



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116948106 A

(43) 申请公布日 2023.10.27

(21) 申请号 202310940472.4 *C08F 212/08* (2006.01)
(22) 申请日 2023.07.28 *C08L 27/06* (2006.01)
(71) 申请人 河南联塑实业有限公司 *C08L 51/00* (2006.01)
地址 466700 河南省周口市淮阳县淮周路 *C08L 51/04* (2006.01)
联塑工业园
(72) 发明人 李锦松 王万杰 代营伟 曹艳霞
(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102
专利代理师 刘冬平
(51) Int. Cl.
C08F 279/02 (2006.01)
C08F 253/00 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01)
C08F 222/20 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种增韧剂、制备方法及其在PVC材料中的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种增韧剂、制备方法及其在PVC材料中的应用,属于高分子材料技术领域。增韧剂的制备方法包括如下步骤:将弹性体、引发剂、交联剂在交联单体中溶胀;将步骤S1溶胀后的产物共聚反应,即得所述增韧剂;交联单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或苯乙烯中的一种或几种;弹性体和交联单体的重量比为(0.3~3):1;溶胀时间为1-24h,溶胀温度为25-80℃;共聚反应温度为60-120℃,共聚时间为20-100min,剪切速率为10-100rpm。本发明所制备的增韧剂对PVC硬质管材有显著的增韧作用,而且同时对PVC的拉伸强度几乎不会产生显著的负面影响。

1. 一种增韧剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1. 将弹性体、引发剂、交联剂在交联单体中溶胀;
 - S2. 将步骤S1溶胀后的产物混合、共聚反应,即得所述增韧剂;其中,步骤S1中,交联单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或苯乙烯中的一种或几种;
弹性体和交联单体的重量比为(0.3~3):1;
步骤S1中,溶胀时间为1-24h,溶胀温度为25-80℃;
步骤S2中,共聚反应温度为60-120℃,共聚时间为20-100min,剪切速率为10-100rpm。
2. 如权利要求1所述增韧剂的制备方法,其特征在于,步骤S1中,弹性体和交联单体的重量比为(0.6~2):1。
3. 如权利要求1所述增韧剂的制备方法,其特征在于,步骤S1中,溶胀时间为4-7h,温度为25℃-50℃。
4. 如权利要求1所述增韧剂的制备方法,其特征在于,步骤S2中,共聚反应温度为85-95℃,共聚时间为30-60min,剪切速率为20-50rpm。
5. 如权利要求1所述增韧剂的制备方法,其特征在于,所述交联单体为甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯中的一种或几种。
6. 如权利要求1所述增韧剂的制备方法,其特征在于,所述弹性体为天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、环氧化天然橡胶、丙烯酸乙酯类橡胶、丙烯酸丁酯类橡胶、SBS热塑性弹性体或SEBS热塑性弹性体中的一种或几种;所述交联剂为二乙烯基苯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、二乙烯基乙二醇或三乙二醇二乙烯基醚中的一种或几种;所述引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过碳酸二环己酯或过碳酸二(2-乙基己酯)中的一种或几种。
7. 一种增韧剂,其特征在于,由权利要求1~6任一项所述增韧剂的制备方法制备得到。
8. 如权利要求7所述增韧剂,其特征在于,所述增韧剂的粘度大于 $5.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。
9. 一种硬质PVC材料,其特征在于,包括权利要求7所述增韧剂。
10. 权利要求9所述硬质PVC材料在制备电工套管中的应用。

一种增韧剂、制备方法及其在PVC材料中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,更具体地,涉及一种增韧剂、制备方法及其在PVC材料中的应用。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC)树脂具有良好的物理机械性能,在建筑、包装等领域用途广泛。但PVC的韧性较低。一般PVC管状制品常用氯化聚乙烯(CPE)作为增韧剂,但CPE的T_g仍然较高,改性制品在低温下韧性较差,且CPE内含氯原子,加工时投入热稳定剂能有效阻止PVC分解,但对CPE的分解阻止有限,所以CPE改性的PVC耐候性较差。

[0003] 现有技术公开了一种增韧剂,包括低密度聚乙烯70%-80%,丁腈橡胶20%-30%,该增韧剂适用于PVC管材材料中,可提高PVC管材的低温抗冲击性能。然而,由于低密度聚乙烯和PVC的相容性较差,共混过程中容易出现相分离。而且,由于低密度聚乙烯的强度远低于PVC,虽然这种增韧剂能够提高PVC的韧性,但是会导致PVC的强度显著降低。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现PVC材料用增韧剂会导致PVC材料强度降低、而且增韧剂和PVC的相容性差的缺陷和不足,提供一种增韧剂的制备方法,通过改善增韧剂和PVC的相容性,不但有效提升了PVC材料的韧性,而且还能使PVC保持较高的强度。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种增韧剂。

[0006] 本发明的又一目的在于提供一种硬质PVC材料。

[0007] 本发明的再一目的在于提供一种硬质PVC材料在制备电工套管中的应用。

[0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0009] 一种增韧剂的制备方法,包括如下步骤:

[0010] S1.将弹性体、引发剂、交联剂在交联单体中溶胀;

[0011] S2.将步骤S1溶胀后的产物混合、共聚反应,即得所述增韧剂;

[0012] 其中,步骤S1中,交联单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或苯乙烯中的一种或几种;

[0013] 弹性体和交联单体的重量比为(0.3~3):1;

[0014] 步骤S1中,溶胀时间为1-24h,溶胀温度为25-80℃;

[0015] 步骤S2中,共聚反应温度为60-120℃,共聚时间为20-100min,剪切速率为10-100rpm。

[0016] 本发明所制备的增韧剂与PVC材料具有较好的相容性,对PVC硬质管材有良好的增韧作用,对PVC的拉伸强度几乎不会产生显著的负面影响。

[0017] 本发明将弹性体在含有引发剂的以交联单体中进行溶胀,溶胀后产物加入连续式密炼机中,通过控制温度、共混时间和剪切速率进行反应性共聚共混,反应完成后,产物可经连续式密炼机挤出造粒,即可制备出增韧剂。

[0018] 在该反应过程中,由于引发剂和交联剂的作用,部分交联单体到弹性体大分子链上生成弹性体接枝交联单体,交联单体自聚形成聚合物,部分弹性体大分子链也能发生交联反应。由于弹性体大分子的阻隔作用和链转移反应,交联单体在此过程中不会产生爆聚现象,少量的交联剂有助于提高聚合物的分子量以及弹性体的微交联反应。

[0019] 该过程属于本体聚合方式,不要求用稀释剂,几乎没有污染产生,密炼机剪切均匀性好,反应容易控制,没有危险。添加适当交联剂,使弹性体大分子有一定程度的交联,保证产物粘度足够高,和PVC的加工粘度相匹配。

[0020] 引发剂用量为弹性体和单体总重的0.1%-2.5%,优选为0.5%-1.5%,交联剂用量为弹性体和单体总重的0.05%-1%,优选为0.1%-0.5%。

[0021] 在实际应用中,步骤S2中,共聚反应可以在连续式密炼机中发生,可以通过连续式密炼机直接挤出造粒,制备得到增韧剂。

[0022] 优选地,步骤S1中,弹性体和交联单体的重量比为(0.6~2):1。

[0023] 优选地,步骤S1中,溶胀时间为4-7h,温度为25℃-50℃。

[0024] 步骤S2中,可以将S1溶胀后的产物先初混,再共聚。

[0025] 其中,初混温度可以为30-70℃,时间为2-10min,转速可以为50rpm。

[0026] 其中,初混温度可以为50-60℃,优选为3-5min。

[0027] 优选地,步骤S2中,共聚反应温度为85-95℃,共聚时间为30-60min,剪切速率为20-50rpm。

[0028] 优选地,所述交联单体为甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或苯乙烯中的一种或几种。

[0029] 更优选地,所述交联单体为甲基丙烯酸甲酯。

[0030] 甲基丙烯酸甲酯与PVC具有较好的相容性,因此甲基丙烯酸甲酯可以作为增韧剂的主要交联单体。

[0031] 优选地,所述弹性体为天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、环氧化天然橡胶、丙烯酸乙酯类橡胶、丙烯酸丁酯类橡胶、SBS热塑性弹性体或SEBS热塑性弹性体中的一种或几种。

[0032] 优选地,所述交联剂为二乙烯基苯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、二乙烯基乙二醇或三乙二醇二乙烯基醚中的一种或几种。

[0033] 优选地,所述引发剂为过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过碳酸二环己酯或过碳酸二(2-乙基己酯)中的一种或几种。

[0034] 更优选地,所述交联剂为二乙二醇二丙烯酸酯或二乙二醇二乙烯基醚中的一种或几种。

[0035] 更优选地,所述弹性体为天然橡胶或丁苯橡胶中的一种或几种。

[0036] 这是因为天然橡胶或丁苯橡胶分子链上的双键含量较高,而且具有较低的玻璃化转变温度比较低,有利于后续共聚反应,有利于提高粘度。

[0037] 更优选地,所述引发剂为过氧化二苯甲酰,过氧化二月桂酰。

[0038] 这是因为这是因为该反应温度下引发剂的半衰期与反应时间较为匹配。

- [0039] 本发明还保护一种增韧剂,由上述任一项所述增韧剂的制备方法制备得到。
- [0040] 优选地,所述增韧剂的粘度大于 $5.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。
- [0041] 更优选地,所述增韧剂的粘度为 $6.0 \times 10^5 \sim 17.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。
- [0042] 优选地,所述增韧剂的溶度参数差 $R_a < 5$ 。
- [0043] 优选地,所述增韧剂的色散分量 δ_D 为 $16.9 \sim 17.9 \text{MPa}^{1/2}$ 。
- [0044] 优选地,所述增韧剂的极性分量 δ_P 为 $6.5 \sim 10.5 \text{MPa}^{1/2}$ 。
- [0045] 优选地,所述增韧剂的氢键分量 δ_H 为 $4.6 \sim 5.7 \text{MPa}^{1/2}$ 。
- [0046] 本发明还保护一种硬质PVC材料,包括上述所述增韧剂。
- [0047] 在实际应用中,所述增韧剂的用量可以为PVC材料总重量的 $5.5 \sim 20\%$ 。
- [0048] 本发明还保护上述PVC材料在制备电工套管中的应用。
- [0049] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:
- [0050] 本发明公开了一种增韧剂的制备方法,包括如下步骤:S1.将弹性体、引发剂、交联剂在交联单体中溶胀;S2.将步骤S1溶胀后的产物共聚反应,即得所述增韧剂。
- [0051] 本发明的增韧剂对PVC材料有良好的增韧作用,而且对PVC的拉伸强度几乎不会产生显著的负面影响。本发明的PVC材料的悬臂梁缺口冲击强度可达 $13.8 \sim 28.0 \text{kJ/m}^2$,拉伸强度可达 $32.2 \sim 40 \text{MPa}$ 。

具体实施方式

- [0052] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。
- [0053] 增韧剂:CPE,牌号为亚星135A,厂家为山东潍坊亚星化学股份有限公司。
- [0054] 丁苯橡胶:SBR-1502,福建省橡胶化工有限公司。
- [0055] 天然橡胶:3L标胶,东莞市鑫合成橡胶有限公司。
- [0056] PVC材料:联塑原料。
- [0057] 其余原料市售可得且平行实施例和对比例用的是同一种。
- [0058] 实施例1
- [0059] 一种增韧剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0060] S1.将弹性体丁苯橡胶、引发剂过氧化二苯甲酰、交联剂乙二醇二丙烯酸酯在交联单体甲基丙烯酸甲酯中溶胀;
- [0061] S2.把溶胀体转移到连续式密炼机中进行初混,温度为 50°C ,时间为5min,转速50rpm;
- [0062] 将初混后的产物共聚反应,即得所述增韧剂;
- [0063] 其中,步骤S1中,交联单体为甲基丙烯酸甲酯;
- [0064] 弹性体和交联单体的重量比为1:1;过氧化苯甲酰用量为甲基丙烯酸甲酯单体总重的1%,交联剂用量为甲基丙烯酸甲酯单体总重的0.1%;
- [0065] 步骤S1中,溶胀时间为7h,溶胀温度为 25°C ;
- [0066] 步骤S2中,共聚反应温度为 95°C ,共聚时间为30min,剪切速率为50rpm。
- [0067] 实施例2
- [0068] 一种增韧剂的制备方法,与实施例1不同的是:

- [0069] 弹性体和交联单体的重量比为2:1。
- [0070] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。
- [0071] 实施例3
- [0072] 一种增韧剂的制备方法,与实施例1不同的是:
- [0073] 弹性体和交联单体的重量比为0.67:1。
- [0074] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。
- [0075] 实施例4
- [0076] 一种增韧剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0077] S1.将弹性体天然橡胶、引发剂过氧化二月桂酰、交联剂二乙二醇二乙烯基醚在交联单体甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯中溶胀;
- [0078] S2.把溶胀体转移到连续式密炼机中进行初混,温度为60℃,时间为3min,转速30rpm;
- [0079] 将初混后的产物共聚反应,即得所述增韧剂;
- [0080] 其中,步骤S1中,交联单体为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的重量比为3:1;
- [0081] 弹性体和交联单体的重量比为1:1;过氧化苯甲酰用量为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体总重的0.5%,交联剂用量为甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯单体总重的0.5%;
- [0082] 步骤S1中,溶胀时间为4h,溶胀温度为25℃;
- [0083] 步骤S2中,共聚反应温度为85℃,共聚时间为60min,剪切速率为30rpm。
- [0084] 实施例5
- [0085] 一种增韧剂的制备方法,与实施例4不同的是:
- [0086] 弹性体和交联单体的重量比为1.5:1。
- [0087] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。
- [0088] 实施例6
- [0089] 一种增韧剂的制备方法,与实施例4不同的是:
- [0090] 弹性体和交联单体的重量比为0.8:1;甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的重量比为4:1。
- [0091] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。
- [0092] 实施例7~12
- [0093] 一种PVC管材,包括如下组分:PVC 100份,Ca/Zn热稳定剂3.5份,硬脂酸1.2份,PE蜡1份,碳酸钙25份和增韧剂15份,其中增韧剂分别为实施例1~6的增韧剂。
- [0094] 上述PVC管材的制备方法包括如下步骤:将各组分在高速混合器中混合10min并进行充分干燥后,在转矩流变仪中进行熔融共混,转速50rpm,温度为180℃,共混时间为10min。
- [0095] 实施例13~18
- [0096] 一种PVC管材,包括如下组分:PVC 100份,Ca/Zn热稳定剂3.5份,硬脂酸1.2份,PE蜡1份,碳酸钙25份和增韧剂8份,其中增韧剂分别为实施例1~6的增韧剂。
- [0097] 上述PVC管材的制备方法与实施例7~12相同,这里不再赘述。
- [0098] 实施例19~24
- [0099] 一种PVC管材,包括如下组分:PVC 100份,Ca/Zn热稳定剂3.5份,硬脂酸1.2份,PE

蜡1份,碳酸钙25份和增韧剂32份,其中增韧剂分别为实施例1~6的增韧剂。

[0100] 上述PVC管材的制备方法与实施例7~12相同,这里不再赘述。

[0101] 对比例1

[0102] 一种PVC管材,包括如下组分:PVC 100份,Ca/Zn热稳定剂3.5份,硬脂酸1.2份,PE蜡1份,碳酸钙25份和增韧剂15份,其中增韧剂为增韧剂CPE。

[0103] 上述PVC管材的制备方法与实施例7~12相同,这里不再赘述。

[0104] 对比例2

[0105] 一种PVC管材,包括如下组分:PVC 100份,Ca/Zn热稳定剂3.5份,硬脂酸1.2份,PE蜡1份,碳酸钙25份和增韧剂0份。

[0106] 上述PVC管材的制备方法与实施例7~12相同,这里不再赘述。

[0107] 结果检测

[0108] 上述实施例1~6的增韧剂和牌号为亚星135A的CPE增韧剂均通过下述性能测试方法进行测试:

[0109] 增韧剂的粘度:在180℃下,利用平板硫化机将待测样品制成半径12.5mm、厚度为1mm的圆形薄片,利用旋转流变仪对其进行动态频率扫描测试,将扫描温度设置成180℃,频率=0.1s⁻¹,应变为2.5%。

[0110] 增韧剂的汉森溶度参数HSP:将增韧剂分别浸泡在二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯、环己烷、环己酮、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、甲醇、二甲基亚砷、四氯化碳、苯乙烯、丙烯酸甲酯、正庚烷、正己烷、N-甲基吡咯烷酮、乙醇、乙腈、二甲基乙酰胺中,能溶胀的记为1,不溶胀的记为0。然后用matlab程序优化计算出增韧剂的HSP的三个分量,分别为色散分量(δ_D)、极性分量(δ_P)和氢键分量(δ_H)。

[0111] 计算增韧剂与PVC之间的溶度参数差 R_a , $R_a = \sqrt{4(\delta_{D,1} - \delta_{D,2})^2 + (\delta_{P,1} - \delta_{P,2})^2 + (\delta_{H,1} - \delta_{H,2})^2}$

(下标1和2分别指代PVC和增韧剂)。

[0112] 测试结果如下表1所示

[0113] PVC的 $\delta_D, \delta_P, \delta_H$ 分别为18.6,6.6,8。

[0114] 表1

[0115]

试样	增韧剂粘度 (Pa.s)	增韧剂的色散分量 δ_D (MPa ^{1/2})	增韧剂的极性分量 δ_P (MPa ^{1/2})	增韧剂的氢键分量 δ_H (MPa ^{1/2})	溶度参数差 Ra (MPa ^{1/2})
实施例 1	7.5×10^5	17.9	8.25	4.85	3.6
实施例 2	1.3×10^6	17.2	6.0	4.6	4.2
实施例 3	6.7×10^5	18.6	10.5	5.1	4.8
实施例 4	8.8×10^5	17.3	7.2	5.6	3.4
实施例 5	1.6×10^6	16.9	6.5	5.7	3.7
实施例 6	6.7×10^5	17.7	8.3	5.4	3.4
CPE 增韧剂	4.0×10^5	/	/	/	

[0116] 从表1可以看出,本发明增韧剂的色散分量(δ_D)、极性分量(δ_P)和氢键分量(δ_H)均与PVC的色散分量(δ_D)、极性分量(δ_P)和氢键分量(δ_H)接近,说明本发明的增韧剂能够与PVC具有良好的相容性。

[0117] 上述实施例7~24和对比例1的PVC材料均通过下述性能测试方法进行测试:

[0118] 在180℃下,利用平板硫化机将共混物压制成长、宽、高分别为120mm、120mm、4mm的平板,采用万能切割机分别切割为矩形试条和哑铃型试条。每组样品测试样5个样条,将测出的数据进行计算后取平均值得出力学强度,测试温度均为室温。

[0119] 拉伸强度:哑铃型试条,测试标准为GB/T1040.3-2006,拉伸速度为50mm/min。

[0120] 悬臂梁缺口冲击强度:矩形试条,测试标准为GB/T1843-2008,缺口类型为V型。

[0121] 各实施例的PVC材料的具体检测结果如下表2所述:

[0122] 表2

[0123]

试样	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
拉伸强度/MPa	38.5	34.4	37.9	36.3	35.5	35.2
冲击强度/kJ/m ²	20.7	21.1	18.9	19.2	19.7	16.4

[0124] 续表2

[0125]

试样	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18
拉伸强度/MPa	40	39.2	41.3	39.5	38.1	39.8
冲击强度/kJ/m ²	14.2	15.5	13.8	15.7	15	13.7

[0126] 续表2

[0127]

试样	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24
拉伸强度/MPa	35.4	33.7	36.1	33.1	32.2	32.9
冲击强度/kJ/m ²	26.2	28	21.9	23.4	25.7	20.6

[0128] 各对比例的PVC材料的具体检测结果如下表3所述:

[0129] 表3

[0130]

试样	对比例1	对比例2

拉伸强度/MPa	36.8	42.5
冲击强度/kJ/m ²	13.2	8.9

[0131] 从上述数据可以看出,本发明的增韧剂能够显著提高PVC材料的缺口冲击强度,同时对拉伸强度几乎不会产生显著的负面影响。本发明的PVC材料的悬臂梁缺口冲击强度可达13.8~28.0kJ/m²,拉伸强度可达32.2~40MPa。

[0132] 增韧剂在PVC材料中的占比为10%时,制备得到的PVC材料的缺口冲击强度可达18.9kJ/m²以上,最高可达21.1kJ/m²以上。而对比例1中使用的CPE增韧剂,制备得到的PVC材料的缺口冲击强度仅为13.2kJ/m²。这可能是由于对比例1使用的CPE增韧剂的粘度过低,因此无法显著提高PVC材料的韧性。

[0133] 增韧剂在PVC材料中的占比为6%时,制备得到的PVC材料的缺口冲击强度可达13.8kJ/m²以上,最高可达15.7kJ/m²以上。

[0134] 增韧剂在PVC材料中的占比为20%时,制备得到的PVC材料的缺口冲击强度可达20.6kJ/m²以上,最高可达28.0kJ/m²以上。

[0135] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。