

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.006

共聚物 PVC-g-C 合成及其抗菌性能

杨德华, 蒋文伟, 李鹏翔, 姚佩, 毛维, 易正虎

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 以聚氯乙烯 (PVC) 为原料, 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 为单体, 聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 为交联剂, 过氧化苯甲酰 (BPO) 为引发剂, 合成季铵盐接枝聚氯乙烯 (PVC-g-C), 聚乙二醇二丙烯酸酯交联 PVC-g-C (PVC-g-C-A)。考察单体、引发剂、交联剂、温度、时间等因素对接枝效率的影响, 研究改性树脂亲水性能、力学性能及抗菌性能。对合成树脂用傅立叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜进行表征及性能测试。结果表明, 单体成功接枝到 PVC 树脂上, 反应温度为 75℃, 反应时间为 4 h, BPO, DMC 加入量 (PVC 质量百分数) 分别为 3.66%, 24.69%, PVC-g-C 树脂接枝效率最高为 40.85%, 接触角、拉伸弹性模量分别降为 73.42°, 3.94 MPa, 薄膜抑菌率大于 99%; BPO, PEGDA 质量分数分别为 4.31%, 6.09%, PVC-g-C-A 接枝效率最高为 47.99%, 接触角、拉伸弹性模量分别降为 60.31°, 6.11 MPa, 薄膜抑菌率为 97%。引入单体 DMC 可使 PVC 具有亲水性且增强力学性能, 并使其具有很强的抗菌性能。

关键词: 季铵盐; 接枝改性; 聚氯乙烯; 亲水性; 力学性能; 抗菌性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0028-07

Synthesis Copolymer PVC-g-C and Its Antibacterial Properties

Yang Dehua, Jiang Wenwei, Li Pengxiang, Yao Pei, Mao Wei, Yi Zhenghu

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : With polyvinyl chloride (PVC) as raw material, 2-methyl-acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride (DMC) as monomer and benzoyl peroxide (BPO) as initiator, quaternary ammonium salt was synthesized into polyvinyl chloride resin (PVC-g-C). Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) was used as cross-linking agent to synthesize PVC-g-C-A. The effects of monomer, initiator, cross-linking agent, temperature, time and other factors on grafting efficiency were investigated, and the hydrophilic, mechanical and antibacterial properties of modified resin were studied. The synthetic PVC-g-C and PVC-g-C-A resins were characterized by FTIR, XPS, SEM and performance testing. The experimental results show that the monomer is successfully grafted onto PVC resin, at the reaction temperature of 75℃ and reaction time of 4 h. The content of BPO and DMC (PVC mass percentage) are 3.66% and 24.69%, respectively. The highest grafting efficiency of PVC-g-C resin is 40.85%. The contact angle and elastic modulus are reduced to 73.42° and 3.94 MPa, respectively, and the antibacterial rate of the film is greater than 99%. The content of BPO and PEGDA are 4.31% and 6.09%, respectively; the graft efficiency of PVC-g-C-A is 47.99%, the contact angle and elastic modulus are 60.31° and 6.11 MPa, respectively; and the antibacterial rate of the film is 97%. Therefore, the introduction of monomer can make PVC hydrophilic and enhance mechanical properties, and make it has strong antibacterial properties.

Keywords : quaternary ammonium salt ; graft modification ; polyvinyl chloride ; hydrophilic ; mechanical property; antibacterial property

聚氯乙烯 (PVC) 是当今应用最广泛的高分子材料之一, 广泛应用于工业、包装材料、日用化学等行业^[1-2]。由于其存在热稳定性差、抗冲击力弱等

自身缺陷和行业产品同质化现象严重, 因此使其结构功能化迫在眉睫^[3-4]。近年来, PVC 以其优异的化学稳定性、耐化学药品性、力学性能以及低成本等

通讯作者: 蒋文伟, 博士, 教授, 主要研究方向为精细化学品工艺 E-mail : jiangwenwei@scu.edu.cn

收稿日期: 2019-11-18

引用格式: 杨德华, 蒋文伟, 李鹏翔, 等. 共聚物 PVC-g-C 合成及其抗菌性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2) : 28-34.

Yang Dehua, Jiang Wenwei, Li Pengxiang, et al. Synthesis copolymer PVC-g-C and its antibacterial properties[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2) : 28-34.

性能,而受到广泛关注^[5-6],各界科研人员致力于对 PVC 进行改性,以弥补其性能缺陷^[7-8]。用表面改性、共混、化学改性等方法改善 PVC 抗菌性、疏水性及增强其韧性^[9-11]。

将抗菌性材料与 PVC 共混,如用纳米氧化锌包覆 PVC 或用熔融共混技术将纳米银 (Ag) 胶体铸入 PVC 中,均可使其拥有抗菌性新功能^[12-13]。采用共混改性工艺具有性能稳定性较差,使用寿命较短等问题^[14-15],因而,需采用其它方法对 PVC 进行功能改性,如:用湿化学法对 PVC 膜表面改性,使其表面接枝上不同结构官能团,通过各官能团性质,能赋予 PVC 膜有效性能,如抗菌性、增塑性、耐热性、亲水性等^[16-18];将 PVC 与硅弹性体用硅烷交联进行活化改性,可抑制细菌生长及粘附,使 PVC 具有较高抗菌性和粘附性,在生物医疗行业运用广泛^[19-21];防污表面对医疗器械如心血管、导尿管尤为重要,运用涂覆技术对 PVC 表面进行生物相容性的聚合物涂布改性,这种新型涂层 PVC 表面不仅能降低细菌粘附,而且有良好的防污性能^[22-23]。虽然目前针对 PVC 接枝功能改性剂的研究已有一些报道,但关于接枝型小分子的接枝效率对其表面改性效果的影响还有待进一步研究^[24-26]。

笔者采用化学改性方法,从分子结构设计出发,利用 PVC 链中烯丙基结构不稳定性,对 PVC 侧链接枝不同的改性单体,得到高质量产品。用不饱和和季铵盐通过自由基接枝反应,将不饱和和季铵盐接枝到 PVC 侧链,制备出含有季铵盐侧链的改性 PVC 树脂 (PVC-g-C),然后以聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 为交联剂在树脂中交联合成季铵盐交联树脂 (PVC-g-C-A),其旨在赋予 PVC 抗菌性能,增强其亲水性能。该研究结果可为进一步探讨大分子表面改性剂的结构及其对 PVC 改性效果提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC: 聚合度 1350~1250,分子量 190077,四川金路集团股份有限公司;

1,2-二氯乙烷、过氧化苯甲酰 (BPO)、甲醇: 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC): 80% 的水溶液,成都麦卡希化工有限公司;

PEGDA: 平均分子量 400,成都麦卡希化工有限公司;

金黄色葡萄球菌 (CGMCC 1.2463)、卵磷脂 (高级纯)、D-葡萄糖 (99.5%)、酵母膏、牛肉膏、蛋白胨: 福晨 (天津) 试剂有限公司;

酪蛋白、大豆蛋白胨、胰蛋白胨: 北京奥博兴生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型,美国赛默飞公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪: XSAM800 型,英国 Kratos 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): Hitachi SU8100 型,日本日立高新技术公司;

接触角测试仪: DSA100 型,德国克吕士公司;

电子万能试验机: AG-10TA 型,日本岛津公司。

1.3 薄膜制备

(1) PVC-g-C 树脂的制备。

采用自由基接枝方法,在 250 mL 四口烧瓶中加入 PVC (10.00 g)、引发剂 BPO,1,2-二氯乙烷溶剂 (100 mL),用平衡加料器加入 DMC 单体,氮气保护,恒温水浴加热,搅拌,合成 PVC-g-C 树脂,用平衡加料器滴加甲醇 (60 mL) 将树脂从溶剂中慢慢析出,真空抽滤,先用甲醇 (20 mL) 洗涤后再用蒸馏水 (100 mL) 洗涤 3 次,放入干燥箱中在 75℃ 干燥 6 h,收集产品,合成反应示意图如图 1 中 A 路线所示,用公式 (1) 计算接枝效率 (G)。

$$G = \frac{m_t - m_p}{m_m} \quad (1)$$

式中: m_t ——接枝后 PVC-g-C 树脂总质量;

m_p ——PVC 树脂质量;

m_m ——添加改性单体质量。

(2) PVC-g-C-A 树脂的制备。

参照合成 PVC-g-C 树脂制备过程,在实验过程中慢慢加入 PEGDA 交联剂合成 PVC-g-C-A 树脂,用平衡加料器滴加甲醇 (60 mL) 将树脂从溶剂中慢慢析出,真空抽滤,先用甲醇 (20 mL) 洗涤后再用蒸馏水 (100 mL) 洗涤 3 次,放入干燥箱中在 75℃ 干燥 6 h,收集产品,合成反应示意图如图 1 中 B 路线所示,用公式 (1) 计算接枝效率。

(3) 薄膜制备。

称取树脂溶于四氢呋喃溶剂中,配制固化率为 9% 的成膜溶液,加入 50% 柠檬酸三丁酯增塑剂,50℃ 加热搅拌 6 h,除去溶液中气体,在玻璃板上用 SZQ 四面涂布器刮膜,静置常温干燥 24 h,使溶剂

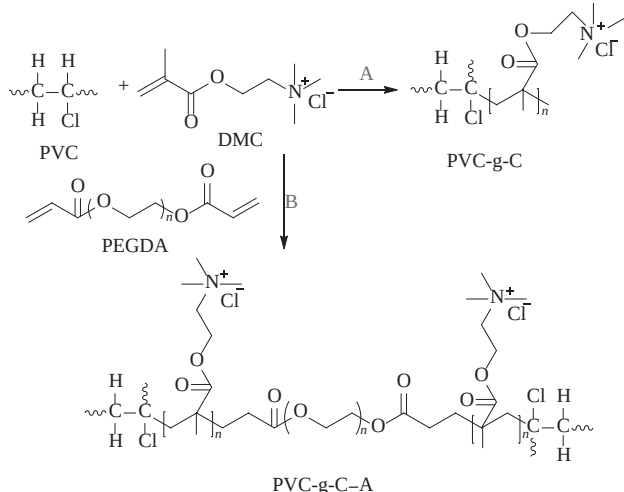


图1 PVC-g-C与PVC-g-C-A树脂合成示意图

挥发完全。将薄膜浸泡在含有少量增塑剂的30%甘油水溶液中,为了防止薄膜的膜孔坍塌以及在浸泡过程中薄膜增塑剂流失,浸泡24 h后,真空50℃干燥。

1.4 性能测试与表征

(1) 结构表征。

FTIR 表征: 波谱范围 500~4000 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ;

FESEM 表征: 加速电压 15 kV, 工作距离 8.3 mm。

(2) 亲水性和吸水性测试。

将树脂进行压片,用接触角测试仪对样品进行接触角测试,每个样品测5个点取其平均值,通过接触角大小判断薄膜亲水性;剪取一小块薄膜称重,放入蒸馏水中浸泡48 h,取出后用滤纸擦去表面残留水,称重,按公式(2)计算其薄膜吸水率(W)。

$$W = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_w , m_d 分别表示薄膜吸水前、后的质量。

(3) 薄膜力学性能测试。

将三种树脂分别做成薄膜,按照 GB/T 13022-1991 方法测试薄膜拉伸性能。测试薄膜厚度为 0.1 mm,长 19 cm,宽 5 cm。用电子式万能试验机对薄膜进行拉伸试验,测定薄膜拉伸弹性模量[见公式(3)]、拉伸强度和断裂伸长率,判断薄膜力学性能。

$$E_t = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

式中: σ , ε 分别表示应力,应变。

(4) 薄膜抗菌性能测试。

根据 GB/T 31402-2015 检测改性 PVC 塑料薄膜抗菌性能,用未改性 PVC 塑料薄膜为对比样。试验薄膜裁剪为 $(50 \pm 2) \text{ mm} \times (50 \pm 2) \text{ mm}$,未改性 PVC 树脂为对比样 6 份,改性 PVC 树脂各 3 份,做 3 次平行实验,试样菌种为金黄色葡萄球菌(CGMCC 1.2463)。在试样表面移取接种液($2.5 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ CFU/mL}$),将 3 份已接种的对比样进行即时测试,得到对比样上的细菌回收率,其余全都盖上覆盖膜,在 35℃,湿度不小于 90% 的条件下培养 24 h,试样接种培养后,用平板培养法测定活菌数量,用公式(4)计算活菌数,公式(5)计算抗菌性能。

$$N = (100 \times C \times D \times V) / A \quad (4)$$

式中: N ——每个试样每平方厘米的活菌数;

C ——两个培养皿的平均菌落数;

D ——稀释倍数;

V ——用于洗脱卵磷脂吐温大豆酪蛋白培养液体积, mL;

A ——覆盖膜的表面积, mm^2 。

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (5)$$

式中: R ——抗菌性能值;

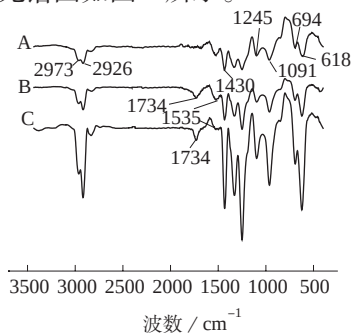
U_t , A_t ——未抗菌处理试样、抗菌处理试样接种后 24 h 菌落数对数平均值, CFU/cm^2 ;

U_0 ——未经抗菌处理试样接种后即时测试的菌落数对数平均值, CFU/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

采用 FTIR 光谱对 PVC, PVC-g-C-A, PVC-g-C 进行表征,光谱图如图 2 所示。



A—PVC; B—PVC-g-C-A; C—PVC-g-C

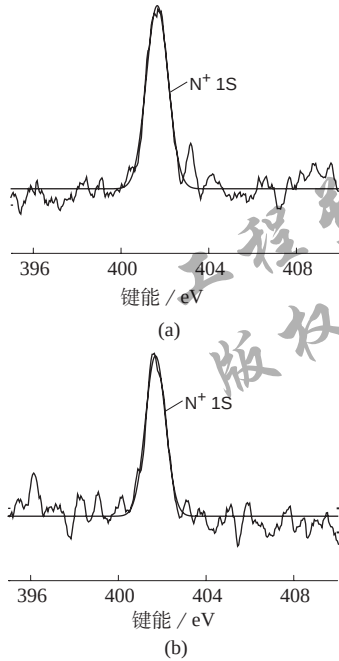
图2 PVC, PVC-g-C-A, PVC-g-C 的 FTIR 谱图

由图 2 可见, PVC-g-C-A, PVC-g-C 树脂总体骨架没有变化,在 2973, 2926 cm^{-1} 处是 CH_3 , CH_2 的拉伸振动,在 1430, 1245 cm^{-1} 处是 CH_2 , CH 的

弯曲振动,1091 cm^{-1} 处是 C—C 键的伸缩振动,618,694 cm^{-1} 处是 C—Cl 键的伸缩振动。PVC-g-C-A, PVC-g-C 树脂中在 1734 cm^{-1} 处有羰基官能团的特征吸收峰,在 1535 cm^{-1} 处也有峰出现,可能是 C—N 键的伸缩振动,由此说明季铵盐成功接枝在 PVC 侧链上。

2.2 XPS 表征

图 3 是 PVC-g-C-A, PVC-g-C 树脂 XPS 谱图。图 3 中键能为 402 eV 处有季铵盐 N^+ 的信号出现,由于其氮元素含量较低,可能是在反应过程中有副反应会与主反应竞争一部分季铵盐,因此在 XPS 全谱中 N^+ 信号强度并不高。通过对改性 PVC 树脂进行 XPS 分析,证明了季铵盐单体成功接枝到 PVC 树脂侧链上,对其结构性改性成功,合成了新型 PVC 改性树脂。

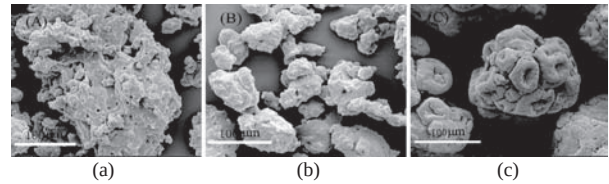


a—PVC-g-C ; b—PVC-g-C-A

图 3 改性树脂 XPS 谱图

2.3 SEM 表征

图 4 是 PVC-g-C, PVC-g-C-A, PVC 树脂的 FESEM 图。相比于 PVC 树脂,加入单体后 PVC-g-C, PVC-g-C-A 树脂表面均有多孔结构, PVC-g-C



a—PVC-g-C ; b—PVC-g-C-A ; c—PVC

图 4 FESEM 图

树脂表面相对粗糙,加入交联剂后,可明显使树脂表面光滑,且小孔数量减少。

2.4 接枝条件对接枝效率的影响

采用单因素控制法研究各工艺参数对接枝共聚接枝效率的影响,见表 1。

表 1 反应条件对 PVC-g-C, PVC-g-C-A 接枝效率的影响

样品	$m_{(\text{DMC})} :$ $m_{(\text{PVC})} / \%$	$m_{(\text{PEGDA})} :$ $m_{(\text{PVC})} / \%$	$m_{(\text{BPO})} :$ $m_{(\text{PVC})} / \%$	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$t /$ h	$[\eta]$	$G /$ $\%$
S1	7.5		3.05	75	4		20.69
S2	14.08		3.05	75	4		31.09
S3	24.69		3.05	75	4		40.68
S4	32.97		3.05	75	4		21.18
S5	42.53		3.05	75	4		11.18
S6	24.69		1.22	75	4		13.25
S7	24.69		2.44	75	4		28.57
S8	24.69		3.66	75	4		40.85
S9	24.69		4.88	75	4		34.59
S10	24.69		6.09	75	4		29.88
S11	24.69	1.52	3.05	75	4		8.74
S12	24.69	3.05	3.05	75	4		14.05
S13	24.69	4.75	3.05	75	4		34.02
S14	24.69	6.09	3.05	75	4		40.84
S15	24.69	7.62	3.05	75	4		36.26
S16	24.69	6.09	1.44	75	4		26.70
S17	24.69	6.09	2.78	75	4		36.03
S18	24.69	6.09	4.31	75	4		47.99
S19	24.69	6.09	5.75	75	4		24.82
S20	24.69	6.09	7.18	75	4		19.83
S21	24.69		3.66	55	4		29.27
S22	24.69		3.66	65	4		34.15
S23	24.69		3.66	70	4		39.90
S24	24.69		3.66	75	4		40.85
S25	24.69		3.66	85	4		35.62
S26	24.69		3.66	75	1	0.039	
S27	24.69		3.66	75	2	0.149	
S28	24.69		3.66	75	4	0.239	
S29	24.69		3.66	75	6	0.242	
S30	24.69		3.66	75	8	0.232	
S31	24.69		3.66	75	10	0.235	

注:表中 $m_{(\text{DMC})} : m_{(\text{PVC})} : m_{(\text{PEGDA})} : m_{(\text{BPO})} : m_{(\text{PVC})}$ 分别表示 DMC 单体、PEGDA 交联剂、BPO 引发剂分别占 PVC 的质量百分比。 T 为反应温度; t 为反应时间; η 为特性黏度; G 为接枝效率。

由表 1 可知,产物 S1~S10 分别考察合成 PVC-g-C 树脂时,DMC 单体和引发剂的加入量对接枝效率的影响,随着加入单体量与引发剂量增多,接枝效率先升高后降低,在单体加入量为 24.69%,引发剂加入量为 3.66% 时,接枝效率最高为 40.85%;单体加入过量则会促进生成 DMC 均聚物等副产物,导致接枝效率降低。产物 S11~S20 分别考察合成 PVC-g-C-A 树脂时,交联剂和引发剂的加入量对接枝效率的影响,交联剂加入量从 1.5% 增加到 7.62%,接枝效率呈现先增加后降低的趋势,在交联

剂质量分数为 6.09%、引发剂加入量为 4.31% 时,接枝效率最大为 47.99%。产物 S21~S25 考察反应温度对接枝效率的影响。反应温度会影响引发剂的分解情况,从而影响聚合物接枝反应,反应最适温度为 75℃ 时,接枝效率最高。产物 S26~S31 研究反应时间对接枝效率的影响,聚合物合成通过测试聚合物不同时间特性黏度来判断反应最佳时间,根据特性黏度与反应时间关系曲线,当反应时间达到 4 h 后,其黏度基本没有变化,因此认为反应完全,最佳反应时间为 4 h。

2.5 亲水性和吸水性能测试

图 5 为 PVC, PVC-g-C, PVC-g-C-A 的接触角与薄膜的吸水率。由图 5 可以看出,与 PVC 树脂相比, PVC-g-C, PVC-g-C-A 树脂接触角均减小,改性后树脂具有亲水性,改善 PVC 疏水性质,在运用到建筑塑料中可以实现表面自清洁作用。由于加入 DMC 季铵盐是亲水性物质,能增加其亲水性,而 PVC-g-C-A 树脂接触角相比于 PVC-g-C 树脂减少 10° 左右,亲水性进一步增加,是由于 PEGDA 有亲水基团,大大改善 PVC 树脂疏水性。从图 5 可以侧面看出薄膜孔径大小,由实验结果得出, PVC-g-C 树脂制成的薄膜孔径更大,相容性更好,而加入交联剂后,使薄膜更密集,由于空间效应使得膜孔降低,从 FESEM 图也可以看出。

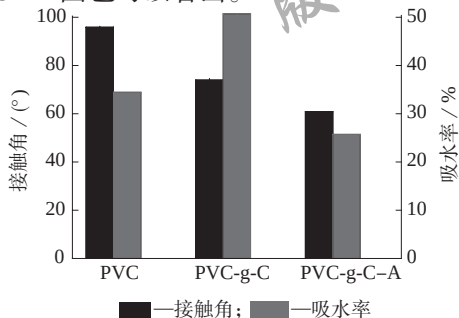
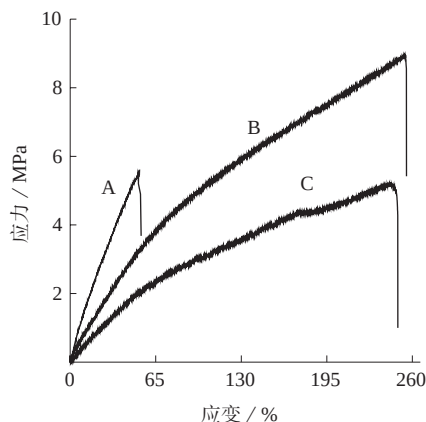


图 5 PVC, PVC-g-C, PVC-g-C-A 的接触角与薄膜的吸水率

2.6 力学性能测试

图 6 为薄膜的应力-应变曲线。根据图 6 应力-应变曲线斜率得出薄膜的拉伸弹性模量,列于表 2。由表 2 可见, PVC 薄膜的拉伸弹性模量最大,因此材料的刚性较大。PVC-g-C, PVC-g-C-A 树脂薄膜拉伸弹性模量均减小,加入改性剂后可以提高 PVC 薄膜的柔韧性。由表 2 可知, PVC 在拉伸到 52% 时断裂,而改性 PVC 薄膜均拉伸到 200% 以上才断裂,可以看出薄膜的韧性得到极大改变。主要是加入的侧链改性剂和交联剂加强了与 PVC 链之



A—PVC; B—PVC-g-C-A; C—PVC-g-C

图 6 应力-应变曲线

间的作用,改变了 PVC 侧链结构组成,从而提高了薄膜的拉伸性能。

表 2 薄膜拉伸性能测试结果

材料	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸强度 / N	断裂伸长率 / %
PVC	10.325	2.789	52
PVC-g-C	3.944	2.586	248.9
PVC-g-C-A	6.109	4.477	254.8

2.7 抗菌性能

用金黄色葡萄球菌定量考察改性树脂薄膜的抗菌性能,抗菌性能值 (R) 用于描述抗菌效果。由定量抗菌性试验结果列于表 3。未改性的 PVC 树脂薄膜作为对照品几乎没有抗菌性能, PVC-g-C, PVC-g-C-A 薄膜抗菌效果均很好,抑菌率都在 97% 以上。PVC-g-C 树脂薄膜 $R > 2$, 认为材料抗菌性能优秀,加入改性剂单体 DMC 能使 PVC 拥有很强的抗菌性。PVC-g-C 树脂比 PVC-g-C-A 树脂抗菌效果略好,是因为加入交联剂 PEGDA 后,交联剂将 DMC 包裹在内,减少了季铵盐中 N^+ 离子与细胞接触的几率,也可能是由于空间位阻作用,使得季铵盐与细菌难以接触,导致抑菌率稍微降低。

表 3 薄膜抗菌性能测试结果

材料	活菌数	R	抗菌率 / %
PVC	1780		
PVC-g-C	13	2.1	>99
PVC-g-C-A	60	1.5	97.07

3 结论

(1) 通过考察工艺条件,得到了最佳的工艺参数:反应温度为 75℃,时间为 4 h,合成 PVC-g-C 树脂最佳配方为单体 DMC 加入量为 24.69%,引发剂加入量为 3.66%;合成 PVC-g-C-A 树脂最佳条件为交联剂 PEGDA 加入量为 6.09%,引发剂加入量为 4.31%。

(2) 通过接枝共聚改性,不仅改善 PVC 树脂的

疏水性,使其具有亲水性,同时也提高了 PVC 薄膜的断裂伸长率,使其柔韧性得到提高。

(3) 用 DMC 季铵盐均相改性的 PVC(PVC-g-C),及其交联树脂 (PVC-g-C-A) 均有较高的抗菌性,抑菌率为 97% 以上。

参考文献

- [1] Moulay S. Chemical modification of poly(vinyl chloride)—Still on the run[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3):303–331.
- [2] Yulya M, Evgenii R K, Yauhen A, et al. Chemically modified (poly)vinyl chloride with built-in neutral carrier function as a new material for ion selective electrodes[J]. *Chemical Papers*, 2017, 25(7):1 315–1 323.
- [3] Kabir M, Kim D L, Lee H J. Highly proton conductive poly(vinyl acetate) / nafion(R) composite membrane for proton exchange membrane fuel cell application[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18(9):6 536–6 540.
- [4] Mohsen H, Mahdiye M, Meisam S, et al. New polyvinyl chloride (PVC) nanocomposite consisting of aromatic polyamide and chitosan modified ZnO nanoparticles with enhanced thermal stability, low heat release rate and improved mechanical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439:1 163–1 179.
- [5] 段儒哲,蒋平平. 工业聚氯乙烯 (PVC) 环保型热稳定性剂研究新进展 [J]. *精细与专用化学品*, 2007, 15(6):1–5.
Duan Ruzhe, Jiang Pingping. New progress in the study of environmental protection thermal stabilizer for industrial polyvinyl chloride (PVC)[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2007, 15(6):1–5.
- [6] 骆燕,蒋琨. 我国 PVC 行业发展现状及市场分析 [J]. *聚氯乙烯*, 2016, 44(6):1–4.
Luo Yan, Jiang Kun. Development status and market analysis of PVC industry in China[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2016, 44(6):1–4.
- [7] Conales M, Bierbrauer K, Sacristan J, et al. Surface modification of PVC membranes using fluorothiophenol compounds[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, 211(18):1 990–1 998.
- [8] Arjunan S, Gurusamy S, Carmen S R, et al. Study on plasma pre-functionalized PVC film grafted with TiO₂ / PVP to improve blood compatible and antibacterial properties[J]. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 2017, 50(14).doi:10.1088 / 1361–6463 / aa5f06.
- [9] Zhang Wei, Chu P K, Ji Junhui. Plasma surface modification of poly vinyl chloride for improvement of antibacterial properties[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(1):44–51.
- [10] Almouze R, Xin Wen, Sungsoo N, et al. Polyvinylchloride surface with enhanced cell / bacterial adhesion-resistant and antibacterial functions[J]. *J Biomater Appl*, 2019.DOI:10.1177 / 0885328219834680.
- [11] Tang Ruifen, Muhammad A, Yang Jinliang. Preparation of antifog and antibacterial coatings by photopolymerization[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 25(6):651–656.
- [12] Machovsky M, Kuritka I, Bazant P, et al. Antibacterial performance of ZnO-based fillers with mesoscale structured morphology in model medical PVC composites[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2014, 41:70–77.
- [13] Wang Beibei, Yang Xiaodeng, Qiao C, et al. Effects of chitosan quaternary ammonium salt on the physicochemical properties of sodium carboxymethyl cellulose-based films[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 184:37–46.
- [14] 李凤美,汤依婧. PAN / PVC 共混膜的制备及性能研究 [J]. *合成技术与应用*, 2014, 29(4):9–15.
Li Fengmei, Tang Yijing. Preparation and properties of PAN / PVC blend film[J]. *Synthesis Technology and Application*, 2014, 29(4):9–15.
- [15] Lvette Zuniga-Zamorano, Iván Meléndez-Ortiz H, Alejandro C, et al. Poly(vinyl chloride) catheters modified with pH-responsive poly(methacrylic acid) with affinity for antimicrobial agents[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 142:107–114.
- [16] 朱贤平,林翥,郑柏存,等. EAA-g-MOEG 的合成及其对 HDPE 的亲水改性 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3):352–359.
Zhu Xianping, Lin Heng, Zheng Baicun, et al. Synthesis of EAA-g-MOEG and its hydrophilic modification of HDPE[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2016, 29(3):352–359.
- [17] James N R, Jayakrishnan A A. Surface thiocyanation of plasticized poly(vinyl chloride) and its effect on bacterial adhesion[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(13):2 205–2 212.
- [18] Allan Jesse T S, Prest Laura E, Easton E, et al. The sulfonation of polyvinyl chloride:Synthesis and characterization for proton conducting membrane applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 489:175–182.
- [19] Zhang Angang, Liu Qiongqiong, Lei Yufeng, et al. Synthesis and antimicrobial activities of acrylamide polymers containing quaternary ammonium salts on bacteria and phytopathogenic fungi[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 88:39–46.
- [20] 朱凯,朱保宁,李莉莉,等. 共聚物 P(NIPAM-co-AAEA) 的合成及其抗菌凝胶涂层的性能 [J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(5):640–647.
Zhu Kai, Zhu Baoning, Li Lili, et al. Synthesis of the copolymer P(NIPAM-co-AAEA) and properties of its antibacterial gel coating [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(5):640–647.
- [21] Levytskyi V, Laruk E, Yu V, et al. Specific features of the modification of polyvinyl chloride with polystyrene plastics[J]. *Materials Science*, 2015, 51(3):388–394.
- [22] Behboudi A, Jafarzadeh Y, Yegani R, et al. Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2):1 764–1 773.

- [23] Shen Liguang, Zhang Yicheng, Yu Weiming, et al. Fabrication of hydrophilic and antibacterial poly(vinylidene fluoride) based separation membranes by a novel strategy combining radiation grafting of poly(acrylic acid)(PAA) and electroless nickel plating[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 543:64-75.
- [24] 张道海, 何敏. 聚氯乙烯 / 季铵盐抗静电复合材料的制备与性能[J]. 胶体与聚合物, 2017, 35(1):7-10.
- Zhang Daohai, He Min. Preparation and properties of polyvinyl chloride / quaternary ammonium salt antistatic composites[J]. Colloid and Polymer, 2017, 35(1):7-10.
- [25] 汤瑜, 邱树毅. 表面季铵化修饰的 SiO_x 对 PVC 的增强与抗菌协同作用[J]. 塑料工业, 2008, 36(1):66-70.
- Tang Yu, Qiu Shuyi. Synergistic effect of surface quaternization modified SiO_x on PVC enhancement and antibacterial activity[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(1):66-70.
- [26] Wan Chaoying, Zhang Yong, Zhang Yinxi, et al. Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites[J]. Polymer Testing, 2004, 23(3):299-306.
- (上接第 27 页)
- Yao Ruixiang, Xie Lei, Li Wenfei, et al. Preparation and properties of PPE-g-MAH / PA66 blends[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):41-45.
- [13] 张勇, 徐日晔, 罗道友, 增韧 PA / PPO 合金的制备技术[J]. 塑料, 2016, 45(6):5-8.
- Zhang Yong, Xu Riwei, Luo Daoyou. The technology for the preparation of toughened PA / PPO alloys[J]. Plastics, 2016, 45(6):5-8.
- [14] 李细珍, 巫晓鑫, 曾钊, 等. 聚苯醚改性尼龙 6 及性能探讨[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(5):10-13.
- Li Xizhen, Wu Xiaoxin, Zeng Fang, et al. Study on performance of PA6 / PPO alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(5):10-13.
- [15] 武德珍, 战佳宇, 许桂连, 等. EPDM-g-MAH 对 PPO / PA6 共混体系结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4):126-129.
- Wu Dezhen, Zhan Jiayu, Xu Guilian, et al. The effect of EPDM-g-MAH on the structure and properties of PPO / PA6 blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4):126-129.
- [16] 陈士宏, 梁文虎, 马秀清, 等. SEBS 和 SEBS-g-MAH 对 PPO / PA66 合金性能影响的研究[J]. 中国塑料, 2012(10):66-69.
- Chen Shihong, Liang Wenhui, Ma Xiuqing, et al. Study of SEBS and SEBS-g-MAH on properties of PPO / PA66 alloy[J]. China Plastics, 2012(10):66-69.
- [17] 王文广. 塑料改性实用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000:221-228.
- Wang Wenguang. Practical technology of plastic modification[M]. Beijing: Light Industry Press, 2000:221-228.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 4 000 人次的会议代表通讯录。

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

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>