

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.023

纳米聚氨酯弹性体研究进展

蔡玉海¹, 李萍², 石磊²

(1. 山东北方现代化学工业有限公司, 济南 250033; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要:介绍了纳米改性聚氨酯弹性体(PUE)及其制备方法,并对纳米CaCO₃、纳米蒙脱土、纳米SiO₂、纳米TiO₂、碳纳米管和其它纳米粒子改性PUE的研究发展情况进行了详细叙述。

关键词:聚氨酯弹性体; 纳米改性; 无机纳米粒子; 碳纳米管; 研究进展

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0091-04

Research Process of Nano-Polyurethane Elastomer

Cai Yuhai¹, Li Ping², Shi Lei²

(Shandong North Morden Chemistry Industry Co., Ltd, Jinan 250033, China; CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Nano-polyurethane elastomer and its preparation were briefly introduced, the research development of the polyurethane elastomer modified by nano-CaCO₃, nano-montmorillonite, nano-SiO₂, nano-TiO₂, carbon nanotube and other nanoparticles were discussed in detail.

Keywords: polyurethane elastomer; nano-modification; unorganic nano-particles; carbon nanotubes; research progress.

聚氨酯(PUR)弹性体(PUE)是一种既具有塑料高硬度,又具有橡胶高弹性的高分子合成材料。PUE具有耐磨性能优异,撕裂强度高,伸长率大,硬度可调范围广的特点,此外它的吸震、减震效果好,负重容量非常大,耐油以及其他化学介质的性能也特别优异。但是它的耐热、耐水以及抗静电等性能差,化学性能偏低,限制了其进一步的应用。对此许多研究者采用有机硅、丙烯酸树脂、环氧树脂、天然物质以及塑料与其共混和用短纤维填充等方法对其进行改性。然而这些改性方法存在成本太高或效果不佳的缺点^[1]。

无机纳米微粒尺寸小、比表面积大、表面能和表面张力随粒径的变小急剧增大,表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,为PUE改性指明了新的方向。这种纳米改性PUE既保持了高分子材料的优异性能又具有无机材料的相关优点,在力学、热学、电学、光学等领域,具有一些特殊的性能。近年来,纳米改性已经成为PUE改性的主要手段之一,并取得了重要进展和成果,有的甚至已经完成产业化,并创造了较大经济效益^[2]。

1 纳米PUE的制备方法

纳米PUE的制备方法主要采用溶胶-凝胶法、插层法、共混法、原位复合法等。

溶胶-凝胶法是在聚合物存在的前提下,使用烷氧金属或金属盐等先驱物和有机聚合物的共溶剂,使先驱物水解和聚合。

插层法一般可以分为单体插层原位聚合、聚合物溶液

插层和聚合物熔融插层三种。单体插层原位聚合的方法可以由热引发,也可以由引发剂引发。聚合物熔融插层不需要有机溶剂,适用于需要注射或挤出成型的聚合物。聚合物溶液插层需要合适的溶剂同时溶解聚合物和分散层状硅酸盐。

共混法可以有溶液、乳液、熔融等混合形式。这种方法存在一定缺陷,但可以通过表面改性纳米微粒来改善纳米微粒的分散性。

纳米微粒原位复合法是利用聚合物特定的官能团对金属离子进行络合吸附以及基体的空间位阻,进行原位反应生成纳米杂化材料。

此外,还可以将组装技术应用于纳米PUE的制备。它是通过对单个原子或者单个分子的可控操作,以实现纳米材料的制备,获得特定结构和相态,使其具有特殊性能。采用组装技术制备纳米PUE,一般通过“接枝到表面”和“从表面接枝”两种技术完成^[3]。

2 纳米PUE研究进展

2.1 纳米CaCO₃改性PUE

纳米CaCO₃是目前大宗的纳米材料之一,不同的粒度适用于不同的领域,在塑料、橡胶等方面有广泛应用。同其它纳米粒子有所不同,纳米CaCO₃粒子没有小尺寸效应、量子效应,也没有光学性质、电学性质、磁学性质等功能型纳米弹性体的一些典型特征。但其与基体有很强的相互作用力,

联系人: 蔡玉海, 研究员, 主要从事纳米聚氨酯弹性体研究

收稿日期: 2012-08-02

对聚合物基体能够起到增强增韧的作用,主要用于提高 PUE 的力学性能。

成都市产品质量监督检验检疫^[4]也制备了纳米 CaCO_3 改性 PUE。利用超声波处理的纳米 CaCO_3 作为填充粒子,制备的 PUE / 纳米 CaCO_3 复合材料,其强度、力学性能和抗冲蚀磨损性能比纯 PUE 优异。在纳米 CaCO_3 质量分数为 1% 时, PUE / 纳米 CaCO_3 复合材料的硬度最大、力学性能最好。在纳米 CaCO_3 质量分数为 1% 时, PUE / 纳米 CaCO_3 复合材料磨损体积和冲蚀磨损失重最小,即抗冲蚀磨损性能最优异。

更多的研究人员通过直接添加纳米 CaCO_3 改性 PUE。

李丽霞等^[5]以端羟基聚丁二烯、液化改性二异氰酸酯 (LMDI) 为原料,用或不用丁二醇作扩链剂,加入 CaCO_3 , 用机械搅拌或超声分散法合成填充型聚丁二烯 PUE (HTPB-PUE)。并对填充型 HTPB-PUE 的力学性能、热性能以及水解性能进行了研究,同时用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了弹性体的应力断裂的断口形态。结果发现,随填料加入量的增多,弹性体的强度增大; 填料加入量相同时, 纳米 CaCO_3 填充 HTPB-PUE 的力学性能和抗水解性能均优于普通 CaCO_3 填充型。

2.2 纳米蒙脱土改性 PUE

蒙脱土 (MMT) 是一种无机层状硅酸盐,它由约 1 nm 厚的硅酸盐片层组成。其晶层结构由两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体构成。片层中间吸附有可以交换的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等金属离子。MMT 具有天然的纳米结构,而且资源丰富、价格便宜,成为优秀的制备纳米弹性体的层状矿物。

对层状的纳米 MMT 改性 PUE 来说,弹性体常常采用插层聚合法制备。朱建君等^[6]从端羟基 HTPB 着手,首先在简单而温和的条件下实现 MMT 片层在液体橡胶中自发剥离,然后将这种含有预剥离 MMT 片层的液体橡胶纳米复合凝胶直接交联使用,制备出力学性能优越的 PUE / MMT 纳米弹性体。结果表明,当 MMT 的填充质量分数为 2% 时, MMT 片层在 PUE 基体中完全剥离,随着体系中 MMT 量的持续增加, MMT 片层开始发生团聚。随着有机 MMT 的加入, PUE 断裂伸长率和断裂强度增加,而杨氏模量反而降低,当有机 MMT 的填充量为 2% 时, 纳米 MMT 改性 PUE 的力学性能达到最佳值,断裂伸长率达 1159.4% (是纯 PUE 的 3.47 倍),并且材料的断裂强度也是纯 PUE 的 2.21 倍,这一结果与 MMT 在 PUE 基体中的分散状态有密切的关系。这将对纳米弹性体的工业化生产有指导意义。

包建华等^[7]采用十六烷基三甲基溴化铵为插层剂,国产钠基 MMT 为原料,制备得到了有机 MMT。以聚四氢呋喃二醇 (PTMG) 为软段, 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为硬

段, 3,3'- 二氯 -4,4'- 二氨基二苯基甲烷 (MOCA) 为扩链剂,采用原位聚合的工艺路线制备出不同硬段比例和有机 MMT 含量的 PUE / MMT 纳米弹性体。结果表明,有机 MMT 的含量对 PUE 拉伸强度可产生较大影响,当其质量分数为 3%, $n\text{NCO} / n\text{OH} = 2.15$, MOCA 扩链系数为 0.9 时,弹性体拉伸强度为 20.9 MPa。

马继盛等^[8]采用插层聚合法合成了综合力学性能优异的 PUE / MMT 纳米弹性体。 x 射线衍射结果表明, MMT 以平均层间距不小于 415 nm 的宽度分布在 PUE 基体中。加入质量分数 7.5% 左右的 MMT,弹性体的拉伸强度高于纯 PUE 基体的 2 倍,断裂伸长率则高于纯 PUE 基体的 4 倍以上。热重分析 (TG) 表明, PUE / MMT 纳米弹性体的热稳定性略有提高。

黄文勇等^[9]借助锥体磨的研磨剪切外力,将聚醚多元醇插层进入 MMT 片层中,使其片层间距扩大并发生部分剥离,从而利用本体插层聚合法制备了综合性能优异的 PUE / MMT 纳米弹性体。当有机 MMT 添加量仅为 1% 时,其拉伸强度比纯 PUE 高 30%,断裂伸长率也略有增加。TG 及吸水实验分析表明 PUE / MMT 纳米弹性体有更高的热失重温度和更低的吸水率。

2.3 纳米 SiO_2 改性 PUE

纳米 SiO_2 是无定型白色超微细粉末,呈絮状和网状的准颗粒结构,是一种无毒、无味、无污染的无机材料。它分散性好,比表面积大,表面存在不饱和的残键以及不同键合状态的羟基以及表面因缺氧而偏离了稳态的硅氧结构,因此纳米 SiO_2 具有很高的活性和很广泛的用途。

华南理工大学^[10]采用原位聚合法制备了浇注型 PUR (CPUR) / 纳米 SiO_2 弹性体,研究了牌号分别为 Aerosil R 972 和 Aerosil 200 的气相法纳米 SiO_2 在基于聚四氢呋喃二醇 (PTMG)、聚己内酯二醇 (PCL) 体系 CPUE 中的分散性、贮存稳定性以及弹性体的热稳定性和物理力学性能。结果表明,疏水型的 SiO_2 - I 和亲水型的 SiO_2 - II 在不同体系的多元醇及其预聚物、CPUE 中的分散性和贮存稳定性存在差异, SiO_2 - I 在 PCL 和 PTMG 两种体系中均有较好的分散性和贮存稳定性; SiO_2 - II 在 PCL 体系中具有较好的分散性和贮存稳定性,而在 PTMG 体系中则相对较差,甚至有大于微米级的团聚体存在。两种纳米 SiO_2 均有显著增强、增韧和提高 PCL-CPUE / 纳米 SiO_2 弹性体高温使用性能的作用,其中 SiO_2 - I 能使 100℃ 时的拉伸强度和撕裂强度分别比不添加纳米 SiO_2 的弹性体提高 1.78 和 2.13 倍, SiO_2 - II 能提高 1.84 倍和 1.13 倍。

黄国波等^[11]将经预分散处理的纳米 SiO_2 在 PUE 扩链阶段加入到反应体系中,进行原位聚合制备了 PUE / 纳米

SiO₂ 弹性体。SEM 照片显示纳米 SiO₂ 在 PUE 中基本上达到均匀分散,材料有较好的力学性能。

郭润德等^[12]将纳米 SiO₂ 经预分散后加入 PUE 反应体系进行原位聚合,表明在反应生成预聚物时加入纳米 SiO₂,由于粒子表面产生原位聚合,有利于纳米粒子团聚体分散,分散粒子的诱导结晶作用和与 PUE 大分子的化学键合使弹性体力学性能大大提高。当纳米 SiO₂ 加入量为 1%~2% 时,PUE 的力学性能有明显提高,过量的纳米粒子反而使力学性能降低。

溶胶-凝胶法也是目前纳米 SiO₂ 改性 PUE 的常用方法。该方法的特点是无机、有机分子能够均匀混合,并可精确控制其组成成分,工艺过程温度低,材料纯度高,却高度透明,有机与无机相之间可通过分子间力和共价键结合,甚至聚合物之间可通过交联而形成互穿网络结构。具体实施方法是在充分搅拌下,向分散性好的纳米 SiO₂ 溶胶中加入三乙醇胺表面改性剂,对 SiO₂ 微粒进行表面改性,经超临界干燥浓缩、紫外光照射,获得表面活性高、对 PUE 亲和好的 SiO₂ 微粒凝胶。再把稀释的凝胶经超声波分散到 PUE 聚合釜中进行原位聚合,获得 PUE/纳米 SiO₂ 复合材料。SEM 及傅里叶转变红外光谱(FTIR)检测结果分别表明,纳米 SiO₂ 均匀分布在 PUE 中,并与 PUE 的基团发生了化学反应,使弹性体的综合性能显著提高^[13]。

2.4 纳米 TiO₂ 改性 PUE

纳米 TiO₂ 是被广泛关注的纳米粒子。在 PUE 中添加纳米 TiO₂,能有效地提高基体的强度、韧性、抗冲击性、耐热性等。此外,纳米材料与树脂经过特殊复合,其表面同时存在疏水、疏油现象。可以利用纳米 TiO₂ 水油双疏性、对细菌微生物的杀灭作用及其阻隔和耐紫外线功能,通过表面涂饰技术将其均匀分布在 PUE 基体上,提高基体的抗菌和自洁能力,以及韧性、强度、耐老化性能、耐水性和耐溶剂性等^[2]。

叶思霞^[14]利用超声辅助共混法制备了 PUE/TiO₂ 弹性体,并研究材料薄膜的热稳定性、力学性能以及抗菌性能。TG 结果表明,随着 TiO₂ 含量的增加,材料的热降解速度呈现明显加快的趋势。SEM 及力学性能测试结果显示适量的 TiO₂ 可在 PUE 基体中均匀分散,从而使材料的力学性能得到提高。抗菌测试结果表明,材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有一定的抗菌作用。

王明等^[15]利用纳米 TiO₂ 表面丰富的羟基与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)中的异氰酸根反应,制备了以纳米 TiO₂ 为交联点的原位聚合 PUE/纳米 TiO₂ 弹性体。分别研究了未经表面处理纳米 TiO₂ 和酸处理纳米 TiO₂ 表面羟基含量的差异及其在 PUE 中的分散状况,比较了它们作为无机交联点制备的弹性体的力学性能及热稳定性的差异。

王红研^[16]以聚四氢呋喃醚二醇、甲苯-2,4-二异氰酸酯、3-二氯-4,4-二苯基甲烷二胺为原料,采用预聚法合成 PUE,并选用纳米 TiO₂ 对 PUE 进一步增强,通过对纳米 TiO₂ 的表面改性及超声波分散处理来促进纳米粒子在基体中更好地分散。结果表明,纳米 TiO₂ 粒子添加量相同时,PUE 材料的拉伸强度随游离 ω (—NCO) 含量增大而增大,扯断伸长率随游离 ω (—NCO) 含量增大而减小;超声波分散处理可改善纳米 TiO₂ 在 PUE 基体中的分散性,提高 PUE 的性能;纳米 TiO₂ 粒子对 PUE 基体具有增强增韧的效果。同等条件下,当纳米 TiO₂ 的质量分数为 3% 时,PUE 力学性能最好。

2.5 碳纳米管改性 PUE

碳纳米管具有优异的力学性能、导电性、热性能等,因而碳纳米管的独特性能使其在制备聚合物弹性体中具有非常广泛的用途。因此与碳纳米管复合来改善 PUE 的力学、电学、热学及生物相容性能,以扩展 PUE 的应用领域,具有极高的研究及应用价值。但碳纳米管的结构特殊,纳米量级管径和微米量级长度促使碳纳米管极易自身凝聚,自身的范德华力使得碳纳米管表面与聚合物基体粘接力很小,因此解决碳纳米管在聚合物基体中的分散性和粘结性是关键问题。

于桂英等^[17]采用超声分散溶液共混法制备出 PUE/碳纳米管弹性体,探讨了 PUE 溶解剂、碳纳米管分散剂以及成型工艺对弹性体的影响。结果表明,PUE 的溶解液宜选用 1:1 的四氢呋喃和 DMF,其溶解力为 20 mL 溶液 72 h 完全溶解 1.0 g PUE;CNTs 分散液宜采用 DMF,超声分散时间为 2.0 h 比较合适;共混成型工艺宜采用混合溶液加热后,放入真空干燥箱中干燥后,再置于空气中凝固,得到表面光滑的碳纳米管改性 PUE。

梁书恩^[18]采用多壁碳纳米管(MWCNT)对 PUE 进行改性,研究 MWCNT 用量、分散方式以及偶联剂表面处理等因素对 PUE 性能的影响。结果表明,采用超声波分散和高速剪切乳化分散,MWCNT 在 PUE 基体中达到部分纳米级分散,且两种分散方式各有利弊;当 MWCNT 用量较小时,由于其对 PUE 结晶结构的破坏作用,使 PUE 的刚性、强度和玻璃化转变温度(T_g)下降,而韧性和阻尼性能提高;随着 MWCNT 用量增大,PUE 的刚性、强度、弹性和 T_g 提高,而韧性下降;当 MWCNT 用量较大时,填料团聚现象增加,PUE 的各项性能均下降。

采用偶联剂 KH-560 对 MWCNT 进行表面处理后,PUE 各项性能下降,表明其并未显著改变 MWCNT 与 PUE 基体之间的相互作用,在表面处理中促进了填料的团聚。

张苏等^[19]采用特别的共聚物作为大分子处理剂对 MWCNT 进行表面改性。结果表明,当 MWCNT 加入质量分数为 0.2%~0.3% 时,PUE/MWCNT 纳米弹性体综合

性能较好,主要表现在拉伸强度、断裂伸长率等性能上;当MWCNT加入质量分数在0.05%~0.15%时,纳米弹性体的耐水解性能优异。

2.6 其他纳米材料改性PUE

热塑性PUE(TPUE)的应用越来越广泛,其改性技术越来越受到深入研究。马晓燕等^[20]以十二烷基季铵盐与累托石(REC)进行阳离子交换得到有机粘土(OREC),以OREC与TPUE采用熔融挤出共混法制备了TPUE/OREC纳米弹性体。结果表明,OREC在PUE中以纳米尺寸分散,纳米弹性体具有较高的动态热力学性能,其储能模量最大可提高7倍多,损耗模量最大可提高4倍多。弹性体的其他性能均有不同程度的提高,特别是OREC添加量为2%时,弹性体耐油性及耐空气老化性能最高。其初始分解温度(T_d)提高15℃,在40℃机油中浸泡168h后拉伸强度保持率达到86.14%,120℃热空气老化箱中老化72h后拉伸强度保持率达到87.10%。

分子筛是一种多孔材料,广泛用作吸附材料,用它来改性PUE也会产生很好的效果。

张田林等^[21]在国内首次提出PUE沸石型有机-无机杂化的新模式,选用表面富含活泼羟基且含有微孔直径大于0.7nm的沸石分子筛,制备出PUE沸石分子筛新型杂化材料。结果表明,其性能远优于纯PUE的性能,与PUE/有机MMT纳米弹性体的力学性能和耐热性能相近,但耐溶剂性能和回弹性优于前者。X射线衍射分析表明分子筛在杂化材料中保持原状,FTIR证实甲苯二异氰酸酯(TDI)能够与沸石分子筛表面的硅羟基进行接枝反应。

氢氧化铝化学上惰性、无毒,因此用纳米氢氧化铝(ATH)对TPUE改性则是提高TPUE性能的有效方法。

付青存等^[22]以TPUE为基体,纳米ATH作为主要改性剂,采用溶液-凝胶法制备ATH/聚醚分散体系,原位聚合法制备TPUE/ATH纳米弹性体。结果表明,纳米ATH粒子的添加量对预聚物的黏度及后续实验过程影响较大,因此纳米粒子的添加量不宜过高,选用的最大添加质量分数为5%。纳米ATH的添加可使TPUE的力学性能明显提高,材料的拉伸强度相应增加,在ATH质量分数为4%时,拉伸强度增幅为60%。而断裂伸长率随着纳米ATH添加量的增加,存在极大值现象,在ATH质量分数为3%时,断裂伸长率达到最大值645%,即使ATH的质量分数达到5%,材料的断裂伸长率仍然高于纯TPUE。

付青存等^[23]将预分散的纳米氢氧化镁[Mg(OH)₂]加入PUE反应体系进行原位聚合,制成纳米PUE。结果表明,随着纳米Mg(OH)₂添加量的增加,预聚体的黏度逐渐增大,考虑到扩链阶段体系的黏度会明显增大,若纳米粒子添加

量过大,会造成出料困难。纳米Mg(OH)₂的最大添加质量分数为5%,此时弹性体的氧指数为31,已达到难燃级别。随着Mg(OH)₂添加量的增加,材料的拉伸强度逐渐增大。

表面功能化的Fe₃O₄纳米粒子或CdTe量子点可以与二异氰酸酯直接反应形成与PUE的纳米复合物。李雪等^[24]采用共沉淀法和Stober法制备了伯胺基功能化SiO₂稳定的Fe₃O₄磁性纳米粒子Fe₃O₄/SiO₂-NH₂;Fe₃O₄/SiO₂-NH₂与二异氰酸酯及咪唑阳离子二醇、聚乙二醇的反应使其表面形成阳离子型PUE稳定层;通过阳离子型PUE与CdTe量子点表面修饰的巯基乙酸间的电荷相互作用,制备得到了PUE/Fe₃O₄/CdTe纳米复合物。结果表明,CdTe量子点均匀地分散在Fe₃O₄/SiO₂磁性纳米粒子周围,所得纳米复合物在溶剂中分散均匀,不团聚,且具有超顺磁性,并保持了CdTe量子点的荧光性能。

3 结语

用纳米材料改性PUE的研究,目前大都处于实验研究阶段,仍有许多问题亟待解决:纳米粒子比表面积大和比表面能大,粒子间很容易发生团聚。

所以首要难题是如何控制其与PUE复合过程中纳米粒子的分散与团聚。其次是PUE和纳米粒子的相互作用机理、结构与物理性能之间的关系。另外,工艺研究不太系统是阻碍工业化生产的关键问题,应加以重视。

参考文献

- [1] 刘火兵,等. 广西化工,2007(11):23-24.
- [2] 郭睿,等. 皮革与化工,2010,27(1):14-17.
- [3] 周晓谦,等. 化工新型材料,2011,39(8):4-6.
- [4] 方然. 广州化工,2012,40(8):96-98.
- [5] 李丽霞,等. 太原理工大学学报,2003,34(6):638-641.
- [6] 朱建君,等. 非金属矿,2011,34(2):1-4.
- [7] 包建华,等. 长春工业大学学报,2007,28(4):477-481.
- [8] 马继盛,等. 高分子学报,2001,(3):325-328.
- [9] 黄文勇,等. 高分子材料科学与工程,2005,21(1):191-194.
- [10] 陈晓东,等. 合成橡胶,2009,32(2):123-126.
- [11] 黄国波,等. 化工新型材料,2003,31(1):12-14.
- [12] 郭润德,等. 中国胶粘剂,2003,13(1):4-6.
- [13] 张志华,等. 材料科学与工程学报,2003,21(4):488-493.
- [14] 叶思霞. 广州化工,2009,37(7):73-75.
- [15] 王明,等. 工程塑料应用,2011,39(5):20-24.
- [16] 王红研,等. 济南大学学报,2008,22(4):343-346.
- [17] 余桂英,等. 南昌大学学报,2012,34(2):120-123.
- [18] 梁书恩,等. 橡胶工业,2009,56(9):543-546.
- [19] 张苏,等. 中国皮革,2009,38(1):26-28.
- [20] 马晓燕,等. 高分子学报,2005,5:655-660.

[21] 张田林,等. 弹性体,2004,14(5):16-19.

[23] 付青存,等. 弹性体,2007,17(2):10-13.

[22] 付青存,等. 弹性体,2008,18(2):12-15.

[24] 李雪,等. 高分子学报,2012,(6):606-612.

欢迎订阅 2013 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 26 项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 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 项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2013 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 83 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: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

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

网上订阅: <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)
2013	12	15	180	180 (单册)
合计	248		1230 (优惠)	1330 (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)
2013	6	15	90	90 (单册)
合计	95		630 (优惠)	680 (优惠)