

抑菌型含硅苯丙乳液的合成及性能研究

徐 敏¹ 孟晓芝¹ 姜 彦^{1,2,3*} 张洪文¹

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心,常州 213164;
2.南京林业大学,南京 210037;3.江苏晨光涂料有限公司,常州 213154)

摘 要 利用八甲基环四硅氧烷在酸性条件下开环反应合成端羟基聚硅氧烷,改变封端剂的种类获得不同端官能团的聚硅氧烷。将其与苯乙烯、丙烯酸酯单体进行自由基乳液共聚反应,制备了含硅苯丙乳液。通过傅里叶变换红外光谱仪、动态光散射仪、接触角测量仪、热重分析仪、扫描电子显微镜等对乳液组成、形貌和性能进行表征,考察不同类型及用量的聚硅氧烷对苯丙乳液性能的影响。利用枯草芽孢杆菌对乳液进行抑菌测试。结果表明,用聚硅氧烷改性的苯丙乳液粒径分布均一、疏水性提高、表面自由能降低、热稳定性提高,并且具有一定的抑菌性能。

关键词 聚硅氧烷,苯丙乳液,自由基共聚,抑菌

Synthesis and property of antibacterial silicone-containing styrene-acrylic emulsion

Xu Min¹ Meng Xiaozhi¹ Jiang Yan^{1,2,3} Zhang Hongwen¹

(1.National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering,
School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Nanjing Forestry University,Nanjing 210037;3.Jiangsu Chenguang Paint Co.,Ltd.,
Changzhou 213154)

Abstract Terminal-hydroxyl siloxane was obtained with the ring-opening reaction of octamethylcyclotetrasiloxane under acidic condition. Different terminal functional groups of polysiloxane were prepared by changing the kinds of silane coupling agent. Silicone-containing styrene-acrylic emulsion with different terminal functional groups of polysiloxane,styrene and acrylate was prepared by the free radical copolymerization. The properties of styrene-acrylic emulsion modified by the different kinds and amounts of polysiloxane was also studied. The composition and properties of emulsion were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, dynamic light scattering, contact angle, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Experimental results showed that the emulsion had narrow particle size distribution. The surface hydrophilicity and thermal stability were improved. Antibacterial experimental result showed that the emulsion had antibacterial properties.

Key words polysiloxane,styrene-acrylic emulsion,free radical copolymerization,antibacterial

随着工业技术的快速发展,人类生活环境也在逐渐恶化,人类健康正遭受细菌、真菌等微生物的严重危害,因而抗菌材料的研究与应用显得愈发重要^[1]。国内外学者对高性能抗菌材料^[2-3]展开了广泛研究,抗菌材料已成为当今研究热点之一。据文献^[4-5]报道,一些具有低表面自由能的材料也可以有效阻止细菌等微生物与材料之间的相互作用,赋

予材料一定的抑菌性能。本研究在苯丙乳液中引入具有低表面自由能的聚硅氧烷,聚硅氧烷的主链由 Si—O—Si 结构交替组成,侧链连接有机基团,兼具无机和有机化合物的特性, Si—O 键之间存在 d- π 键和 p- π 键,使聚硅氧烷具有抗氧化和抗分解性能^[6-7],与此同时,聚硅氧烷具有分子体积大、表面张力小和内聚能密度低等优点,这些优点使其具有优

基金项目:江苏省工业支撑(BE2014821);江苏省产学研前瞻项目(BY2015027-10、BY2015027-22);江苏省博士后基金资助(1401083B);常州市科技支撑计划(工业)(CE20150002);青蓝工程 2016 年度江苏高校“青蓝工程”资助;江苏高校品牌专业建设工程资助项目

作者简介:徐敏(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为含聚硅氧烷水性材料。

联系人:姜彦(1972-),女,博士,教授,主要从事功能高分子材料制备与应用研究。

良好的透气性、抗黏污性和疏水性^[8-9]。因此,在苯丙乳液中引入聚硅氧烷,一方面可以赋予苯丙乳液良好的疏水性和热稳定性,另一方面使其具有一定的抑菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂

八甲基环四硅氧烷(D₄),分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),江苏晨光偶联剂有限公司;苯乙烯(St)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),均为化学纯,提纯后使用,上海凌峰化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,上海试四赫维化工有限公司;壬基酚聚氧乙烯基醚(NP-10),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;对甲苯磺酸(PTSA)、过硫酸钾(KPS),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 乙烯基聚硅氧烷改性苯丙乳液的制备

氮气氛围下,在反应瓶中依次加入 SDS 和去离子水,室温下搅拌均匀,加入 PTSA 继续搅拌 30min。称取一定量的 D₄ 和 NP-10 并混合均匀,加入反应体系,升温至 80℃ 反应 3h,然后降温至 60℃。缓慢滴加 KH-570,于 60℃ 匀速搅拌 30min,升温至 80℃ 继续反应 1h,降温至 40℃;滴加 KPS 和一半的 St 与丙烯酸酯混合单体(混合单体总量为 St 8g, BMA 9g, BA 3g, AA 1g),滴加速度控制在 30min 左右,升温至 50℃;继续滴加 KPS 和剩余的混合单体,滴加速度控制在 1h 左右,升温至 80℃ 保温 4h,降至室温,调节体系 pH=7~8,即得乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳液。

1.3 氨基聚硅氧烷改性苯丙乳液的制备

氮气氛围下,在反应瓶中依次加入 SDS 和去离子水,室温下搅拌均匀,加入 PTSA 继续搅拌 30min。称取一定量的 D₄ 和 NP-10 并混合均匀,加入反应体系,升温至 80℃ 反应 3h,然后降温至 60℃。缓慢滴加 KH-550,于 60℃ 匀速搅拌 30min,升温至 80℃ 继续反应 1h,降温至 40℃;滴加 KPS 和一半的 St 与丙烯酸酯混合单体(混合单体总量为 St 8g, BMA 9g, BA 3g, AA 1g),滴加速度控制在 30min 左右,升温至 50℃;继续滴加 KPS 和剩余的混合单体,滴加速度控制在 1h 左右,升温至 80℃ 保温 4h,降至室温,调节体系 pH=7~8,即得氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳液。

1.4 抑菌实验

枯草芽孢杆菌菌液的配制:根据表 1 配制 300mL 牛肉膏胰蛋白胨液体培养基,经高温杀菌后接种枯草芽孢杆菌,在 37℃、100r/min 的气浴恒温振荡器中培养 36h。

表 1 牛肉膏胰蛋白胨培养基配方

项目	牛肉膏/g	NaCl/g	胰蛋白胨/g	琼脂/g	水/L
液体培养基	5	5	10	—	1
固体培养基	5	5	10	20	1

抑菌圈及牛肉膏胰蛋白胨固体培养基的制备:用制孔器将滤纸裁成直径 10mm 的圆片,在经过透析处理的乳液中浸泡 1min,烘干成膜后待用(使用前紫外杀菌);按表 1 配方配制 300mL 牛肉膏胰蛋白胨固体培养基,高温杀菌后趁热倒入培养皿冷却待用。

乳液抑菌性测试:将培养的枯草芽孢杆菌菌液稀释至一定倍数后,移取 0.1mL 菌液至固体培养基并均匀涂布,将抑菌圈放置其中,于 37℃ 生化培养箱培养 24h 后观察抑菌情况。

1.5 分析与表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet460 型,美国热电尼高力仪器公司)分析改性前后苯丙乳胶膜的组成。利用动态光散射仪(ZEN3600 型,英国马尔文仪器有限公司)对稀释后的乳液进行粒径及其分布测试,测量范围一般在 0.1~1000nm。利用热重分析仪(TG, SDT-Q600 型,美国 Perkin Elmer 公司)对苯丙乳胶膜的热稳定性进行测试,升温速率 10℃/min,温度 40~750℃。乳胶膜经液氮冷冻断面后喷金处理,利用扫描电子显微镜(SEM, S3400 型,日本电子株式会社)对其形貌进行观察与分析。选用上海工微所科技有限公司的枯草芽孢杆菌对改性前后乳液的抑菌性进行测试。利用接触角测量仪(JC2000DI 型,英国马尔文仪器有限公司)对改性前后苯丙乳胶膜的接触角及表面自由能进行测试。

根据水与甲酰胺接触角数据,利用 Fowkes 公式计算改性前后乳胶膜表面自由能。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \times \gamma_L^p)^{1/2} \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (3)$$

式中, γ_L 为试剂的表面自由能, mN/m; γ_S 为所测样品的表面自由能, mN/m; θ 为接触角, (°); γ_S^d 为样品的表面自由能色散分量, mN/m; γ_L^d 为试剂

的表面自由能色散分量, mN/m ; γ_s^d 为样品的表面自由能极性分量, mN/m ; γ_L^d 为试剂的表面自由能极性分量, mN/m 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 D_4 及其开环、封端后所制聚硅氧烷的 FT-IR 谱图。从单体 D_4 的 FT-IR 谱图(见曲线 a)可知:图中曲线 a 为单体 D_4 , 1262cm^{-1} 、 810cm^{-1} 处为环状单体中 —Si—CH_3 的伸缩振动峰; 1074cm^{-1} 处为环状单体中 —Si—O—Si— 的伸缩振动峰。曲线 b 为 D_4 开环后得到的羟基聚硅氧烷。相比于曲线 a, 曲线 b 在 3446cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这是一 OH 的特征吸收峰, 说明单体进行了开环反应; 1254cm^{-1} 、 1221cm^{-1} 处是 D_4 开环后呈线性结构中 —Si—CH_3 的伸缩振动峰; 1088cm^{-1} 、 1038cm^{-1} 处是 D_4 开环后呈线性结构中 —Si—O—Si— 的伸缩振动峰。曲线 c 是经过 KH-570 封端获得的乙烯基聚硅氧烷。相比于曲线 b, 曲线 c 在 1720cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这是酯基 —C=O 的特征吸收峰, 说明 KH-570 已成功封端在聚硅氧烷大单体上。曲线 d 是经过 KH-550 封端获得的氨基聚硅氧烷, 3300cm^{-1} 左右是 N—H 的特征吸收峰, 与曲线 b 相比, 1084cm^{-1} 和 1018cm^{-1} 处的 —Si—O—Si— 峰面积明显增大, 说明 KH-550 成功封端在聚硅氧烷大单体上。

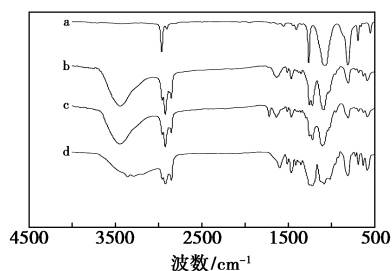


图 1 D_4 及其开环、封端后所制聚硅氧烷的 FT-IR 谱图
(a: 单体 D_4 ; b: D_4 开环后获得的羟基聚硅氧烷; c: 经封端获得的乙烯基聚硅氧烷; d: 经封端获得的氨基聚硅氧烷)

图 2 为改性前后苯丙乳液的 FT-IR 谱图。纯苯丙乳液 FT-IR 谱图(见曲线 a)看出: 在 1601cm^{-1} 、 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 附近出现了苯环的骨架振动吸收峰, 说明共聚物中含 St; 1726cm^{-1} 处是酯基 C=O 的吸收峰, 说明共聚物中含丙烯酸酯; 1629cm^{-1} 和 1635cm^{-1} 处没有出现 C=C 的特征吸收峰, 说明 St 和丙烯酸酯单体几乎全部参与了反应。曲线 b 为乙烯基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液,

811cm^{-1} 处为 $\text{—Si(CH}_3)_2\text{—}$ 结构中 S—C 的伸缩振动峰; 1064cm^{-1} 处为 —Si—O—Si— 的伸缩振动峰。与曲线 a 相比, 811cm^{-1} 、 1064cm^{-1} 这两处的峰面积增大, 说明乙烯基聚硅氧烷成功与苯丙乳液进行了共聚反应。曲线 c 为氨基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液, 814cm^{-1} 处为 $\text{—Si(CH}_3)_2\text{—}$ 结构中 Si—C 的伸缩振动峰, 1124cm^{-1} 、 1157cm^{-1} 处为 —Si—O—Si— 的伸缩振动峰。与曲线 a 相比, 1124cm^{-1} 、 1157cm^{-1} 这两处的峰面积增大, 并且在 1561cm^{-1} 处出现了酰胺基的特征吸收峰, 3365cm^{-1} 附近出现了 N—H 的特征吸收峰, 说明氨基聚硅氧烷成功参与了苯丙乳液的聚合反应。

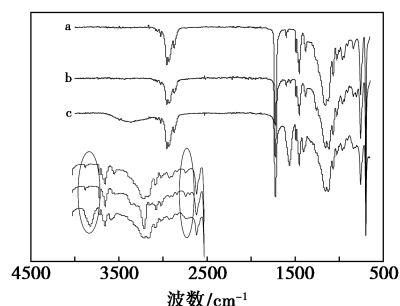


图 2 改性前后苯丙乳液的 FT-IR 谱图

[a: 纯苯丙乳液; b: 乙烯基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液; c: 氨基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液]

2.2 乳液粒径及其分布分析

图 3 为改性前后苯丙乳液的粒径分布图。由图可以看出: 纯苯丙乳液粒径为 92.36nm , 多分散系数(PDI)为 0.268; 用乙烯基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液粒径为 63.13nm , PDI 为 0.094; 用氨基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液粒径为 133.4nm , PDI 为 0.057。由此可见, 聚硅氧烷改性的苯丙乳液粒径分布较均匀, 乳胶粒分布趋于单分散性。这是由于硅烷偶联剂在封端端羟基聚硅氧烷时发生不完全水解, 当与苯丙乳液共聚反应时发生进一步水解、自缩聚反应, 形成交联体系, 当加入混合单体进行聚合反应时, 混合单体会

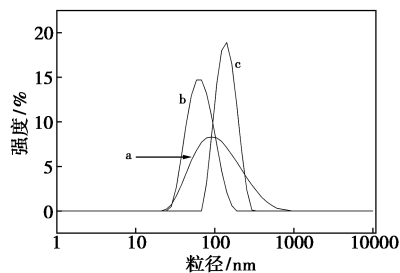


图 3 改性前后苯丙乳液的粒径分布图

[a: 纯苯丙乳液; b: 乙烯基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液; c: 氨基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液]

溶胀扩散到交联体系内部,从而使单体对聚合物的溶胀能力减弱,粒径分布更加均一。

2.3 接触角及表面自由能分析

表 2 为 D₄ 含量不同的乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳液接触角及表面自由能。表 3 为 D₄ 含量不同的氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳液接触角及表面自由能。结合表 2 和表 3 可以看出,随着 D₄ 用量的增加,乳胶膜的疏水性明显提高,乳液的表面自由能呈减小趋势。这是因为硅氧烷之间的交联作用在薄膜表面形成致密疏水层,可以防止水分子穿透薄膜,从而提高了乳胶膜的耐水性;同时,硅氧烷表面张力比丙烯酸酯低,分子运动能力较强,成膜后易迁移至薄膜表面,从而使乳胶膜疏水性得到提高。用乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜的疏水性明显优于氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜,这主要是因为聚硅氧烷中氨基基团具有吸水性,使得氨基聚硅氧烷改性的苯丙胶膜的疏水性能不明显。

表 2 用 D₄ 含量不同的乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳液接触角及表面自由能

项目	$w(D_4)/\%$					
	0	1	3	5	7	9
水接触角/ $^{\circ}$	55.0	72.5	88.5	92.5	94.0	96.5
甲酰胺接触角/ $^{\circ}$	53.5	69.0	85.5	88.5	90.0	93.5
$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	45.2	30.8	19.2	16.8	15.9	14.3
$\gamma^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	11.1	9.6	6.2	6.3	6.0	4.9
$\gamma^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	34.1	21.2	13.0	10.5	9.9	9.4

注: γ 为表面自由能; γ^d 为表面自由能色散分量; γ^p 为表面自由能极性分量,下同。

表 3 用 D₄ 含量不同的氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳液接触角及表面自由能

项目	$w(D_4)/\%$					
	0	1	3	5	7	9
水接触角/ $^{\circ}$	55.0	63.0	79.5	87.5	88.0	88.5
甲酰胺接触角/ $^{\circ}$	53.5	59.5	75.0	82.5	83.5	86.0
$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	45.2	38.5	25.5	20.0	19.6	19.2
$\gamma^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	11.1	11.3	9.1	8.0	7.5	5.9
$\gamma^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	34.1	27.2	16.4	12.0	12.1	13.3

2.4 TG 分析

图 4 为改性前后苯丙乳液的 TG 曲线图。由图可以看出:纯苯丙乳液在 336 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现第 2 次热失重,450 $^{\circ}\text{C}$ 左右失重结束;用乙烯基聚硅氧烷和氨

基聚硅氧烷改性的苯丙乳液的第 2 次热失重温度以及结束温度均明显高于纯苯丙乳液,说明改性后乳胶膜的热稳定性明显提高。原因主要是聚硅氧烷链段中 Si—O—Si 键能较大,容易迁移到聚合物表面起到屏蔽作用。另外,聚硅氧烷与苯丙乳液共聚物存在交联结构,使得链段活动能力下降,从而提高了聚合物的热稳定性。

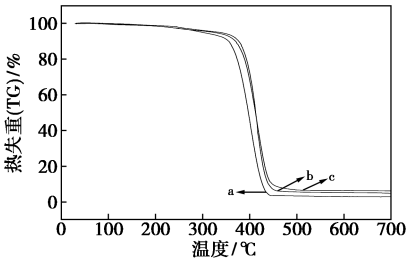


图 4 改性前后苯丙乳液的 TG 曲线图
[a:纯苯丙乳液;b:乙烯基聚硅氧烷(D₄ 质量分数 5%)改性的苯丙乳液;c:氨基聚硅氧烷(D₄ 质量分数 5%)改性的苯丙乳液]

2.5 SEM 分析

图 5 为苯丙乳胶膜及乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜 SEM 图。图 5(a)为放大 10000 倍的纯苯丙乳胶膜,图 5(b)、图 5(c)分别为放大倍数不同的乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜。对比图 5(a)和图 5(b)可以看出,乙烯基聚硅氧烷与苯丙乳液之间存在两相分离结构。图 5(b)中颜色较亮的为分散相的乙烯基聚硅氧烷。从图 5(c)可以看出较亮的小点为乙烯基聚硅氧烷,颜色较深的为苯丙乳液,这说明乙烯基聚硅氧烷与苯丙乳液之间存在相分离现象。

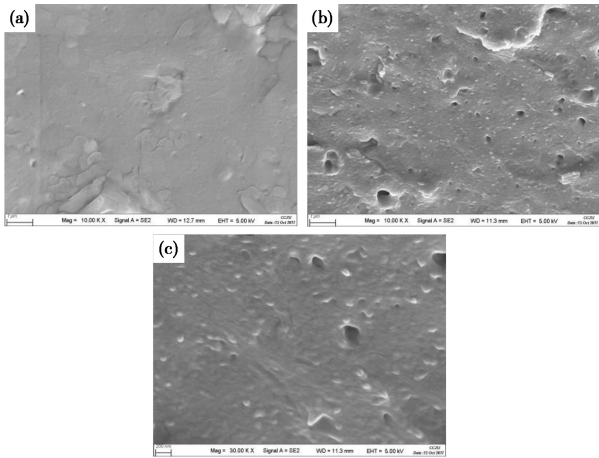


图 5 苯丙乳胶膜及乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜 SEM 图
[(a)苯丙乳胶膜($\times 10000$);(b)乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜($\times 10000$);(c)乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳胶膜($\times 30000$)]

2.6 抑菌性分析

图 6 为改性前后苯丙乳液的抑菌效果,表 4 为采用 D_4 含量不同的聚硅氧烷改性的苯丙乳液抑菌圈数据。结合图 6 和表 4 可知,纯苯丙乳液周围长满了细菌,即不具有抑菌性;用封端基团不同的聚硅氧烷改性的苯丙乳液周围出现明显的抑菌圈,可以看出加入聚硅氧烷后,苯丙乳液具有抑菌性。这是因为聚硅氧烷的表面自由能低,可以有效阻止细菌与乳胶膜之间的作用,从而使乳胶膜具有一定的抑菌性能。对比 2 种聚硅氧烷改性的乳液抑菌效果可知,用氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳液的抑菌性

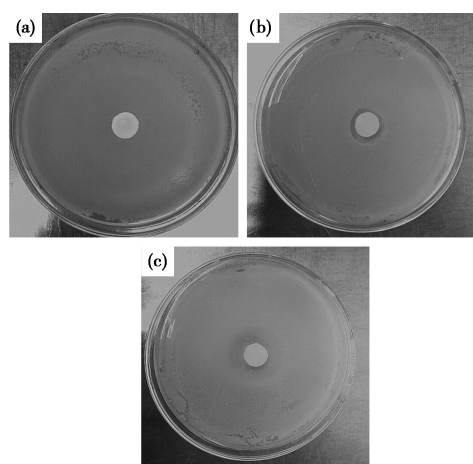


图 6 改性前后苯丙乳液的抑菌效果

[(a)纯苯丙乳液;(b)乙烯基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液;(c)氨基聚硅氧烷(D_4 质量分数 5%)改性的苯丙乳液]

表 4 采用 D_4 含量不同的聚硅氧烷改性的苯丙乳液抑菌圈数据

乳液抑菌圈 尺寸/nm	$w(D_4)/\%$					
	0	1	3	5	7	9
乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳液	10.0	10.5	11.3	13.0	13.6	14.1
氨基聚硅氧烷改性的苯丙乳液	10.0	16.5	18.2	20.0	21.3	22.8

优于用乙烯基聚硅氧烷改性的苯丙乳液(见表 3),这是由于氨基聚硅氧烷与苯丙乳液共聚反应形成了类似于季铵盐的结构,使得抑菌效果显著。

3 结论

利用不同类型聚硅氧烷成功改性了苯丙乳液,改性后的苯丙乳液粒径分布更加均一,苯丙乳液膜表面自由能降低、疏水性提高,苯丙乳液的热稳定性得到提高。抑菌实验结果表明,聚硅氧烷的引入使得苯丙乳液表面自由能降低,有效的阻止了细菌与材料之间的作用,使得苯丙乳液具有一定的抑菌性能。

参考文献

- [1] 莫尊理,胡惹惹,王雅雯,等.抗菌材料及其抗菌机理[J].材料报导,2014,28(1):50-54.
- [2] Kawahara K, Tsuruda K, Morishita M, et al. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions[J].Dentmater,2000,16(6):452.
- [3] 叶迎,董超,李翠玉,等.一种新型胍盐抗菌剂的制备及其性能研究[J].高分子通报,2014,4(11):101-108.
- [4] 韩志远.含氟抗菌材料的制备及其表面性质的研究[D].杭州:浙江理工大学,2014.
- [5] 陈静,孙蕾,陈顺权,等.抗菌型含氟丙烯酸酯共聚物涂膜的制备及性能研究[J].塑料工业,2015,43(10):19-22;34.
- [6] 王彦琳.聚硅氧烷的合成与分析研究[D].杭州:浙江大学,2008.
- [7] Richard J, Mignaud C, Sartre A. Stability and compatibility in blends of silicone and vinylacrylic polymer emulsion[J].Polymer Int,1993,31(4):357-365.
- [8] Qian X, Zhu A, Ji L. Organic silicone modified styrene-acrylic latex: preparation and application[J].Polymer Bulletin,2013,8(70):2373-2385.
- [9] 周佳骏,李学玲,李霞,等.有机硅改性环保海洋防污涂层的发展现状[J].涂料工业,2016,46(6):75-80.

收稿日期:2017-10-23

修稿日期:2018-11-21

(上接第 253 页)

要再攻丝,彻底解决了紧固件公差配合问题。为输线路铁塔在恶劣环境下安全稳定运行打下了坚实的基础,为电力系统、通讯系统及高速公路等领域在野外设施中紧固件和钢构架的防腐又增加了一道安全锁。

参考文献

- [1] 郭绍宗.我国输电线路铁塔的发展及展望[J].特种结构,1990(3):8-11.
- [2] 黄艳.21 世纪初我国电力发展趋势及分析[J].海南大学学报(自然科学版)自然科学版,2000,18(4):346-352.
- [3] 王立生,陈建家.浅析架空输电线路运行维护中存在的问题及

对策[J].科学与财富,2012(7):92-92.

- [4] 贾琳,姜常胜,朱义东.部分输电线路倒塔原因分析[J].东北电力技术,2014,35(9):23-26.
- [5] 苗文静,李伟.电力线路架设中倒塔原因分析[J].山东工业技术,2017(18):207.
- [6] 杨风利,韩军科,杨靖波,等.输电铁塔用耐候钢节点耐腐蚀性能试验研究[J].电力建设,2008,29(9):23-28.
- [7] 彭正峰,刘足健.浅谈送电线路铁塔螺栓[J].广东输电与变电技术,2009,11(3):32-34.
- [8] 于萍,王沉浮,陈超,等.镀锌方法与环境保护[J].山东环境,1998(2):17-18.
- [9] 艳文.热镀锌技术浅析及有关建议[J].鞍钢技术,1998(12):9-13.

收稿日期:2018-11-16