

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.005

聚乳酸遥爪聚合物合成及改性

薛丹¹, 李丽华¹, 张恒², 张硕硕¹, 付宇¹

(1. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710000; 2. 西安向阳航天材料股份有限公司, 西安 710065)

摘要: 采用乙二醇及催化剂二月桂酸二丁基锡对聚乳酸 (PLA) 进行降解, 合成特定端羟基的 PLA 遥爪聚合物 (PLA-diol), 探究醇解时间及催化剂添加量对醇解产物分子量的影响; 在引发剂过氧化苯甲酰作用下, 利用马来酸酐 (MAH) 对不同分子量的 PLA-diol 进行接枝改性, 探究分子量对接枝率的影响。通过凝胶色谱仪、红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪以及接触角测量仪对醇解产物和接枝物的分子量、结构特性、热性能及亲水性能进行了表征分析。实验结果表明, 产物分子量随着醇解时间的增加而降低, 且在醇解时间为 1 h, 催化剂加量为反应原料总质量的 1% 时, 产物分子量从 4×10^4 下降至 7.3×10^3 ; 此时与 MAH 发生反应, 接枝率可高达 24.99%, PLA-diol 热稳定性有所增加, 完全分解温度提高了 40℃, 亲水性得到改善, 接触角由 76.0° 下降至 67.5°。

关键词: 乙二醇; 遥爪聚合物; 醇解; 马来酸酐

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0027-06

Synthesis and Modification of Polylactic Acid Telechelic Polymer

Xue Dan¹, Li Lihua¹, Zhang Heng², Zhang Shuoshuo¹, Fu Yu¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Petroleum, Xi'an 710000, China;

2. Xi'an Sunward Aeromat Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) was degraded by ethylene glycol and dibutyltin laurate catalyst to synthesize telechelic polymers (PLA-diol) with specific end-hydroxyl groups, and the effect of degraded time and catalyst addition on the alcoholysis reaction was investigated. PLA-diol with different molecular weights was modified by grafting with maleic anhydride (MAH) under the action of benzoyl peroxide (BPO) as initiator, and the effect of molecular weight on grafting rate was investigated. The molecular weight, structure, thermal properties and hydrophilicity of the alcoholysis products and graft copolymers were characterized by GPC, IR, TGA, DSC and contact angle measurement. The experimental results show that the molecular weight of the product decreases with the increase of the alcoholysis time, and the molecular weight of the product decreases from 4×10^4 to 7.3×10^3 when the alcoholysis time is 1 h and the catalyst addition is 1% of the total mass of the reaction material. At this time, the reaction with MAH, the grafting rate can be as high as 24.99%, the thermal stability of PLA-diol increases, the complete decomposition temperature increases by 40℃, the hydrophilicity is improved, and the contact angle decreases from 76.0° to 67.5°.

Keywords: ethylene glycol; telechelic polymers; alcohololysis; maleic anhydride

聚乳酸 (PLA) 是具有良好的力学性能、生物相容性、可降解性且无毒、可再生的绿色环保高分子材料, 在包装、3D 打印、纺织、药物输送、生物医学等领域有着广泛的应用^[1-3]。但 PLA 表面疏水性强, 且工业生产 PLA 分子量较高, 而高分子量 PLA 熔点高且主链上可供反应的活性官能团较少, 不利于后

续改性加工处理, 限制了其在各个领域中的应用, 针对上述缺陷, 可对 PLA 进行降解, 合成分子量低且反应活性高的 PLA 遥爪聚合物 (PLA-diol), 再对 PLA-diol 进行改性, 以获得优异的综合性能^[4]。遥爪聚合物分子链两端带有反应活性较高的基团, 可用来制备接枝、嵌段或树状等聚合物。

基金项目: 陕西省科技厅工业攻关项目 (2017GY-180), 西安石油大学研究生创新与实践能力的培养项目 (YCS21112061)

通信作者: 薛丹, 副教授, 博士, 主要研究方向为油田化学品的合成与改性

收稿日期: 2021-08-23

引用格式: 薛丹, 李丽华, 张恒, 等. 聚乳酸遥爪聚合物合成及改性[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 27-32.

Xue Dan, Li Lihua, Zhang Heng, et al. Synthesis and modification of polylactic acid telechelic polymer[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 27-32.

现有的 PLA 降解研究中,有热解、水解和醇解等方法^[5]。其中热解法和水解法反应条件苛刻,并且热解法反应所需温度较高,容易产生脱水 and 外消旋等副反应;而醇解反应所需温度较低,反应条件经济可行,反应产物可以直接应用,因此在 PLA 降解研究中应用较多。Liu Huiqing 等^[6]以 FeCl_3 为催化剂,将 PLA 通过甲醇解聚得到乳酸甲酯,在一定条件下 PLA 的甲醇转化率可达到 96% 以上。Lamberti 等^[7]采用乙二胺席夫碱合成的锌配合物为催化剂,以 PLA 与不同的线性醇催化醇解反应得到乳酸烷基酯(乳酸乙酯、乳酸丙酯和乳酸丁酯),其中乙醇醇解反应操作成本低、醇解效率高且产品分离简单,适用于工业生产。上述研究对醇解反应条件及结果做了一系列的讨论,但对醇解过程中 PLA 分子量的变化缺少系统研究。笔者采用乙二醇对 PLA 进行醇解,合成带有特定端基的 PLA-diol,探究醇解时间及催化剂二月桂酸二丁基锡添加量对 PLA 分子量的影响,并选择不同分子量的 PLA-diol 与马来酸酐(MAH)进行接枝改性。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA:工业级,余姚嘉亿进出口有限公司;

二月桂酸二丁基锡:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

乙二醇、甲苯、三氯甲烷:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

MAH:分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,上海麦格林生化科技有限公司;

甲醇:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

酚酞指示剂:天津市科密欧化学试剂有限公司;

氢氧化钾-乙醇标液、盐酸-异丙醇标液:均为 0.05 mol/L,自制;

四氢呋喃(THF):色谱纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

三口烧瓶、恒压滴液漏斗:均为 100 mL,天津天科玻璃制品有限公司;

数显智能控温磁力搅拌器:SZCL-2 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

电子天平:FA2104 型,上海精其仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9145A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Rid-20A 型,岛津(上海)实验器材有限公司;

尼高力红外光谱仪:5700 型,美国热电公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC 型,瑞士梅特勒托利多公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC882e 型,瑞士梅特勒托利多公司;

接触角测量仪:JC2000D1 型,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) PLA-diol 的制备。

称取一定量 PLA 和甲苯加入三口烧瓶中,放入恒温磁力搅拌器中搅拌并加热溶解,在氮气保护下加入一定量乙二醇和二月桂酸二丁基锡。在 110℃ 下反应一定时间后,终止反应。溶液温度降至室温,用过量的甲醇进行沉淀,静置后抽滤,放入恒温干燥箱中烘干至恒重得产物,即为 PLA-diol。

(2) MAH 接枝 PLA-diol (MPLA) 的制备。

分别称取一定量不同分子量的 PLA-diol 和甲苯加入三口烧瓶中,放入恒温磁力搅拌器中搅拌并加热溶解。保持温度恒定的条件下,在三口烧瓶中通入氮气 30 min,用恒压滴液漏斗逐滴滴加 MAH 和 BPO 的甲苯溶液,搅拌反应一段时间后再次通入氮气 30 min。溶液温度降至室温,用过量的甲醇进行沉淀,静置后抽滤,放入恒温干燥箱中烘干至恒重得接枝产物 MPLA。

1.4 测试与表征

GPC 测试:以聚苯乙烯为标样,THF 为流动相,流速为 1.0 mL/min,测醇解前后聚合物的分子量;

接枝率测定:以酚酞为指示剂,用氢氧化钾-乙醇标液及盐酸-异丙醇标液对溶液进行酸碱滴定并计算接枝率^[8-9];

红外表征:采用溴化钾压片法对产物进行红外表征分析;

TG 测定:在氮气气氛下,以 10℃/min 的速率从室温升温至 500℃,对产物进行测试分析;

DSC 测定:在氮气气氛下,以 10℃/min 的速率,从 -10℃ 升温至 190℃,淬冷后再从 -10℃ 升温至 190℃,使用第二次扫描数据结果;

接触角测定:将产物溶于三氯甲烷后均匀铺在载玻片上干燥成膜后测定产物的亲水性能。

2 结果与分析

2.1 反应条件的确定

通常选用二氯甲烷、三氯甲烷和甲苯等作为 PLA 的反应溶剂,但由于 PLA 的醇解是吸热反应,在温度较高的条件下反应效果更佳,所以实验选择沸点相对较高的甲苯作为反应溶剂,二月桂酸二丁基锡作为催化剂,用乙二醇对 PLA 进行醇解,实验在甲苯沸点处 110℃ 下进行。反应方程式见图 1。

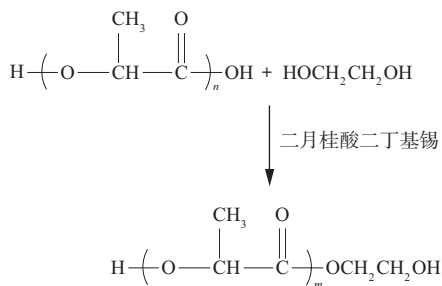


图 1 PLA 醇解反应方程

2.2 醇解条件对 PLA-diol 分子量的影响

(1) 醇解时间。

醇解过程中,每隔半小时取出一部分产物,利用 GPC 测产物数均相对分子质量 (M_n),结果见图 2。PLA 原料分子量为 4×10^4 ,醇解产物分子量在前 1 h 下降明显,在 1 h 时分子量为 7.3×10^3 ,继续增加反应时间,分子量下降减缓。醇解使 PLA 大分子链段断裂成小的链段,反应开始时,较长的分子链在醇及催化剂的作用下进行无规则断裂,由于分子链上可供反应的活性位点较多,反应速度快导致分子量下降明显。当反应时间超过 1 h 后,此时 PLA 分子链段变短,催化剂浓度降低,从而分子量下降速度减缓。

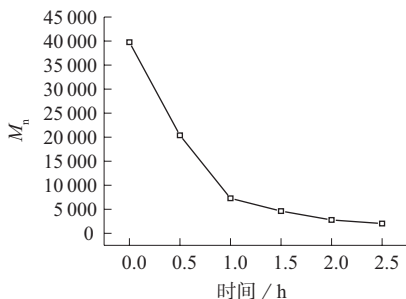


图 2 不同醇解时间 PLA-diol 的分子量

(2) 催化剂用量。

实验以二月桂酸二丁基锡为催化剂,二月桂酸二丁基锡中的金属原子锡存在空的 dsp 轨道,可与氧原子上的孤电子对相互作用而形成配位键,使羰

基中碳原子上的正电性增加,加快该碳原子与乙二醇中氧原子的亲核反应,从而反应速度增加^[10]。在醇解时间为 1 h,其它反应条件不变的情况下,考察催化剂二月桂酸二丁基锡用量对 PLA 分子量的影响,结果见图 3。当催化剂质量分数低于 1% 时,随着催化剂用量的增加,醇解反应速度加快,PLA 分子量明显降低,当催化剂质量分数超过 1% 时,催化效率增加趋势减缓。所以实验中控制催化剂质量分数为 1% 时,催化效果最佳。

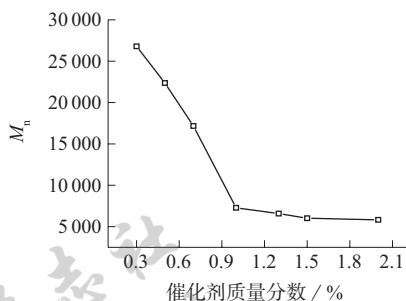


图 3 不同催化剂用量 PLA-diol 的分子量

2.3 不同分子量 PLA-diol 与 MAH 的接枝反应

实验利用引发剂 BPO 分解形成的自由基引发接枝,将 MAH 分子中的酸酐键和碳碳双键引入 PLA-diol 分子链中,可有效改善材料的亲水性能及生物相容性^[11-14]。固定 PLA-diol 与 MAH 和 BPO 质量比为 100 : 25 : 0.6,接枝温度为 95℃,接枝反应时间为 4 h,探究不同分子量 PLA-diol 的接枝率变化。图 4 为反应接枝原理,表 1 为不同分子量 PLA-diol 的接枝率。PLA 原料分子量为 4×10^4 ,此时产物接枝率低,随着醇解产物分子量的降低,接枝率呈直线上升,在分子量为 7.3×10^3 时接枝率可达到 24.99%。原因是当材料分子量较高时,分子链上反应活性位点较少,导致接枝率低,随着分子量的

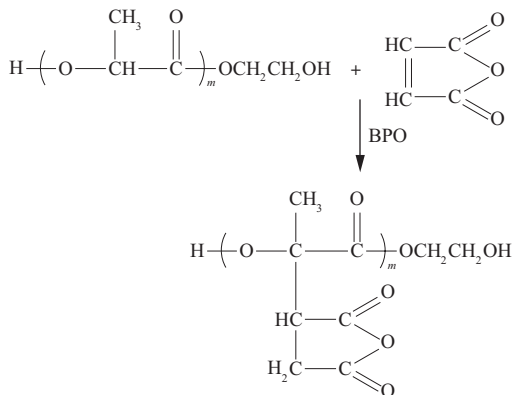


图 4 PLA-diol 与 MAH 的接枝反应原理

表1 不同分子量 PLA-diol 的接枝率

M_n	接枝率 / %
4×10^4	5.38
2.7×10^4	15.58
2.0×10^4	18.29
1.3×10^4	21.95
7.3×10^3	24.99
5.8×10^3	25.04

下降,产物分子链的反应活性增大,在引发剂的作用下,反应接枝率上升^[15-16]。但当分子量过低时,产物的热力学性能会受到较大影响,且当分子量为 5.8×10^3 时,MAH 接枝率基本持平,故基于后续考虑,实验选择分子量为 7.3×10^3 的 PLA-diol 进行表征分析。

2.4 红外光谱分析

图5为 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的红外吸收谱图。图中 $2950, 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 基团的伸缩振动吸收峰; 3500 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动吸收峰,PLA-diol 在此处的吸收峰强度比 PLA 大,原因是 PLA 大分子链段被切断后,产物 PLA-diol 分子链端也带有一OH 端基,此时—OH 端基的相对含量增加,故峰强增加。 1760 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰,MPLA 在 C=O 附近的吸收峰强度比 PLA-diol 大,说明接枝反应引入了酸酐基团。三个谱图所呈现的特征带基本相同,表明在醇解和接枝过程中聚合物的结构并没有遭到破坏。

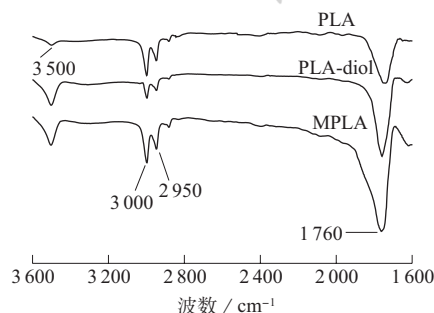


图5 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的红外吸收谱图

2.5 TG 分析

为了考察醇解和接枝后的热稳定性变化,对其进行 TG 分析,结果见图6。由图6可以看出,醇解前 PLA 起始分解温度为 310°C ,至 360°C 趋于平衡;醇解后 PLA-diol 起始分解温度为 220°C ,至 280°C 趋于平衡;接枝后的 MPLA 起始分解温度为 240°C , 300°C 时失重率在 96% 左右,至 320°C 趋于平衡,完全分解温度比接枝前提高了 40°C ,原因是 MAH 接枝 PLA-diol 后,分子链之间的相互作用加

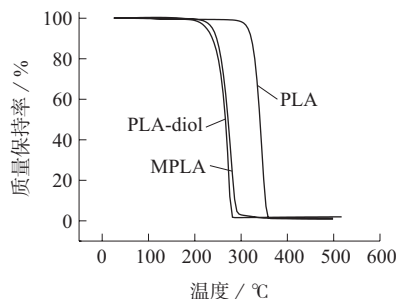


图6 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的 TG 曲线

强,使得材料的热稳定性增强。

2.6 DSC 分析

图7为 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的 DSC 曲线,相关数据见表2,其中 T_g 为玻璃化转变温度, ΔH_c 为结晶热焓, ΔH_m 为熔融热焓, T_m 为熔融峰温度, X_c 为结晶度。由图7及表2可看出,PLA 的 T_g 为 60.8°C ,冷结晶放热峰为 110.8°C , T_m 为 173.2°C , X_c 为 19.14%。PLA-diol 和 MPLA 的 T_g 不明显且冷结晶放热峰消失,可能是在第二次升温时,样品已存在一部分非晶态结晶,非晶态含量少导致的。PLA-diol 的 X_c 降低为 13.39%,原因是醇解过后 PLA 分子量降低,链段的运动阻力减小,链段更易于向晶核表面规则排列,使得结晶速率加快且结晶度相对降低。接枝 MAH 后其 X_c 增加至 32.23%, T_m 为 160.5°C ,此时材料熔融起始温度降低,有利于后续加工处理。

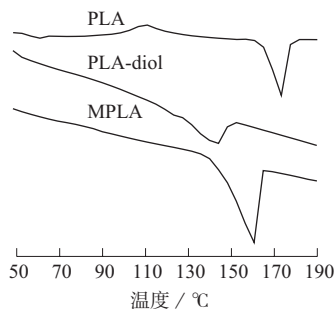


图7 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的 DSC 曲线

表2 PLA, PLA-diol 和 MPLA 的 DSC 分析结果

材料	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
PLA	60.8	18.95	173.2	41.2	19.14
PLA-diol			144.0	32.2	13.39
MPLA			160.5	87.5	32.23

2.7 亲水性分析

利用接触角的大小评价 PLA 材料的亲水性能,结果见表3。醇解前后 PLA 的接触角分别为 80.5° 和 76.0° ,由于 PLA 的大分子链在乙二醇作用下断裂成小的链段,链段中的端羟基具有亲水性,使接触

角减小。随着 MAH 接枝率的增加,产物接触角下降,原因是 MAH 材料本身具有较好的亲水性能,随着接枝率的增加,产物中 MAH 含量增加,产物接触角减小,在接枝率为 24.99% 时,接触角为 67.5°,与原 PLA 相比下降 13.0°,有效提高了材料的亲水性能。

表 3 接枝率对产物接触角的影响

接枝率 / %	接触角 / (°)
0(PLA)	80.5
0(PLA-diol)	76.0
5.38	75.5
15.58	73.5
18.29	72.0
21.95	68.8
24.99	67.5

3 结论

(1) 根据凝胶色谱测定结果,PLA 醇解反应可获得反应活性高且带有双端羟基的 PLA-diol,考察在不同醇解时间和催化剂用量下产物分子量的变化,通过控制反应条件,可获得目标分子量的醇解产物。

(2) 对不同分子量的醇解产物进行接枝改性,可以获得优异的综合性能。在一定条件下,以 BPO 为引发剂,PLA-diol 和 MAH 可以发生接枝反应,产物接枝率随着分子量的降低而升高,在分子量为 7.3×10^3 时接枝率可达到 24.99%。

(3) 红外光谱表明,醇解和接枝反应均不破坏 PLA 结构,在一定接枝条件下,MAH 可有效接枝到 PLA-diol 大分子链上,得到 MPLA 接枝产物;TG 及 DSC 分析表明,醇解使热稳定性明显下降,接枝后 MPLA 热稳定性略有提高,MPLA 熔融温度比 PLA 降低 12.7℃,有利于材料的加工处理;接触角测试表明,随着接枝率的增加,产物亲水性能增强。

参考文献

- [1] Zhong W, Ge J, Gu Z, et al. Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid).I.Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 27(12):2 546–2 551.
- [2] Teymoorzadeh H, Rodrigue D. Biocomposites of wood flour and polylactic acid:Processing and properties[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2015, 9(2):1–6.
- [3] Va A, Dm A, Pmb C, et al. Valorisation of polylactic acid (PLA) waste:A comparative life cycle assessment of various solvent-based chemical recycling technologies[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 172(12):105 670–105 683.
- [4] 葛正浩,乔宇杰,岳奇.聚乳酸改性研究进展[J].工程塑料应用, 2020, 48(4):144–149.
Ge Zhenghao, Qiao Yujie, Yue Qi. Research progress on modification of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):144–149.
- [5] Shen J, Wei R Q, Liu Y, et al. Thermal degradation of hydroxyl-terminated poly(L-lactic acid) oligomer into L-lactide[J]. Advanced Materials Research, 2011, 152–153:222–228.
- [6] Liu Huiqing, Song Xiuyan, Liu Fusheng, et al. Ferric chloride as an efficient and reusable catalyst for methanolysis of poly(lactic acid) waste[J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(7):1–7.
- [7] Lamberti F M, Roman-Amirez L A, Mckeown P, et al. Kinetics of alkyl lactate formation from the alcoholysis of poly(lactic acid)[J]. Processes, 2020, 8(6):738–750.
- [8] 马向东,刘大壮,孙培勤.氯化聚丙烯接枝马来酸酐接枝率的测定[J].粘接, 2002(5):12–14.
Ma Xiangdong, Liu Dazhuang, Sun Peiqin. Determination of grafting rate of chlorinated polypropylene graft maleic anhydride[J]. Adhesion, 2002(5):12–14.
- [9] Mani R, Bhattacharya M, Tang J. Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 1999, 37(11):1 693–1 702.
- [10] Weij F W V D. Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds.II.The reaction of phenyl isocyanate with methanol in DMF and cyclohexane under the action of dibutyltin diacetate[J]. Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, 1981, 19(12):3 063–3 068.
- [11] Huang M H, Li S, Vert M. Synthesis and degradation of PLA–PCL–PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of ϵ -caprolactone and dl-lactide[J]. Polymer, 2004, 45(26):8 675–8 681.
- [12] 方显力,项尚林,缪健,等.聚乳酸固相接枝马来酸酐及与淀粉共混研究[J].包装工程, 2007(11):31–33, 37.
Fang Xianli, Xiang Shanglin, Miu Jian, et al. Study on solid phase graft maleic anhydride of polylactic acid and its blending with starch[J]. Packaging Engineering, 2007(11):31–33, 37.
- [13] 左迎峰,吴义强,顾继友,等. MAH 改性方法对淀粉 / 聚乳酸界面相容性的影响[J].材料导报, 2017, 31(16):41–45.
Zuo Yingfeng, Wu Yiqiang, Gu Jiyou, et al. Effect of MAH modification method on interfacial compatibility of starch / polylactic acid[J]. Materials Reports, 2017, 31(16):41–45.

- [14] Verginio G, Montanheiro T, Montagna L S, et al. Effectiveness of the preparation of maleic anhydride grafted poly (lactic acid) by reactive processing for poly (lactic acid) / carbon nanotubes nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(12):50 087–50 097.
- [15] González-López M E, Robledo-Ortiz J R, Manríquez-González R, et al. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review[J]. Composite Interfaces, 2018, 25(5–7):515–538.
- [16] Sda B, Sems A, Rn C, et al. Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12):2 697–2 708.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,我刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,纵横坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。