

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.025

超高分子量聚乙烯聚合催化体系及制品加工技术研究进展

尹文梅¹, 黄安平², 贾军纪², 朱博超²

(1. 西北师范大学化学化工学院生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730030; 2. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 论述了超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)的几种常见聚合工艺及其催化剂体系,详细阐述了传统 Ziegler-Natta 催化剂及新型催化剂的作用机理,最后概述了几种常见的 PE-UHMW 制品加工技术及应用现状。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 聚合; 催化剂; 加工

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0100-05

Research Progress for Polymerization Catalysis System and Parts Processing Technology of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene

Yin Wenmei¹, Huang Anping², Jia Junji², Zhu Bochao²

(1. Key Laboratory of Ecological Environment, High Polymer Chemical Engineering Materials in NWNNU, Lanzhou 730070, China; 2. Chemical Research Center in Lanzhou, Chinese Petrol Natural Gas Co. Ltd., Lanzhou 730060, China)

Abstract: The polymerization and the relevant catalyst system of ultrahigh molecular weight polyethylene (PE-UHMW) were expounded and the catalytical mechanism of traditional Ziegler-Natta catalysts and other new catalysts was described in detail. Finally, the processing technologies and application status of several common PE-UHMW parts were summarized.

Keywords: PE-UHMW; polymerization; catalyst; processing

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是重均分子量大于100万的聚乙烯,是一种综合性能优异的热塑性工程塑料^[1]。与其它常见工程塑料相比,PE-UHMW因其超高的分子量而具有一般材料所不具备的优势^[2]:耐磨损,比一般碳钢和铜等金属要耐磨数倍、比尼龙耐磨4倍;冲击强度高,比聚丙烯大10倍;能吸收震动冲击和防噪声;摩擦系数很低;不易粘附异物,滑动时有极优良的抗粘着特性;耐化学腐蚀且屏蔽原子辐射;工作温度范围广;无污染,可循环利用,利于可持续发展。由于PE-UHMW具有诸多的优良品质,广泛应用于各个方面,其价格比同等品质的材料低很多,因而得到了广泛的应用,被称为“奇异的塑料”。

聚合催化技术和制品加工技术是PE-UHMW生产及应用过程中的两大关键技术,笔者主要论述了PE-UHMW几种常见的聚合工艺及其催化剂体系,重点阐述了传统 Ziegler-Natta 催化剂及铬系催化剂、茂金属催化剂、非茂金属催化剂等新型催化剂的作用机理,并对几种常见的PE-UHMW制品加工技术及应用现状进行了概述。

1 PE-UHMW 的聚合催化体系

1.1 聚合工艺

(1) 间歇淤浆法

淤浆法工艺是指催化剂和形成的聚合物均不溶于单体和溶剂的聚合反应。由于催化剂在稀释剂中呈分散体,形成

的聚合物也呈细分散体析出,整个聚合体系呈淤浆状,故称为淤浆聚合。若单将物料加入反应器,保持反应条件不变,再加入催化剂等,待反应结束后一次出料的聚合工艺称为间歇淤浆聚合。

中国石化研究院^[3]研制出了一种用于PE-UHMW间歇淤浆聚合工艺的高效CM催化剂。其制备方法是将MgCl₂粉末溶于有机溶剂中,再加入给电子体和TiCl₄,待反应完成后过滤、洗涤、干燥即制得具有较好流动性的CM催化剂。将聚合时的温度设为75℃,压力为0.6 MPa,通过在4 L的反应釜里间歇淤浆聚合2 h后,所得的PE-UHMW粉末的相对分子量达400万,颗粒分布均匀。

间歇淤浆工艺曾广泛地应用于PE-UHMW的前期生产中,具有操作简单,反应釜不用清洗等优点。间歇淤浆聚合法生产的PE-UHMW可应用于造纸机械、纺织器材、化工机械及制备高强度模量纤维。

(2) 连续淤浆法

连续淤浆法工艺是指单体及催化剂等物料不断进料,聚合物连续出料的工艺。上海化工研究院^[4]曾研制出了分子量为500万的PE-UHMW连续淤浆法生产工艺,在充满N₂的反应釜中,加入经分子筛脱水的溶剂、助催化剂及催化

联系人: 尹文梅, 硕士研究生, 主要研究方向为烯烃聚合催化剂

收稿日期: 2012-06-28

剂;通入乙烯单体,升温升压,开始聚合;反应结束后过滤,将溶剂回收至聚合反应釜内循环使用,将得到的 PE-UHMW 湿料进入汽提干燥塔;最后进行成品包装。运用该工艺生产的 PE-UHMW 产品,堆积密度为 $0.36\sim 0.40\text{ g/cm}^3$,力学性能与德国 Hostalen 产品的性能相似,填补了国内空白。

连续淤浆法生产的 PE-UHMW 产品常用于纺织机械中耐冲击、耐磨损的制件,造纸机械中的刮水板、吸水箱面板等,具有广泛的应用前景。

(3) 气相法

气相法是指乙烯和共聚单体气体在流化床反应器或搅拌床反应器中直接聚合生成固态聚乙烯的方法。与淤浆法聚合相比,气相法具有流程短、装置占地面积小、环境污染小等优点。但目前气相法生产 PE-UHMW 工艺还未系统地应用在工业生产上^[5]。

1.2 催化剂

PE-UHMW 的化学结构、聚合度等其它性质都与相对分子量有密切的联系。相对分子量是评价聚合物的重要指标之一,它直接影响 PE-UHMW 的诸多性能和应用领域。使用的催化剂不同,催化得到的 PE-UHMW 的分子量也不相同。多年来 PE-UHMW 的进展基本上可归结为催化剂的进步,目前 PE-UHMW 聚合用催化剂主要包括传统 Ziegler-Natta 催化剂、铬系催化剂、茂金属催化剂、非茂金属催化剂等^[6]。

(1) 传统 Ziegler-Natta 催化剂

Ziegler-Natta 催化剂是生产 PE-UHMW 最主要的催化剂之一。通常由 IVB~VIB 族过渡金属化合物的卤化物(主催化剂,如 TiCl_4)、IA~IIIA 族的金属有机化合物(助催化剂,如 AlEt_3)、载体、第三组分组成。其活性中心是暴露在晶体表面、边缘或缺陷处的 Ti 原子。载体的作用是增大活性中心在表面的分布范围,第三组分的作用是提供电子,阻止无规活性中心的产生,加入第三组分亦利于提高产物的细粉率^[7]。高活性的 Ziegler-Natta 催化剂可使每个 Ti 原子具有高度选择催化聚合性。

为增大其活性中心的 Ti 原子数目,通常可把 Ti 化合物负载在载体上。其 Ti 化合物活性组分可以高度分散在载体表面上,增加了催化活性中心的浓度,使链增长更易进行。陈克文等^[8]将 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 粉末和 MgCl_2 粉末混合,活性组分通过氯桥与 MgCl_2 相结合,电子向 Ti 转移,使活性中心 Ti 的电子云密度增加。研究了 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 粉末和 MgCl_2 粉末的质量比对催化剂活性、产品形貌等的影响。由于含 MgCl_2 载体的催化剂制备过程较复杂,王路海^[9]等将 MgCl_2 粉末和 SiO_2 粉末按照质量比 1:1 混合,所制得的催化剂制备过程简单,既保持了含 MgCl_2 载体催化剂高催化活性特点,又

保持了 SiO_2 载体催化剂较好的颗粒形态、较高的孔隙率和比表面积。

除催化剂载体的组成影响催化剂性能外,内给电子体对催化剂性能的影响也较为重要。内给电子体并不直接与 Ti 作用,而是通过载体媒介向 Ti 发生电荷转移,从而提高催化剂的活性和立体定向能力^[10]。

另外,其它因素如温度^[11]、有机溶剂等^[12]也对催化剂性能有所影响,但影响较小。有关 Ziegler-Natta 催化剂的研究,特别是在采用淤浆聚合和气相聚合工艺生产 PE-UHMW 方面,依然是国内外研究的热点。

郭子方等^[13]使用含有无活性氢原子的硅化合物作为内给电子体,可提高催化剂的综合性能。同时内给电子体还起到促进催化剂颗粒成型的类似助析出剂的作用,该催化剂适用于淤浆聚合工艺及要求高活性和颗粒形态良好的催化剂的组合聚合工艺。三井化学株式会社^[14]将 TiCl_4 负载在 MgCl_2 载体上,通过加入醇和内给电子体,运用间歇淤浆法聚合制备的 PE-UHMW 堆积密度可达 0.30 g/cm^3 。

R.L.Jones Jr 等^[15]将 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 粉末溶解后降温至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$,加入 TiCl_4 ,使 Ti 含量约占催化剂总质量的 40%~60%。最后用 CH_2Cl_2 洗涤若干次,真空抽干。在气相聚合反应釜中聚合后得到的 PE-UHMW 粉末颗粒大小均匀,相对分子量可达 5.6×10^6 。

杨春炳等^[16]公开了一种制备 PE-UHMW 催化剂的方法。先将 MgCl_2 和铝或硼化合物的混合物与醇接触制得镁化合物溶液,再与含至少一个羟基的酯化合物和具有烷基基的硅化合物反应,然后将上述物质与钛化合物和硅化合物的混合物反应即得到催化剂。运用该催化剂在淤浆聚合反应釜中可制备有窄粒子尺寸分布的 PE-UHMW 粉末。

在淤浆聚合过程中,还可以改变同一种催化剂的组成生产出不同分子量分布的 PE-UHMW。R.Jamjah 等^[17]运用传统的 Ziegler-Natta 催化剂,发现随着 Al/Ti 摩尔比的不断增加,所得 PE-UHMW 粉末的相对分子量逐渐降低。

(2) 铬系催化剂

铬系催化剂是指通过二氧化硅等载体加载上氧化铬,经干燥除去水分得到的催化剂。目前应用较广的是有机铬催化剂。1951 年,Unider Carbide 公司在 Phillips 公司基础上研发了 Cp_2Cr 型催化剂^[18],开创了铬系催化剂应用于烯烃聚合的先河。和传统 Ziegler-Natta 催化剂相比,铬系催化剂制得的聚乙烯树脂含有长支链组分及少量超高分子量组分,其加工性能更加优越,并扩大了聚乙烯产品的应用范围。因此,在聚乙烯生产装置改造中,采用铬系催化剂将成为增加产品牌号、提高产品性能、扩大生产能力的有效途径。据报道,广州石化已于 2011 年 3 月完成了铬系催化剂

(SLH-211)的工业化科研试验,运用该催化剂有助于聚乙烯增加牌号、提高性能、扩大产能。但由于有机铬的合成难度较大,目前有关铬系催化剂的研究仍在进一步探索中。

(3) 茂金属催化剂

茂金属催化剂^[19]指由茂金属化合物作为主催化剂和Lewis酸作为助催化剂所组成的催化体系,最早由德国科学家Kaminsky发明制成,由茂金属与助催化剂相互作用形成阳离子型催化活性中心。主催化剂由过渡金属的环戊二烯、茚基、四氢茚基和茱基等组成;助催化剂由甲基铝氧烷(MAO)或离子活化剂组成。由于茂金属催化剂具有理想的单活性中心,通过变换其配位基团又可以改变活性中心的电负性和空间环境,从而能精密地控制分子量、分子量分布、共聚单体含量和在主链上的分布及结晶构造等^[20]。

与传统Ziegler-Natta催化剂相比,茂金属催化剂具有高活性、单一的活性中心、可以有效地对共聚物结构进行调控、可实现乙烯与位阻较大的烯烃和含极性基团的烯烃间的共聚等优点^[21]。自从1991年美国Exxon公司首次成功将茂金属催化体系用于聚乙烯的工业化生产以来,茂金属催化剂及其应用技术已成为最引人注目的技术之一。目前全球对茂金属催化剂研究投资累计已超过50亿美元,世界上许多公司和研究单位都在致力于这一领域的研究开发,处于领先地位的有Exxon(现为Exxon Mobil公司)、Dow化学、三井化学公司等。

Exxon公司与日本三菱公司联合开发出Exxpol茂金属催化剂,采用气相工艺生产制备的PE-UHMW产品集橡胶的柔性和塑料的加工性及强度于一体,有40多个牌号^[22]。可以通过控制茂金属催化剂的结构来控制聚合物的各种参数,从而达到预期的性能,实现真正意义上的分子设计。Dow化学公司采用强Lewis酸化合物处理后得到了高效阳离子型催化剂,该催化剂产品为“限制几何构型”催化体系,用该催化剂生产的PE-UHMW产品具有窄的分子量分布和长链支化结构,具有很好的流变性能,解决了窄分子量分布和产品加工性能之间的矛盾^[23]。国内茂金属催化剂研发方面经过长时间探索研究,已合成出多种茂金属主催化剂和MAO助催化剂及硼阳离子引发剂。此外,还成功开发出LSG-1型硅胶载体,并成功应用于茂金属负载化工艺,性能达到国外Davion 995硅胶的水平。但是国内目前还没有自主知识产权的茂金属催化剂实现工业应用^[24]。

尽管茂金属催化剂具有诸多优点,但同时也存在着难以克服的缺点,如聚合物的表观密度低、难以控制聚合物形态、聚合过程中易发生粘釜、需大量使用昂贵的MAO做助催化剂、不适于气相法和淤浆法聚合^[25]、颗粒分布不均匀等工艺问题。故在设计、合成新的茂金属催化剂的同时,可以

从茂金属催化剂结构改变、茂金属催化剂负载方法和负载工艺、催化剂的负载量和聚合工艺等方面进行研究。

(4) 非茂金属催化剂

非茂金属催化剂是指不含有环戊二烯基团,配位原子为O, N, S, C,金属中心包括含有过渡金属元素和部分主族金属的有机金属配合物且能催化烯烃聚合的催化剂。非茂金属催化剂中金属元素主要是第VIII族中的金属,目前研究较多的为Fe, Co, Ni, Pd四种^[26],络合物的配位种类有膦氧配体,二亚胺配体和亚胺吡啶配体等。催化剂除了金属络合物之外,还需要加入助MAO或者离子型硼化物组成均相催化剂。其为单活性中心能够精确控制聚合物的链结构,且可以和含极性官能团单体反应。由于非茂金属催化剂在选择金属元素方面跨越了元素周期表的过渡金属区域,所制备的催化剂也是单活性中心催化剂,因此可以按照预定的目标极精确地控制聚合物的链结构,主要用于聚合含有酯和丙烯酸酯等官能团的烯烃^[27]。

近几年来,非茂型催化剂的研究十分活跃,尽管目前还没有成熟的工业化应用,但对试验样品的分析和表征表明,这类催化剂所得的聚烯烃产品性能优良。BP公司用MAO活化的Fe-Co络合催化剂活性相当于或高于相同条件的茂金属催化剂,新催化剂在活性及控制聚合物性能等方面具有茂金属催化剂的优点,并可以更低成本生产应用范围更宽的聚合物材料^[28]。Equistar公司开发了能生产窄分子量分布和组成范围的非茂金属催化剂。这种新型催化剂是一类含有羟基吡啶和羟基喹啉类配位基的钛络合物。配位基起着与茂金属催化剂上的环戊二烯基相同的作用,聚合活性中心单一^[29]。由此生产的PE-UHMW产品具有良好的抗冲击性和较高的透明度,且易于加工。我国对非茂金属催化剂的研究较晚,还没有形成规模,更没有进行工业化试验的研究,但目前已有多所研究院和高校在非茂金属催化剂的开发方面取得了一定进展,并设计了多种催化体系并申请了专利。

由于非茂金属催化剂具有合成相对简单、产率较高、降低催化剂成本(主催化剂成本低于茂金属催化剂,助催化剂用量较少)等特点,已成为烯烃聚合催化剂的又一发展热点,将与传统Z-N催化剂和茂金属催化剂一起推动PE-UHMW工业的发展。

2 PE-UHMW制品加工技术及应用

通过聚合工艺生产出的PE-UHMW还需通过成型加工制成制品才能获得实际应用,但由于PE-UHMW的分子链极易相互缠结,其熔体呈橡胶状高粘弹性体,熔融黏度达到108 Pa·s,熔体流动速率几乎为零,同时PE-UHMW临界剪切速率低,熔体易破裂,故需采用特殊工艺进行成型加工,可根据不同的制品用途选择不同的加工方法。

2.1 PE-UHMW 管材的加工及应用

早期的 PE-UHMW 管材加工主要采用模压烧结法,将模具装料加压后,加热塑化,冷却后取出制品。此工艺中的关键是控制好压力、温度和时间。压力小,制品质地不密实,物理力学性能差;烧结温度和时间以制品变为透明状为宜。由于 PE-UHMW 熔体黏度大,没有流动性,故不能用普通注塑机或挤出机进行成型加工,因此主要从加工设备和原辅料配方两方面进行研究改进。Jin Junyong^[30]介绍了一种运用模压烧结法生产 PE-UHMW 管材的装置,首先使模压成型板可在支架间往复运动,再将模压单元压住模压成型板后对模具里的 PE-UHMW 物料进行模压成型。该装置可缩短生产周期并实现自动化。北京塑料工程研究所采用专用单螺杆挤出机,机筒为组合式机筒和大推力螺杆,该装置可克服高黏度所引起的熔体阻力,并能有效减少物料打滑,从而保证了加工过程的稳定性,还能避免物料发热降解^[31]。朱根宝^[32]将液晶高分子与 PE-UHMW 混合后采用螺杆挤出机进行挤出,不仅简化了工艺过程,生产的管材力学性能也有了显著提高。PE-UHMW 管材广泛应用于交通运输、农业采矿、化工机械、体育等领域。

2.2 PE-UHMW 医用制品的加工及应用

PE-UHMW 具有优异的生化性能,使用 PE-UHMW 制备的医用材料除了满足良好的生物相容性^[33]外,还具有优异的力学性能,其主要应用于人体骨骼代用品、输血泵、组织支架等,其中以人体骨骼代用品应用最广泛,加工技术最为成熟。目前常用的 PE-UHMW 人体骨骼代用品加工技术以压制-烧结为主^[34],即将平均分子量大于 100 万的 PE-UHMW 粉未经压制成型后在压力为 1~2 MPa 下进行烧结,该产品可直接用于人体骨骼代用品。在膝关节中,PE-UHMW 主要作为衬垫材料,承载上下骨之间的摩擦与运动。在骨关节中,PE-UHMW 主要作为髌臼部件,在髌臼的凹处作为金属、陶瓷等材料制作的股骨头旋转、往复运动的活动空间^[33]。目前的研究重点以提高其耐磨特性、减少磨损带来的溶骨作用和关节松脱为主。影响 PE-UHMW 医用材料磨损的因素主要有年龄、性别、所替代关节、灭菌方法、运动情况等^[35]。

2.3 PE-UHMW 机械部件的加工及应用

由于 PE-UHMW 具有优异耐冲击性、耐磨性和卫生无毒性,常广泛应用于各种机械的工程零部件。在粉体食品等糖果品的包装管路上采用 PE-UHMW,使管路具有了优异的滑动特性和耐久性能。PE-UHMW 机械部件的加工技术主要有挤出加工和注塑加工两种。挤出加工生产的制品应用广泛,但不足之处是产量较低。以前,由于 PE-UHMW 的熔融性较差,注射成型加工技术被认为是非理想加工技术。近

几年随着加工技术的发展,该技术已有飞跃发展。北京塑料研究所将现有注塑设备改造,在注塑压力 8.5 MPa、冷却时间 10 s 的条件下成功将 PE-UHMW 注射成型了托轮、轴套等机械制品^[36]。

3 结语

随着 PE-UHMW 催化剂技术和产品加工技术的不断进步,PE-UHMW 生产与应用将会实现新的突破,PE-UHMW 的消费量将不断增加,发展将十分迅速。

参考文献

- [1] 刘伟娇,等. 高分子通报,2010,6(6):1-33.
- [2] Park K, et al. Ultra high molecular weight poly-ethylene UHMWPE [M]//Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering. 2th ed. New York: Informa Healthcare, 2008: 2925-2932.
- [3] 杜宏斌,等. 合成树脂及塑料,2011,28(1):40-43.
- [4] 陈允凯,等. 上海化工,1996,21(2):2-7.
- [5] 宁英男,等. 化工进展,2010,29(4):649-653.
- [6] Woo J H, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011,50(15):1557-1563.
- [7] Jones R L, et al. Macromol Symp, 2009,283-284(1):88-95.
- [8] 陈克文,等. 河北工业大学学报,2011,40(1):69-71.
- [9] 王路海,等. 精细石油化工,2010,26(2):52-55.
- [10] Zhang Hexin, et al. Polym Bull, 2011,66(5):627-635.
- [11] Kishor R, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011,122(4):2646-2652.
- [12] Talebi S, et al. Macromolecules, 2010,43(6):2780-2788.
- [13] 郭子方,等. 一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备:中国,1958622A[P].2007-10-13.
- [14] 三井化学株式会社. 超高分子量聚乙烯催化剂的制备:中国,1112373[P].2003-07-05.
- [15] Jones Jr R L, et al. Inorganica Chimica Acta, 2010,364(1):275-281.
- [16] 杨春炳,等. 具有均匀粒子分布超高分子量聚乙烯催化剂的制备:中国,00819563.3[P].2003-01-22.
- [17] Jamjah R, et al. Macromol Symp, 2008,274(1):148-153.
- [18] 刘元霞,等. 高分子通报,2002(2):29-31.
- [19] 童建颖,等. 化工生产与技术,2004,11(3):29-31.
- [20] Panitzky J, et al. Process for manufacturing ultra high molecular weight polymers using novel bridged metallocene catalysts: US, 7598329[P].2009-10-06.
- [21] 赵旭涛,等. 石油化工,2005,34(增刊):55-62.
- [22] 金栋,等. 上海化工,2005,30(10):28-31.
- [23] Lai Shih-Yaw, et al. Elastic substantially linear olefin polymers: US,5272236[P].1993-12-21.
- [24] 黄葆同. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [25] 王佳,等. 石油化工,2011,40(4):457-463.
- [26] 西晓丽. 浙江化工,2002,33(1):5-10.

- [27] 暴峰. 现代化工, 2003, 23 (4): 20-25.
- [28] 西晓丽, 等. 上海化工, 2005, 30 (7): 28-31.
- [29] 柳忠阳, 等. 科学通报, 2001, 46 (15): 1264-1267.
- [30] Jin Junyong. 一种生产超高管材装置: 中国, 101001971 [P]. 2010-07-03.
- [31] 何振强, 等. 塑料科技, 2011, 39 (6): 92-99.
- [32] 朱根宝. 改性 UHMWPE 挤出管材的制备: 中国, 2006100381 86.5 [P]. 2006-11-17.
- [33] Kurtz S M. UHMWPE in total joint replacement [M]. London: Elsevier's Science and Technology Right Department, 2004.
- [34] Sanjay R, et al. Process to sinter ultra high molecular weight polyethylene: WO, 2003031140 [P]. 2003-04-17.
- [35] 黄捷, 等. 材料导报, 2011, 25 (2): 136-140.
- [36] 明艳, 等. 合成树脂及塑料, 2002, 19 (4): 68-71.

欢迎订阅 2012 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、第三届全国期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 180 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。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2012 年定价 15 元/期, 全年 90 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 2011 年底共 39 卷 266 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 2011 年底共 20 卷 84 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 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355

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

网上订购: <http://www.epa1973.com>

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	12	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)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	236		1200 (优惠)	1300 (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
1998~2001	14	4	56	62
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
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)