

PET/聚烯烃共混改性的研究进展

陈枫 何鹏

(中国石化扬子石油化工有限公司南京研究院,南京 210048)

摘要 从聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/聚烯烃(PO)共混物的形态结构、力学性能、结晶性能、气体渗透性能和加工流变性能、生物降解等方面详细阐述了国内外 PET/PO 共混改性的最新研究进展,并对 PET/PO 共混物的发展趋势作了简要分析。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 聚烯烃 共混 改性

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种重要的工程塑料,具有耐磨、耐热、电绝缘性好及耐化学药品优良等性能,主要用于瓶、电子等方面。但其玻璃化转变温度(T_g)和熔点较高,在常温下,结晶速度慢、冲击韧性差等不足阻碍了其在某些方面的应用。共混改性是提高聚合物力学性能的一种途径,近年来,PET 与其它聚合物共混改性的研究越来越多。聚烯烃(PO)是重要的通用塑料,其产量大、价格低,具有优异的物理、化学性能,但存在力学强度低、耐热性差等问题。将 PET 与 PO 共混不仅可延伸二者原有的性能和应用领域,进一步优化其性能,而且可实现性能互补,提供力学性能和阻隔性的平衡(加工性除外),从而扩大其应用范围^[1-2]。

本文中 PO 专指聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP),笔者从共混物的形态结构、力学性能、流变性能、结晶性能和气体渗透性能等方面介绍了 PET/PO 共混改性研究的最新进展。

1 PET/PO 共混的研究现状

PET 和 PO 分子结构上的差异,造成两者极性相差大而互不相容,使得共混体系的力学性能和阻隔性能下降。为改进共混材料的性能,通常在聚合物混合物中加入接枝或嵌段共聚物进行增容。合适的增容剂能降低不相容聚合物间的界面张力,使得一相在另一相中较好地分散,获得良好的物理、力学性能。PET/PO 体系用增容剂主要包括:甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝 PO^[3]、(乙烯/GMA)共聚物(EGMA)^[4-6]、(乙烯/丙烯酸乙酯/GMA)三元共聚物(EEAGMA)、马来酸酐(MAH)接枝 PO^[7-9]、丙烯酸(AA)共聚物^[10]、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)^[11]、(乙烯/丙烯/丁烯)三元共聚物(EPDM)、含氰酸酯的化合物^[12]、马来酰亚胺(MI)、马来酸二乙酯(DEM)等。近年来,有学者将共聚酯用作 PET/PO 的共混增容剂,M. B. Coltelli 等在酯交换反应催化剂 $Zn(OOCCH_3)_2$ 和 $Ti(Obu)_4$ 的存在下,采用 DEM 功能化 PO 进行反应共混的方法增容^[13-14]。此外,采用无机纳米填料增容也可获得混合物较好的分散相和稳定的相形态^[15-16]。

2 PET/PO 共混物的形态与物理性能

2.1 形态结构

PET/PO 属热力学不相容体系,由 PET 和 PO 简单二元共混研究可知,PO 以球状颗粒分散在 PET 基体中,分散相与

基体之间界面结合力差、界面张力大、分散相尺寸大、分布不均匀,要实现共混改性的目的,必须通过增容的手段来提高两者的相容性^[17-18]。

吴德峰等^[19]认为,若要形成以 PET 为分散相,PP 为连续相的两相结构,PET 的质量分数须控制在 40% 以下,超过此极限则会发生相反转,当 PET 质量分数为 50% 时,共混物具有两相连续与“海-岛”结构共存的相形态。研究表明,经过熔融共混和拉伸,PET 以微纤形式分散在基体 PP 中,形成 PET/PP 微纤复合增强材料^[20];其中,分散相 PET 的成纤对基体 PP 的结晶形态产生了影响,在远离 PET 微纤区域,PP 以球晶的形式存在;而在邻近 PET 微纤区域,PP 以 PET 微纤为核,在垂直于微纤方向生成横晶,形成了串晶结构^[21-22]。增容剂的加入会使微纤与基体间的作用增强,有利于微纤的形成,且分散均匀性好,但微纤变短,此外,GMA 的大体积结构减少了聚合物分子链中的交联和链分离^[23-25]。A. Ben-hamida 等^[26]研究用(乙烯/丙烯酸丁酯/GMA)三元共聚物(EBAGMA)作 LDPE/PET 体系的增容剂,分别使用 EBAGMA/LDPE 和 EBAGMA/PET 的熔融混合物对体系进行增容改性,扫描电子显微镜(SEM)分析发现,使用这两种母料配方都呈现较好的界面连接相。Li Shucai 等^[27]用 EBAGMA 作为 PET/HDPE 共混体系的增容剂,认为 EBAGMA 中的环氧基团与 PET 中的羧基和羟基基团反应,提高了两相界面的粘结力和共混物的相分散能力。C. P. Papadopoulos 等^[28]对 PET/PP 不同的相容剂进行了比较。研究发现,热塑性 PO(TPO)使马来酸酐(MAH)接枝 PP(PP-g-MAH)的增容效果有了明显提高,原因可能是 TPO 降低了界面应力,阻碍了 PP-g-MAH 向 PP 内部的转移,使界面处的增容剂保持较高的浓度,从而提高增容效果。D. E. El-Nashar 等^[29]采用丙烯酸接枝 LDPE(LDPE-g-AA)作为 LDPE/PET 的共混增容剂,研究表明,增容剂质量分数在 7% 之内,LDPE/PET/LDPE-g-AA 三元共混体系表面平滑、柔韧性改善、分散较好、拉伸性能提高;超过 7% 则不能提高体系的性能。M. B. Coltelli 等^[30]认为以 ZnO 为酯交换催化剂,超低密度聚乙烯接枝 DEM(ULDPE-g-DEM)和(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯)接枝马来酸二

乙酯(SEBS-g-DEM)能提高PET/LDPE体系的相容性及分散相粘结力,其中,SEBS-g-DEM在PET/LDPE三元体系中产生的界面张力更低。在PET/PP/纳米材料体系中,TiO₂通常分散在PET/PP相界面和PET微滴中,起到增容剂的作用。由于TiO₂可降低体系混合自由能,阻止PET微滴的聚集,因而PET/PP/TiO₂纳米混合体系具有更好的混合形态^[31]。此外,增容剂的加入使得粘土在PP/PET中更易分散,粘土微粒分散尺寸更小^[32]。

2.2 力学性能

由于化学结构的明显差异,PET/PO二元共混体系的微观不相容性导致其力学性能较差。M. Kaci等^[33]用EBAG-MA三元共聚物分别作LDPE/PET原料和回收料共混的增容剂,结果表明,无论是原料还是回收料,EBAGMA对于PET/LDPE共混体系的增容效果明显,当加入5份或10份EBAG-MA时,缺口冲击强度明显改善,最高可达15 kJ/m²;此外,在70/30的LDPE/PET共混物中,添加质量分数为15%的EBAGMA三元共聚物,PET粒子能更好地分散在LDPE基体中,最终体系的物理力学性能有所提高。

陆丽浓等^[34-35]利用HAAKE流变仪,采用熔融法分别制备了接枝物HDPE-g-GMA和HDPE-g-(GMA-co-St),并将所得接枝物作为PET/HDPE合金的共混增容剂,结果表明,HDPE-g-(GMA-co-St)能更好地提高共混体系的综合力学性能;此外,(乙烯/丙烯酸丁酯/GMA)三元共聚物(PTW)作为HDPE/PET体系的反应性增容剂,可促进界面粘结和分散相粒子的细化,不仅可提高体系的相容性,而且可改善共混物的加工性能。沈经纬等^[36]用挤出-拉伸-注塑法制得的PET/PP微纤复合材料的拉伸强度和弹性模量分别比纯PP提高了20%和70%,若加入质量分数为3%的PP-g-MAH可使性能进一步提高^[37]。K. Friedrich等分别将挤出-冷拉后的PET/PP共混物进行压制和注射成型(用GMA作增容剂),结果发现,注射成型后的弯曲强度和拉伸强度比纯PP提高了60%~70%,而压制成型后的力学性能达到玻纤(GF)增强PP的性能,冲击强度比GF增强的稍高,是纯PP的3~4倍。还有研究表明,由于PET微纤及横晶对PP的增强增韧作用,PET/PP微纤复合材料的实际强度比Tsai-Hill方程计算值稍高^[38],且PET能在一定程度上提高PP的干滑动磨损性能^[39]。Zhang Hongsheng等^[40]研究发现,在PET中添加线形低密度聚乙烯接枝MAH(LLDPE-g-MAH)后,体系的物理、力学性能显著提高,尤其添加质量分数为10%时,断裂伸长率达到352.8%。此外,还发现SEBS-g-MAH对回收PET/LLDPE共混物性能的改性效果比未接枝的SEBS更好,当SEBS-g-MAH质量分数为10%时,共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高至14.73 kJ/m²和267.5%^[41]。A. Ajji^[42]将茂金属聚乙烯和接枝MAH改性茂金属聚乙烯形成的核壳结构的物质与PET进行共混,发现共聚物具有较好的界面粘结力,在拉伸比率为2.5%时,拉伸强度和弹性模量明显增加,小于3%时,断裂伸长率获得很大提高,最高达到

120%左右。P. Jakubowska等^[43]将不同浓度PET粉末改性的LDPE复合材料进行薄膜拉伸试验,并测试不同拉伸方向薄膜的性能,发现薄膜的断裂强度和弹性模量与样品的裁取方向有关,对于所有PET浓度样品,在与纵向倾斜45°裁取薄膜试样的模量值更高些,在横向方向试样的弹性模量值最低,因此认为,LDPE薄膜在熔融状态经过口模挤出经冷却辊拉伸时,发生了某种取向。

2.3 结晶性能

由于PET结晶速度慢,大大限制了其作为工程塑料用于注塑制件。因此,PO对PET的力学性能和流变性能改善的同时,结晶性能的改善也是一个重要研究内容。众所周知,聚合物的力学性能受其结晶行为的影响较大,对于结晶性聚合物共混物来说,由于第二组分的存在,改变了结晶组分在共混物内的化学与物理环境。因此,结晶行为不仅取决于两熔体组分的相容性,与第二组分是否起到异相成核作用或两组分界面间是否具有诱导成核作用有关。

Li Zhongming等^[23]发现,原位PET微纤作为全同立构聚丙烯(iPP)和PE的成核剂,在剪切流动场存在3种晶核源:典型的横晶、纤维核、纤维辅助线列引发的核。P. Jakubowska等^[43]研究PET固体粉末对PO加工和应用性能的影响,结果表明,固态PET粉末在PO中起到均相成核剂的作用,其中对PP的影响较大,可作为iPP的 α 相成核剂;当纯PE的结晶度为27%时,复合体系PE的结晶度在25%~29%之间变化;而对于PP/PET体系,结晶度的变化则较大,这些体系iPP结晶度在31%~44%之间变化,相应地纯iPP和PET质量分数达到1.5%时,体系的结晶度较高。吴德峰等^[44]认为,在PET/PP共混体系中,两相界面或PP组分对PET没有明显的异相成核效应,但会降低PET结晶的完整性;当PP为连续相时,已结晶的极性PET颗粒对PP组分的异相成核作用较为明显;当PP为分散相时,已经结晶为固态的PET组分在一定程度上阻碍了PP分子链的运动,PP组分只能在分散的本体相中规整堆砌,均相成核趋势加大。而Tao Youji等^[45]研究回收PET(*r*-PET)与PP共混时,发现*r*-PET结晶温度降低,从而认为PP对PET的结晶具有异相成核效应。此外,蒋雪璋^[46]用GJY-3型光学解偏振仪测定了PET/PP(3:1)合金的结晶动力学Avrami指数为3。李迎春等^[47]在PET/PP(EPDM、HDPE)共混体系中,分别加入少量的增容剂PP-g-MI(EPDM-g-MAH、PE-g-MI),发现增容剂对PET的结晶有较强的促进作用,使其冷结晶温度降低,改善了PET的加工性能;并且能大幅度提高共混物的冲击强度。

2.4 气体渗透性能

PET聚合物主链中存在苯环,分子链比较硬,以及分子具有较强的极性等特点赋予了PET树脂对非极性气体等物质良好的阻隔性能。R. J. Shields等^[48]研究了PE/PET共混体系中微纤增强聚合物(MFC)的氧气渗透性。结果表明,与纯PE膜相比,MFC薄膜拥有突出的氧气阻隔性,其中最佳的氧气渗透性仅为纯PE的1/4,而且加工工艺和冷却条件

比纤维取向对阻隔性能具有更大的影响;此外,许多 MFC 薄膜的拉伸强度和弹性模量均超过纯 PE,其中最好的薄膜是未增强基体 PE 树脂弹性模量的 3 倍、拉伸强度的两倍。

2.5 加工流变性能

材料的最终使用性能在很大程度上取决于加工过程中形态结构的变化,高分子材料的流变特性能够准确地反映其形态结构的变化。PET/PP 共混体系微观不相容的相形态显著影响其动态、稳态等宏观流变行为,增加了体系动态弹性响应,频率依赖性增加;且不相容的相形态具有稳态剪切的敏感性。此外,增加 PET/PO 共混物中一种组分的含量可导致相转变,引起共混物的粘度和性能下降^[49]。M. Heino 等^[50]研究了 SEBS、SEBS-g-MAH、SEBS-g-GMA 增容 PET/PP 共混物的流变行为,其中 SEBS-g-GMA 对共混物熔体粘度的提高影响最为明显,认为与环氧基团和 PET 的端基反应能力较强有关。Li Shucai 等^[27]通过哈克流变仪和毛细管流变仪研究了 EBAGMA 增容 HDPE/PET 共混体系的流变性能,结果表明,共混体系熔体为假塑性流体,由于反应性增容,EBAGMA 的加入不仅加强了 HDPE 和 PET 界面粘结力,促进了相分散,而且缩短了塑化时间,材料加工性能进一步改善。徐鸿升等^[51]研究了 HDPE/PET 原位微纤化共混物的动态流变性能,发现在测试的角速度在 0.01 ~ 100 rad/s 范围内,共混物的复数粘度随着微纤含量的增加而增大,共混物复数粘度的对数和微纤的含量呈线性关系,且线性的斜率随着角频率的增加而下降。当微纤的质量分数大于 20% 时, $\lg G'$ - $\lg \omega$ 和 $\lg G''$ - $\lg \omega$ 关系曲线在 $\omega \rightarrow 0$ 时,曲线偏离线性关系,说明共混物在低频区域出现“末端区效应”,损耗模量 - 频率曲线和焓关系曲线在低频区偏离线性。

2.6 生物降解

由于竹炭内部有无数空洞,并且具有微生物生长的营养物质,有利于微生物的吸附和繁殖,达到生物降解的效果。C. W. Loua 等^[52]在 PET/PP 的共混物中添加竹炭来提高共混物的自然降解能力,达到避免污染环境的目的。

3 结语

合适的增容剂和加工工艺使 PET 改性 PO 的耐热性、阻隔性和力学性能进一步提高,不仅可拓宽 PO 的应用领域,而且是 PO 工程化应用的前提。PET 作为工程塑料使用时存在诸多加工的不便和使用性能上的缺陷,而 PET 和 PO 的共混改性在一定程度上弥补了其在某些性能上的缺陷,受到了越来越多的重视,并有逐步取代传统树脂如(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (ABS)、PBT、聚碳酸酯 (PC) 等的趋势。

PO 和 PET 产品的主要研究方向是废旧材料,废弃 PET 的再利用制备工程塑料的研究,在发达国家已取得显著成效,而国内该领域还处于刚起步阶段,随着国家环境保护的投入和人们环境意识的提高,回收 PET 的再利用研究必将取得快速发展。

参考文献

[1] Utracki L A. Polymer Blends Handbook [M]. Amsterdam: Kluwer

Academic Press, 2003.

- [2] Dimitrova T L, et al. Polymer, 2000, 41(13): 4817 - 4824.
- [3] Pracella M, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 98(5): 2201 - 2211.
- [4] Benhamida A, et al. Macromol Mater Eng, 2009, 294: 122 - 129.
- [5] Loyens W, et al. Polymer, 2003, 44(1): 123 - 136.
- [6] Loyens W, et al. Polymer, 2003, 44(17): 4929 - 4941.
- [7] Aglietto M, et al. J Mater Cycles Waste Manag, 2004, 6(1): 13 - 19.
- [8] Sanchez-Solis A, et al. Polymer, 2001, 42(17): 7335 - 7342.
- [9] Dorscht B M, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 1116 - 1122.
- [10] Torres N, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 2377 - 2386.
- [11] Yu Z Z, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1462 - 1472.
- [12] Bae T Y, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 81(5): 1056 - 1062.
- [13] Coltelli M B, et al. Polymer, 2007, 48: 1276 - 1286.
- [14] Coltelli M B, et al. Polym Degrad Stab, 2005, 90: 211 - 223.
- [15] Filippone G, et al. Polymer, 2008, 49: 1312 - 1322.
- [16] Ginzburg V V. Macromolecules, 2005, 38: 2362 - 2367.
- [17] 丛后罗, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 73 - 75.
- [18] 孙东成, 等. 工程塑料应用, 2001, 29(8): 43 - 45.
- [19] 吴德峰, 等. 塑料科技, 2007, 35(1): 28 - 31.
- [20] Friedrich K, et al. Compos Sci Technol, 2005, 65(1): 107 - 116.
- [21] Apostolov A A, et al. Progr Colloid Polym Sci, 2005, 130: 159 - 166.
- [22] Krumova M, et al. Progr Colloid Polym Sci, 2005, 130: 167 - 173.
- [23] Li Zhongming, et al. Polymer, 2005, 46: 5358 - 5367.
- [24] 候静强, 等. 塑料科技, 2006, 34(3): 24 - 27.
- [25] Sarami R, et al. Iran Polym J, 2008, 17(4): 243 - 250.
- [26] Benhamida A, et al. Macromol Mater Eng, 2009, 294: 122 - 129.
- [27] Li Shucai, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 3559 - 3564.
- [28] Papadopoloulou C P, et al. Polymer, 2000, 41: 2543 - 2555.
- [29] El-Nashar D E, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 1929 - 1937.
- [30] Coltelli M B, et al. Polym Eng Sci, 2008, 48(7): 1424 - 1433.
- [31] Li Wenjing, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2009, 47: 1616 - 1624.
- [32] Calcagno C W, et al. J Appl Polym Sci, 2009, 114: 281 - 287.
- [33] Kaci M, et al. Macromol Mater Eng, 2005, 290: 987 - 995.
- [34] 陆丽浓, 等. 中国塑料, 2007, 21(9): 32 - 35.
- [35] 陆丽浓, 等. 塑料科技, 2007, 35(11): 42 - 46.
- [36] 沈经纬, 等. 复合材料学报, 2004, 21(4): 33 - 39.
- [37] 候静强, 等. 塑料科技, 2006, 34(3): 24 - 27.
- [38] Funchs C, et al. Compos Sci Technol, 2006, 66: 3161 - 3171.
- [39] Neogi S, et al. Bull Mater Sci, 2003, 26(6): 579 - 583.
- [40] Zhang Hongsheng, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 3546 - 3553.
- [41] Zhang Hongsheng, et al. Eur Polym J, 2007, 43: 3662 - 3670.
- [42] Ajji A, et al. J Mater Sci, 2002, 37: 3893 - 3901.
- [43] Jakubowska P, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 109: 1993 - 1999.
- [44] 吴德峰, 等. 塑料科技, 2007, 35(1): 28 - 31.
- [45] Tao Youji, et al. Eur Polym J, 2007, 43(8): 3538 - 3549.
- [46] 蒋雪璋. 合成技术及应用, 2003, 18(4): 13 - 16.
- [47] 李迎春, 等. 塑料工业, 2004, 32(6): 17 - 19, 30.

[48] Shields R J, et al. Compos Part A-Appl S, 2008, 39 (6) : 940 - 949.

[49] 吴德峰,等. 化工学报, 2007, 58(5) : 1 320 - 1 324.

[50] Heino M, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 241 - 249.

[51] 徐鸿升,等. 中国塑料. 2006, 20(6) : 18 - 21.

[52] Loua C W, et al, J Mater Process Tech, 2007, 192: 428 - 433

THE LATEST PROGRESS IN THE RESEARCH OF BLENDING PET/POLYOLEFIN

Chen Feng, He Peng

(Nanjing Research Institute of Sinopec Yangzi Petrochemical Co . Ltd. , Nanjing 210048, China)

ABSTRACT The latest research development of compatibility between poly(ethylene terephthalate) (PET) and polyolefin(PO) was discussed from the aspects of morphology, crystallinity, rheology properties, mechanical properties and gas permeability. The development trend of the PET/PO blend was also analyzed.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate) , polyolefin, blending, modification

欢迎订阅 2010 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。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 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 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 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

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	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)
2010	12	13	156	156(单册)
合计	213		1000(优惠)	1100(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	72(单册)
2010	6	13	78	78(单册)
合计	77		450(优惠)	500(优惠)