

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.008

基于短碳链的杂多酸盐在 PP 中分散行为及其对抗菌性能影响

曹国洲¹, 王春¹, 李娟², 刘在美¹, 朱海强¹

(1. 宁波检验检疫科学技术研究院, 浙江宁波 315012; 2. 中国科学院宁波工业技术研究院, 浙江宁波 315201)

摘要: 为了进一步提高杂多酸盐在聚丙烯 (PP) 基材中的分散性, 进而改善 PP/杂多酸盐抗菌膜的抗菌性能, 采用了四正丁基溴化铵、四苯基氯化磷与硅钨酸、磷钨酸进行有机-无机杂化, 获得的杂多酸盐 (改性季铵盐和季磷盐) 与 PP 材料熔融共混, 制备 PP/杂多酸盐抗菌膜。短碳链杂多酸盐在 PP 基材中分散得到明显改善, 其中改性季铵盐颗粒分散相对更均匀; PP/杂多酸盐抗菌膜的热稳定性有所下降, 储能模量有所提高; 相同杂多酸条件下, 季铵盐的抗菌效果优于季磷盐, 同种季盐, 磷钨酸杂化后对大肠菌和金葡菌的抑菌效果好于硅钨酸, 添加 8% 的磷钨酸季铵盐的 PP 抗菌膜对金葡菌抗菌率高达 93.80%, 对大肠杆菌的抗菌率达到 90.10%。改性杂多酸盐颗粒的均匀化分布有利于改善抗菌性能, 复合抗菌膜的热稳定性、储能模量等性能的变化与颗粒阻碍 PP 分子链段的运动有关。

关键词: 季铵盐; 季磷盐; 杂多酸; 分散性; 抗菌性能

中图分类号: TS201.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0043-06

Dispersion Behavior of Heteropoly Acid Salt Based on Short Carbon Chain in PP and Its Effect on Antibacterial Properties

Cao Guozhou¹, Wang Chun¹, Li Juan², Liu Zaimei¹, Zhu Haiqiang¹

(1. Ningbo Science and Technology Institute of Inspection and Quarantine, Ningbo 315012, China;

2. Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In order to improve the dispersion of heteropoly acid salt in polypropylene (PP) base material, then improve antibacterial properties of the PP/heteropoly acid salt antibacterial film, the heteropoly acid salt (modified quaternary ammonium salt and quaternary phosphonium salt) was melt blended with PP material to prepare the PP/heteropoly acid salt antibacterial film by organic hybridization of tetrabutyl ammonium bromide and tetraphenyl phosphorus chloride with silicotungstic acid and phosphotungstic acid. The dispersion of the short chain heteropoly acids salt in PP base material is improved obviously, and the quaternary ammonium salt particles are more evenly dispersed. The thermal stability of PP/heteropoly acid salt antibacterial film is decreased, and the storage modulus is increased. Under the same heteropoly acid condition, the antibacterial effect of quaternary ammonium salt is better than that of quaternary phosphorus salt. Under the same quaternary salt, the antibacterial effect of phosphotungstic acid hybrid is better than that of silicotungstic acid. The addition of 8% tungsten phosphate quaternary ammonium salt antibacterial film has an antibacterial rate of 93.80% against staphylococcus aureus. The antibacterial rate reaches 90.10% against escherichia coli. The uniform distribution of the heteropoly acid salt particles is beneficial to improve the antibacterial performance. The changes of the thermal stability and storage modulus of the PP antibacterial film is related to the particles blocking the movement of the PP molecular segment.

Keywords: quaternary ammonium salt; quaternary phosphonium salt; heteropoly acid; dispersion; antibacterial property

杂多酸是由杂原子和多原子按一定结构通过氧原子配位桥联组成的含氧多酸, 具有很高的催化

活性, 稳定性好, 可作相反应、相转移催化剂, 对环境污染, 是一类应用前景很好的绿色催化剂^[1-2]。目

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY13E010004)

通讯作者: 曹国洲, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料安全检测 E-mail: 3267326076@qq.com

收稿日期: 2020-02-24

引用格式: 曹国洲, 王春, 李娟, 等. 基于短碳链的杂多酸盐在 PP 中分散行为及其对抗菌性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 43-48.

Cao Guozhou, Wang Chun, Li Juan, et al. Dispersion behavior of heteropoly acid salt based on short carbon chain in PP and its effect on antibacterial properties[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 43-48.

前主要用在以芳烃烷基化和脱烷基反应、酯化反应、脱水/化合反应、氧化还原反应以及开环、缩合、加成和醚化反应等过程^[3-5]。最近研究表明,杂多酸及其盐也是一种很好的抑菌剂^[6]。杂多酸阴离子可以与有机阳离子成盐,从而形成有机无机杂化材料,改善其与聚合物的相容性。季铵盐^[7-8]和季磷盐^[9-10]是常用的有机抗菌剂,如果将它们与杂多酸阴离子结合,可以形成一种新的抗菌剂,即具有两种抗菌剂的复合功能,还可以依托有机季铵盐和季磷盐增进杂多酸与聚丙烯(PP)的相容性,实现表面修饰和功能复合的效果。王力等^[11]的研究表明,磷钨酸盐对抗菌有选择性,磷钨酸盐对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌均有一定的抑菌效果,但对黑曲菌的抑菌效果很弱;王平等^[12]利用改性季铵盐对电厂的循环水杀菌效果进行了研究,发现季铵盐具有广谱杀菌、持续时间长等特点;于晓斌等^[13]合成了杂多酸稀土盐,研究了其对黄瓜和番茄中病原真菌的抑制作用,发现效果明显,且随着杂多酸稀土盐结构的不同表现出不同的抑菌率;夏英等^[14]制备了季铵盐高分子抗菌剂,添加到PP基材中制备成复合抗菌膜,发现抗菌剂的抗菌性能跟取代基的碳链长度有关,随碳链长度增大而增强,复合材料对大肠杆菌群的抑菌率达到80%以上。

目前纳米改性食品复合包装材料已广泛应用,它不仅能延长食品上架期,还能提高材料的加工性能。但常用的纳米银、纳米二氧化钛等抗菌剂的改性工艺复杂,生产成本低,且极易团聚^[15]。笔者采用无机酸或盐的有机杂化改性理论^[16],选用四正丁基溴化铵,四苯基氯化磷分别与硅钨酸、磷钨酸杂多酸阴离子制备了4种基于短碳链的杂多酸盐,分别与PP材料熔融共混,研究它们在PP基材中的分散行为及其对复合膜抗菌性能的影响,以期获得分散良好、抗菌性能优良的复合抗菌膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

四正丁基溴化铵、四苯基氯化磷:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

硅钨酸、磷钨酸、溴化钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PP: R520Y, 韩国SK公司。

1.2 主要仪器与设备

混合磁力搅拌器: RH Basic2 型, 武汉华科达实验设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

密炼机: M-TNI-55 型, 广州市普通实验分析仪器有限公司;

平板硫化机: ZG-60T 型, 东莞市正工机电设备有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): SIGMA300 型, 德国卡尔蔡司公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 6700 型, 美国热电公司;

热重(TG)分析仪: TGA/DSC1 型, 瑞士METTLER TOLEDO 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800 型, 美国TA 公司;

高压灭菌锅: LDZM-60KCS 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

微生物培养箱: BJPX-100 型, 山东博科生物技术有限公司。

1.3 杂多酸盐的制备

(1) 四正丁基溴化铵硅钨酸盐(N4-SiW)的制备。

将 0.004 mol 四正丁基溴化铵加入至 20 mL 去离子水中, 将 0.05 mol 硅钨酸加入至 50 mL 去离子水中形成溶液。常温下将后者逐滴加入至前者中, 磁力搅拌(100 r/min), 溶液立即产生白色沉淀, 滴加完后继续搅拌反应 1 h, 反应结束后抽滤, 用去离子水清洗 3~4 次, 真空干燥 12 h 得到 N4-SiW。

(2) 四苯基氯化磷硅钨酸盐(P4-SiW)的制备。

将 0.004 mol 四苯基氯化磷加入至 20 mL 去离子水中, 将 0.05 mol 硅钨酸加入至 50 mL 去离子水中形成溶液。常温下将后者逐滴加入至前者中, 磁力搅拌(100 r/min), 溶液逐渐产生白色沉淀, 滴加完后继续搅拌反应 1 h, 反应结束后抽滤, 用去离子水清洗 3~4 次, 真空干燥 12 h 得到 P4-SiW。

(3) 四正丁基溴化铵磷钨酸盐(N4-PW)的制备。

将 0.004 mol 四正丁基溴化铵加入至 20 mL 去离子水中, 将 0.05 mol 磷钨酸加入至 50 mL 去离子水中形成溶液。常温下将后者逐滴加入至前者中, 磁力搅拌(100 r/min), 溶液立即产生白色沉淀, 滴加完后继续搅拌反应 1 h, 反应结束后抽滤, 用去离子水清洗 3~4 次, 真空干燥 12 h 得到 N4-PW。

(4) 四苯基氯化磷磷钨酸盐(P4-PW)的制备。

将 0.004 mol 四苯基氯化磷加入至 20 mL 去

离子水中,将 0.05 mol 磷钨酸加入至 50 mL 去离子水中形成溶液。常温下将后者逐滴加入至前者中,磁力搅拌 (100 r/min),溶液逐渐产生白色沉淀,滴加完后继续搅拌反应 1 h,反应结束后抽滤,用去离子水清洗 3~4 次,真空干燥 12 h 得到 P4-PW。

1.4 PP/杂多酸盐抗菌膜的制备

将制得的不同类型杂多酸盐和 PP 料粒在真空干燥箱中干燥 3 h,干燥温度为 60℃,真空度为 -0.095 MPa。按照表 1 的配方在密炼机上进行共混,密炼温度 200℃,时间 8 min,转速为 50 r/min,将共混料在平板硫化机上压成膜,施加 10 MPa 压力,保压 5 min,温度控制在 200℃。

表 1 PP/杂多酸盐抗菌膜配方

编号	杂多酸盐	杂多酸盐含量	PP 含量
1 [#]	N4-SiW	0.5	99.5
2 [#]	N4-SiW	1	99
3 [#]	N4-SiW	2	98
4 [#]	N4-SiW	3	97
5 [#]	P4-SiW	0.5	99.5
6 [#]	P4-SiW	1	99
7 [#]	P4-SiW	2	98
8 [#]	P4-SiW	4	96
9 [#]	N4-PW	0.5	99.5
10 [#]	N4-PW	1	99
11 [#]	N4-PW	2	98
12 [#]	N4-PW	8	92
13 [#]	P4-PW	0.5	99.5
14 [#]	P4-PW	1	99
15 [#]	P4-PW	2	98
16 [#]	P4-PW	8	92

1.5 性能测试与表征

(1) 采用 FESEM 对抗菌膜中杂多酸盐颗粒分布进行形貌观察,工作条件为电压 20 kV,工作距离 20 μm,倍数 1000 倍、590 倍,对抗菌膜做喷金处理。

(2) 杂多酸盐 FTIR 分析。

将四种原料以及其杂化后的杂多酸盐粉末分别与溴化钾混合研磨,之后压成薄片,在 FTIR 仪上测定,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,观察 Si—O, W=O 和 W—O—W 等结构特征峰位置,以验证杂化效果。

(3) PP/杂多酸盐抗菌膜动态热力学分析。

对 PP/杂多酸盐抗菌膜进行 DMA 分析,以单悬臂梁弯曲操作模式夹持试样,试样尺寸为 35 mm×12.5 mm×0.1 mm,升温速率为 3℃/min,振动频率为 1 Hz,温度变化范围为 -100~210℃。观察添加杂多酸盐后,PP/杂多酸盐抗菌膜的储能模量、损耗因子随温度的变化规律。

(4) PP/杂多酸盐抗菌膜 TG 分析。

采用 TG 分析仪对 PP/杂多酸盐抗菌膜的热稳定性进行测试,样品质量为 3~5 mg,氮气氛围,升温速度为 10℃/min,升温范围从室温~700℃,观察 TG 曲线。

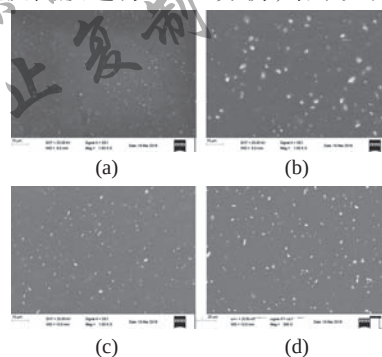
(5) PP/杂多酸盐抗菌性能测试。

抗菌性能测试参照 ISO 22196:2011 操作。采用高压灭菌锅灭菌,微生物培养箱培养菌株,试片大小为 50 mm×50 mm,无菌覆盖膜大小约 40 mm×40 mm,接种液的细菌浓度控制在 2.5×10⁵~1.0×10⁶ 个/mL,接种后试片在培养皿中培养 24 h,培养温度 35℃,相对湿度 92%。平板计算细菌总数。

2 结果与讨论

2.1 杂多酸盐在 PP 中的分散行为

实验选取杂多酸盐添加量为 2% 的 4 种 PP/杂多酸盐抗菌膜进行 SEM 分析,结果如图 1 所示。



a—N4-PW (×1000); b—P4-PW (×1000);
c—N4-SiW (×1000); d—P4-SiW (×590)

图 1 杂多酸盐含量为 2% 的 4 种 PP/杂多酸盐抗菌膜的 SEM 照片

由图 1 可以发现,经过杂多酸改性后,短碳链杂多酸盐在 PP 基材中的分散性得到明显改善,未见有明显的团聚现象,其中 N4-PW 的颗粒尺寸最小,分散最均匀, N4-SiW 次之,而 P4-PW 和 P4-SiW 的粒径相对较大,分析认为:短碳链杂多酸盐已实现分子水平的有机-无机杂化^[17],有机部分与 PP 基材有很好的相容性,不同杂多酸盐分子结构不同,导致其粒径大小也不同。相对而言,改性季铵盐 (N4-PW 和 N4-SiW) 改性后的粒子较细,且分布相对均匀。其它含量杂多酸盐的抗菌膜也表现出相同的分散趋势。

2.2 FTIR 分析

原材料和杂多酸盐的 FTIR 图谱如图 2 所示。

对比图 2a 与图 2b 可以发现,在图 2b 中, N4-SiW 和 P4-SiW 的 FTIR 曲线在 1012 cm⁻¹ 和

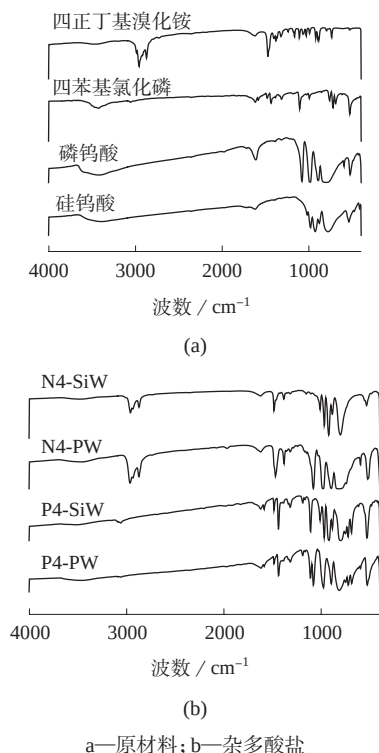


图2 原材料和杂多酸盐的 FTIR 图谱

920 cm^{-1} 处均出现了 Si—O 伸缩振动峰,该位置是 Si—O 特征峰,说明四正丁基溴化铵、四苯基氯化磷已成功接枝硅钨酸, N4-PW 和 P4-PW 的 FTIR 曲线在 974, 978 cm^{-1} 和 792, 807 cm^{-1} 处出现了 W=O 和 W—O—W 结构特征峰^[16],说明四正丁基溴化铵、四苯基氯化磷已成功接枝磷钨酸。可见季盐与杂多酸已实现有机-无机杂化。另外,在图 2a 中,在 3400 cm^{-1} 处有一个宽的水分子吸收峰,而在图 2b 的对应位置未出现,说明杂多酸与有机阳离子形成杂化材料后,吸水性降低。

2.3 DMA 分析

由于 4 种 PP/杂多酸盐抗菌膜均表现出相同特征图谱,选用 P4-PW 为例进行说明。不同 P4-PW 含量的 PP/P4-PW 抗菌膜的储能模量和损耗因子随温度变化的曲线如图 3 所示。

由图 3 可见,随着温度升高,抗菌膜的储能模量下降。添加杂多酸盐后抗菌膜的储能模量增加, -75℃ 时纯 PP 膜的储能模量约为 2000 MPa,加入 2% 的 P4-PW 后,PP 抗菌膜的储能模量提升至约 3000 MPa,此后随 P4-PW 含量的增加,储能模量变化不明显。分析认为,储能模量变化与 P4-PW 颗粒在 PP 基材中的分布形态有关,一是 P4-PW 颗粒限制了 PP 分子链段运动,二是在一定范围内添加 2%

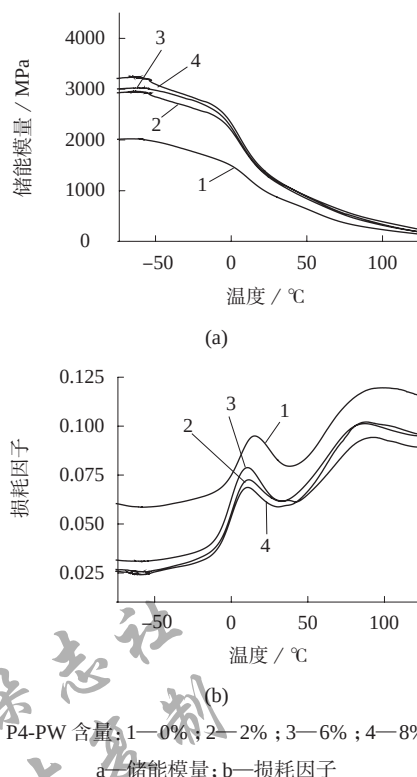


图3 不同 P4-PW 含量的 PP/P4-PW 抗菌膜的储能模量和损耗因子随温度变化的曲线

的 P4-PW 的阻碍效果基本达到平衡。PP 抗菌膜的损耗因子峰随添加量增加向低温方向移动,纯 PP 膜的玻璃化转变温度 (T_g) 为 14℃,而添加 2%, 6%, 8% 的 P4-PW 的 PP 抗菌膜的 T_g 约为 10℃。可见 P4-PW 颗粒除阻碍 PP 分子链段运动外,还起到了增塑和提升滚动润滑效果。

2.4 TG 分析

不同 P4-PW 含量的 PP/P4-PW 抗菌膜的 TG 曲线如图 4 所示。

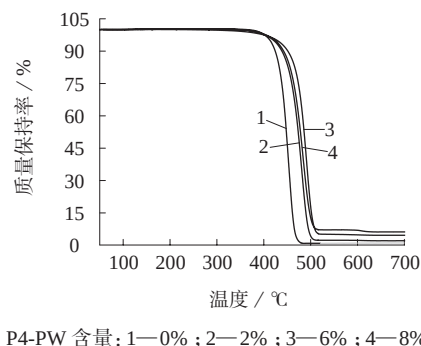


图4 不同 P4-PW 含量的 PP/P4-PW 抗菌膜的 TG 曲线

由图 4 可知,纯 PP 热失重 1% 时的温度 ($T_{1\%}$) 为 388℃,加入 2% 的 P4-PW 后, $T_{1\%}$ 下降至 382℃,说明短碳链的杂多酸盐可以催化 PP 降解,加入

6%和8%的P4-PW后, $T_{1\%}$ 分别下降至361℃和384℃, $T_{1\%}$ 下降并不明显,说明P4-PW的加入对PP抗菌膜热稳定性影响不大。纯PP在700℃仅有1.1%的残炭率,而PP/P4-PW抗菌膜的残炭率随P4-PW加入量的提高而升高。因为杂多酸盐是由有机-无机杂化的分子组成,其自身的无机结构在高温下残炭量高,进而使得体系残炭量提升。其它3种PP抗菌膜也有类似现象。

2.5 抗菌性能分析

4种PP/杂多酸盐抗菌膜的抑菌率数据列于表2。

表2 4种PP/杂多酸盐抗菌膜的抑菌率数据 %

编号	杂多酸盐	杂多酸盐含量	大肠杆菌抑菌率	金葡萄菌抑菌率
1 [#]	N4-SiW	0.5	53.00	18.50
2 [#]	N4-SiW	1	55.35	20.80
3 [#]	N4-SiW	2	60.60	32.30
4 [#]	N4-SiW	3	74.20	38.50
5 [#]	P4-SiW	0.5	47.90	16.90
6 [#]	P4-SiW	1	51.50	20.40
7 [#]	P4-SiW	2	50.90	32.10
8 [#]	P4-SiW	4	57.30	53.80
9 [#]	N4-PW	0.5	67.80	64.60
10 [#]	N4-PW	1	79.50	77.70
11 [#]	N4-PW	2	73.90	81.50
12 [#]	N4-PW	8	90.10	93.80
13 [#]	P4-PW	0.5	52.10	53.00
14 [#]	P4-PW	1	72.90	73.00
15 [#]	P4-PW	2	73.60	73.50
16 [#]	P4-PW	8	73.50	91.70

由表2可以看见,基于短碳链的4种杂多酸盐对大肠杆菌、金葡萄菌均有一定的抑菌效果,但对菌种有一定的选择性。相同杂多酸条件下,改性季铵盐(N4-SiW, N4-PW)的抗菌效果优于改性季磷盐(P4-SiW, P4-PW)。添加0.5%的P4-PW的PP抗菌膜对大肠杆菌和金葡萄菌的抑菌率分别为52.10%和53.00%,添加0.5%的N4-PW的PP抗菌膜抑菌率分别达到67.80%和64.60%。同种季盐,磷钨酸杂化后的杂多酸盐(N4-PW, P4-PW)对大肠杆菌和金葡萄菌的抑菌效果好于硅钨酸杂化后的杂多酸盐(N4-SiW, P4-SiW),且其抑菌率随对应杂多酸盐含量的增加总体呈现增强趋势,添加8%的N4-PW时,PP抗菌膜对金葡萄菌、大肠杆菌的抗菌率高达93.80%,90.10%。分析认为,碳短链杂多酸盐抗菌效果与其分布有关系,颗粒越小,分布越均匀,其有效抗菌表面越大,综合抗菌性能相对越好,除此之外,抗菌性能也与杂多酸盐的化学组成有关^[11]。

3 结论

(1) 采用杂多酸与季铵盐或季磷盐制备的杂多

酸盐,在分子水平上形成了有机-无机杂化结构,提高了杂多酸盐与PP基材的相容性,促进了杂多酸盐在PP基材中的均匀分布,均匀化还与杂多酸盐的粒径大小有关。同时杂多酸盐颗粒会对PP分子链段的运动有阻碍作用,导致抗菌膜的储能模量和耗损因子的变化,杂多酸盐有催化PP分解的作用,使 $T_{1\%}$ 下降,残炭率增高。

(2) 短碳链的四种杂多酸盐对大肠杆菌、金葡萄菌均有一定的抑制效果,抗菌效果随添加量增加而增强;对菌种有一定的选择性;相同杂多酸条件下,季铵盐的抗菌效果要优于季磷盐;同种季盐,磷钨酸杂化后的杂多酸盐(N4-PW, P4-PW)对大肠杆菌和金葡萄菌的抑菌效果好于硅钨酸杂化后的杂多酸盐。添加8%N4-PW的PP抗菌膜对金葡萄菌抗菌率高达93.80%,对大肠杆菌的抗菌率达到90.10%。

参考文献

- [1] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates[J]. Cheminform, 1998, 98(1):359-388.
- [2] Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts[J]. Chemical Reviews, 1998, 98:219-238.
- [3] Müller A, Peters F, Pope M T, et al. Polyoxometalates: Very large clusters-nanoscale magnets[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1):239-272.
- [4] Ohta Y, Kondo Y, Kawada K, et al. Synthesis and antibacterial activity of quaternary ammonium salt-type antibacterial agents with a phosphate group[J]. Journal of Oleo Science, 2008, 57(8):445-452.
- [5] Yang W L, Wang Y L. Synthesis and antibacterial property of heteropoly acid quaternary ammonium salt antimicrobial agent with double active center[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(2):295-302.
- [6] 苏兆轩, 杨万丽, 陈林, 等. 取代型杂多酸盐抑菌性能研究[J]. 化工时刊, 2015, 29(11):7-9, 15.
Su Zhaoxuan, Yang Wanli, Chen Lin, et al. Study on the antibacterial activity of substituted keggins type heteropolyacid[J]. Chemical Industry Times, 2015, 29(11):7-9, 15.
- [7] Ohta Y, Kondo Y, Kawada K, et al. Synthesis and antibacterial activity of quaternary ammonium salt-type antibacterial agents with a phosphate group[J]. Journal of Oleo Science, 2008, 57(8):445-452.
- [8] Yang Wanli, Wang Yanli, Wang Qingwen. Synthesis and antibacterial property of heteropoly acid quaternary ammonium salt antimicrobial agent with double active center[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(2):295-302.
- [9] Cai Xiang, Tan Shaozao, Lin Minsong, et al. Synergistic antibacterial brilliant blue / reduced graphene oxide / quaternary phospho-

- nium salt composite with excellent water solubility and specific targeting capability[J]. Langmuir, 2011, 27(12):7828-7835.
- [10] Cai Xiang, Zhang Jinglin, Yu Ouyang, et al. Bacteria-adsorbed palygorskite stabilizes the quaternary phosphonium salt with specific-targeting capability, long-term antibacterial activity, and lower cytotoxicity[J]. Langmuir, 2013, 29(17):5279-5285.
- [11] 王力,王芳,蔡慧农. 磷钨酸盐的抑酶及抗菌作用[J]. 食品科学, 2009, 30(3):51-53.
- Wang Li, Wang Fang, Cai Huinong. Inhibitory effects of phosphotungstate against chinese yam polyphenoloxidase and some microbes[J]. Food Science, 2009, 30(3):51-53.
- [12] 王平,王辉新,刘朝阳. 改性季铵盐用于火电厂循环水杀菌的性能评价[J]. 河北电力技术, 2008, 27(4):7-8, 54.
- Wang Ping, Wang Huixin, Liu Zhaoyang. Bactericidal capability evaluation of modified quaternary ammonium salt in power plant circulating water[J]. Hebei Electric Power, 2008, 27(4):7-8, 54.
- [13] 于晓斌,刘景华,康立娟,等. 杂多酸稀土盐对黄瓜和番茄上2种病原真菌抑制作用的研究[J]. 2004, 26(4):383-385.
- Yu Xiaobin, Liu Jinghua, Kang Lijuan, et al. Study on inhibition of heterozygous acid rare earth salt to 2 fungi on cucumber and tomato[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2004, 26(4):383-385.
- [14] 夏英,孙洪,董晓丽,等. 季铵盐高分子抗菌剂的制备及其在PP中的应用[J]. 塑料工业, 2008, 36(4):55-58.
- Xia Ying, Sun Hong, Dong Xiaoli, et al. Preparation of antimicrobial of quaternary ammonium salt and its application in pp composite[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(4):55-58.
- [15] 谭秀民,冯安生,赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面接枝改性研究[J]. 中国粉末技术, 2011, 17(1):14-17.
- Tan Xiumin, Feng Ansheng, Zhao Hengqin. Graft modification of SiO₂ nano-particles with silane coupling agent[J]. China Powder Science And Technology, 2011, 17(1):14-17.
- [16] Rajkumar T, Rao G R. Synthesis and characterization of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3):853-857.
- [17] 林松,杨荆泉,田涛,等. 高分子季铵盐抗菌材料研究进展[J]. 高分子通报, 2012, 40(5):55-60.
- Lin Song, Yang Jingquan, Tian Tao, et al. Recent development of polymeric quaternary ammoniums[J]. Polymer Bulletin, 2012, 40(5):55-60.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020年定价20元/期,全年240元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020年定价20元/期,全年120元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2019年底共47卷362期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至

2019年底共28卷135期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价550元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价250元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>