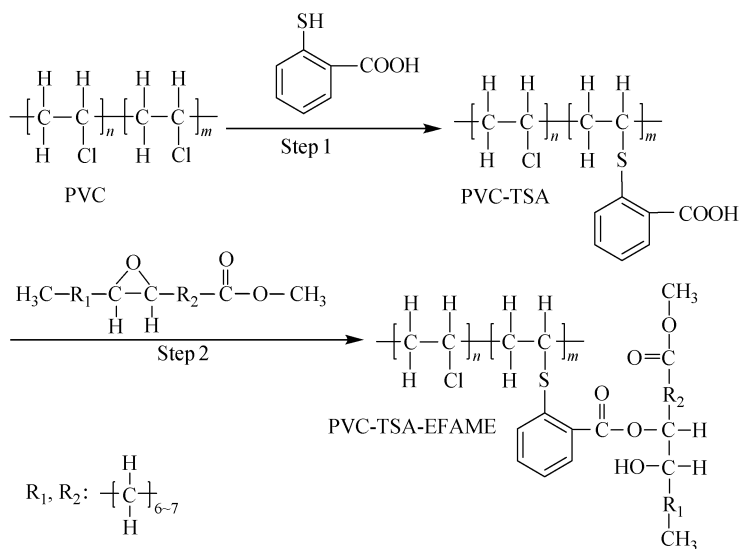


Fig. 1 Synthesis route of PVC-TSA-EFAME

### 1.3 PVC/EFAME 共混试样的制备

将 10 g PVC、0.56 g 环氧脂肪酸甲酯充分混合后溶解于适量丙酮中,倒入成膜板,自然干燥成膜即制成环氧脂肪酸甲酯与 PVC 共混试样,真空干燥除去溶剂,标记为 PVC/EFAME.

### 1.4 测试和表征

傅里叶红外光谱(FIIR)表征采用美国 PE 公司的 FIIR 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片;核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)分析采用 UNITY INOVA400 核磁共振仪,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂;玻璃化转变温度采用德国耐驰公司的 DSC 200/1/H PHOX 型示差扫描量热仪测定,进行两次升温 DSC 扫描分析,升温速率 10 K/min,所有操作均在高纯氮气氛围下,取第二次扫描曲线.

增塑剂耐抽出性测试是将适量 PVC/EFAME 共混膜、PVC-TSA-EFAME 加入到装有 100 mL 正庚烷的容量瓶中,室温下,利用日本岛津制作所 UV-2501PC 型紫外可见分光光度计测定不同时间后正庚烷在 273 nm 处吸光度,利用已知浓度的环氧脂肪酸甲酯与正庚烷的混合液吸光度-浓度曲线读取被抽出的增塑剂浓度.

利用雾化值表征增塑剂的耐挥发性,采用德国 Thermo Haake 公司的 PHOENIX II C25P 型雾化值测定仪测定 PVC/EFAME 共混试样及 PVC-TSA-EFAME 的雾化值. 测试方法参照上汽集团奇瑞汽车有限公司企业标准 Q/SQR. 04. 097-2004. 测试前,将试样置于干燥器中干燥 48 h;干燥结束后,将试样放于起雾杯杯底,表面压上金属环,再

于杯口依次安放密封圈、铝箔(有光泽的面向下)、玻璃板、滤纸和冷却板;硅油温度设置为 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,冷却水温度 $21^\circ\text{C}$ ;测试过程中,样品中挥发出的有机物将冷凝于铝箔上;16 h 后取下铝箔,于干燥器中干燥 4 h,最后测定冷凝前后铝箔的质量变化.样品的雾化值可按式(1)计算:

$$G = (G_1 - G_0)/W \tag{1}$$

式中  $G$  为雾化值(有机物挥发量,单位  $\text{mg}/\text{kg}$ ); $G_0$  为冷凝前铝箔的质量(单位  $\text{mg}$ ); $G_1$  为冷凝及干燥后铝箔的质量(单位  $\text{mg}$ ); $W$  为样品质量(单位  $\text{g}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

PVC 经硫代水杨酸改性前、后的红外谱图见图 2.

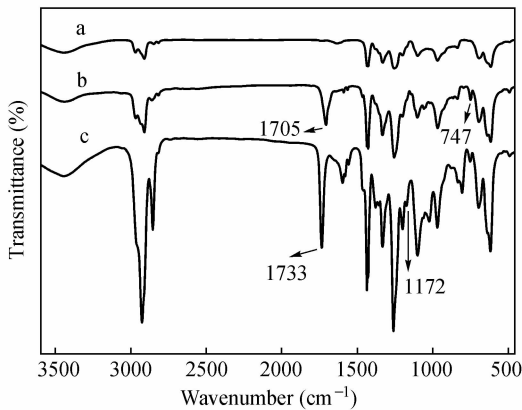


Fig. 2 FTIR spectra of (a) PVC, (b) PVC-TSA and (c) PVC-TSA-EFAME

曲线 a 为 PVC 的 FTIR 谱图,在 $2500 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处出现 PVC 中饱和碳氢的伸缩振动吸收峰,未在 $2000 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处发现羰基的特征吸收峰,说明样品中不存在羰基.而在 PVC-TSA 的 FTIR 谱图(图 2 曲线 b)中可以发现,在 $1705\text{ cm}^{-1}$ 处和 $747\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了羧基和 C—S—C 的特征吸收峰,这说明通过巯基与 PVC 氯原子之间的反应已将硫代水杨酸成功“铆接”到 PVC 大分子链上.曲线 c 为 PVC-TSA-EFAME 的 FTIR 谱图,从图中可以看出在 $1734\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酯基的特征吸收峰,而 $1705\text{ cm}^{-1}$ 处羧基的吸收峰消失,说明环氧脂肪酸甲酯与 PVC-TSA 的羧基发生反应.此外,较之 PVC-TSA, PVC-TSA-EFAME 在 $1172\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羧酸酯  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的吸收峰,这进一步说明环氧脂肪酸甲酯与 PVC-TSA

发生了反应.

### 2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

利用 $^1\text{H-NMR}$  进一步表征 PVC-TSA 和 PVC-TSA-EFAME 的结构,测试结果分别见图 3(A) 和图 3(B).

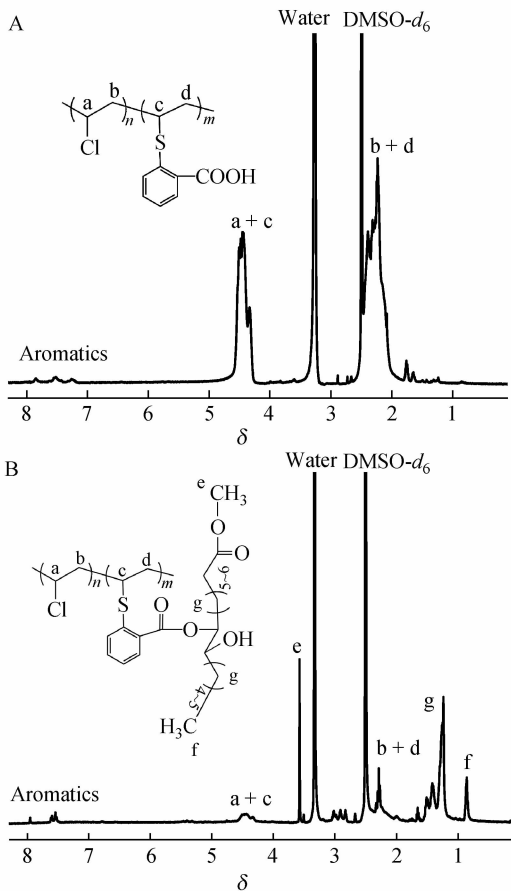


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (A) PVC-TSA and (B) PVC-TSA-EFAME

在图 3(A) 中, $\delta = 1.95 \sim 2.39$  为 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ 的化学位移, $\delta = 4.0 \sim 4.7$  为 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ 的化学位移.而硫代水杨酸苯环上的氢出现在 $\delta = 7.1 \sim 8.2$  处,这说明了已经通过巯基与 PVC 氯原子之间的反应将硫代水杨酸成功“铆接”到 PVC 大分子链上.在 PVC-TSA-EFAME 的 $^1\text{H-NMR}$  谱图(图 3(B))中, $\delta = 0.85$  处出现了环氧脂肪酸甲酯中 $-\text{C}-\text{CH}_3$  吸收峰,而环氧脂肪酸甲酯中 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O}$  吸收峰出现在 $\delta = 3.57$  处.这更进一步说明成功合成了 PVC-TSA-EFAME,得到了所设计的结构.

鉴于核磁具有的定量功能,本文利用 $^1\text{H-NMR}$  谱图计算硫代水杨酸相对于 PVC 的接枝率(MG).从图 3(A) 知, $\delta$  在 $7.1 \sim 8.2$  之间为芳香

环上氢的化学位移,  $\delta$  在 4.0 ~ 4.7 之间为  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$  化学位移. 则可以利用二者的积分面积通过式(2)计算得出 PVC 的接枝率:

$$\text{MG (mol\%)} = (I_{7.1 \sim 8.2}/4)/(I_{4.0 \sim 4.7} + I_{7.1 \sim 8.2}/4) \times 100\% = 1.2 \text{ mol\%} \quad (2)$$

即平均每 1000 个氯原子有 12 个被取代而引入了接枝链. 而从前文可知羧基完全参与与环氧树脂脂肪酸甲酯增塑剂之间的反应, 因此本文接枝改性程度相当于 10 g PVC 中添加 0.56 g 环氧树脂脂肪酸甲酯增塑剂.

2.3 玻璃化转变温度

本文采用 DSC 对 PVC/EFAME 共混试样及 PVC 改性前、后的  $T_g$  进行测定.  $T_g$  的取值方法是把转变前与转变后基线延长, 两线中点切线与前基线延长线交点为  $T_g$ , 测试分析结果见图 4 和表 1.

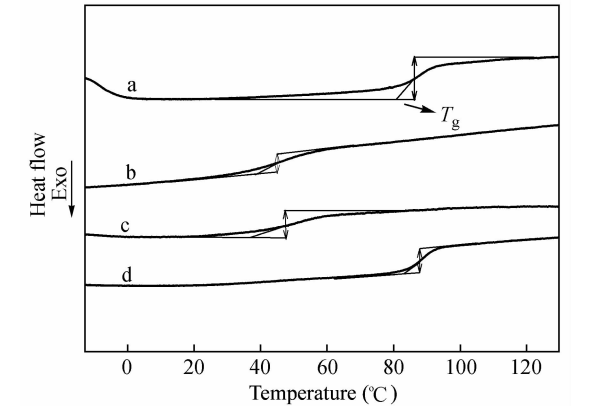


Fig. 4 DSC curves of (a) PVC, (b) PVC/EFAME, (c) PVC-TSA-EFAME and (d) PVC-TSA

Table 1  $T_g$ s of PVC, PVC/EFAME, PVC-TSA-EFAME and PVC-TSA

| Samples           | PVC  | PVC/EFAME | PVC-TSA-EFAME | PVC-TSA |
|-------------------|------|-----------|---------------|---------|
| Plasticizer (wt%) | —    | 5.6       | 5.6           | —       |
| $T_g$ (°C)        | 81.4 | 38.1      | 37.8          | 83.5    |

PVC 分子链极性大, 分子链间相互作用力强, 阻碍了分子链段内旋转, 因此 PVC 的  $T_g$  达 81.4 °C. 较之 PVC, 改性中间产物 PVC-TSA 的  $T_g$  略有提高. 这主要是因为: 一方面, 羧基的存在使 PVC-TSA 大分子链间形成了氢键<sup>[17~19]</sup>, 分子间作用力增强; 另一方面, 引入的苯环为刚性基团, 降低了分子链柔性, 且空间位阻较大. 这些都不利于分子链运动, 因此 PVC-TSA 的  $T_g$  略有升高.

而与环氧树脂脂肪酸甲酯反应后, PVC-TSA-EFAME 的  $T_g$  降低至 37.8 °C, 说明通过将环氧脂

肪酸甲酯接枝到 PVC 大分子链上的方法可有效降低 PVC 的  $T_g$ , 起到增塑的效果. 在刚性较大的高分子链中引入柔性侧基可以降低它们的  $T_g$ , 且柔性侧基越大则整个分子柔性也越大,  $T_g$  也就越低<sup>[20, 21]</sup>. 由于环氧脂肪酸甲酯拥有 C17 ~ C18 的柔性长链, 因此当环氧脂肪酸甲酯引入 PVC 大分子链后, 大大增加了分子链的柔性, 弥补了取代基大小产生的位阻效应, 宏观表现为  $T_g$  显著降低.

与接枝改性 PVC 不同, 物理共混是通过环氧树脂脂肪酸甲酯极性部分(环氧基、酯基)与 PVC 分子链段中极性部分(C—Cl)偶极吸引力, 形成相对稳定的增塑 PVC 体系. PVC 与增塑剂间相互作用取代 PVC-PVC 间相互作用, 同时增塑剂非极性部分将 PVC 分子链隔开, 消弱 PVC 大分子链间作用力, 使得 PVC 的  $T_g$  降低<sup>[22]</sup>. 在本文中, PVC-TSA-EFAME 的  $T_g$  与 PVC/EFAME 接近, 说明环氧脂肪酸甲酯接枝改性 PVC 的方法并没有降低环氧树脂脂肪酸甲酯的增塑效率<sup>[23]</sup>.

2.4 增塑剂的溶剂抽出性分析

本文利用紫外光谱仪对 PVC/EFAME 共混试样及 PVC-TSA-EFAME 室温条件下正庚烷中的抽出情况进行研究, 图 5 为测得的正庚烷中环氧树脂脂肪酸甲酯浓度随时间的变化情况.

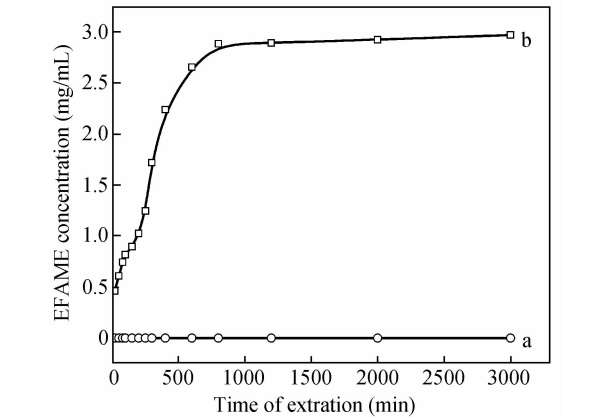


Fig. 5 Extraction of plasticized PVC samples in heptane at room temperature: (a) PVC-TSA-EFAME and (b) PVC/EFAME by physical blending

从图 5 中可以看出, PVC/EFAME 共混体系在 12 h 内几乎失去了所有增塑剂. 这主要由于 PVC/EFAME 体系是热力学不相容体系, 小分子增塑剂以氢键或范德华力与 PVC 结合, 所以易抽出<sup>[24]</sup>. 而 PVC-TSA-EFAME 中的环氧树脂脂肪酸甲酯则是通过共价键的形式结合到 PVC 大分子链上, 使得 PVC/增塑剂体系从热力学不相容性变为强

迫互溶,从根本上解决了环氧脂肪酸甲酯易迁移的问题,故 PVC-TSA-EFAME 在测试时间内几乎未检测到有环氧脂肪酸甲酯被抽出.

2.5 增塑剂的高温耐挥发性分析

本文采用雾化值来表征增塑剂的耐挥发性. 雾化值是指在一定温度(通常 100 ℃)和时间下从皮塑制品中挥发出来的有机物质的质量,单位为 mg/kg(制品). PVC 人造革用于汽车革、家具革、墙纸革时,雾化值是非常重要的生理安全性指标. PVC/EFAME 共混试样和 PVC-TSA-EFAME 的雾化值测定结果列于表 2.

| Table 2 Atomization values of PVC/EFAME and PVC-TSA-EFAME |       |                     |                     |           |
|-----------------------------------------------------------|-------|---------------------|---------------------|-----------|
| Samples                                                   | W (g) | G <sub>0</sub> (mg) | G <sub>1</sub> (mg) | G (mg/kg) |
| PVC/EFAME                                                 | 5. 57 | 663. 53             | 665. 39             | 334       |
| PVC-TSA-EFAME                                             | 5. 10 | 660. 65             | 660. 66             | 1. 96     |

由表 2 可见,PVC/EFAME 共混试样的雾化值高达 334 mg/kg,这主要是由于环氧脂肪酸甲酯受热容易挥发的缘故. 相对而言,PVC-TSA-

EFAME 耐挥发性能优异,其雾化值 <3 mg/kg,甚至优于宝马、奔驰等汽车革生理安全要求(≤3 mg/kg).

3 结论

- (1)利用巯基与 PVC 之间的反应将羧基引入 PVC 大分子链,再利用羧基与环氧脂肪酸甲酯之间的反应将环氧脂肪酸甲酯成功接枝到 PVC 分子链上. FTIR、<sup>1</sup>H-NMR 也证实了结构的正确性.
- (2)环氧脂肪酸甲酯的内增塑改性能有效降低 PVC 的 T<sub>g</sub>,接枝 5. 6 wt% 的环氧脂肪酸甲酯可使 PVC 的 T<sub>g</sub>从 81. 4 ℃降至 37. 8 ℃.
- (3)耐抽出性与耐挥发性对比实验结发现,外增塑系统(共混)增塑剂 12 h 后几乎全部迁移,高温下雾化挥发;而内增塑体系增塑剂的迁移得到了有效抑制,在高温下也几乎检测不到增塑剂的挥发,有效提高了 PVC 制品的使用寿命及生理安全性能.

REFERENCES

1 Tickner J,Schettler T,Guidotti T,McCally M,Rossi M. Am J Ind Med,2001,39(1):100~111

2 Xu J M,Jiang J C,Zuo Z Y,Li J. Process Saf Environ Prot,2010,88:28~30

3 Ljungberg N,Wesslen B. Polymer,2003,44:7679~7688

4 Li Ming(李明),Yuan Jinfeng(袁金凤),Pan Mingwang(潘明旺),Song Hui(宋辉),Tang Lidan(汤丽丹). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2012,28(1):37~40

5 Demertzis P G,Riganakos K A,Akrida-Demertzi K. Eur Polymr J,1990,26(2):137~140

6 Fankhauser-Noti A,Fiselier K,Biedermann-Brem S,Grob K. Food Chem Toxicol,2006,44(8):1279~1286

7 Chua S C,Xu X B,Guo Z. Process Biochem,2012,47:1439~1451

8 Marcilla A,Garacia S,Garcia-Quesada J C. Polym Test,2008,27:221~233

9 Hakkarainen M. Adv Polym Sci,2008,211(1):159~185

10 Zygoura P D,Goulas A E,Riganakos K A,Kontominas M G. J Food Eng,2007,78:870~877

11 Duvis T,Karles G,Papaspyrides C D. J Appl Polym Sci,1991,42(1):191~198

12 Jayakrishnan A,Sunny M C. Polymer,1996,37(23):5213~5218

13 Balakrishnan B,Kumar D S,Yoshida Y,Jayakrishnan A. Biomaterials,2005,26(17):3495~3502

14 Jayakrishnan A,Lakshmi S. Nature,1998,396:638

15 Reinecke H,Mijangos C. Macromol Chem and Phys,1998,199(10):2199~2204

16 Navarro R,Bierbrauer K,Mijangos C,Goiti E,Reinecke H. Polym Degrad Stabil,2008,93:585~591

17 Herrero M,Tiemblo P,Reyes-Labarta J,Mijangos C,Reinecke H. Polymer,2002,43(9):2631~2636

18 Reinecke H,Mijangos C. Polymer,1997,38(9):2291~2294

19 Zhao Pei(赵培),Zhu Rongqi(朱蓉琪),Gu Yi(顾宜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(1):65~73

20 Krigbaum W R,Hakemi H,Kotek R. Macromolecules,1985,18(5):965~973

21 Ballauff M. Macromolecules,1986,19(5):1366~1374

22 Chandola M,Marathe S. J Mol Graph Model,2008(26):824~828

23 Elicegui A,del Val J J,Bellenger V,Verdu J. Polymer,1997,38(7):1647~1657

24 Navarro R,Perrino M P,Tardajos M G,Reinecke H. Macromolecules,2010,43(5):2377~2381

## Study on the Graft Modification of PVC with Epoxy Fat Acid Methyl Ester and the Plasticizing Properties

Hua-zhen Sun, Po Yang, Hao-jun Fan\*, Yi Chen

(National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture,  
Synthetic Leather Research Center, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** To suppress the migration of epoxy fat acid methyl ester (EFAME) from plasticized PVC, EFAME, as an internal plasticizer, was covalently bound to poly(vinyl chloride) (PVC) chains *via* a special synthesis process. The carboxyl-containing PVC (PVC-TSA) was synthesized through nucleophilic substitution reaction between PVC and thiosalicylic acid (TSA), and then EFAME was added to react with PVC-TSA to gain the internally plasticized PVC (PVC-TSA-EFAME). Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and hydrogen spectrum nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) confirmed the structures of PVC-TSA and PVC-TSA-EFAME. The  $^1\text{H-NMR}$  data were further used to calculate the degree of modification. It was found that a degree of modification of 1.2 mol% was achieved using the method of this work. The glass transition temperature ( $T_g$ ) determination was realized by means of differential scanning calorimetry (DSC). The  $T_g$ s of PVC and PVC-TSA-EFAME were respectively 81.4 °C and 37.8 °C. Compared to PVC, the marked decrease of  $T_g$  was attributed to the introduction of EFAME which increased the flexibility of PVC chains. The extraction and fogging experiments showed that almost no extraction or atomization loss was detected in PVC-TSA-EFAME, which suggested that the migration of EFAME from the plasticized PVC was completely suppressed.

**Keywords** PVC, Epoxy fat acid methyl ester, Graft modification, Internal plasticization, Migration

\* Corresponding author; Hao-jun Fan, E-mail: fanhaojun@scu.edu.cn