

CMC-g-(AA-co-AM) 基高吸水性材料吸液性能研究及应用^{*}

李云龙¹ 林松柏^{1,2} 欧阳娜¹

(1. 黎明职业大学轻纺工程系, 泉州 362000; 2. 华侨大学材料学院, 泉州 362000)

摘要 以羧甲基纤维素(CMC)接枝丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)[CMC-g-(AA-co-AM)]为有机相,通过正硅酸乙酯(TEOS)引入SiO₂无机相,制备了CMC-g-(AA-co-AM)和CMC-g-(AA-co-AM)/SiO₂两种高吸水性材料,着重研究了两种材料在不同环境下的吸液性能,同时采用傅立叶红外光谱仪和扫描电子显微镜对材料进行表征,并探讨了两种材料对重金属离子的吸附性能。

关键词 高吸水性材料 杂化 吸液性能 重金属离子

高吸水性材料从问世至今,以其优异的吸液性能而被广泛应用于许多领域^[1-2]。高吸水性材料的吸液性能是衡量高吸水性材料性能优劣的最主要指标之一。高吸水性材料的吸液性能主要受两方面因素影响:一方面受本身的结构和端基种类等因素影响^[3],研究人员通过引入第二单体、接枝改性、复合杂化等方式对材料的结构和端基进行改性,以获得优异的吸液性能^[4-6];另一方面受外界溶液因素的影响^[7]。因此,通过对高吸水性材料进行改性,以拓宽高吸水性材料的应用领域,已是近期研究的热点。笔者研究了羧甲基纤维素(CMC)接枝丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)[CMC-g-(AA-co-AM)]、正硅酸乙酯(TEOS)为原料通过溶胶-凝胶法制备了CMC-g-(AA-co-AM)基高吸水性材料,对不同环境因素下材料的吸液性能进行评价,并且探讨材料在重金属吸附、脱除领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

CMC: CP, 上海国药试剂厂;

AM、AA、N, N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾:

AR, 上海国药试剂厂;

HCl: CP, 广东西垅试剂厂;

TEOS: CP, 上海国药试剂厂。

1.2 主要设备、仪器

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: Nexus-470型, 美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM): LEO-1530型, 德国 Unico 公司;

真空干燥箱: ZF-6020型, 上海精宏实验设备有限公司;

搅拌器: D-971型, 郑州长城科工贸有限公司;

恒温水浴槽: HH-S型, 上海市实验仪器总厂。

1.3 试样制备

称取一定量的TEOS于干净的小烧杯中,加入一定量的蒸馏水,用HCl调节溶液的pH值为3~5,然后置于磁力搅拌器上搅拌2h左右,制得硅溶胶。

将一定量的CMC加入装有搅拌装置、温度计的三口瓶中,加入一定量NaOH,通入氮气,在一定温度下匀速搅拌15min,使CMC充分活化,加入一定量的HCl,将pH值调至4~5。加入一定量的过硫酸钾,控制水温,使CMC充分引发。

将配制好的AM、AA单体溶液分批加入到三口瓶中,在搅拌和一定温度下,反应一定时间得到CMC-g-(AA-co-AM)。或再将制得的硅溶胶加入到三口瓶中,反应一定时间,加入一定量的交联剂,继续搅拌反应2h后得到CMC-g-(AA-co-AM)/SiO₂。

取出两种粗产物,洗涤,干燥,按标准要求制备试样。

1.4 性能测试

(1) 吸液性能

采用自然过滤法测定吸液倍率,即准确称取一定质量的高吸水性材料置于烧杯中,加入不同溶液,室温下静置一段时间后,用筛网将剩余的液体过滤,准确称取吸液后材料的质量,按式(1)或式(2)计算吸液倍率。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

$$Q = \frac{V}{m_1} \quad (2)$$

式中: Q ——吸液倍率, g/g 或 mL/g;

m_1 ——高吸水性材料的质量, g;

^{*} 福建省自然科学基金项目(E0510024)、泉州市技术研究与开发项目(2007G11)

收稿日期: 2009-01-10

m_2 ——吸收液体后材料凝胶的质量, g;

V ——吸收液体的体积, mL。

(2) FTIR 分析

FTIR 分析采用 KBr 压片法。

(3) SEM 观察

试样断面在氮气保护下喷金, 扫描电压为 10 kV, 观察断面形貌并拍照。

(4) 重金属吸附性能

①吸附容量 将一定量的高吸水性材料与一定量已知浓度的溶液混合, 搅拌均匀, 经过一定时间, 使之达到吸附平衡, 吸附容量按式 (3) 计算:

$$A = V(C_0 - C_1) / W \quad (3)$$

式中: A ——吸附容量, mmol/g;

V ——溶液体积, mL;

C_0 ——吸附前溶质的起始浓度, mmol/mL;

C_1 ——吸附后溶质的最终浓度, mmol/mL;

W ——吸附剂的质量, g。

②脱除率 对重金属离子来说, 采用络合滴定法测定吸附前后溶液中重金属离子的浓度, 脱除率按式 (4) 计算:

$$\text{脱除率} = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 材料的吸水性能

图 1 为两种材料的时间-吸水倍率曲线。从图 1 可看出, CMC-g-(AA-co-AM) 达到吸水平衡的时间约为 800 min, 而引入 SiO_2 制得的 CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2 的吸液速率明显加快, 120 min 左右达到吸水平衡。这是因为, 一方面 CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2 具有互穿网络结构, 使得材料的渗透压变大, 吸液速率变快; 另一方面 SiO_2 使材料端基具有大量的一OH, 也促进吸液速率的提高。从图 1 还可以看出, 两种材料的最终平衡吸水倍率相当, 纯有机材料较复合杂化材料略高一些, 说明引入 SiO_2 对 CMC-g-(AA-co-AM) 的吸纯水能力没有太大的影响。

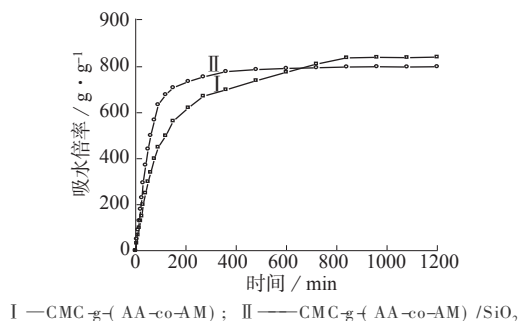
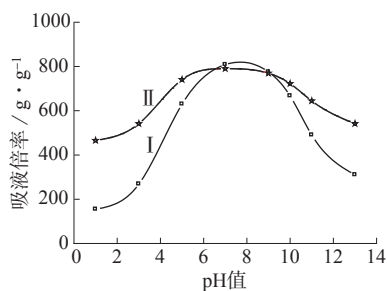


图 1 两种材料的时间-吸水倍率曲线

2.2 溶液 pH 值对材料吸液性能的影响

图 2 示出溶液 pH 值对两种材料吸液性能的影响。从图 2 可以看出, 当 $\text{pH} < 7$ 或 $\text{pH} > 11$ 时, 材料的吸液倍率显著下降, 说明材料对酸性及强碱性介质的吸收能力较差。这是由于一方面不论是酸性或碱性溶液都含有大量离子, 使得溶液中的离子强度变大, 从而导致吸液倍率下降。另一方面酸性溶液中含有大量的 H^+ , 使得材料末端酰胺基部分以 $(\text{CONH}_3)^+$ 形式存在, 显示出一定的阳离子性, 与高分子链上的 $(-\text{COO})^-$ 存在一定的作用力, 使得高分子链成卷曲状态, 无法伸展, 同时使材料更加呈现非离子性, 导致吸液倍率的下降; 当 pH 值为 7~11 时, 溶液中含有的部分 OH^- 易与羧基的 H^+ 结合, 同时酰胺基部分转化为羧酸基, 使得材料表现出阴离子性, 材料吸液倍率得到保证; 而 $\text{pH} > 11$ 后, 由于溶液中 OH^- 浓度比较高, 使得高分子链受 OH^- 离子的静电排斥而趋向卷曲, 同时溶液中的离子强度也对吸液倍率造成很大的影响。同时对比两条曲线可以看出, CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2 受 pH 值的影响相对较小, 说明复合杂化材料较纯有机材料的耐酸碱性能有较明显的提高。



I—CMC-g-(AA-co-AM); II—CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2

图 2 pH 值对材料吸液性能的影响

2.3 有机溶剂浓度对材料吸液性能的影响

水溶液中含有的有机溶剂的种类和浓度均对高吸水性材料有着很大的影响。图 3 为甲醇、丙三醇、氯仿浓度对材料吸液倍率的影响。由图 3 看出, CMC-g-(AA-co-AM) 和 CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2 两种高吸水性材料的吸液倍率均随有机溶剂浓度的升高而降低。这是因为根据相似相溶原理, 具有离子型亲水基团的高吸水性材料, 其极性较大, 因而对有机溶剂的吸液倍率比具有非离子型亲水基团的高吸水性材料要低。CMC-g-(AA-co-AM) 高吸水性材料由于其结构中含有强离解性基团 $(-\text{COOH})$, 因此吸液倍率随有机溶剂浓度增加而下降的速度较快; 而 CMC-g-(AA-co-AM)/ SiO_2 杂化高吸水性材料

虽然也含有强离解性基团,但由于所引入的 SiO₂ 无机网络表面上含有未缩合的羟基,与有机溶剂中的亲水基团存在较好的相容性,因而下降速度相对 CMC-g-(AA-co-AM) 体系慢。这也说明含有强离解性基团的高吸水性材料可用作油水分离剂。

相同时,两种材料对离子价态高的盐溶液的吸液倍率均低于对价态低的盐溶液的吸液倍率,并且相同价态的盐溶液如 NaCl 和 KBr、MgSO₄ 和 CaCl₂ 的吸液倍率比较相近。上述现象主要是由于不同电解质浓度和价态的溶液的离子强度存在差异的缘故,根据 Flory 理论,吸液性能与离子强度有关,并随离子强度增大而减小,而溶液的离子强度等于溶液中各种离子的浓度与离子电荷数平方乘积的总和的一半,即:

$$I = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \cdots) = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (5)$$

式中: I ——离子强度;

m ——离子的物质的量浓度;

z ——电荷数。

显然同一种电解质的浓度增大时,离子强度随之增大,吸液倍率下降。而对不同电解质,当浓度相同时,高价电解质的离子强度大于低价电解质的离子强度,吸液倍率也下降。所以两种材料对 CaCl₂、MgSO₄ 溶液的吸液性能低于对 NaCl、KBr 溶液的吸液性能。

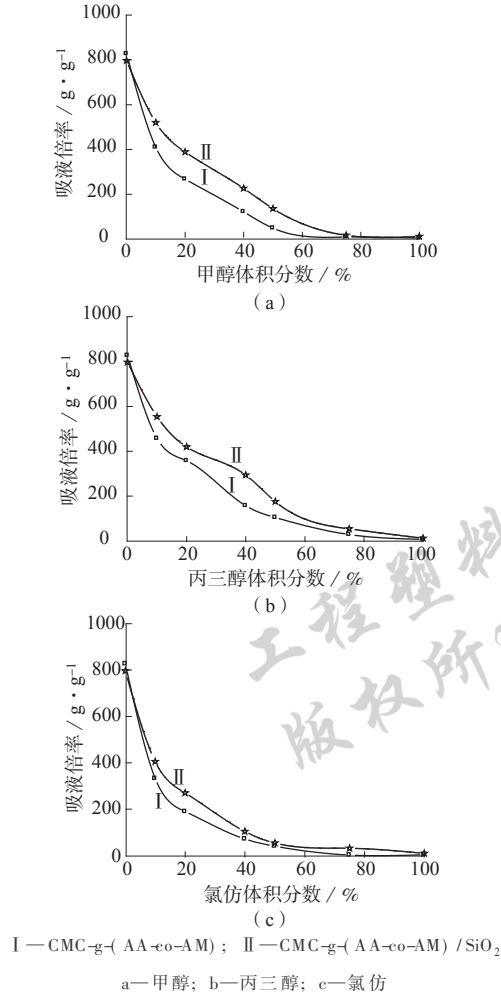


图3 有机溶剂浓度对材料吸液倍率的影响

由图3还可看出,在相同的浓度下,高吸水性材料对3种溶剂的吸收能力从高到低分别为:丙三醇>甲醇>氯仿。这说明,高吸水性材料对亲水能力强的有机溶剂(如醇类)的吸液倍率比对无亲水性有机溶剂(如氯仿)的要高,而且有机溶剂中亲水基团越多,其吸液性能就越高。

2.4 不同盐溶液对材料吸液性能的影响

电解质浓度和电解质价态的不同均对高吸水性材料的吸液性能有着明显的影响。图4分别是两种高吸水性材料对不同盐溶液的吸液倍率。由图4看出,在同一种盐溶液中,两种高吸水性材料的吸液倍率均随盐溶液浓度的提高而降低;而在盐溶液浓度

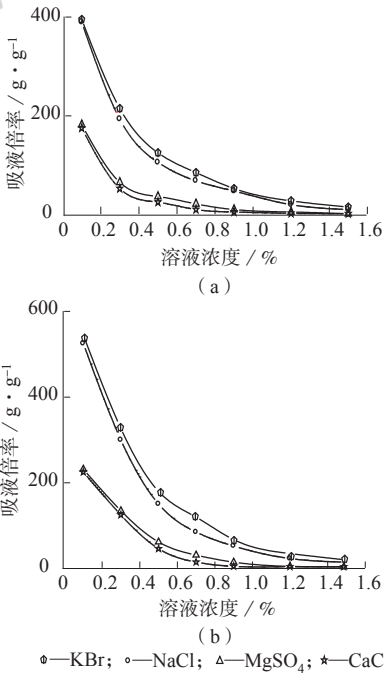


图4 两种吸水性材料对不同盐溶液的吸液倍率

对比图4两种材料对相同盐溶液的吸液倍率可知,未引入 SiO₂ 时的 CMC-g-(AA-co-AM) 高吸水性材料的吸液倍率明显低于 CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 复合杂化高吸水性材料。这是由于引入 SiO₂ 时带来的大量—OH 基团大大降低了 CMC-g-(AA-

co-AM) /SiO₂ 材料的离子强度, 而材料的离子强度越大, 对电解质溶液的耐抗性越差, 因而 CMC-g-(AA-co-AM) 比 CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 对盐溶液的耐抗性差。这也说明了通过引入非离子型基团, 可以提高材料的耐盐性。

2.5 不同水温对材料吸水性能的影响

材料的热稳定性不但可以用热重分析、差示扫描量热等测试手段进行表征, 而且也可以用不同水温下的吸水倍率来体现。图 5 是 CMC-g-(AA-co-AM) 和 CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 两种高吸水性材料在不同温度下的吸水倍率的变化规律, 即材料的温敏性。由图 5 可以看出, 两种材料对水温的敏感性都不高, 即受水温影响不大。水温的不同对高吸水性材料的三维网络的扩散有一定的影响, 由于杂化高吸水性材料引入的无机网络可对有机网络进行有效的补充, 因而其网络扩散几乎不受水温的影响。因而, CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 杂化高吸水性材料的温敏性比 CMC-g-(AA-co-AM) 高吸水性材料低, 即水温对 CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 杂化高吸水性材料的吸水倍率影响不大。这也说明了 CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 杂化高吸水性材料的有机/无机网络结构较为理想, 体系较均相, 杂化效果理想。

同时对于两种高吸水性材料而言, 适宜的水温均为 20 ~40℃, 说明水温太低不利于高吸水性材料网络的扩散, 进而使容纳的水量变少; 若水温太高, 网络扩散率太大, 此时水分子与高分子链之间的氢键作用减弱, 也不利于网络的蓄水; 只有在 20 ~40℃ 范围内, 材料达到吸水平衡时网络所容纳的水量最大。

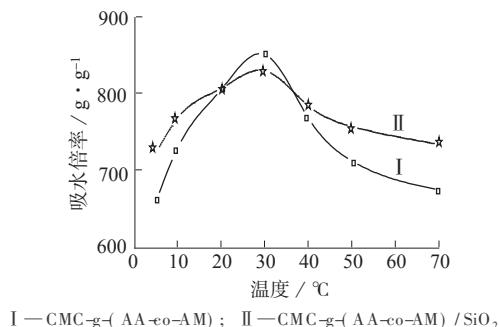
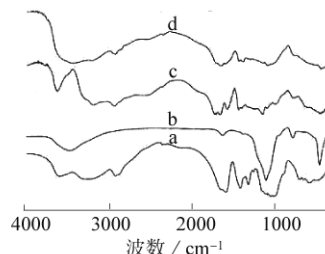


图 5 不同水温下的材料吸水倍率

2.6 FTIR 分析

图 6 分别给出了 CMC、硅溶胶、CMC-g-(AA-co-AM)、CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 的 FTIR 谱图。从图 6 可以看出, 曲线 d 中 3436 cm⁻¹ 处是曲线 a、b、c 中的 Si—OH 与—CH₂—OH 的 O—H 伸缩振动的叠

加。曲线 d、b 中的 1111、1115 cm⁻¹ 处是 Si—O—Si 的振动峰。曲线 d、c 中的 2931 cm⁻¹ 处为—CH₂—的振动峰, 而 1669、1678 cm⁻¹ 处为酰胺及丙烯酸上的—C=O 的振动峰。这就说明了 CMC-g-(AA-co-AM) 能与硅溶胶杂化。



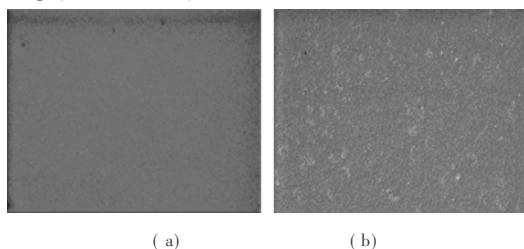
a—CMC; b—硅溶胶;

c—CMC-g-(AA-co-AM); d—CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂

图 6 几种材料的 FTIR 谱图

2.7 SEM 分析

图 7 为两种吸水性材料的 SEM 照片。从图 7a 可以看出, CMC-g-(AA-co-AM) 高吸水性材料的断面均一, 说明通过接枝改性制得的 CMC-g-(AA-co-AM) 形成均一的有机相; 从图 7b 可以看出, CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 高吸水性材料的断面也相对均一, 存在均匀的白色区域分布, 说明引入的 SiO₂ 无机相与 CMC-g-(AA-co-AM) 有机相也能形成较为均一的有机/无机杂化材料, 没有出现明显的分层或团聚现象。说明通过本实验方法可以制得均一的 CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ 杂化高吸水性材料。

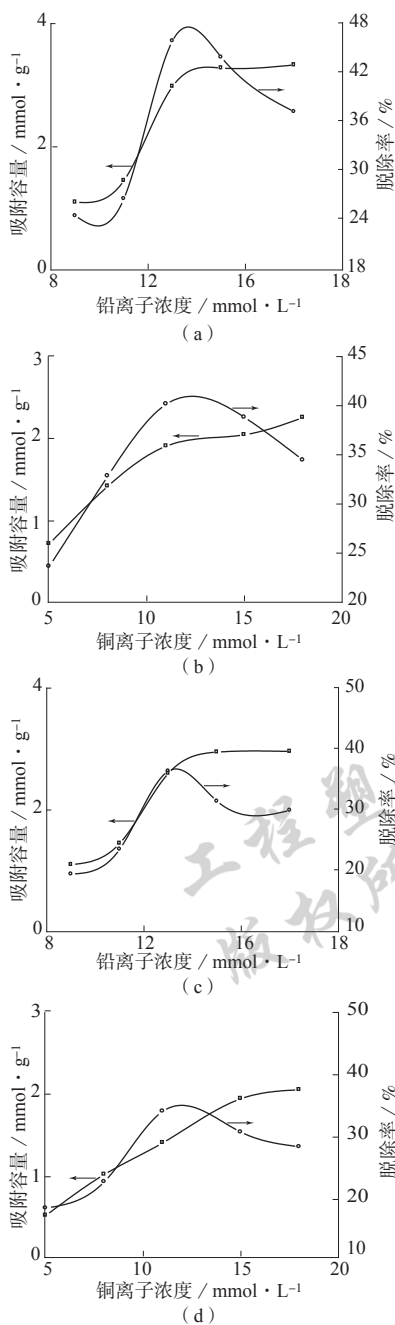


a—CMC-g-(AA-co-AM); b—CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂

图 7 两种吸水性材料的 SEM 照片(×10000)

2.8 材料对重金属的吸附性能

图 8 为两种吸水性材料对铅和铜两种重金属离子吸附性能曲线。从图 8a、图 8c 可以看出, 两种材料的吸附容量均随着铅离子浓度的增加而不断增加, 当铅离子浓度大于 13 mmol/L 时, 吸附容量趋于平衡。这可能是随着铅离子浓度不断增大, 材料中的活性基团与铅离子结合机率增大, 吸附容量升高, 而当铅离子浓度达到一定值时, 材料的吸附能力达到饱和, 再提高铅离子浓度对材料吸附容量的影响不大。从图 8a、图 8c 还可以看出, 脱除率基本随着



a—CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 吸附铅离子;
b—CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 吸附铜离子;
c—CMC-g-(AA-co-AM) 吸附铅离子;
d—CMC-g-(AA-co-AM) 吸附铜离子

图8 离子浓度对两种材料吸附性能的影响

铅离子浓度的增加而呈现先增大后降低趋势,当铅离子浓度为 13 mmol/L 时,脱除率达到最大。这是由于随着铅离子浓度的增加, C_0 不断增大,开始阶段吸附效果不断上升,即 $C_0 - C_1$ 值相对不断提高,脱除率处于上升趋势,当达到最佳吸附容量后, $C_0 - C_1$ 值不再增大,此时脱除率就开始减小。因而就本

实验而言,铅离子浓度为 13 mmol/L 时,得到的实验结果较为理想。同理,由图 8b、图 8d 可以看出,铜离子浓度对吸附性能的影响类似于铅离子浓度的影响。当铜离子浓度大于 11 mmol/L 时,吸附容量的提高变得很缓慢,脱除率开始下降。

对比两种材料对铅离子和铜离子的吸附性能可知,CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 材料的吸附性能均明显优于 CMC-g-(AA-co-AM) 材料,其中前者对铅离子和铜离子的最佳吸附容量分别为 3.8 mmol/g 和 2.45 mmol/g,最佳脱除率分别为 46.2% 和 40.1%;后者对铅离子和铜离子的最佳吸附容量分别为 2.98 mmol/g 和 2.05 mmol/g,最佳脱除率分别为 37.2% 和 34.1%。这是由于引入 SiO₂ 后材料的耐盐性能增强,同时形成稳定的三维网络结构,具有更佳的吸附性能。

3 结论

(1) FTIR 分析和 SEM 观察表明,本实验成功制得形貌均一的 CMC-g-(AA-co-AM) 高吸水性材料和 CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 复合杂化高吸水性材料。

(2) 通过引入 SiO₂ 无机相,CMC-g-(AA-co-AM) 基高吸水性材料在不降低原有材料的吸水能力的基础上,具有更快的吸液速率,更好的耐酸、碱、盐溶液的性能,对有机溶剂、pH 值和水温也具有一定的耐抗性。而 CMC-g-(AA-co-AM) 纯有机材料的耐抗性较差。

(3) CMC-g-(AA-co-AM) / SiO₂ 对重金属的吸附性能明显优于 CMC-g-(AA-co-AM),最佳脱除率分别达到 46.2% 和 40.1%。

参考文献

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. (第2版). 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 郑承旺. 高吸水性树脂国内外概况和应用[J]. 丙烯酸化工与应用, 2006, 19(4): 1-11.
- [3] 张小红, 崔英德. 高吸水性树脂的结构设计与高性能化[J]. 化工进展, 2005, 24(8): 873-877.
- [4] 林松柏, 吴季怀, 蓝心仁, 等. AM-CMC/高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 11-14.
- [5] 李云龙, 林松柏, 姚康德, 等. P(AMPS+AM) / SiO₂ 高吸水性杂化材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 213-216.
- [6] 李云龙, 林松柏, 吴宏, 等. 改性羧甲基纤维素/SiO₂ 杂化材料结构与性能的研究[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2004, 25(3): 266-269.
- [7] Doungpom Y, Wiyong K, Orawon C, et al. Synthesis and swelling properties of poly[acrylamide-co(acrylic acid)] superabsorbents [J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67: 865-882.

RESEARCH AND APPLICATION OF ABSORBENT PROPERTIES OF CMC-g-(AA-CO-AM) -BASED
SUPER ABSORPTIVE MATERIALS

Li Yunlong¹, Lin Songbai^{1,2}, Ouyang Na¹

(1. Department of Light-textile Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;

2. College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362000, China)

ABSTRACT By using carboxymethyl cellulose(CMC) modified by grafting with acrylic(AA) and acrylamide(AM) as organic phase, silicon dioxide(SiO₂) as inorganic phase which obtained by ethyl silicate(TEOS), CMC-g-(AA-co-AM) -based super absorptive materials were prepared. The liquid-absorption properties of CMC-g-(AA-co-AM) and CMC-g-(AA-co-AM) /SiO₂ in different environ-ment were discussed. The structures of the materials were characterized by FTIR, SEM. The adsorbing heavy-metal ions properties of the two kinds of materials were studied also.

KEYWORDS super absorptive material, hybrid, absorbent property, heavy metal ion

欢迎订阅 2009 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, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二
届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖,
入选美国化学文摘(CA) 千种表。2009 年定价 12 元/期, 全
年 144 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函
(附名片) 免费索取样刊。

《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
刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收
录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 元。创刊号以来的期刊
价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社
已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2008 年底共 36
卷 230 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 2008 年底共
17 卷 65 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 500 元; 《化学分
析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993, 1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3. 5	21	27
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3. 5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)