

微纳化封装芳香载体的制备及缓释性能研究

张红霞¹, 徐磊¹, 杨楠楠², 巩继贤¹

(1.天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387;

2.济南元首集团有限公司, 山东 济南 250033)

摘要:芳香纺织品是备受关注的功能纺织品。芳香气味具有舒缓压力、调节情绪、改善睡眠等功效。但是芳香物质存在易挥发的问题, 提高香味的长效释放和耐水洗性一直是芳香纺织品制备有待解决的问题。文中以硅烷偶联剂对纳米二氧化硅进行表面结构调控处理, 构建有机-无机复合材料, 探索芳香物质微纳化封装; 将微纳化封装的芳香载体材料通过原位固定法负载到织物上, 并对织物的芳香释放性能和耐久效果进行评价。结果表明, 由微纳化封装的有机-无机复合芳香载体制备的芳香纤维结构体具有适宜的香气和长效释放的效果, 由此形成的织物加香技术, 可广泛应用于纺织品芳香整理, 在芳香功能纺织品的制备应用中拥有巨大潜力。

关键词:改性纳米SiO₂; 纳米粉体; 芳香纤维结构体; 加香技术; 留香性能

中图分类号: TS 195.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-4033(2024)05-0033-06

Preparation and Slow-release Performance Study of Micro-nano Encapsulated Aromatic Carrier

Zhang Hongxia¹, Xu Lei¹, Yang Nannan², Gong Jixian¹

(1.School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

2.Jinan Yuanshou Group Co., Ltd., Jinan, Shandong 250033, China)

Abstract: Aromatic textiles are functional textiles that have received much attention. Aromatic scents can relieve stress, regulate mood, and improve sleeping quality. However, the aromatic substances are volatile, and improving the long-term release and washing resistance of fragrance has always been a problem to be solved in the application of aromatic textiles. In this paper, the surface structure of nano-silica was regulated by the silane coupling agent, the organic-inorganic composite materials were constructed, and the micro-nano encapsulation of aromatic substances was explored. With the micronanop-encapsulated aromatic carrier material application to the fabric by in situ immobilization, the aroma release performance and durability effect of fabrics were evaluated. The results show that the aromatic fiber structure prepared from the micro-nano encapsulated organic-inorganic composite aromatic carrier has a suitable aroma and long-term release effect. The fabric perfuming technology formed therefrom can be widely used in the aroma finishing of textiles, which has great potential in the preparation and application of aromatic functional textiles.

Key words: Modified Nano SiO₂; Nano Powder; Aromatic Fiber Structure; Perfuming Technology; Fragrance Retention Performance

棉、丝等天然动植物纤维具有多孔结构, 表面含有丰富的微纳孔隙^[1-2]。大量的研究表明, 这些微

纳米孔能够有效地吸附或嵌合有机小分子及纳米颗粒^[3]。由于纳米颗粒比表面积大、粒径小, 可以通

过接枝有机基团, 调控粒子表面性质, 以此增强材料与基材物质的相互作用, 从而实现纳米粒子直接负

基金项目: 国家先进印染技术创新中心科研基金(ZJ2021B02); 邢台市重点研发计划项目(2022ZZ002); 天津市重点研发计划科技支撑重点项目(20YFZCSN00130)。

作者简介: 张红霞(1996—), 女, 硕士研究生。主要从事芳香纺织品后整理研究。

通讯作者: 巩继贤(1975—), 男, 教授, 博士生导师。E-mail: gongjixian@126.com。

载到基材表面,减少甚至避免使用黏合剂^[1,4]。常见的纳米粉体材料载体可分为有机纳米载体和无机纳米载体,相比于有机纳米载体,无机纳米粒子用作载体的主要优势为尺寸和形状的调控性好、比表面积大、生理稳定性好等^[5-6]。

目前,纳米二氧化硅是被广泛研究的无机纳米材料之一,这是由于它具有突出的优势^[7]:一是,呈三维网状结构,分子表面含有大量的不饱和残键,拥有不同状态的羟基,能够形成较高的表面能^[8];二是,拥有便于调控的尺寸和形状,比表面积大,可以提高芳香物质的负载和释放^[9];三是,生物相容性和生理稳定性好,能够有效保护香精小分子并减少其挥发性^[9-10];四是,表面硅羟基含量丰富,因此易与棉纤维依靠氢键结合^[11];五是, SiO_2 分子上可以接枝许多官能团,进行化学改性,也可以将 SiO_2 交联于聚合物上,进行聚合反应^[12-13]。纳米 SiO_2 与香精小分子之间形成的结合位点越多,相互之间的结合力越强。由于碱性条件下,环氧基团能与棉纤维表面的氢键反应形成牢固的共价键,提高纳米芳香粒子和纤维的结合牢度^[14]。采用新型原位固定化技术,使碱溶液随纤维芯吸从内向外扩散渗透到棉织物上,从而使芳香纳米粒子在吸附位置原位化学结合固定到棉织物上。

本研究以硅烷偶联剂对 SiO_2 改性构建有机-无机复合材料,采用溶胶-凝胶法实现改性纳米 SiO_2 对薰衣草香精的包覆,将制得的改性纳米 SiO_2 芳香粉体材料通过原位固定法负载到织物上。分别对改性纳米 SiO_2 芳香粉体材料和芳香纤维结构体进行结构和性能测试表征。这种基于纳米 SiO_2 粉体材料形成的织物加香技术,可广泛应

用于纺织品芳香整理,为芳香功能纺织品的制备开拓了思路。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料:纯棉针织物(山东元首针织有限公司),薰衣草香精(北京洁儿爽高科技有限公司),正硅酸四乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵(上海国药化学试剂有限公司),硅烷偶联剂、氨水(天津市科密欧化学试剂有限公司),无水乙醇、氢氧化钠(天津市风船化学试剂科技有限公司)。

仪器:BSA124S-CW型精密电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司),IKARW20型高速搅拌器[艾卡(广州)设备有限公司],T6新世纪型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),SHZ-D(Ⅲ)型真空抽滤(郑州市亚荣仪器有限公司),SCIENTZ-10N型冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司),Phenom XL型台式扫描电镜(荷兰Phenom-World),Nicolet iS50型傅立叶红外光谱(赛默飞世尔科技),TG-MA-IR型同步热分析质谱联用系统(德国耐驰公司),ET93型VOC测试仪(深圳市元之恒科技有限公司),Litesizer500型纳米粒度仪(奥地利安东帕有限公司)。

1.2 纯棉针织物的预处理

将棉织物在无水乙醇和去离子水中交替超声处理10 min,以除

去棉织物表面的灰尘和污垢。将处理后的棉织物在烘箱中充分干燥,完成纯棉针织物的预处理。

1.3 改性纳米 SiO_2 芳香粉体材料的制备

准确称量香精1.0 g,硅烷前体正硅酸四乙酯(TEOS)1.0 mL和硅烷偶联剂 γ -环丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTES)0.5 mL,充分混合后形成透明液体;其次,在该混合液中添加一定用量的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),去离子水28.5 mL和14.2 mL的无水乙醇,混合均匀,并在35℃下以1 300 r/min搅拌30 min,使用超声波细胞粉碎机使其成为稳定的微乳液。在35℃下600 r/min搅拌8 h进行以氨水溶液为催化前驱体与硅烷偶联剂之间的界面水解缩合反应;冷却至室温,过滤,用无水乙醇和去离子水充分洗涤,在-58℃下冷冻干燥24 h,获得有机改性纳米 SiO_2 芳香粉体。制备过程如图1所示。

1.4 芳香纤维结构体的制备

将5 cm×5 cm的棉织物浸入25.0 mL、4%的芳香整理液中,在50℃下反应30 min,取出风干;对照样品为直接浸渍在香精液中的棉织物,所有样品一式三份。改性纳米 SiO_2 芳香粉体材料在棉织物上的固定为:夹紧负载改性纳米 SiO_2 芳香材料的纺织品上端,并将下端浸入含不同浓度的NaOH溶液中,充分反应30 min,如图2所

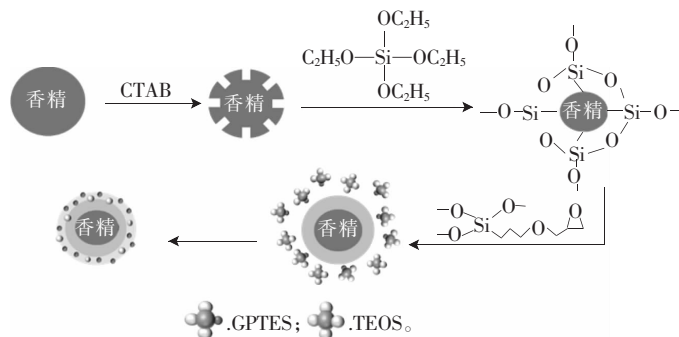


图1 改性纳米 SiO_2 芳香粉体材料的制备流程

示。固定化后,用去离子水洗去多余的纳米 SiO₂ 芳香材料。

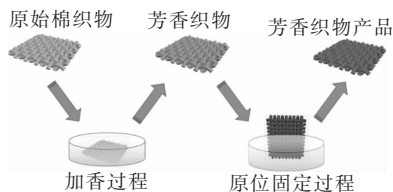


图2 原位固定化整理纺织品示意图

1.5 性能测试与表征

1.5.1 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的分子结构表征

使用傅立叶变换红外光谱仪对制备的芳香纳米粉体材料进行检测,测定芳香纳米粉体材料和香精的特征峰位置及相关强度变化情况。扫描波长范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

1.5.2 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的形貌与粒径

利用透射电子显微镜对芳香纳米粉体材料进行形貌表征。测试前将制备得到的纳米粉体材料在-50℃条件下冷冻干燥 12 h。

将纳米粉体材料样品分散在去离子水中,稀释一定的倍数使其呈现出丁达尔效应,使用马尔文激光粒度仪对纳米粉体材料样品进行测试,每个样品测试两次。

1.5.3 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的热稳定性测试

用同步热分析质谱联用系统测试芳香纳米粉体材料的热稳定性。在氮气氛围下,按 10℃/min 的速率将样品从 30℃加热到 500℃。

1.5.4 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的缓释性能测试

缓释性能是评价芳香产品质量的重要指标。比较了改性纳米 SiO₂ 芳香粉体中芳香物质在不同温度下的释放行为。室温下的缓释行为:将样品置于 25℃的开放环境中,定期采集样品,并根据紫外分光光度计测试样品中芳香物质

的残留量,计算芳香物质的损失率;高温下的释放行为:将芳香样品置于 80℃的烘箱中,按上述方法,每隔 0.5、10、20、30 min 取样,计算得到高温下芳香物质含量随时间的变化曲线。

1.5.5 芳香纤维结构体的制备工艺优化

通过改变碱剂用量探究碱浓度对原位固定化效果的影响,以碱浓度为 0 作为对比。

1.5.6 芳香织物的留香时间测试

将芳香纤维结构体切成每片为 5 cm×10 cm,在恒温恒湿环境下,将芳香纤维结构体(5 cm×10 cm)放入密封容器中 30 min,以保证香味充满整个容器,30 min 后将 VOC 气体检测仪探头放入容器中,读取仪器稳定后的数值,即为当下芳香纤维结构体在该体积容器内所释放的香味浓度,随后将织物取出,将样品置于环境条件下的开口小瓶中。之后在每天的同一时间段对该芳香纤维结构体进行测试,经过一段时间的测试,得出芳香纤维结构体在自然放置下的留香效果。每个样品测试 3 次。

1.5.7 芳香织物的耐水洗性

根据 GB/T 12490—2014《纺织品 色牢度试验 耐家庭和商业洗涤色牢度》,通过标准程序测试芳香纤维结构体的耐洗性。用洗衣机洗涤样品,洗涤时不添加洗涤剂,因为洗涤剂中有一些香味成分可能会影响织物中残留香味的检测。在每个洗涤周期之后,测试织物中的残余香味,所得数据为 3 个平行试验的平均值。

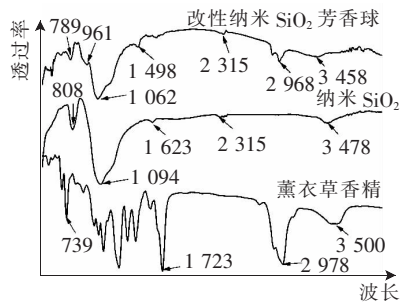
2 结果与讨论

2.1 调控纳米 SiO₂ 载体的结构与性能

2.1.1 分子结构

改性纳米 SiO₂ 芳香球的分子

结构分析如图 3 所示。



注:图中数据单位为 cm⁻¹。

图3 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的红外光谱

图 3 分析了经过硅烷偶联剂修饰和芳香精油填充的纳米 SiO₂ 球的特征官能团。对比薰衣草香精、纳米 SiO₂ 和改性纳米 SiO₂ 芳香球的光谱带,发现改性纳米 SiO₂ 芳香球出现了 SiO₂ 的相关特征峰,表明 TEOS 与硅烷偶联剂之间的水解缩合是成功的。同时因为使用的硅烷偶联剂含有环氧基团,在红外光谱上可以看出环氧基团的特征峰出现在 961 cm⁻¹ 处,表明硅烷偶联剂上的环氧基已成功接枝到二氧化硅上,同时在 2 978 cm⁻¹ 附近观察到薰衣草香精的特殊吸收峰,表明薰衣草被封装在 SiO₂ 芳香材料中,改性纳米二氧化硅作为外壳,透射电镜照片也可以印证这个结果。

2.1.2 形貌和粒径

对改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的形貌和粒径进行测试表征,如图 4 所示。

如图 4a 所示,可以看出改性芳香纳米 SiO₂ 具有明显的核壳结构,说明薰衣草香精很好地包埋在纳米 SiO₂ 壳内,且粒子呈球形,表面无缺陷。由图 4b 得出,制备所得的改性纳米 SiO₂ 芳香粒子的粒径在 400~900 nm,处于纳米级,粒径较小,具有较高的比表面积,更加有利于在整理过程中负载到织物上。

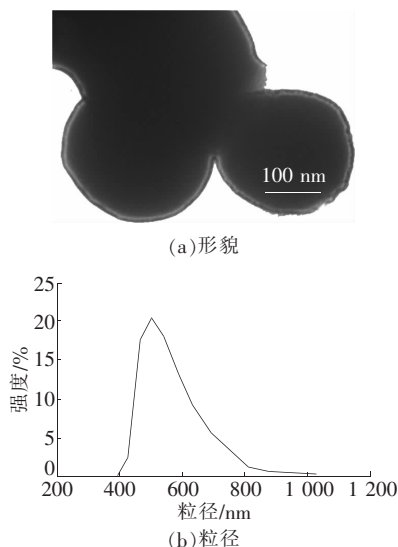


图4 改性纳米SiO₂芳香纳米粉体材料的形貌与粒径

2.1.3 热性能

改性纳米 SiO₂ 包埋薰衣草精油制备的芳香纳米粒子的热重曲线如图 5 所示。

由图 5 可知,随着温度的升高,改性纳米 SiO₂ 芳香材料的质量逐渐减少。改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的热裂解过程分为 3 个步骤:第 1 阶段中,30~200 ℃的热分解是由于水分和易挥发芳香小分子质量损失;在第 2 阶段中,200~350 ℃的质量损失可以通过核心材料香精的快速释放和壁材的分解来解释;第 3 阶段中,350~600 ℃的质量损失主要是壁材的分解。TG 曲线表明,即使在 600 ℃下,改性纳米 SiO₂ 芳香粉体仍有 50% 的质量残留物,这证明了改性纳米 SiO₂ 作为壁材具有良好的热稳定性。对比薰衣草香精与改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料的热重曲线,发现经过改性纳米 SiO₂ 包裹后,香精的热稳定性明显提高。DTG 曲线(图 5b)表明,经过改性纳米 SiO₂ 包覆后的薰衣草香精 DTG 峰值均向右偏移,说明有机改性纳米 SiO₂ 成功包覆在香精表面,形成壁材,改善香精的热稳定性。

2.1.4 缓释性能

缓释性能测试如图 6 所示。

通过紫外分光光度计测得薰衣草香精的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)及其标准工作曲线,如图 6a 和 6b 所示,测试样品在 $\lambda_{\max}=210$ nm 下的吸光度,计算改性纳米芳香粉体材料在室温和高温下的香精释放行为,如图 6c 和图 6d 所示。如图 6c 所示,随着时间的增加,微胶囊中的精油量逐渐降低,在室温下释放 30 天后,芳香粉体中精油的残余率为 88% 左右,表明将精油微胶囊化后,具有良好的缓释效果、令人满意的贮存稳定性。高温条件下的情况类似,如图 6d 所示,在高温情况下,改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料中的香精释放速度明显提高,温度升

高会加快香精分子的剧烈运动,加速香气的挥发。以上结果表明,制备所得的改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料具有良好的缓释效果,且改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料具有良好的热稳定性。

2.2 纤维结构上芳香载体的缓释性能

2.2.1 负载纳米 SiO₂ 芳香球的纤维结构体制备

碱剂用量对改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料在织物上固定的影响结果如图 7 所示,碱剂用量对纺织品上改性纳米 SiO₂ 芳香粒子负载量的影响如表 1 所示。

为了表征碱剂用量对原位固定化反应的影响,对不同碱剂用量处理的织物进行 SEM 形貌分析,

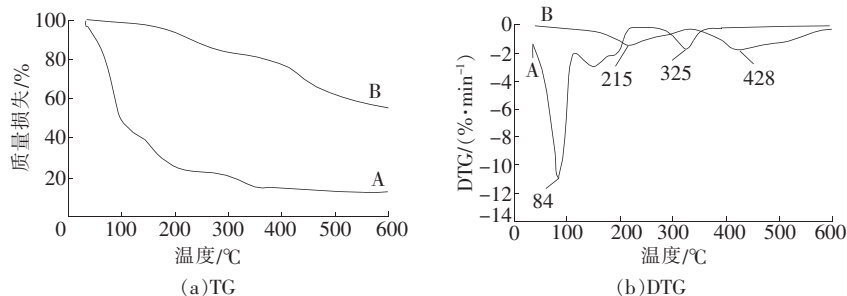


图5 改性纳米 SiO₂ 芳香粉体材料热重曲线

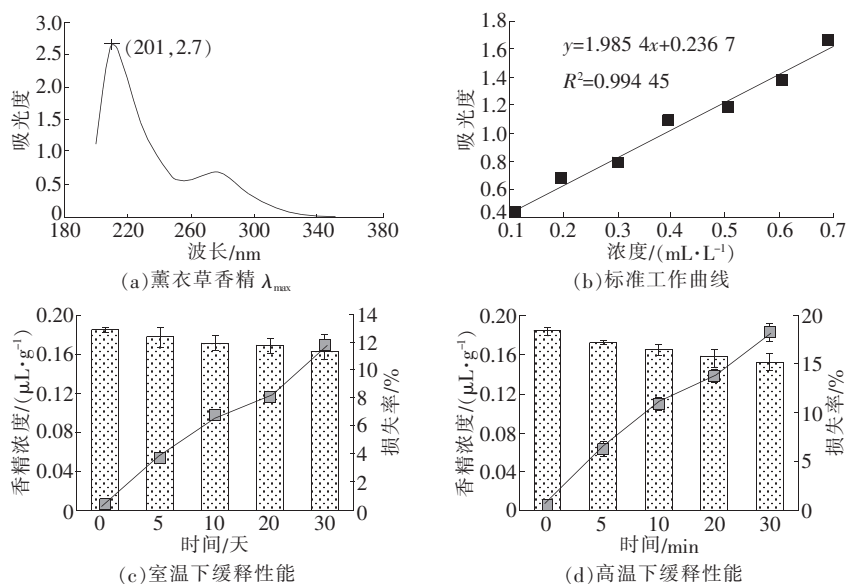


图6 缓释性能测试结果

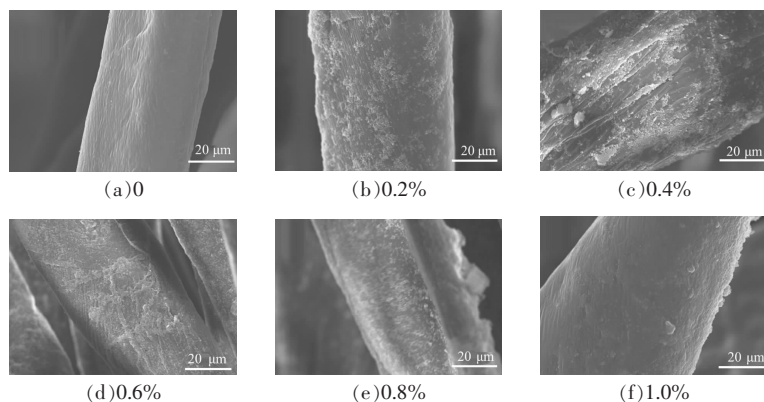


图7 碱剂用量对原位固定化影响的SEM照片

表1 碱剂用量对原位固定化的影响

碱浓度/%	原布质量/g	吸附后布质量/g	$\Delta m/g$	吸附量/($mg \cdot g^{-1}$)
0	2.004	2.126	0.122	60.878
0.2	2.068	2.219	0.151	73.017
0.4	2.051	2.223	0.179	87.274
0.6	1.988	2.147	0.159	79.980
0.8	2.039	2.166	0.127	62.285
1.0	1.994	2.109	0.115	57.673

结果如图7所示。图7a显示了不使用碱剂的情况下,负载改性纳米SiO₂芳香粒子的织物表面形貌,纤维表面仅有很少一部分粒子。使用碱剂的织物表面形貌如图7b—图7f,可以看出改性纳米SiO₂芳香粒子分散在织物表面。随着氢氧化钠浓度的增加,虽然芳香纳米粒子仍能均匀分散在织物表面,但颗粒团聚现象逐渐加剧,其中图7f中,当碱剂用量在1.0%时,芳香纳米粒子在织物表面具有很明显的结块现象。结果表明,碱浓度对改性纳米粒子的团聚有很大的影响。

根据表1所示,碱溶液的浓度变化对改性纳米SiO₂粒子在纺织品上的吸附效果有很大的影响。与不使用碱剂的物理吸附相比,使用碱剂后改性纳米SiO₂粒子在纤维上的吸附量明显增多,在碱剂用量0.4%时达到最大,吸附量为0.179 g,吸附能力达87.274 mg/g,但当碱剂用量再增加时,改性纳米SiO₂粒子在纤维上的吸附量开始下降,且

碱剂用量为1.0%时,吸附量比不使用碱剂时的吸附量还要低,出现这种情况的原因主要是碱溶液用量大导致溶液pH值过高,破坏了棉织物的表面结构,使得改性SiO₂纳米粒子上的环氧基团开环后不能与棉纤维上的羟基结合在一起,造成吸附量明显降低。

2.2.2 芳香织物的留香性能

通过原位固定法制备所得的芳香织物的留香性能测试结果如图8所示。

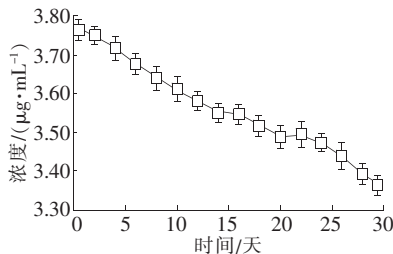


图8 芳香纤维结构体的留香时间

采用VOC测试仪测试芳香织物的留香性能,图8表征了由原位固定化整理获得的芳香织物在自然条件下的留香效果。可以看出:经由新型原位固定法整理的芳香

织物初始浓度为3.75 μg/mL,经过30天的自然放置后,织物上的芳香物质浓度降为3.36 μg/mL,芳香物质的损失量为0.39 μg/mL,损失率为10.4%,表明经由改性纳米SiO₂芳香粒子原位固定化整理的芳香纤维结构体具有良好的芳香缓释性能,留香持久性优越。

2.2.3 芳香织物上香味的耐水洗性能

通过原位固定法制备所得的芳香织物的耐水洗性测试结果如图9所示。

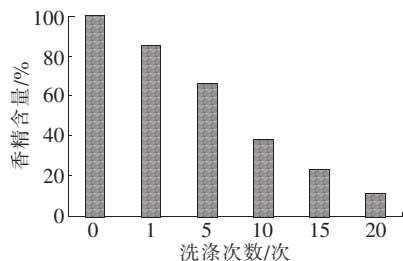


图9 芳香纤维结构体的耐水洗性

芳香织物的耐水洗性是目前芳香整理难以攻克的技术难关,因此提高芳香织物的耐水性对芳香整理具有重要意义。图9显示了原位固定化整理的芳香织物经过洗涤循环后的耐水洗性测试结果。在1次洗涤周期后,织物上香精含量下降了17%,在20个周期后,织物上香精的残余率为15%,表明改性纳米SiO₂芳香粉体材料通过原位固定化整理获得的芳香纤维结构体,可以经受20次以上的水洗次数。

3 结论

3.1 有机-无机复合纳米材料对芳香物质进行微纳化封装,所制备的粉体材料芳香载体具有明显的核壳结构,热稳定性良好,粒径在450~900 nm,在红外光谱带上表现出薰衣草香精主要成分芳樟醇的特征峰,说明薰衣草香精已被成功封装在颗粒状载体中。

3.2 通过原位固定法负载到纤维上形成的芳香纤维结构体,具有良

好的留香性能,自然放置条件下,30天后仅有10.4%的芳香物质损失,洗涤20次后,还有15.0%的香精残余,有很好的耐水洗性能。

参考文献

- [1]沈洁,卢红霞,卢治国,等.高分子纳米香精制备的研究进展[J].中国科学:化学,2019,49(4):591-596.
- [2]周珠贤,胡静,江黎明,等.纳米香料技术的现状与发展[J].中国科学:化学,2019,49(4):575-580.
- [3]肖作兵,胡静,牛云蔚,等.芳香纳米材料的展望[J].应用技术学报,2017,17(1):6-9.
- [4]王思航,叶龙,刘宇航,等.蚕丝织品、牛皮革和壁纸原纸的纤维孔隙结构及吸附性能[J].中国科学:化学,2019,49(4):619-624.
- [5]吴志坚,叶秀深.纳米粒子在固体基质表面的吸附[J].材料导报,2010,24(19):8-12.
- [6]刘宇航,周珠贤,江黎明,等.氨基修饰的钴基金属有机框架材料对香料的吸附和缓控释[J].中国科学:化学,2019,49(4):607-612.
- [7]ERDMAN A, KULPINSKI P, GRZYB T, et al. Preparation of multicolor luminescent cellulose fibers containing lanthanide doped inorganic nanomaterials[J].Journal of Luminescence,2016,169:520-527.
- [8]KOTOLEVICH Y, MARTYNYUK O, RAMOS J C G, et al. Nanostructured silica-supported gold:effect of nanoparticle size distribution and electronic state on its catalytic properties in oxidation reactions[J].Catalysis Today,2021,366:77-86.
- [9]CHEN K, XU C, ZHOU J, et al. Multifunctional fabric coatings with slow-releasing fragrance and UV resistant properties from ethyl cellulose/silica hybrid microcapsules[J].Carbohydrate Polymers,2020,232:115821.
- [10]黄天辉,赵玉娟,田兆福,等.有序介孔二氧化硅对正丁醛的吸附性能

[J].物理化学学报,2014(12):2307-2314.

[11]FAN Q, MA J, XU Q, et al. Multifunctional coatings crafted via layer-by-layer spraying method[J].Progress in Organic Coatings,2018,125:215-221.

[12]ZHANG Z, ZHOU H, LIU D, et al. The effect of nano-silica modified with silane coupling agents on the diffusion behavior of water molecules in palm oil based on molecular simulation[J].IEEE Access,2021,9:82213-82220.

[13]XIAO Z, XU J, NIU Y, et al. Ef-

fects of surface functional groups on the adhesion of SiO₂ nanospheres to bio-based materials[J].Nanomaterials(Basel, Switzerland),2019,9(10):1411.

[14]MA J, XU W, KOU X, et al. Green fabrication of control-released, washable, and nonadhesives aromatic-nanocapsules/cotton fabrics via electrostatic-adsorption/in situ immobilization[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2020,8(40):15258-15267.

收稿日期 2023年8月2日

信息直通车

欢迎订阅《针织工业》

《针织工业》是国家新闻出版广电总局批准的国内外公开发行的针织专业科技期刊,创刊于1973年,由天津市针织技术研究所、中国纺织信息中心联合主办,由全国针织科技信息中心出版发行。

《针织工业》,全国中文核心期刊,曾多次获得部、市级奖励,现已入编《纺织领域高质量科技期刊分级目录(2022版)》T2级、《中国学术期刊网络出版总库》、《CNKI系列数据库》(已开通优先数字出版)、《中国核心期刊(遴选)数据库》、科技期刊世界影响力指数(WJCI)报告(2022)、JST日本科学技术振兴机构数据库(日)(2022)、万方数据、维普资讯网全文数据库等,在国内外具有广泛影响。

《针织工业》主要报道针织行业前沿科技成果与加工实践经验,推广针织、染整及成衣方面的新技术、新工艺,在学术性、创新性、前瞻性方面,质量水平极高,具有深远的学术影响力。同时,依托广大院校教授、重点企业资深专家等的支持,每年举办纬编技术、原料创新、针织染整等技术交流会议和高端论坛,有效助力科技成果的转化与应用,推动行业技术的传播与进步,促进针织产业的转型升级,贴近行业,服务行业,具有广泛的行业影响力。

《针织工业》主要栏目为针织技术、针织原料、印染技术、制衣技术、检测与标准、行业新闻等,其技术性强、信息量大、知名度高、发行覆盖面广。

《针织工业》为月刊,大16开,全部进口铜版纸精印,国内外公开发行。国际标准刊号ISSN 1000-4033,国内统一刊号CN 12-1119/TS,广告经营许可证号1201044000113。邮发代号6-24,国内定价15元/期,全年12期,共计180元(含邮费)。读者可在当地邮局订阅,亦可向编辑部直接订阅。

E-mail:zzgy1973@163.com(编辑部)

zzgyggb@163.com(市场部)



《针织工业》微信公众号