

原子转移自由基方法合成聚合物刷的研究进展^{*}

肖成龙 魏增江 田 冬 李春普 刘伟良

(山东轻工业学院材料科学与工程学院, 济南 250353)

摘要 从聚合物刷基底的选择和聚合方法的优化两方面介绍了原子转移自由基聚合方法合成聚合物刷的研究进展,讨论了聚合物刷在图案化材料表面、提高材料表面的生物相容性及其它方面的应用情况,并对其前景进行了展望。

关键词 聚合物刷 原子转移自由基聚合 接枝聚合

聚合物刷是一种特殊的接枝共聚物,是由聚合物分子链的一端连接在基体表面或界面上而形成的一种具有特殊结构的高分子材料。由于聚合物表面连接的分子链具有尺寸规整、密度大等特点,分子链之间距离很小,由此产生一定的斥力,迫使分子链沿着与基体表面垂直的方向向外伸展,形成类似“刷子”的构造^[1]。

聚合物刷中分子链与表面的连接方法分为物理吸附法和化学键接法两种。物理吸附法^[2]是指用物理吸附的方法使得材料表面改性。这种改性方法比较简单,但聚合物表面在热力学上不稳定,不能在纳米尺寸上完全控制聚合物层的厚度。化学键接法^[3]是通过化学键接的方法使得材料表面改性。由于化学键的引入,分子间作用力变强,材料表面热力学稳定,从而得到结构、性能更好的材料。化学键接法又包括接枝到表面和从表面接枝两种方法。接枝到表面^[4]是指具有末端官能团的高分子链扩散到材料表面上与活性基团反应,从而得到聚合物刷。表面接枝^[5]是指先将引发剂锚接到基体表面,然后利用自组装技术在基体上形成含有引发剂的自组装单分子层(SAM),而后引发聚合,从而在基体上形成聚合物刷。

在制备聚合物刷的方法中,活性自由基聚合引起了人们的广泛关注。活性自由基聚合包括活性开环聚合(ROP)^[6-7]、氮氧自由基法(TEMPO)^[8]、开环歧化聚合(ROMP)^[9-10]、可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)^[11]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[12]等,其中以原子转移自由基聚合的研究最为活跃。笔者主要从基底的选择和聚合方法的优化两方面介绍 ATRP 法制备聚合物刷的研究进展及其应用。

1 聚合物刷的合成

1.1 聚合物刷基底的选择

用于制备聚合物刷的基底有很多,如硅片、碳纳米管(CNT)、纤维素、金片等,不同的基底赋予聚合物刷不同的性能。

(1) 硅片

随着硅表面化学的发展,人们对硅表面的修饰工作越来越重视。硅片表面容易被氧化,经常被一层二氧化硅所覆盖,使得表面活化的方法(引入硅羟基)比较简单,从而硅片

作为聚合物刷基底得到了广泛的关注。

关于表面引发 ATRP 的第一篇报道所选择的基底就是单晶硅片。M. Ejaz 等^[13]结合了 LB 膜技术和 ATRP 技术,成功在硅片表面制备了适用于 ATRP 的引发剂,进而合成了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。T. E. Patten 等^[14-15]最早提出了在硅表面引发 ATRP 方法合成聚苯乙烯(PS)和 PMMA 类聚合物刷。此后各种以硅片为基底的聚合物刷不断涌现,比如丙烯酸丁酯(nBA)、丙烯酸叔丁酯(tBA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)等^[16-17]。Kong Xiangxing^[18]等利用气相法和液相法在硅表面引入引发剂,然后以此合成 Si/PMMA/PAAM 和 Si/PAAM/PMMA 两种嵌段聚合物刷。实验结果表明,聚合物刷经过不同溶剂处理可以表现出不同的表面形貌,聚合物刷厚度也随之变化。以 Si/PAAM/PMMA 为例,表面经过水处理后,刷子厚度为 1.69 nm,而表面经过甲苯处理后,刷子厚度则为 1.77 nm,充分说明了嵌段共聚物的自组装性能。N. Ayres 等^[19]在硅表面合成了聚丙烯酸(PAA)聚电解质刷,研究了 pH 与盐浓度对刷子的影响,并在此聚合物刷的基础上,又合成了金属纳米粒子,显示了一些实际应用价值。M. D. Rowe 等^[20]在硅表面通过使用 ATRP 方法合成 Br 封端的大分子引发剂,然后利用原子转移加成(ATA)方法使 Br 端大分子引发剂转变为能进行 RAFT 反应的引发剂,最终运用 RAFT 方法得到 PS-*b*-PAA,聚 N-异丙基丙烯酰胺(PS-*b*-PNIPAM)等一系列材料。实验的最大优点就是结合了两种活性聚合技术,不仅得到的产物聚合物多分散系数(PDI)较窄,而且对特殊酸性聚合物的合成开辟了一条新道路。因为对传统的 ATRP 方法来说,酸性嵌段共聚物(如 PS-*b*-PAA)的合成比较困难,一般需要先合成聚合物的酯(如 PS-*b*-PtBA)然后水解得到,而结合两种活性聚合方法可以通过直接聚合 AA 得到。

(2) CNT

CNT 具有较大的比表面积、较高的长径比、优异的机械性能、独特的电学、光学等性质,因此以 CNT 做基底的聚合物刷在光电池、新型复合材料、纳米电子器件和纳米传感器

^{*} 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(2007BS04007)、山东轻工业学院博士科研启动基金项目

收稿日期:2009-09-29

等高科技领域具有广泛的应用前景。Zhang Yu 等^[21]通过点击化学反应和 ATRP 方法合成了单壁 CNT 聚合物刷和多壁 CNT 聚合物刷,点击化学技术的引入,使得引发剂的密度较高。另外,实验结合使用了接枝到表面和从表面接枝两种方法,使得实验过程可以精确控制,最终得到的聚合物刷密度高,表面形貌好。Liu Yingling 等^[22]以 1-溴代苯乙烯(BEB)为引发剂在 CNT 表面进行 ATRP 反应,制得了特殊结构的 V 型聚合物刷 CNT-PS/PNIPAM。Li Lang 等^[23]以石墨型 CNT 为基底合成了 GCNF-PBA 聚合物刷,聚合物刷的厚度为 20 ~ 50 nm。总之,能够在 CNT 表面进行接枝聚合主要是由于碳碳双键的存在,而且 ATRP 的聚合特点能够使聚合物具有继续引发反应的能力,从而得到各种不同结构的聚合物刷。

(3) 纤维素

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖。由于它的可降解性和可再生性,得到了广泛的应用。由于纤维素分子中羟基的存在,容易引入卤化物作为大分子引发剂,继而进行聚合反应。S. Ifuku 等^[24]以纤维素为基底合成了 PNIPAM 刷,实验成功的对纤维素进行了择向修饰,并且发现了 PNIPAM 刷一些新奇的特点。J. Lindqvist 等^[25]在纤维素表面通过 ATRP 反应合成支链为聚 4-乙烯基吡啶(PNIPAM-*b*-P4VP)和 P4VP-*b*-PNIPAM 的嵌段共聚物,实验结果表明,此种聚合物刷能表现出良好的智能双响应行为,在温度和 pH 变化的情况下接触角变化很大。

(4) 金片

金片中容易引入巯基,具有引发反应的能力,因此以金片做聚合物刷的基底也有很广泛的应用,但由于巯基与金片之间的化学键不是很牢固,进行 ATRP 反应的温度不能过高。为了降低 ATRP 反应的温度,一般选用高效催化体系或选用极性介质做溶剂。J. B. Kim 等^[26]首次报导了以金片为基底进行的表面引发 PMMA 的 ATRP 反应,他们利用高效催化体系-*N,N*-二甲基氨基乙基胺(Me₆TREN)在室温条件下即得到了良好可控性的聚合物刷。之后,Huang Weixi^[27]又在水介质中成功实现了 HEMA 的室温表面引发 ATRP 反应。此后以金片为基底的聚合物刷的研究也相继出现。E. Rakhmatullina 等^[28]分别以金片和硅片为基底合成了聚合物刷。实验详细研究了引发剂接入方式、引发剂种类和引发基底对聚合物刷的影响。Li Dongxiang 等^[29]也在 40℃下以五甲基二乙烯基三氨(PMDETA)作为配位剂在金表面成功合成 P4VP 聚合物刷。

(5) 其它基底

对于一些常见的金属(铁、铜)来说,由于其活性较大,易与酸碱反应,很少用于做聚合物刷的基底。M. Claes 等^[30]首次在铁表面合成 PS 聚合物刷,首先运用电化学接枝技术合成大分子引发剂,继而引发了苯乙烯的聚合。由于 EGT 方法的引入,使得表面引发剂与金属表面以化学键的形式相结合,并且引发密度较高,最后得到的聚合物刷层的厚度可以达到 200 nm ~ 1 μm。Chen Renxu 等^[31]也利用 Ni 或 Cu 做基

底合成了一系列聚合物刷 PMMA,聚甲基丙烯酸三氟乙酯(PTFEA),聚甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)和 PHEMA。实验表明,基底与聚合物的粘附性较好,聚合物刷的厚度和单体的转化率呈线性关系,并且聚合物刷还具有继续反应的能力。Yang Yongfang 等^[32]则运用离子交换法以粘土层作基底合成了梳状聚乳酸刷子。随着 ATRP 技术的迅速发展,除上述几种基底外,其它材料也被成功用作聚合物刷的基底,如壳聚糖^[33]和其它改性有机物^[34]等。

1.2 聚合方法的优化

反应具有可控性是 ATRP 法制备聚合物刷的最大优点。但影响 ATRP 反应可控性的因素有很多,如表面引发剂的密度、反应介质、反应条件等。这些因素的变化对聚合反应速率、聚合物刷的厚度等都有很大的影响。

(1) 引发剂的密度

引发剂的密度对聚合物刷的增长速率和聚合物刷的构象都有直接影响。表面引发剂密度低,聚合物刷就有更大的伸展空间而采取蜷曲的构象,因此厚度增长较慢。表面引发剂的密度高则会使接枝的高分子链呈伸展构象,使得厚度增长快。利用传统 ATRP 方法制备的聚合物刷,反应开始阶段表面引发剂的引发效率均较低。为了优化这一条件,S. Edmondson 等^[35]通过静电吸附方法来提高表面引发剂的浓度,他们首先改性硅表面使其带有阳离子,然后通过电荷吸附的方法引入带有阴离子的大分子引发剂,再以此合成聚合物刷,该方法制备的大分子引发剂密度高,最后得到聚合物刷的厚度具有很好的可控性。T. Uekusa 等^[36]以硅片为固定相,使用化学气相吸附(CVA)方法获得(2-溴-2-甲基)丙酰氧基己基三乙氧基硅烷(BHE)修饰的基底,然后以此为大分子引发剂合成偶氮苯液晶聚合物刷,实验得到了平面高度有序的液晶类物质。这种方法优点在于修饰后的基底表面比较平整。此外,S. Edmondson 等^[37]还利用层层(LBL)技术和表面引发 ATRP 法合成 PHEMA 聚合物刷,首先运用 LBL 技术制成多层引发剂,由于每一层都有引发剂的存在,使得表面引发密度很高,从而得到的产品密度也很高,聚合物刷的厚度可以达到 111 nm。J. M. Fulghum 等^[38]也在硅表面通过 LBL 技术合成 PAA 和聚烯丙基胺盐酸盐(PAH),然后接枝 PNIPAM 合成共聚物刷,由于 PNIPAM 和聚电解质类物质 PAA 和 PAH 的存在,使得刷子在不同 pH 和温度下表现出不同的性质。

(2) 反应介质

在传统 ATRP 反应中,催化体系不易完全溶于有机溶剂,这极大地影响了反应的可控性。Yu Bo^[39]以离子液体为溶剂在金表面引发 ATRP 生成聚 1-乙基-3-(2-甲基丙酰氧基)乙基咪唑(PEMEIM)。结果表明,聚合过程具有较好的可控性。He Xiaoyan 等^[40]通过表面引发 ATRP 的方法在硅板上合成聚 1-(4-乙基苯)-3-丁基咪唑)-六氟磷酸盐(PVBIm-PF6),结果表明,聚合物刷不但具有规整的结构,还具有使硅板在亲水性与疏水性之间自由改变的能量。

力。另外,水相条件下进行 ATRP 反应不但能提高聚合物刷的厚度,而且还能增加聚合反应速率。Huang Wenxi 等^[41]对 HEMA 进行水相表面引发 ATRP 反应,得到的聚合物刷厚度达到 700 nm。P. Jain 等^[42]在水相介质中用表面引发 ATRP 的方法合成 2-(甲基丙烯酰氧基)乙基丁二酸(PMES),反应进行 15 min 时,聚合物刷的厚度达到 120 nm。由此说明,在温和的条件下利用较短的时间也可以制得较高厚度的聚合物刷。

(3) 反应条件

利用 ATRP 技术制备聚合物刷需要在严格无氧的条件下进行,而 K. Matyjaszewski 等^[43]在最新的研究中表明,在适量氧气的条件下也可以合成接枝密度较高的聚合物刷。

2 聚合物刷的应用

利用 ATRP 方法制备的聚合物刷,接枝链的分子量大小及分布具有较好的可控性,且接枝密度较高,从而被广泛应用于各个领域。

2.1 图案化材料表面

材料在微米和纳米尺度上的微加工或图案化已成为新的研究热点。图案化的聚合物刷在许多领域都有突出的应用,如微电子、微量反应器、生物高分子等。W. T. A. Von 等^[44]结合图案化技术和表面引发 ATRP 技术,在长有引发剂的图案化单层膜上聚合了 PMMA、HEMA 等一系列极性不同的单体,得到了小于 100 nm 的表面图案。通过对这种图案化表面的研究结果发现,聚合后得到的图案化聚合物膜层不仅能够修补由于图案化单层带来的缺陷,还能很好地抵抗化学溶剂的刻蚀。Dong Rong 等^[45]在硅表面利用紫外光照射和表面引发 ATRP 技术做成聚乙二醇(PEG)-PAA 图案化表面,使聚合物刷具有固定蛋白质类物质的能力。J. K. Chen 等^[46]在硅表面利用氧等离子处理、光刻技术和 ATRP 技术接枝 PMMA,由于 PMMA 在选择性溶剂中表现出不同的形态,从而使得聚合物刷在四氢呋喃或水中表现出不同的特征,从而赋予其更大的应用价值。

2.2 提高材料表面的生物相容性

目前,刺激响应型的生物材料受到科学家们极大的关注,PNIPAM 作为一种智能材料,具有很强的温度敏感性。它的最低临界溶解温度(LCST)为 32℃^[47]。当环境温度低于 32℃时,PNIPAM 刷表面高度伸展;而当环境温度在 32℃以上时,刷子表面则剧烈收缩。由于 PNIPAM 具有这种特殊的性能,因而在生物应用方面显示出了潜在的前景。

Kong Hao 等^[48]通过表面引发 ATRP 反应在 CNT 表面形成 PNIPAM 薄层,实验结果表明,PNIPAM 聚合物刷会随着温度的改变(25~35℃)自发的在水相和氯仿相中迁移。Wu Tao 等^[49]在硅纳米粒子表面通过表面引发 ATRP 接枝 PNIPAM,研究了不同温度下的 PNIPAM 聚合物刷的厚度,实验表明,20℃时聚合物刷流体学半径为 48~105 nm,而在 35℃以上则收缩为 39~62 nm。K. Nagase 等^[50]在硅珠表面合成了 PNIPAM 聚合物刷,实验研究了在不同温度下聚合物

刷表面 PNIPAM 的密度和链长度对药物控制释放的影响。Li Linhui 等^[51]在硅表面合成了 PNIPAM,结果表明,温度控制在 37℃时,聚合物刷的厚度低于 20 nm,细胞可以很好的吸附在刷子的表面,而聚合物刷超过 45 nm 时,细胞可以很好的分离出去,从而说明聚合物刷的厚度对细胞的吸附与分离有重要影响。

2.3 其它方面

此外,聚合物刷还广泛应用于新型粘合剂材料、仿生薄膜材料、显微反应器、色谱仪器、润滑剂等方面。

3 结语

随着现代材料科学的发展,材料的表面特征将会发挥越来越大的作用。ATRP 作为一种活性聚合方法,是控制聚合物分子量的最理想的途径。因此,通过 ATRP 方法合成聚合物刷的研究对新材料的发现有着重要的理论意义。回顾近年来聚合物刷的发展状况,虽然报道了很多新型的功能性很强的聚合物刷,但实际应用还未能普及,有许多问题还亟待解决,比如材料比较昂贵、反应条件比较苛刻,不能大规模生产等。因此,聚合物刷的功能化和工业化研究将是今后研究工作的重点。

参考文献

- [1] Kim Y H. Polym Sci Part A: Polym Chem 1998, 36(11): 1 685 - 1 698.
- [2] Milner S T. Science, 1991, 251(4996): 905 - 914.
- [3] Tsubokawa N, et al. J Macromol Sci Chem, 1990, A27(4): 445 - 457.
- [4] Lindenblatt G, et al. Macromolecules, 2000, 33(25): 9 340 - 9 347.
- [5] Yang Wantai, et al. Macromolecules, 1996, 29(9): 3 308 - 3 310.
- [6] Villarroya S, et al. Macromolecules, 2006, 39(26): 9 080 - 9 086.
- [7] Xu Xuewei, et al. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44(15): 4 396 - 4 408.
- [8] Dargaville T R, et al. Macromolecules, 2004, 37(2): 360 - 366.
- [9] Nomura K, et al. Macromolecules, 2001, 34(14): 4 712 - 4 723.
- [10] Notestein J M, et al. Macromolecules, 2002, 35(6): 1 985 - 1 987.
- [11] Cheng Zhenping, et al. Macromolecules, 2005, 38(16): 7 187 - 7 192.
- [12] Pyun J, et al. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(18): 1 043 - 1 059.
- [13] Ejaz M, et al. Macromolecules, 1998, 31(17): 5 934 - 5 936.
- [14] Patten T E, et al. J Am Chem Soc, 1999, 121(32): 7 409 - 7 410.
- [15] Patten T E, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123(31): 7 497 - 7 505.
- [16] Perruchot C, et al. Langmuir, 2001, 17(15): 4 479 - 4 481.
- [17] Carrot G, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 3(12): 4 294 - 4 296.
- [18] Kong Xiangxing, et al. Macromolecules 2001, 34(6): 1 837 - 1 844.
- [19] Ayres N, et al. Langmuir, 2007, 23(1): 182 - 189.
- [20] Rowe M D, et al. Macromolecules, 2008, 41(12): 4 147 - 4 157.
- [21] Zhang Yu, et al. Macromolecules, 2008, 41(24): 9 581 - 9 594.

- [22] Liu Yingling, et al. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 8881 – 8886.
- [23] Li Lang, et al. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(1): 94 – 99.
- [24] Ifuku S, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3308 – 3313.
- [25] Lindqvist J, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9(8): 2139 – 2145.
- [26] Kim J B, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(31): 7616 – 7617.
- [27] Huang Wenxi, et al. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1175 – 1179.
- [28] Rakhmatullina E, et al. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(12): 1283 – 1293.
- [29] Li Dongxiang, et al. *Chem Mater*, 2007, 19(3): 412 – 417.
- [30] Claes M, et al. *Macromolecules*, 2003, 36(16): 5926 – 5933.
- [31] Chen Renxu, et al. *Langmuir*, 2008, 24(13): 6889 – 6896.
- [32] Yang Yongfang, et al. *Polymer*, 2006, 47(21): 7374 – 7381.
- [33] Liu P, et al. *Materials Letters*, 2006, 60: 1137 – 1139.
- [34] Friebe A, et al. *Langmuir*, 2007, 23(20): 10316 – 10322.
- [35] Edmondson S, et al. *Macromolecules*, 2007, 40(15): 5271 – 5278.
- [36] Uekusa T, et al. *Macromolecules*, 2009, 42(1): 312 – 318.
- [37] Edmondson S, et al. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7208 – 7215.
- [38] Fulghum T M, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(2): 429 – 435.
- [39] Yu Bo, et al. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 487 – 494.
- [40] He XiaoYan, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4615 – 4621.
- [41] Huang Wenxi, et al. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1175 – 1179.
- [42] Jain P, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8413 – 8417.
- [43] Matyjaszewski K, et al. *Langmuir*, 2007, 23(8): 4528 – 4531.
- [44] Von Werne T A, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(13): 3831 – 3838.
- [45] Dong Rong, et al. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3082 – 3092.
- [46] Chen J K, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8729 – 8736.
- [47] Schild H G. *Prog Polym Sci*, 1992, 17(2): 163 – 249.
- [48] Kong Hao, et al. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6683 – 6686.
- [49] Wu Tao, et al. *Chem Mater*, 2008, 20(1): 101 – 109.
- [50] Nagase K, et al. *Langmuir*, 2008, 24(2): 511 – 517.
- [51] Li Linhui, et al. *Langmuir*, 2008, 24(23): 13632 – 13639.

RESEARCH PROGRESS IN POLYMER BRUSHES SYNTHESIZED BY ATRP

Xiao Chenglong, Wei Zengjiang, Tian Dong, Li Chunpu, Liu Weiliang

(Key Laboratory of Processing and Testing Technology of Glass Functional Ceramics of Shandong Province,
School of Materials Science and Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

ABSTRACT The progress of the synthesis of polymer brushes focusing on the selection of polymer substrate and optimization of polymerization were reviewed. The applications in the pattern surface, the improvement of surface biocompatibility, and other aspects were discussed, and the application future were prospected.

KEYWORDS brush polymer, ATRP, grafting polymerization

三菱化学聚碳酸酯落户房山新材料基地

北京石化新材料科技产业基地在燕山石化公司揭牌。该基地位于北京市房山区,由中国石化集团公司与北京市政府共同建设,预计2020年将实现工业总产值2000亿元。当日,中石化三菱化学聚碳酸酯(北京)有限公司等一批企业签署了入驻基地协议。

今年7月北京市政府与中国石化集团公司正式签署《战略合作框架协议书》,按照规划将采取“三步走”战略,第一步到2010年,重点做好核心发展区的拆迁及基础设施建设,高起点、高水平编制完成各项规划,做好土地储备开发工作,

推进道路和轨道交通、电力、热力和电信等市政基础设施建设,多渠道、全方位开展宣传招商,基地工业总产值达到800亿元;第二步到2015年左右,完成核心发展区建设,初步建成产业链条相对完整、聚集效应突出,国内外资本、技术、人才聚集、高新技术产业快速成长、资源集约利用水平较高的石化新材料产业基地,基地工业总产值达到1200亿元,并适时启动产业拓展区的开发建设;第三步到2020年,基本完成石化基地规划建设,建成设施完备、环境优美、服务完善、特色突出的国际一流石化新材料产业聚集区,基地工业总产值达到2000亿元,成为首都经济的重要支撑。(中聚网)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 传真:0531-85947355 E-mail: epa@epa1973.com