

聚合物改性碳纳米管及其对 PVC 增韧的研究

王国建^{1,2} 王丽娟²

(1. 先进土木材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 通过原子转移自由基聚合法合成了 PMMA-Br、PBA-Br 和 PMMA-*b*-PBA-Br 3 种聚合物, 采用叠氮法分别用它们修饰单壁碳纳米管(SWNT)。通过红外光谱、拉曼光谱、热失重法和透射电子显微镜综合分析了其修饰效果; 并用经聚合物修饰的 SWNT 制备了 PVC/SWNT 纳米复合材料。结果表明, 在 100 g PVC 中加入 0.1 g 经聚合物修饰的 SWNT 后, 纳米复合材料的力学性能明显提高, 其中 PVC/PMMA-*b*-PBA-SWNT 纳米复合材料的冲击强度是纯 PVC 的 4 倍; PVC/PMMA-SWNT 纳米复合材料的冲击强度是纯 PVC 的 3.2 倍, 断裂伸长率提高了 2.5 倍, 拉伸强度提高了 16%, 弯曲强度提高了 18%; PVC/PBA-SWNT 纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别是纯 PVC 的 1.13 倍和 2.26 倍; 通过扫描电子显微镜分析了聚合物的增韧机理。

关键词 叠氮法 碳纳米管 聚氯乙烯 增韧 纳米复合材料

碳纳米管(CNTs)的力学性能极其优良, 有超级纤维之称^[1], 被广泛应用于聚合物如环氧树脂(EP)^[2]、尼龙(PA)^[3]、聚乙烯(PE)^[4]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[5]的改性。近年来 CNTs 才开始用来改性聚氯乙烯(PVC)。G. Broza 等^[6]将 PVC 与单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT)混合在四氢呋(THF)溶液中浇铸成膜, 均一分散的 CNTs 改善了 PVC 的电学性能, 但是 CNTs 的质量分数高达 20%, 这可能是因为 CNTs 未经过修饰, 与 PVC 基体的结合力差所致。R. Jung 等^[7]将 CNTs 酸化处理后, 用阳离子表面活性剂十六烷基溴化三甲基铵将酸化后的 CNTs 在超声波作用下分散在水中。再将预处理带上负电荷的 PVC 微球过量加入到 CNTs 的水分散溶液中。由于静电作用, CNTs 吸附在 PVC 表面, 真空干燥后, 将 PVC 粒子溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中浇铸成膜, 薄膜的电导率在 CNTs 质量分数为 2.9% 时明显增加, 拉伸强度等力学性能也有提高。Wang Guojian 等^[8]先通过(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)改性 CNTs, 再将质量分数为 0.25% 的经修饰的 CNTs 与 PVC 熔融共混, 使 PVC 材料的力学性能得到显著提高。R. Blake 等^[9]使用氯化聚丙烯(PP-C)共价修饰 CNTs, 同样通过 THF 溶液浇铸成膜的方法制备了 PVC/CNTs 纳米复合材料, 增强和增韧效果十分显著。J. H. Shi 等^[10]在 CNTs 表面接上能引发原子转移自由基聚合(ATRP)的基团后接枝了聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA), 将改性后的 CNTs 混于 PVC 的 THF 溶液中浇铸成膜。PBMA 的引入大大改善了 CNTs 在 PVC 中的分散性, 使 PVC 的拉伸弹性模量和断裂伸长率都

得到大幅度的提高。上述研究表明, 经过改性的 CNTs 在较低含量时就能显著改善 PVC 的力学性能, 但多数研究使用的溶液成膜法都不能适应目前 PVC 产品的工业生产。

笔者采用 ATRP 法合成了端基为溴原子的丙烯酸酯聚合物, 在叠氮化后接入 SWNT 表面, 得到了聚丙烯酸酯改性的 SWNT。通过两辊塑炼后压制成型的工业生产方法制备了 PVC/SWNT 纳米复合材料, 研究了修饰前后的 SWNT 对 PVC 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

SWNT: 管径小于 8 nm, 中国科学院成都有机化学有限公司;

甲基丙烯酸甲酯(MMA): 化学纯, 使用前用 5% NaOH 洗涤去除阻聚剂, 再用蒸馏水洗至中性, 然后用 CaH₂ 干燥回流 2 h 后减压蒸馏, 馏分用无水硫酸钠干燥低温保存, 一周内使用, 中国医药集团上海化学试剂公司;

丙烯酸正丁酯(BA): 后处理法同 MMA, 中国医药集团上海化学试剂公司;

2-溴丙酸乙酯(EBP): 纯度 99%, 美国 Aldrich 公司;

2,2-联吡啶(Bipy): 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司;

叠氮钠: 化学纯, 上海埃坡化学试剂有限公司;

DMF: 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公

司;
 甲醇:化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;
 THF:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;
 1,2-二氯苯(DCB):化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司;
 溴化亚铜(CuBr):化学纯,使用前用乙酸、丙酮反复洗涤至淡黄色,真空干燥后使用,上海润捷化学试剂有限公司;

 悬浮法聚氯乙烯(S-PVC):HS-1000,华苏塑料有限公司;
 复合稳定剂、CaCO₃、TiO₂、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和硬脂酸:上海浦东塑料有限公司。

1.2 仪器及设备

 凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters150型,美国Waters公司;
 傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Equinox55型,德国Bruker公司;
 热重(TG)分析仪:STA449C型,德国Netzsch公司;
 透射电子显微镜(TEM):H-800型,日本Hitachi公司;
 拉曼光谱仪:LABRam-1B型,法国Dior公司;
 双辊塑炼机:X(S)K-160型,无锡市第一橡胶机械设备厂;
 万能制样机:ZHY-W型,大华试验机有限公司;

 万能试验机:DXLL-5000型,上海登杰仪器设备有限公司;
 简支梁冲击试验仪:X CJ-50型,河北承德试验机厂;
 扫描电子显微镜(SEM):Quanta 200FEG型,美国FEI公司。

1.3 试样制备

 (1) 溴端基PMMA、PBA的制备
 PMMA-Br和PBA-Br的制备 分别将物质的量比为1 3的CuBr/Bipy和不同比例的MMA或BA单体置于反应瓶中,加入5 mL DMF,密封后抽真空充氮气3次,用注射器注入EBP,在80℃油浴下反应适当时间后停止反应。冷却后加入THF,充分溶解,将溶液在甲醇中沉淀,过滤后,将滤饼用THF溶解,在甲醇-水混合(1 :1)溶液中沉淀,重复3次,

40℃真空干燥。
 PMMA-b-PBA-Br的制备 将适当比例的PM-MA-Br、BA单体、Bipy及5 mL DMF置于反应瓶中,密封后抽真空充氮气3次,在80℃油浴下反应24 h,停止反应。后处理过程同PMMA-Br的制备。

(2) 溴端基PMMA、PBA的叠氮化

 称取适当比例的PMMA-Br、PBA-Br或PMMA-b-PBA-Br和叠氮钠溶于DMF中,在25℃下搅拌反应24 h,加入THF稀释,在蒸馏水中沉淀、过滤、真空干燥,低温保存,得到PMMA-N₃、PBA-N₃和PM-MA-b-PBA-N₃。

(3) SWNT的表面修饰

 分别将SWNT和PMMA-N₃或PBA-N₃、PMMA-b-PBA-N₃按质量比1 :10在DCB中搅拌24 h,然后在氮气保护下于130℃反应60 h,冷却至室温,将混合物用适量DCB稀释,用0.45 μm孔径的聚偏二氟乙烯(PVDF)膜过滤一次后用THF洗涤,再用PVDF膜过滤,洗涤数次至滤液加入到甲醇中不产生白色絮状沉淀为止。产物在130℃下真空干燥,分别得到PMMA-SWNT、PBA-SWNT和PMMA-b-PBA-SWNT。

(4) PVC/SWNT纳米复合材料的制备

 将S-PVC粉末和助剂按表1配方在高速搅拌机中预混,用双辊塑炼机在160℃下塑炼10 min后在压力20 MPa、温度180℃下压制成型,然后用万能制样机按照国家标准制备试样。

表1 PVC/SWNT纳米复合材料的组分与配方 g

材 料	编 号				
	S1	S2	S3	S4	S5
PVC	100	100	100	100	100
复合稳定剂	5	5	5	5	5
CaCO ₃	6	6	6	6	6
TiO ₂	4	4	4	4	4
DOP	8	8	8	8	8
硬脂酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SWNT		0.1			
PMMA-SWNT			0.1		
PBA-SWNT				0.1	
PMMA-b-PBA-SWNT					0.1

1.4 结构表征与性能测试

 相对分子质量及其分布用GPC仪测试,以单分散PS为标准试样,THF为淋洗液,流速1 mL/min,柱温25℃;
 FTIR测试采用KBr压片法;
 TG测试条件为:升温速率20℃/min,氮气气氛

保护;

SWNT 的形态结构用 TEM 测试, 加速电压为 200 kV;

拉曼光谱测试条件为: 激光波长 632.8 nm, 功率 4.3 mW;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;

拉伸断裂表面形貌采用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 聚合物改性 SWNT 的表征

(1) MMA、PBA 和 PMMA-b-PBA 叠氮化的结构表征

表 2 列出不同聚合物的相对分子量和分子量分布。由表 2 可以看出, 在 PMMA-Br 的大分子与 BA 反应后, 分子量增大, 说明已成功合成了嵌段共聚物, 且各聚合物的分子量分布均较窄。

表 2 不同聚合物的相对分子量和分子量分布		
聚合物	相对分子质量	分子量分布
PMMA	1.28×10^4	1.68
PBA	1.21×10^4	1.37
PMMA-b-PBA	1.68×10^4	1.56

图 1 为不同聚合物叠氮前后的 FTIR 谱图。通过比较 PMMA 叠氮反应前后的 FTIR 谱图可以发现, 在 2140 cm^{-1} 附近出现一个很小的吸收峰, 这是叠氮的特征峰, 表明溴端基 PMMA 已成功实现叠氮化, 而叠氮基的引入是聚合物与 SWNT 反应的前提。

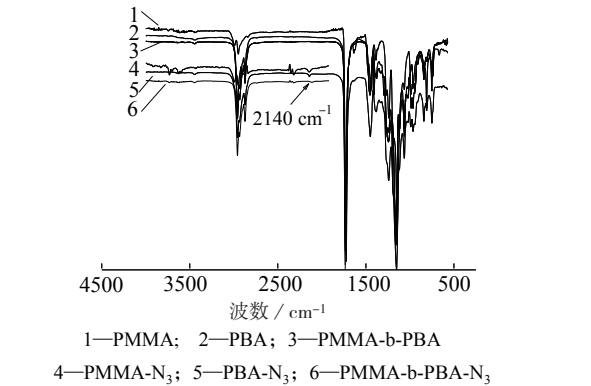


图 1 不同聚合物叠氮前后的 FTIR 谱图

(2) 聚合物改性 SWNT 的其它表征

将带有叠氮基团的不同聚合物在相同条件下与 SWNT 反应, 得到聚合物修饰的 SWNT。通过 TG、拉曼光谱和 TEM 分析了不同聚合物修饰的效果。

通过 TG 测试了聚合物对 SWNT 接枝的效率。图 2 所示聚合物修饰前后的 SWNT 的 TG 曲线。

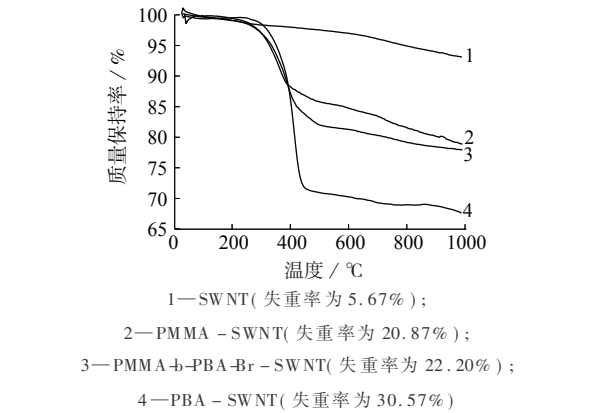


图 2 聚合物修饰前后 SWNT 的 TG 曲线

根据聚合物的失重率, 通过式 (1) 计算了每种聚合物在一个 SWNT 表面上的接枝密度 (n), 即平均多少个碳原子接上一个聚合物链。结果表明, PMMA-b-PBA、PMMA 和 PBA 在 SWNT 上的接枝密度分别为: 6 649 个/根, 4 053 个/根和 2 290 个/根。

$$n = \frac{(1 - \text{失重率}) \div \text{碳原子量}}{\text{失重率} \div \text{聚合物相对分子质量}} \quad (1)$$

SWNT 的平均管径为 4.2 nm, 密度为 2.1 g/cm^3 , 平均长度为 $20\text{ }\mu\text{m}$, 平均每根 SWNT 的表面积为 $2.63 \times 10^5\text{ nm}^2$, 含有 2.92×10^{13} 个碳原子。根据聚合物的失重率并结合表 2 可以估算 PMMA、PMMA-b-PBA 和 PBA 在 SWNT 表面的含量分别为 $2.65 \times 10^{-2}/\text{nm}^2$, $2.23 \times 10^{-2}/\text{nm}^2$, $4.83 \times 10^{-2}/\text{nm}^2$; 相当于平均每根 SWNT 上有 4.39×10^3 个 PMMA-b-PBA 分子链, 7.2×10^3 个 PMMA 分子链和 1.28×10^4 个 PBA 分子链。

拉曼光谱是研究 SWNT 的常用方法之一。SWNT 在拉曼谱图中存在三个特征吸收峰, 其中 $\omega \approx 216\text{ cm}^{-1}$ 处为径向模式吸收带, 与 SWNT 的管径大小有关, $\omega \approx 1590\text{ cm}^{-1}$ 处为切向模式吸收带, 由 SWNT 六元环中 sp^2 杂化的碳原子振动产生, $\omega_1 \approx 1290\text{ cm}^{-1}$ 处则由 SWNT 六元环中无序或 sp^3 杂化的碳原子振动产生。按照理论分析, 当聚合物以共价键形式接入 SWNT 后, 破坏了 SWNT 原有的对称结构, 碳环中以 sp^2 杂化的数量相对减少, 转化为 sp^3 杂化的碳原子。因此, ω_1 所对应的吸收强度应该增大。假设激发辐射光的光强为 I_0 , 则:

$$I_{\text{Raman}} = KVC I_0$$

式中: I_{Raman} ——拉曼光谱的光强;

K ——对于不同的拉曼谱带有不同的常数;

V ——激光照射到样品上的体积;

C ——样品的浓度(与含量呈正比)。

则有:

$$I_{\omega_d}/I_{\omega_i} = C_{sp^3}/C_{sp^2} \tag{2}$$

即 ω_i 与 ω_i 所对应的吸收强度之比等于 sp^3 杂化的碳原子与 sp^2 杂化的碳原子的含量之比。

图 3 为用聚合物修饰前后的 SWNT 的拉曼光谱图。采用峰面积积分法计算拉曼光谱图中的峰强度。积分计算结果表明, 纯 SWNT 的 $I_{\omega_d}/I_{\omega_i}$ 为 9.2%, PMMA-b-PBA 修饰的 SWNT 的 $I_{\omega_d}/I_{\omega_i}$ 为 27.2%, PMMA 修饰的 SWNT 的 $I_{\omega_d}/I_{\omega_i}$ 为 28.62%, PBA 修饰的 SWNT 的 $I_{\omega_d}/I_{\omega_i}$ 为 35.39%。由于 PBA 改性 SWNT 的接枝密度大, 相应地 SWNT sp^3 杂化的程度要高一些。这也表明接入聚合物改性 SWNT 是成功的。这与前面的 TG 结果是一致的。

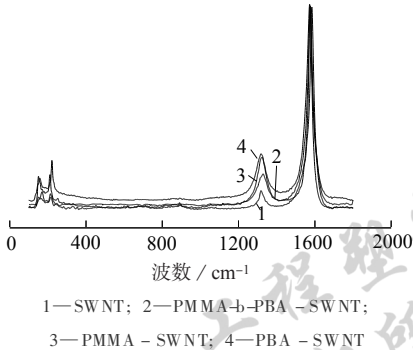
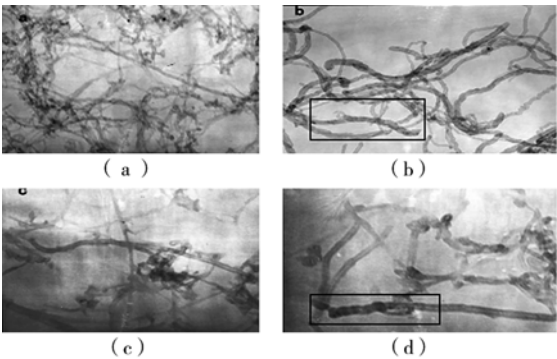


图 3 聚合物修饰前后 SWNT 的拉曼图谱

聚合物修饰前后 SWNT 的 TEM 照片如图 4 所示。修饰后(图 4b 和图 4d) SWNT 的管径明显增粗, 表面包覆了一层聚合物。这进一步证明叠氮化聚合物成功地接入了 SWNT 表面。



a、c—修饰前的 SWNT(放大 100 倍);
b、d—修饰后的 SWNT(b 放大 60 倍, d 放大 150 倍)

图 4 聚合物修饰前后 SWNT 的 TEM 照片

2.2 纳米复合材料的力学性能

各种纳米复合材料的力学性能如表 3 所示。整体来看, 在 100 g PVC 中加入 0.1 g SWNT 可以明显地改善 PVC 的冲击强度, 大幅度提高纳米复合材料

表 3 各种纳米复合材料的力学性能

编号	冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa
S1	30.10	56.96	18.00	73.40
S2	61.71	71.91	22.00	81.24
S3	96.66	66.21	65.56	86.72
S4	39.60	65.90	47.80	83.39
S5	116.19	57.16	15.00	83.30

的断裂伸长率, 同时拉伸强度和弯曲强度也有所提高, 凸显了 SWNT 作为增强材料的优势。其中 PVC/PMMA-b-PBA-SWNT 纳米复合材料的冲击强度是纯 PVC 的近 4 倍; PVC/PMMA-SWNT 纳米复合材料的冲击强度是纯 PVC 的 3.2 倍, 断裂伸长率提高了 2.5 倍, 拉伸强度提高了 16%, 弯曲强度提高了 18%; PVC/PBA-SWNT 纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别是纯 PVC 的 1.13 倍和 2.26 倍。

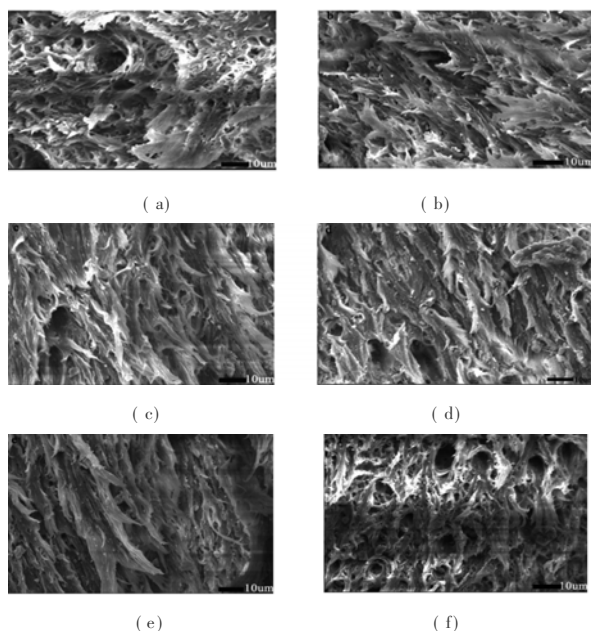
未经修饰的 SWNT 改性 PVC 仍显脆性和刚性。而用不同聚合物修饰的 SWNT 对 PVC 均具有一定的增韧增强作用, 其中尤以 PMMA 修饰的 SWNT 的增韧增强效果最为显著。PBA 修饰的 SWNT 增韧作用不甚明显, 但是其断裂伸长率和拉伸强度却有较大幅度的提高; 而用 PMMA-b-PBA 修饰的 SWNT 对 PVC 的增韧作用十分显著, 但断裂伸长率有所降低。由此可见, 各种复合材料的力学性能与这几种聚合物的力学性能相似。从这些结果可以看出, 除了 SWNT 的影响外, 用于修饰 SWNT 的聚合物的特性对 PVC 的力学性能也有较大的影响。

从相容性角度看, PMMA、PBA、PVC 的溶解度参数分别为: 9.4、8.7、9.1 (J/cm³)^{1/2}。与 PBA 相比, PMMA 与 PVC 有更好的相容性。因此 PMMA 和 PMMA-b-PBA 修饰的 SWNT 与 PVC 结合得更紧密, 增韧作用更强。

2.3 断裂形貌分析

图 5 为各种纳米复合材料拉伸断裂界面的 SEM 照片。

从图 5 可见, 纯 PVC、未修饰的 SWNT 改性的 PVC 及 PMMA-b-PBA 修饰的 SWNT 改性的 PVC 呈现相对光滑的断裂表面(图 5a、图 5b 和图 5d)。而用 PBA 和 PMMA 修饰后的 SWNT 改性 PVC 复合材料的断面则呈现了韧性断裂的特征(图 5c、图 5e 和图 5f)。这一结果与复合材料断裂伸长率的变化是一致的。从图 5f 看, 在韧性断裂的表面上出现很多均一的椭圆型的空穴。根据 W. C. J. Zuiderduin



a—纯 PVC; b—PVC/SWNT; c—PVC/PBA-SWNT;

d—PVC/PMMA-b-PBA-SWNT;

e, f—从不同角度拍摄的 PVC/PMMA-SWNT, 均放大 1250 倍

图 5 拉伸试样断裂界面 SEM 照片

等^[11]的微观硬质粒子的空穴增韧机理, 试样在拉伸过程中, 颈部区域受到三维的应力而被拔出, 纳米粒子和 PVC 之间界面的粘结因此失效。继续加压后, 纳米粒子和 PVC 之间的韧带会进一步纵向拉伸, 松懈的界面会开始变形, 从而形成椭圆形的空穴。这一过程中, 界面粘结越好, 形成的松懈/空穴/基体变形体系更加均一, 从而吸收更多的能量。不同聚合物修饰的 SWNT 与 PVC 界面的粘结强度不同, 形成的空穴的多少和均一性也不同, 导致了复合材料的韧性差别。

3 结语

(1) 红外光谱、拉曼光谱、热失重分析和 TEM 分析表明, 通过原子转移自由基聚合的 PMMA、PBA 和 PMMA-b-PBA 经叠氮化后可以有效地修饰 SWNT。

(2) 经聚丙烯酸酯类聚合物修饰的 SWNT 能很好地改善 PVC 的韧性和断裂伸长率, 同时提高 PVC 的拉伸强度。综合效果最佳的是 PMMA 修饰的

SWNT, 改性后 PVC 的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度分别是纯 PVC 的 3.2 倍、3.5 倍、1.16 倍和 1.18 倍。

(3) SEM 观察结果表明, PMMA 修饰 SWNT 对 PVC 的增韧主要是通过形成空穴吸收能量。

参考文献

- [1] Mohammad M, Winey K I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotube [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (16): 5194 - 5205.
- [2] 王国建, 郭建龙, 屈泽华. 碳纳米管的氨基化对环氧树脂力学性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34 (12): 8 - 12.
- [3] Junbo G, Zhao B, Itkis E M, et al. Chemical engineering of the single-walled carbon nanotube-nylon 6 interface [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128 (23): 7492 - 7496.
- [4] Kanagaraj S, Varanda R F, ZHIL'tsova V T, et al. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67 (15 - 16): 3071 - 3077.
- [5] Blond D, Barron V, Ruether M, et al. Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate) based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 16 (10): 1608 - 1614.
- [6] Broza G, Piszczek K, Schulte K, et al. Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (cnt) [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67 (5): 890 - 894.
- [7] Jung R, Kim H S, Jin H J. Multiwalled carbon nanotube-reinforced poly(vinyl chloride) [J]. *Macromolecular Symposia*, 2007, 249 - 250 (1): 259 - 264.
- [8] Wang Guojian, Qu Zehua, Liu Lin, et al. Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials [J]. *Material Science and Engineering A*, 2007, 472 (1 - 2): 136 - 139.
- [9] Blake R, Coleman N J, Byrne M T, et al. Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16 (43): 4206 - 4213.
- [10] Shi Jiahua, Yang Bingxing, Pramoda K P, et al. Enhancement of the mechanical performance of poly(vinyl chloride) using poly(n-butyl methacrylate)-grafted multi-walled carbon nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18 (37): 1 - 8.
- [11] Zuiderduin W C J, Westzaan C, Huetink J, et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles [J]. *Polymer*, 2003, 44 (1): 261 - 275.

STUDY ON MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES WITH POLYMERS AND TOUGHENING OF PVC WITH MODIFIED CARBON NANOTUBES

Wang Guojian^{1,2}, Wang Lijuan²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Atom transfer radical polymerization(ATRP) was applied to prepare polymethyl methacrylate-Br(PMMA-Br) , polybutyl acrylate-Br(PBA-Br) and the block copolymer(PMMA-*b*-PBA-Br) . They were further azided and then were used to modify single walled carbon nanotubes(SWNT) . The modification results were characterized by FTIR spectrum, Raman spectrum, TG and TEM. Different kinds of modified SWNTs were added into PVC to prepare nanocomposites. The experimental results showed that the mechanical properties were dramatically improved when 0.1 g modified SWNT were added into 100 g PVC . The impact strength of PVC/PMMA-*b*-PBA - SWNT was 4 times of pure PVC. PVC/PMMA - SWNT's impact strength, tensile strength and elongation at break were increased by 220% , 16% and 250% respectively. PVC/PBA - SWNT's tensile strength and elongation at break was 1.13 times and 2.26 times as much as the pure PVC. The toughening mechanism of the nanocomposites was analyzed with SEM.

KEYWORDS azidization, carbon nanotube, PVC, toughening, nanocomposite

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、省部委级优秀期刊奖, 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 项省部委级优秀期刊奖, 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 85878224
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	156(两本)
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	78
合计	71		400(优惠)	450(优惠)