

高熔体强度聚丙烯/低密度聚乙烯 共混体系的挤出发泡行为研究*

刘 伟 王向东

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要 利用熔体流动速率测试仪和转矩流变仪对不同比例的高熔体强度聚丙烯(HMSPP)/低密度聚乙烯(PE-LD)共混体系的流变行为进行研究,并对共混体系的流变数据进行分析。随后采用超临界 CO₂ 作为发泡剂进行了 HMSPP/PE-LD 共混体系的挤出发泡研究,并通过真密度计和扫描电子显微镜表征了发泡材料的表观密度和泡体结构参数。结果表明,纯 HMSPP 的熔体弹性优于纯 PE-LD,但是共混体系中 PE-LD 的比例在 50% 以下时,对共混体系的熔体弹性影响较小,能够保持纯 HMSPP 较好的可发性。同时少量加入 PE-LD 能够提高共混体系的泡孔密度,当 PE-LD 含量过多时,发泡倍率和泡孔密度均出现下降,泡孔分布不均匀。

关键词 高熔体强度聚丙烯 低密度聚乙烯 共混体系 挤出发泡 流变行为 泡孔密度

聚丙烯(PP)发泡材料近年来引起了人们越来越多地关注^[1-9]。由于具有优异的力学性能、高温使用性和耐化学药品性,PP 发泡材料在各种领域都得到较好的应用。然而,PP 的发泡成型加工非常困难^[10-14],主要是因为通用的等规 PP(*i*PP) 分子构造为线形,其熔体强度较低,树脂可发性较差,缺少应变硬化现象。J. G. Burt 曾经估算过适宜于其发泡成型的温度区间只有 4℃^[15]。为了改善 PP 可发性,常见方法主要有^[16-21]:(1) 提高相对分子质量;(2) 拓宽相对分子质量分布;(3) 改变分子构造,进行长链支化;(4) 填充改性;(5) 共混改性,其中共混改性的方法正引起人们越来越多的关注。

商品化的高熔体强度 PP(HMSPP) 刚性过大,制品的断裂伸长率和冲击强度低,并且价格昂贵,为了降低成本,赋予 PP 发泡材料特殊性能,常常需要在 HMSPP 中添加第二或第三组分聚合物。低密度聚乙烯(PE-LD) 具有支链结构,能够表现出适度的应变硬化现象,同时其耐撕裂性能优良,因此有望在 PP 发泡成型中得到广泛应用。

笔者采用 HMSPP 与 PE-LD 进行共混,重点研究共混体系的动态剪切流变行为和发泡行为之间的关系,探索添加 PE-LD 后对 HMSPP/PE-LD 共混体系的可发性和发泡材料泡体结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

HMSPP: 1684, 巴塞尔化工公司;

PE-LD: LD105, 燕山石化有限公司;

滑石粉母粒: 自制;

发泡助剂(GMS): 市售;

高纯度 CO₂: 北京天罡气体有限公司;

抗氧剂 1010: 汽巴精化有限公司。

1.2 主要设备及仪器

恒温烘箱: DHG-9245 型, 上海一恒科技有限公司;

同向双螺杆挤出机: PTE-35 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

旋转流变仪: MARS 型, 美国 Thermo 公司;

单螺杆串联挤出发泡机组(45/65): 自制;

扫描电子显微镜(SEM): TESCAN VEGA II 型, 捷克 TESCAN 公司;

电镜制样喷金设备: EMITECH-K550X 型, 英国 Quorum 公司;

真密度计/开闭孔率测定仪: ULTRAPYC 1200e 型, 美国 Quantachrome 公司。

1.3 实验过程及样品配方

首先将 HMSPP 和 PE-LD 在 80℃ 的烘箱中烘干 4 h, 根据表 1 比例(质量比)在同向双螺杆挤出机中进行熔融共混, 添加 0.1 份抗氧剂预防加工过程中 HMSPP 发生 β 降解。挤出机一至六区的温度设定分别为 195、200、205、210、205、200℃, 机头温度为 190℃, 螺杆转速为 100 r/min。随后将挤出造粒后的共混物经过干燥, 以备流变行为和发泡测试使用。

* 科技部科研院所技术开发研究专项资金项目
(2008EG111015)

收稿日期: 2011-08-05

表 1 实验配方			份
样品编号	HMSPP	PE-LD	抗氧剂
1 [#]	100	0	0.1
2 [#]	70	30	0.1
3 [#]	50	50	0.1
4 [#]	30	70	0.1
5 [#]	0	100	0.1

使用单螺杆串联挤出发泡机组将已经造粒并烘干的 HMSPP/PE-LD 共混体系进行挤出发泡,以超临界 CO₂ 为物理发泡剂,控制适宜的注气量。

一阶挤出机一至八区的温度设定为 190、195、200、210、205、195、185、175℃,转速为 80 r/min。二阶挤出机一至五区的温度设定为 170、170、169、168、168℃,转速为 12 r/min。熔体泵温度为 166℃,幅宽 400 mm 的片材机头和机头口模的温度分别为 165℃和 160℃。从机头挤出后发泡材料经过牵引,冷却定型。将发泡后的 HMSPP/PE-LD 共混体系样品放置 5 h 进行熟化,从中随机截取一定长度的试样,以备发泡样品性能测试使用。

1.4 性能测试与表征

MFR: 采用 MFR 仪进行研究,测试温度为 230℃;

动态剪切流变性能:采用旋转流变仪进行研究。N₂ 氛围,取直径为 25 mm、厚度 1.0 mm 样品置于平行板间,温度为 190℃,剪切频率为 0.1~100 s⁻¹;

发泡行为:采用真密度计/开闭孔率测定仪对发泡样品的密度进行测试,每组样品测试 3 次,取平均值;

采用 SEM 对发泡样品泡孔结构进行表征,将发泡样品浸泡在液氮中冷却并淬断,断面表面喷金,在不同放大倍率下观察泡体结构。泡孔密度通过 Image Tool 分析 SEM 照片,并按式(1)和式(2)计算:

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A}\right)^{3/2} \times \frac{1}{1 - V_i} \tag{1}$$

$$V_i = 1 - 1/\phi = 1 - \rho/\rho \tag{2}$$

式中: N₀ 为泡孔密度,个/cm³; n 为统计面积中的泡孔数量,个; M 为 SEM 照片的放大倍数; A 为 SEM 照片中所选择的统计面积,cm²; V_i 为发泡材料中气体所占的比例; ρ_i 为发泡材料的密度,g/cm³; ρ 为未发泡材料的密度,g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 流变行为研究

(1) 稳态剪切测试

稳态剪切测试主要包括 MFR 和稳态剪切黏度,

是衡量聚合物熔体可发性的重要指标。MFR 是表征 HMSPP/PE-LD 共混体系流动性性能的参数,对可发性影响较大。MFR 过高时,共混体系流动性过好,熔体强度不足以支撑泡孔尺寸的快速增长,泡孔容易出现破裂。MFR 过低时,又因为流动性过低导致可加工性下降。表 2 为 HMSPP 与不同配比的 HMSPP/PE-LD 共混体系的 MFR。由表 2 可知,纯 HMSPP 的 MFR 为 2.81 g/10 min,纯 PE-LD 为 16.73 g/10 min,随 PE-LD 质量的增加,共混体系的 MFR 会逐步提高,流动性过好,容易造成泡孔破裂。所以,要维持一定的可发性就应控制共混体系的 MFR 与纯 HMSPP 相差不大,既能保障良好可加工性,又能提供足够黏性维持熔体强度。

表 2 HMSPP/PE-LD 共混体系的 MFR

项目	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
MFR/g · (10 min) ⁻¹	2.81	5.43	8.06	15.34	16.73

图 1 为不同比例 HMSPP/PE-LD 共混体系稳态剪切黏度(η')与剪切频率(ω)的关系。从图 1 可看出,纯 HMSPP、PE-LD 和 HMSPP/PE-LD 共混体系在试验的剪切速率范围内都表现出典型的剪切变稀的假塑性流体特性。但在实际加工低频区内,同一剪切频率下纯 HMSPP 的剪切黏度比纯 PE-LD 高许多,它们的共混体系也随 PE-LD 质量增加出现剪切黏度线性下降,反映出 HMSPP 具有较高熔体强度,可发性较好,加入 PE-LD 后会逐渐降低共混体系的剪切黏度,对可发性产生负面影响。在高频区内,不同共混体系之间的剪切黏度相差不大。剪切黏度反映共混体系熔体强度与 MFR 相关,这是因为分子链本身结构特点造成了共混体系熔体强度变化。

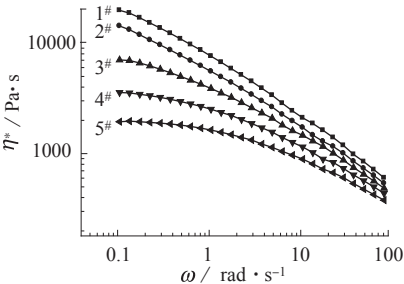


图 1 HMSPP/PE-LD 共混体系的剪切黏度和剪切速率关系

(2) 动态剪切流变测试

动态剪切流变是通过旋转流变仪以一定的小幅震荡剪切方式进行材料流变性能测试,用于测试 HMSPP/PE-LD 共混体系的线性黏弹性,所测量得到的剪切储能模量 G'是衡量共混体系可发性的重要

指标之一,能够反映共混体系熔体弹性。熔体弹性与熔体强度、可发性密切相关。 G' 越高,共混体系的熔体弹性也就越好,熔体强度也越高,可发性越好。损耗因子($\tan \delta$)是损耗角 δ 的正切值,是熔体在交变应力作用下,应变和所受到的应力相位差, $\tan \delta$ 值越小,相位差越小,共混体系弹性响应越快,黏性耗散越不明显,可发性越高。

图2和图3为不同比例的 HMSPP/PE-LD 共混体系储能模量 G' 和损耗因子 ($\tan \delta$) 与剪切频率的关系。从图2可见,在实际加工的低频区内,纯 HMSPP 的储能模量 G' 明显高于其它 HMSPP/PE-LD 共混体系,纯 PE-LD 储能模量最低。在相同剪切频率下,随 PE-LD 质量增加, HMSPP/PE-LD 共混体系储能模量 G' 有线性下降趋势。在高频区内纯 HMSPP 储能模量 G' 比其他共混体系高。从 1[#] 和 2[#] 配方的储能模量曲线可以看出,加入少量 PE-LD 的共混体系,对原本较高的熔体强度影响较小,与纯 HMSPP 的可发性较为相似。据有关研究^[22],在低频区内,不同分子结构的聚合物容易相互缠结,缠结点起到临时交联点作用,使得聚合物流动的阻力和弹性得到改善。因此在低频区内,加入少量 PE-LD 对共混体系熔体弹性影响不大。但是支化结构的聚合物分子链对剪切速率非常敏感,当剪切速率达到一定值时,主链趋于平行分布,破坏了临时交联点的存在。

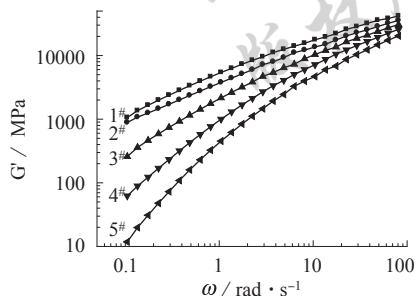


图2 HMSPP/PE-LD 共混体系剪切储能模量和剪切速率的关系

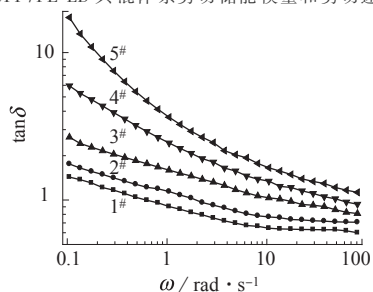


图3 HMSPP/PE-LD 共混体系损耗角和剪切速率的关系

从图3可以看出,在低频区内,当剪切频率一定时,纯 HMSPP 的 $\tan \delta$ 值很低,说明其弹性响应较快,黏性耗散现象不明显,可发性高。而纯 PE-LD

的 $\tan \delta$ 值在低频区内相对较高。说明其弹性响应慢,黏性耗散明显,可发性差。且加入 PE-LD 后,这种现象会逐渐在共混体系中体现。与储能模量和剪切频率曲线关系研究结果相似,加入少量 PE-LD 对共混体系熔体弹性影响较小,对可发性影响也较小。

图4为 HMSPP/PE-LD 共混体系通过熔体的弹性贡献 η'' 和黏性贡献 η' 作图得到的 Cole-Cole 曲线。曲线一般呈半圆形,其半径代表 HMSPP/PE-LD 共混体系的末端松弛时间。半径越大,末端松弛时间越长,体系熔体强度越强,可发性就越好。反之,半径越小,末端松弛时间越短,可发性越差。由图4可知纯 HMSPP 的曲线半径最大,可发性最好。而纯 PE-LD 的半径最小,可发性最差。当共混体系中 PE-LD 低于 50% 时, Cole-Cole 曲线半径变化不大,与前面的流变研究结果相一致。

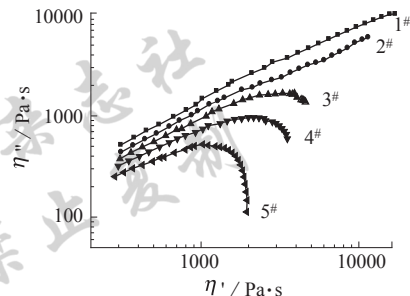


图4 HMSPP/PE-LD 共混体系的 Cole-Cole 曲线

Han 发现通过将 $\log G'$ 与 $\log G''$ 进行作图,其斜率值可用于表征共混体系的多分散性和相容性。如果斜率值介于纯两组成相之间,说明两者相容性较好。图5为 HMSPP/PE-LD 的 Han 曲线,斜率值分别为 0.61、0.70、0.80、0.95、1.15。共混体系的 Han 曲线斜率值介于纯 HMSPP 和纯 PE-LD 的 Han 曲线斜率值之间,同时随 PE-LD 质量的增加,斜率值线性上升,说明共混体系中两相有一定相容性。

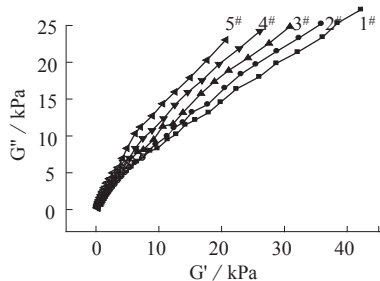


图5 HMSPP/PE-LD 共混体系的 Han 曲线

2.2 发泡行为研究

将 1[#] ~ 5[#] 共混体系经过超临界 CO₂ 挤出发泡成型机组发泡成型后,发泡样品密度 ρ_f 和未发泡前样品密度 ρ , 经过真密度计/开闭孔率测定仪测定,

并通过式(3) 计算发泡 PP 共混体系的发泡倍率 ϕ 结果如表 3 所示。

$$\phi = \rho / \rho_f \tag{3}$$

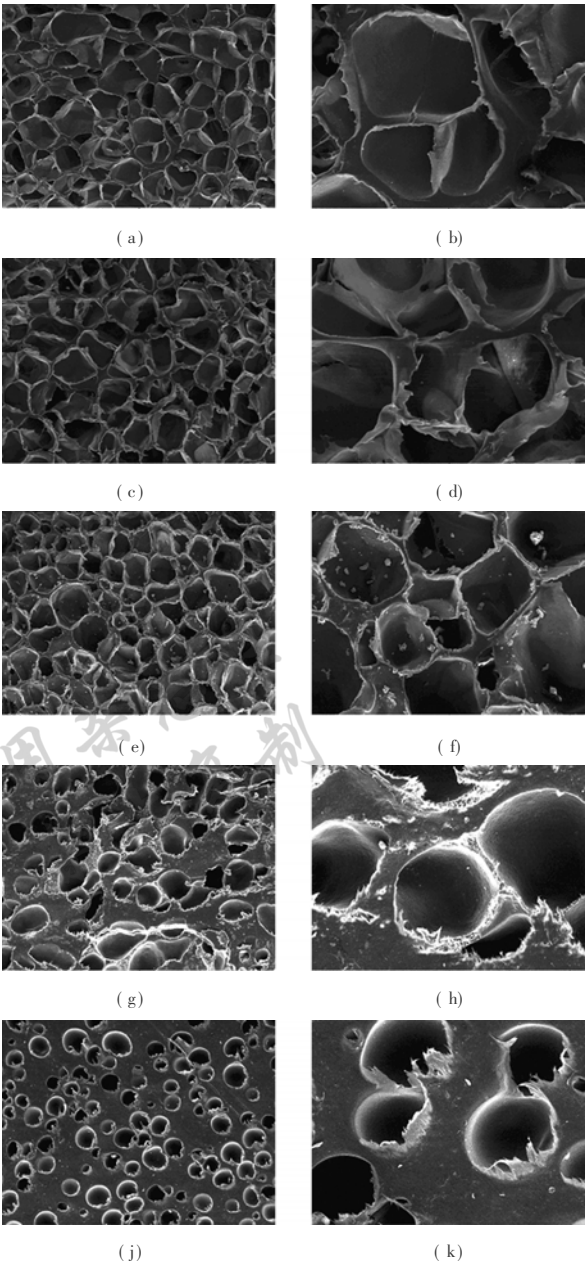
表 3 HMSPP/PE-LD 共混体系发泡前后的密度

试样编号	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_f/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	发泡倍率
1 [#]	0.11	0.903	8.2
2 [#]	0.15	0.908	6.1
3 [#]	0.16	0.912	5.7
4 [#]	0.25	0.915	3.6
5 [#]	0.34	0.920	2.7

从表 3 可以看出, HMSPP 可发性较好, 发泡后密度低至 0.11 g/cm^3 , 发泡倍率达到 8.2 倍。纯 PE-LD 可发性较差, 发泡后密度为 0.34 g/cm^3 , 发泡倍率仅为 2.7 倍。PE-LD 含量增加时, 共混体系发泡密度逐渐上升, 发泡倍率逐渐下降。当 PE-LD 质量分数低于 50% 时, 发泡密度为 0.15 g/cm^3 和 0.16 g/cm^3 , 与纯 HMSPP 的发泡密度 0.11 g/cm^3 相差不大, 与流变行为研究结果相符。这是因为加入少量 PE-LD 不会对共混体系的熔体强度产生较大影响, 所以对可发性影响也较小。控制 HMSPP/PE-LD 共混体系中 PE-LD 质量分数是获得优质、高倍率发泡材料的关键。

图 6 为 HMSPP/PE-LD 共混体系 1[#]~5[#] 配方经挤出发泡后的 SEM 照片, 放大倍率为 50 倍与 200 倍。从图 6 可见, 1[#]~3[#] 样品泡孔呈五边十二面体形状, 泡孔密度较高, 为典型闭孔材料, 泡孔分布均匀。其中当 PE-LD 加入量少于 50% 时, 2[#]、3[#] 发泡样品的泡孔密度高于 1[#] 样品, 1[#] 发泡样品泡孔壁约为 $50 \text{ }\mu\text{m}$, 2[#]、3[#] 发泡样品的泡孔壁小幅度降低。当 PE-LD 质量含量超过 50% 时, 发泡样品的泡孔形态发生较大变化。4[#]、5[#] 发泡样品中泡孔均为椭圆形, 泡孔密度很低, 分布较不均匀, 并存在一定程度开孔率。其中 5[#] 样品的泡孔密度和泡孔直径比 4[#] 更低, 所以其发泡倍率也低于 4[#] 样品。这种泡孔形态上的差异与之前研究的共混体系熔体强度有密切关系, 纯 HMSPP 的可发性较好, 而加入少量 PE-LD 对共混体系的熔体强度影响不大, 所以泡孔形态上维持高泡孔密度、高发泡倍率和闭孔五边十二面体的特征, 而纯 PE-LD 的熔体强度值不够高, 在发泡过程中熔体受到拉伸作用容易破裂, 导致泡孔破裂和气体逃逸, 造成椭圆形泡孔形态和一定的开孔结构。

泡孔密度的计算根据式(1) 和式(2), 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 纯 HMSPP 发泡后泡孔密度为 $3.17 \times 10^7 \text{ 个/cm}^3$, 加入少量 PE-LD 后, 2[#] 和 3[#] 样品



a、c、e、g、j—1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]放大 50 倍;
b、d、f、h、k—1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]放大 200 倍

图 6 HMSPP/PE-LD 共混体系发泡样品的 SEM 照片

表 4 HMSPP/PE-LD 共混体系发泡后的泡孔密度和泡孔尺寸

试样编号	泡孔密度 / $\times 10^7 \text{ 个} \cdot \text{m}^{-3}$	泡孔尺寸 / μm
1 [#]	3.17	341.72
2 [#]	3.39	328.32
3 [#]	3.45	296.17
4 [#]	2.54	261.84
5 [#]	2.38	242.42

发泡后的泡孔密度达到 $3.39 \times 10^7 \text{ 个/cm}^3$ 和 $3.45 \times 10^7 \text{ 个/cm}^3$, 泡孔密度逐渐上升, 这主要是因为 PE-LD 具有典型的支链结构, 其支链点起到了泡孔成核

的作用。泡孔尺寸也逐渐下降, 从 341.72 μm 降低至 296.17 μm 。PE-LD 的加入可明显改善共混体系泡孔形态, 当 PE-LD 占共混体系主要组成成分时, 泡孔密度和泡孔尺寸都会出现大幅度降低, 这与共混体系发泡后出现的泡孔破裂和气体逃逸有关。

3 结论

(1) 稳态剪切测试发现, 纯 HMSPP 的 MFR 和剪切黏度都比较适合发泡工艺, 而纯 PE-LD 由于流动性能过好, 熔体强度值较低, 可发性较差。随 PE-LD 含量的增加, 共混体系的可发性逐渐下降。

(2) 动态剪切测试发现, 纯 HMSPP 的熔体弹性要优于纯 PE-LD, 所以其可发性也较好。当 PE-LD 质量分数低于 50% 时, 共混体系的熔体弹性仅受到较小的影响。能够维持纯 HMSPP 较好的可发性。

(3) 发泡行为研究发现, 当共混体系中 PE-LD 质量分数低于 50% 时, 发泡倍率和泡孔密度高, 泡孔分布均匀。同时少量加入 PE-LD 还能提高共混体系的泡孔密度。而 PE-LD 含量过多时, 发泡倍率和泡孔密度均出现下降, 泡孔分布不均匀。

参考文献

- [1] 王向东, 刘本刚, 张玉霞, 等. 挤出发泡聚丙烯研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(11): 74-77.
- [2] Park C B, Burgun S, Bruker M, et al. Noise and vibration conference: Novel acoustical polyolefin foams[C] // SAE Tech Paper, 2001, 01-1556.
- [3] Agarwal P K, Mehta A K. Foamable PP Polymer: US, 6174930 [P]. 2001-01-06.
- [4] Bradley M B, Philips E M. ANTEC: Novel Foamable polypropylene polymers[C] // US: SAE Tech Paper, 1990: 717-720.
- [5] Park J J, Katz L, Gaylord N G. Polypropylene Foam Sheets: US, 5116881 [P]. 1992-05-26.
- [6] Lugao A B, Cardoso E L, Gouveia A S, et al. Electrochemistry-OPP progress report: high melt strength PP[C] // Brazilian: Embrarad, 2001: 7-8.
- [7] Wang X D, Zhang Y X, Liu B G, et al. Crystallization behavior and crystal morphology of linear/long chain branching polypropylene blends[J]. Polymer Journal, 2008, 40: 450-454.
- [8] Arcana M, Bundjali B, Yudistira I, et al. Study on properties of polymer blends from polypropylene with polycaprolactone and their Biodegradability[J]. Polymer Journal, 2007, 39(11): 1337-1344.
- [9] Gao X, Mao L X, Jin R G, et al. Structure and mechanical properties of PP/EPDM/attapulgite ternary blends[J]. Polymer Journal, 2007, 39(10): 1011-1017.
- [10] Hashimoto K, Saito H. Crystallization after orientation relaxation in polypropylene[J]. Polymer Journal, 2008, 40(9): 900-904.
- [11] Furukawa T, Sato H, Kita Y, et al. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry[J]. Polymer Journal, 2006, 38(11): 1127-1136.
- [12] Hild S, Boger A, Troll C, et al. Nucleation and crystallization of low isotactic polypropylenes with statistically distributed stereocenters crystallization of low isotactic polypropylenes[J]. Polymer Journal, 2009, 41(12): 993-1004.
- [13] Park C B, Cheung L K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37(1): 1-10.
- [14] Naguib H E, Park C B, Reichelt N. Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(4): 2661-2668.
- [15] Burt J G. The elements of expansion of thermoplastics, Part II [J]. Journal Cellular Plastic, 1978, 14: 341.
- [16] Vermogen A, Karine M V, Roland S. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites[J]. Macromolecules, 2005, 38: 9661-9669.
- [17] Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, et al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46: 10237-10245.
- [18] Gopakumar T G, Lee J A, Kontopoulou M. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites[J]. Polymer, 2002, 43: 5483-5491.
- [19] Zhai W T, Wang H Y, Yu J, et al. Foaming behavior of isotactic polypropylene in supercritical CO_2 influenced by phase morphology via chain grafting[J]. Polymer, 2008, 49(6): 3146-3156.
- [20] Liao R G, Yu W, Zhou C X. Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semi-crystalline polymers[J]. polymer, 2010, 51(11): 6334-6345.
- [21] He C X, Costeux S, Paula W A, et al. Molecular structure of high melt strength polypropylene and its application to polymer design[J]. Polymer, 2003, 44(11): 7181-7188.
- [22] Edward K, Wang W J, Zhu S P, et al. Rheological and thermomechanical properties of long chain branched polyethylene prepared by slurry polymerization with metallocene catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(2): 307-316.

STUDY ON HIGH MELT STRENGTH POLYPROPYLENE/LOW DENSITY POLYETHYLENE BLENDS EXTRUSION FOAMING BEHAVIOR

Liu Wei, Wang Xiangdong

(School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT High melt strength polypropylene was blended with low density polyethylene, and the rheology behavior was studied by melt flow rate instrument/torque rheometer, and rheological data was analysed. Then the blends were extrusion foamed with supercritical CO₂ as vesicant, foam density and morphology of HMSPP/PE-LD blends were tested by using densimeter and SEM. The result showed that melt elastic of HMSPP was better than that of PE-LD. However, melt elastic of blends were slightly affected when PE-LD content was lower than 50%, blends possessed excellent foamability. Adding PE-LD within certain content to blends would increase cell density of blends. When PE-LD exceed certain content, foaming rate and cell density of foam samples would greatly decrease.

KEYWORDS high melt strength polypropylene, low density polyethylene, blend, extrusion foaming, rheology behavior, cell density

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。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 2010 年底共 38 卷 254 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 2010 年底共 19 卷 77 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 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	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)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	192(两本)
2012	12	15	180	180(单册)
合计	237		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
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	
2003	6	6	36	72
2004	6	7	42	
2005	6	7.5	45	93
2006	6	8	48	
2007	6	9	54	108
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)