

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.002

PE-HD/(EVOH/PE-HD) 交替多层复合材料的结构及氧气阻隔性能研究^{*}

蔡佩伶, 粟慧君, 李姜, 郭少云

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要: 以高密度聚乙烯(PE-HD)和乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)为原料,采用微层共挤出装置制备了16层的PE-HD/(EVOH/PE-HD)交替多层材料,研究了共混层中EVOH的相形态和层厚比对微层材料结构与性能的影响。结果表明,当共混层中EVOH含量为50%,EVOH相从一维纤维状转变为大尺寸二维片状结构,氧气渗透系数(OPC)降低了两个数量级,此时片材中EVOH含量仅为8.1%。固定共混层EVOH含量为60%,共混层与PE-HD层的厚度比增加时片材的阻隔性能变化不大;当厚度比仅为0.141时,OPC为 10^{-16} 数量级,达到超高阻隔性能要求,此时EVOH在片材中含量为8.3%。16层复合材料的断裂伸长率与普通共混物相比大幅提高,韧性优异。

关键词: 微层共挤出; 交替多层材料; 高密度聚乙烯; 乙烯-乙烯醇共聚物; 相形态; 阻隔性能

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0007-06

Structure and Oxygen Barrier Properties of PE-HD/(EVOH/PE-HD) Alternating Multilayered Composites

Cai Peiling, Su Huijun, Li Jiang, Guo Shaoyun

(State Key Laboratory of Polymer Material Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : With high density polyethylene(PE-HD) and ethylene-vinyl alcohol copolymer(EVOH) as raw materials, 16-layer PE-HD/(EVOH/PE-HD) composites were successfully prepared through microlayer coextrusion technology, in which EVOH/PE-HD layers and neat PE-HD layers aligned alternately vertical to the interfaces. The effects of EVOH morphology in blend layer and layer thickness ratio on structure and oxygen barrier properties of alternating multilayered composites were explored. The results show that oxygen permeability coefficient(OPC) of 16-layer composites reduces 2 orders of magnitude as EVOH content in blend layer reaches 50%, in which EVOH phase transforms from one-dimension fibers into two-dimension platelets, and EVOH content in the whole sheet is 8.1%. OPC of 16-layer composites with 60% EVOH in blend layer doesn't go through big changes as layer thickness ratio(blend layer versus neat layer) increases; however, OPC reaches 10^{-16} orders of magnitudes at the minimum layer thickness ratio of 0.141 with EVOH content of 8.3% in the whole composites. Moreover, elongation at break of 16-layer composites improves significantly compared to that of conventional blends.

Keywords : microlayer coextrusion; alternating multilayered composite; high density polyethylene; ethylene-vinyl alcohol copolymer; phase morphology; barrier property

高密度聚乙烯(PE-HD)因其柔软、质轻、力学性能优异、易于成型加工以及成本低廉等优点在包装领域具有广泛的应用;但对氧气的阻隔性差,无法用于密封包装及长期储存,极大地限制了其应用范围^[1-2]。为了解决聚乙烯基材料氧气阻隔性能差的问题,最有效的方法就是在聚合物基体中引入高阻隔性的树脂^[3-5]。大量研究表明,乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)对氧气和碳氢化合物等具有优异的阻隔性能^[4,6-8],因此被广泛应用于聚乙烯基材料的阻隔改性中。通常来说,根据共混物法则^[9],只有当

EVOH和聚乙烯基体含量接近且形成双连续相时,才能有效提高材料的阻隔性能,但EVOH价格较贵,且冲击性能较差,较高含量的EVOH并不利于得到力学性能优良的高阻隔包装材料。

目前,对于EVOH填充聚合物阻隔材料的研究

^{*} 国家自然科学基金项目(51473103),四川省杰出青年基金项目(2014JQ0001)

联系人: 李姜,教授,主要研究方向为聚合物共混复合材料高性能化和功能化

收稿日期: 2015-01-12

主要集中在相形态的调控上。通过形成 EVOH 二维片状阻隔分散相,能够显著提高材料气体阻隔性能并降低阻隔相的含量。M. R. Kamal 等^[10]在聚丙烯/EVOH挤出吹膜加工过程,利用狭缝型口模的剪切力和拉伸力使得 EVOH 发生变形,并通过调节剪切速率来改变两相的黏度比,得到不同比例的片状分散相;但此方法难以提供足够强度的垂直挤出方向的剪切力场,很难得到较大的片状分散相,且工艺过程难以控制。Zhu J M 等^[11]在 EVOH/PE-HD 共混物中,利用力组装单元中鱼尾型流道所提供的双向拉伸的作用力原位形成高长径比的片状 EVOH,其氧气渗透系数(OPC)较普通共混物下降了1~2个数量级;但上述方法中,共混物中 EVOH 分散相含量较高(大于25%),不能有效降低成本,且由于 EVOH 与 PE-HD 两相相容性较差,较大的分散相含量会导致界面粘接性较差,材料力学性能恶化。近年来,不少研究^[3,12-13]表明,通过将阻隔层与聚合物基体非阻隔层进行交替层状排布,可以得到阻隔性能优异的材料。此外,在层状材料中,受限空间中高度有序的分子内片晶结构以及大量的层界面显著增加了气体分子渗透路径的曲折性,从而成为制备气体阻隔材料的有效途径;但相邻层相容性欠佳及黏度不匹配也会导致层结构不稳定。因此,通过将 EVOH/PE-HD 共混物与 PE-HD 层状复合,能够大幅降低材料中 EVOH 含量。

笔者通过实验室自主研发的微层共挤出装置(两台挤出机和层倍增器组成)制备出 PE-HD 层(A层)与(EVOH+PE-HD+相容剂)共混物层(B层)交替排列的微层复合材料,其中相容剂(CP)的加入改善了 EVOH 与 PE-HD 的界面相容性,增大了层间界面粘接强度,提高了层结构的稳定性。微层复合材料中,共混阻隔层 B 层以连续交替层状结构均匀分布于 PE-HD 基体中,有效增加了小分子气体渗透曲折性,从而提高了材料的氧气阻隔性能。笔者分别考察了复合材料中共混层 EVOH 相形态变化以及不同层厚比(B:A)对层状 PE-HD/(EVOH/PE-HD)材料阻隔性能的影响,并通过“共混法则”和 Schrenk 并联模型^[14]推导公式分别对普通共混物和微层复合材料的 OPC 进行理论计算;最后对比了两者的拉伸性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVOH:DC3203FB,乙烯物质的量含量32%,

密度 1.17 g/cm^3 ,熔体流动速率(MFR)= 3 g/10 min (210°C , 2.16 kg),熔点 185°C ,日本合成化学公司;

PE-HD:5000S,密度 0.955 g/cm^3 ,MFR= 0.4 g/10 min (190°C , 2.16 kg),熔点 135°C ,中国石油兰州石化公司;

马来酸酐接枝 PE-HD(PE-HD-g-MAH):GPM 119,MFR= 2.0 g/10 min (190°C , 2.16 kg),熔点 125°C ,宁波能之光新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-25型,南京杰恩特机械有限公司;

微层共挤出装置:自制;

热压机:R-3212型,武汉启恩科技发展有限公司;

压差法气体渗透仪器:VAC-V1型,济南兰光机电技术有限公司;

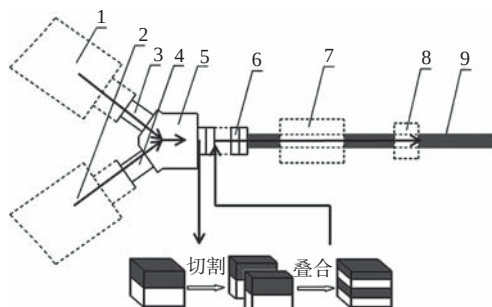
扫描电子显微镜(SEM):INSPECT F型,荷兰 FEI 公司;

万能拉力试验机:CMT-4104型,深圳新三思科技有限公司。

1.3 样品制备

先将 EVOH 和 PE-HD-g-MAH 在 80°C 下鼓风干燥 12 h,然后通过双螺杆挤出机挤出制备质量配比为 $10/85/5$, $20/75/5$, $30/65/5$, $40/45/5$, $50/45/5$, $60/35/5$, $70/25/5$, $80/15/5$, $90/5/5$ 的 EVOH/PE-HD/PE-HD-g-MAH 共混物,作为微层共挤的阻隔母料。然后采用微层共挤出装置(如图1所示),阻隔母料(EVOH+PE-HD+CP)混合物由 B 单螺杆挤出机在 220°C 下挤出,PE-HD 经 A 单螺杆挤出机在 180°C 下挤出,在熔融状态下两种熔体分别通过连接器进入汇合器,形成一股两层的熔体,然后进入分层叠加单元。首先在垂直于流动方向上被分成两部分,一部分向上流动并水平扩张,一部分向下流动并水平扩张,最后两股流体在分层单元出口处重新合并,通过这个过程,总厚度保持不变,层数得到成倍增加,调节两台挤出机(B和A)螺杆转速比($0.25:1$)~($2:1$),可得到具有不同层厚比片材。实验选用3个倍增器,制备出具有16层的复合材料(厚度约为1 mm,宽度大于50 mm)。为了便于标记,用 MC-x-y 表示不同16层 PE-HD/(EVOH/PE-HD),其中 x 和 y 分别代表 B 层以及整个片材中 EVOH 的质量分数。此外,阻隔

母料在 220℃ 下热压得到 1 mm 厚的普通共混物片材,用于氧气阻隔性能的测试及 SEM 形貌分析;普通共混物用于拉伸性能测试的试样是将阻隔母料加入其中一台挤出机后,不经倍增器所得到的片材。



1,2—单螺杆挤出机 A 和 B; 3,4—连接器; 5—汇流器; 6—层倍增器;
7—水冷装置; 8—牵引定型装置; 9—试样

图1 微层共挤出机结构及熔体流动示意图

1.4 测试与表征

片材中 EVOH 含量测试: 称取部分片材, 称其质量记为 W_1 , 在甲酸中进行 24 h 的索氏抽提, 收集不溶物, 干燥直至恒重, 称其质量记为 W_2 , 微层复合材料中 EVOH 的含量 $= (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\%$ 。

氧气渗透性能测试: 将厚度为 1 mm 的普通共混物片材和微层复合材料片材裁剪成直径为 50 mm 的圆片, 按 GB/T 1038-2000 测试 OPC, 测试温度为 40℃, 相对湿度为 10%~20%。最终实验结果是 2 个样品的测试结果的平均值。

微观形貌观察: 将模压成型片材和微层片材的样条置于液氮中冷冻 4 h 后脆断, 其中微层片材分别沿平行挤出方向和垂直挤出方向脆断, 断面进行喷金处理后, 采用 SEM 观察样品的形貌结构。

拉伸性能测试: 将普通共混物和微层片材裁剪为哑铃型样条, 按照 GB/T 1040-2006 标准进行测试, 拉伸速率 50 mm/min, 实验温度为 25℃, 相对湿度为 55%。每组试样测试 5 个样品, 然后求取平均值。

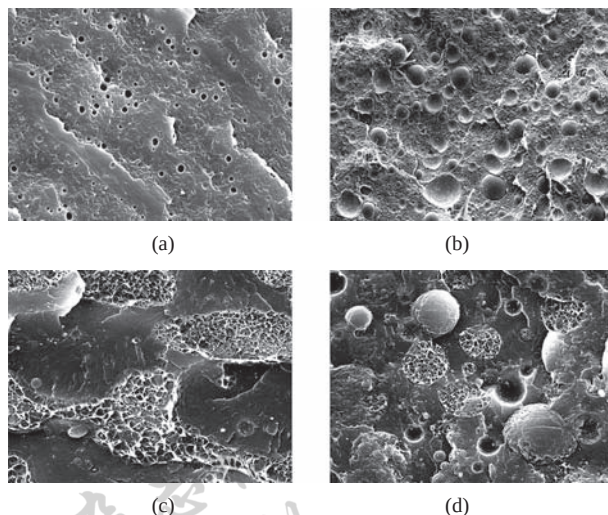
2 结果与讨论

2.1 氧气阻隔性能分析

(1) 普通共混物的相形态和氧气阻隔性能。

图 2 是不同 EVOH 含量普通共混物的 SEM 照片, 放大倍数为 5000。当 EVOH 含量小于或等于 30% 时, EVOH 以圆形球状粒子均匀地分布在 PE-HD 基体中, 共混物呈典型的海-岛结构; 随着 EVOH 含量增加, 分散相平均粒径增大。当 EVOH 含量为 50% 时, 普通共混物由海-岛结构转变为双

连续相结构, PE-HD 和 EVOH 均为连续相, 并相互贯穿, 此时连续的 EVOH 相使得小分子气体扩散路径更加曲折, 从而给共混物带来优异的氧气阻隔性能。



a—10%; b—30%; c—50%; d—60%

图2 不同 EVOH 含量普通共混物的 SEM 照片

普通共混物的 OPC 可按照共混物法则^[12]进行计算, 当共混复合物中连续相渗透系数较大时, 即 EVOH 含量小于 50%, 用串联公式 (1) 计算; 当共混物中连续相渗透系数较小时, EVOH 含量大于等于 50%, 用并联公式 (2) 计算。

$$P = P_1\beta_1 + P_2\beta_2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{\beta_1}{P_1} + \frac{\beta_2}{P_2} \quad (2)$$

式中: P ——整体 OPC;

P_1, P_2 ——连续相和分散相的 OPC;

β_1, β_2 ——连续相和分散相的质量分数。

将 OPC 理论计算值和实验值数据得到图 3。由图 3 可看出, 实验值与理论值接近, 并呈现相同的趋势。随着 EVOH 含量的增加, OPC 降低, 在 EVOH 含量为 50% 时出现 2 个数量级的显著降低,

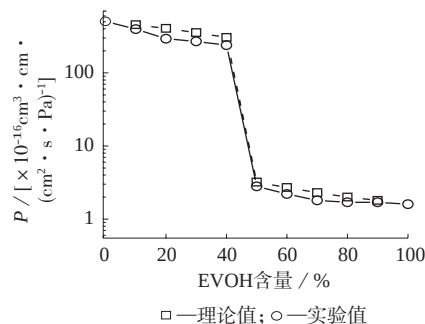


图3 不同 EVOH 含量的普通共混物的 OPC 理论计算值和实验值

OPC 从 $2.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (40%) 突降至 $2.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (50%), EVOH 含量 50% 就是模压成型普通共混物 OPC 的逾渗阈值,这是由于 EVOH 含量为 50% 形成了双连续相结构。继续增加 EVOH 的含量对共混物氧气阻隔性能的提高不明显。因此, OPC 的变化与共混物相形态演变吻合。

(2) 多层片材的微观相形态和氧气阻隔性能。

① 共混层中 EVOH 含量的影响。

用不同含量 EVOH 与 PE-HD 的共混物作为 B 层,与 A 层 PE-HD 按螺杆转速比 0.6 : 1 共挤出,得到 B 层中 EVOH 含量不同的 16 层复合片材。图 4 为复合片材的层结构 SEM 照片。由图 4 可看出, A 层 (PE-HD 层) 与 B 层 (共混层) 形成了交替排列的连续层结构。对于上述层结构良好的微层复合材料,其气体渗透系数理论上符合 Schrenk 平行板模型^[13]。理论上渗透系数与层数无关,仅与各层的渗透系数与体积分数相关,可用公式 (3) 进行计算。

$$\frac{1}{P} = \frac{\varphi_A}{P_A} + \frac{\varphi_B}{P_B} \quad (3)$$

式中: φ_A, φ_B ——A 层, B 层的体积分数;

P_A, P_B ——PE-HD 层和共混物层的 OPC。

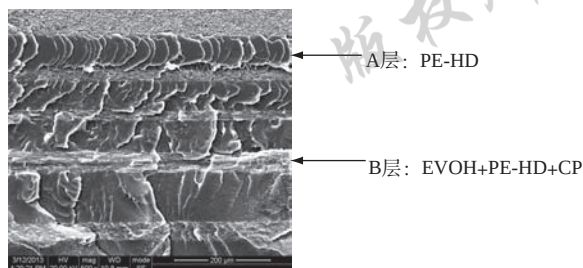


图 4 复合片材的层结构 SEM 照片

利用层厚比 ($n=d_B : d_A$) 可以计算出 A 层和 B 层的体积分数, $\varphi_A = 1 / (1+n)$, $\varphi_B = n / (1+n)$ 。由于两层的黏度和密度存在差异,因此层厚比不等于两边挤出机的转速比,而层厚比的确定则是先通过索氏抽提得到片材中 EVOH 的质量分数,再结合共混层中 EVOH 质量分数以及 PE-HD 和 EVOH 的密度,从而计算得到层厚比 n 。表 1 是不同试样的层厚比 n 以及两层的体积分数 φ_A 和 φ_B 的计算值。

根据上述 Schrenk 公式计算 EVOH 含量在 10%~90% 范围变化时的理论渗透系数,将其与实验数据作图得到图 5。由图 5 可看出,实验值小于理论值,但两者表现出相同变化趋势,当共混层中 EVOH 含量增加到 50% 时,16 层复合片材的 OPC

表 1 共混层 EVOH 含量不同的 16 层片材中 n, φ_A 和 φ_B 的计算值

试样	n	φ_A	φ_B
MC-10-1.3	0.125	0.889	0.111
MC-30-3	0.104	0.905	0.095
MC-40-4.9	0.129	0.886	0.114
MC-50-8.1	0.174	0.852	0.148
MC-60-9.6	0.168	0.856	0.144
MC-70-14	0.215	0.823	0.177
MC-90-17.6	0.200	0.833	0.167

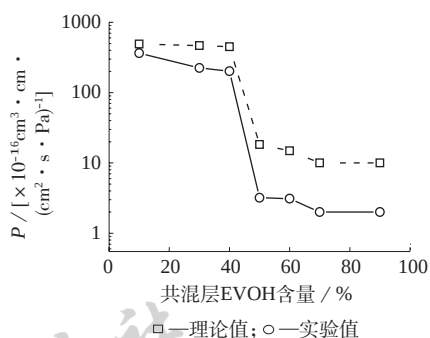
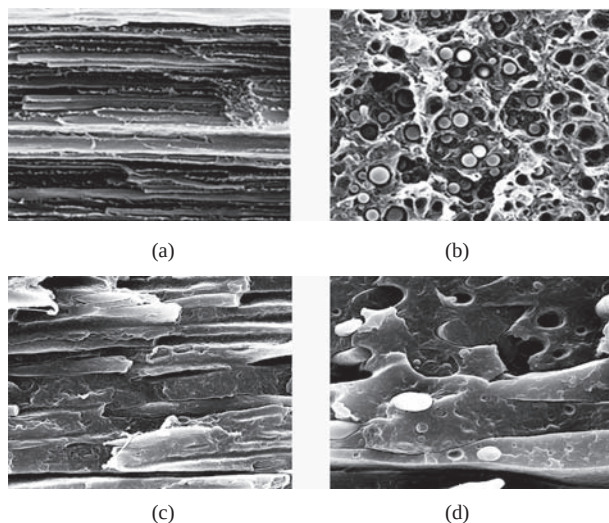


图 5 片材的 OPC 理论值和实验值随共混层中 EVOH 含量的变化关系从 $3.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 突降至 $3.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 此时 EVOH 在整个片材的质量分数仅为 8.1%, 大大降低了 EVOH 的用量。为了探究片材 OPC 在共混层 EVOH 含量增加到 50% 时发生逾渗的原因, 实验对 EVOH 含量为 30% 和 50% 的共混层在流动方向 (ED) 和垂直方向 (TD) 进行了形貌结构分析, 见图 6。由图 6 可看出, EVOH 含量为 30% 时, EVOH 分散相呈高长径比的纤维; 但在 EVOH 含量为 50% 的共混层中, 两个方向上都形成了贯穿整个图片的片状 EVOH, 大大提高了氧气渗透路径的曲折性, 从而使得 OPC 显著减低。



a—30%, ED; b—30%, TD; c—50%, ED; d—50%, TD

图 6 不同 EVOH 含量的共混层在 ED 和 TD 方向的微观相形态

②层厚比的影响。

固定共混层中 EVOH 含量为 60%,将两台挤出机 (B 和 A) 螺杆转速比从 0.25 : 1 提高到 2 : 1, B 层相对厚度增大,相应地片材中 EVOH 含量逐渐增大。通过索氏抽提得到片材中 EVOH 含量 (8.3%~36.4%); 经计算,层厚比从 0.141 增大到 1.362。图 7 是 16 层片材的 OPC 随层厚比以及片材中 EVOH 含量的变化曲线。由图 7 可见,随着层厚比增加,其 OPC 从 $3.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 缓慢降低至 $1.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。由此可见,仅需要较少的 EVOH 含量 (8.3%) 就可得到较低的 OPC,且已达到超高阻隔性能的要求。

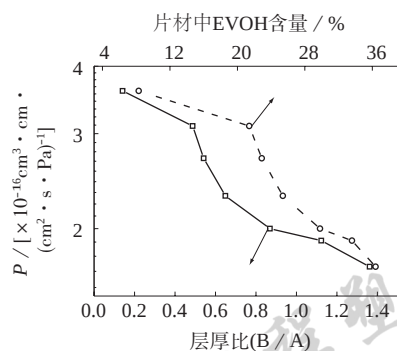
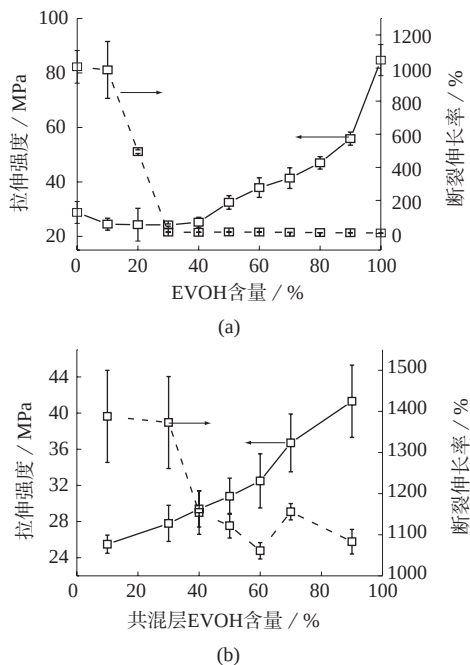


图 7 层厚比对共混层中 EVOH 含量为 60% 的复合片材的 OPC 的影响

2.2 拉伸性能分析

不同 EVOH 含量普通共混物和 16 层复合材料的拉伸强度和断裂伸长率测试结果如图 8 所示。



a—普通共混物; b—16 层复合材料

图 8 普通共混物和 16 层复合材料的拉伸性能

由图 8a 可以看出,共混物的拉伸强度随着 EVOH 含量的增加而逐步提高,但其断裂伸长率随 EVOH 含量的增加呈减小趋势。当 EVOH 含量为 10% 和 20% 时,材料的断裂伸长率分别为 989% 和 495%,此时共混物仍具有较好的韧性;但当含量增加到 30% 时,共混物的断裂伸长率迅速减小至 10% 以下,呈明显的脆性断裂。

由图 8b 可看出,随着共混层中 EVOH 含量的增加,拉伸强度逐渐提高,与普通共混物类似;其断裂伸长率不断下降,但所有试样均大于 1000%,表现出优异的韧性。这可能是由于高伸长率 PE-HD 层起到阻止脆性共混层横向裂纹发展,使脆性层出现韧性屈服,整个材料表现为韧性断裂且具有较大伸长率^[15]。

3 结论

(1) EVOH 含量为 50% 是普通共混物 OPC 的逾渗阈值,这是由于 EVOH 含量为 50% 时形成了双连续相结构。

(2) 对于相同层厚比的 16 层复合材料,共混层 EVOH 含量增加到 50% 时,发生逾渗,OPC 减小两个数量级, EVOH 在整个片材的质量分数仅为 8.1%,大大降低了 EVOH 的用量;共混层的 EVOH 含量为 60%,层厚比 0.141 时,16 层片材的 OPC 为 $3.6 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,此时片材中 EVOH 含量为 8.3%。16 层片材具有良好阻隔性的关键在于共混层中较大的片状 EVOH 相以及共混层具有一定的厚度能够形成连续完整的阻隔层。

(3) 16 层复合片材与氧气阻隔性能相当的普通共混物相比,断裂伸长率大幅提高,体现了多层材料韧性优异的特点。

参考文献

- [1] Osman M A, Rupp J E, Suter U W. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46(5):1 653-1 660.
- [2] Zhong Yang, Janes D, Zheng Yong, et al. Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(7):1 101-1 107.
- [3] Lei F, Du Q, Li T, et al. Effect of phase morphology and interfacial strength on barrier properties of high density polyethylene / polyamide 6 membranes[J]. Polymer Engineering and Science, 53(9):1996-2 003.
- [4] Yeh J T, Yao W H, Du Q G, et al. Blending and barrier properties of blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol

- copolymer[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2005, 43(5): 511-521.
- [5] 王德禧, 杨明锦. 世纪之交中国塑料产业化热点述评[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(11): 37-40.
- Wang Dexi, Yang Mingjin. Hot-spot review of Chinese plastics industrialization in the changing of the century[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(11): 37-40.
- [6] Yeh J T, Chen H Y, Tsai F C. Blending and white spirit permeation properties of the blends of modified polyamide and ethylene vinyl alcohol with varying vinyl alcohol contents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1 224-1 233.
- [7] Wang Q F, Qi R R, Shen Y H, et al. Effect of high-density polyethylene-g-maleic anhydride on the morphology and properties of (high-density polyethylene) / (ethylene-vinyl alcohol) copolymer alloys[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(5): 3 220-3 226.
- [8] Yang Lin, Zhang Anqiang, Wang Lianshi, et al. Study on toughening effect of maleic anhydride-grafted-poly(ethylene-octene) to EVOH and their compatibility[J]. Polymer Engineering and Science, 2013, 53(10): 2 093-2 101.
- [9] 张留成, 瞿雄伟, 丁会立. 高分子材料基础 [D]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Zhang Liucheng, Zhai Xiongwei, Ding Huili. Foundation of polymer materials[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [10] Kamal M R, Garmabi M, Hozhahr S, et al. The development of laminar morphology during extrusion of polymer blends[J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(1): 41-51.
- [11] Zhu Jiaming, Shen Jiabin, Guo Shaoyun. In situ biaxial stretching for the platelet formation of an ethylene-vinyl alcohol copolymer through multistage stretching and its effect on the gas-barrier properties of polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(9): 40 221-40 227.
- [12] Wang H, Keum J K, Hiltner A, et al. Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies[J]. Science, 2009, 323: 757-760.
- [13] Wang H, Keum J K, Hiltner A, et al. High gas barrier from confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies[J]. Polymer Preprints, 2009, 50(1): 82-83.
- [14] Alfrey J R, Schrenk W J. Multipolymer systems [J]. Science, 1980, 208: 813-818.
- [15] Schrenk W J, et al. Polymer blends[D]. New York: Academic, 1978: 129-164.

欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2015 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

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

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>