

交联聚烯烃热塑性弹性体的性能研究

II. 应力-应变特性和高温性能

卢咏来 张立群 吴友平 田明 伍社毛 冯予星

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 研究了硅烷偶联剂改性炭黑补强的交联 POE (包括 Engage 8003, 8150, 8180 和 8200) 的动态和静态力学性能, 重点考察了其应力-应变特性和在高温 (100 °C) 下的物理性能, 探讨了 POE 分子结构与性能之间的关系, 还进行了高温下 (120 °C) 不同启模方式的恒应变静压缩实验。结果表明: 门尼粘度较高的 POE (8003, 8150 和 8180) 具有较好的动态抗压疲劳性能, 而且其综合性能较佳, 特别是 8003 胶料在常温下具有较高的抗撕裂能力; 但是在高温下 POE 的拉伸性能下降较大, 其撕裂性能略低于 EPDM 和 SBR 胶料; 高温 (120 °C) 下 POE 的静压缩实验结果对夹具开启的方式有很大的依赖性, POE 的以上这些特性均与交联 POE 胶料中存在结晶微区结构和此结构含量有关。

关键词 聚烯烃热塑性弹性体, 结晶度, 应力-应变特性, 高温性能

在前报^[1]中已经对杜邦-道化学公司的聚烯烃热塑性弹性体 POE 中弹性最好的品种 Engage 8180 进行了研究, 发现经化学交联后其综合性能较佳。

但是, 有关这种化学交联型热塑性弹性体材料在高温下性能的研究目前还未见报道。如果它在高温下性能比较好, 则可更好地发挥其优异的耐热老化特性, 广泛应用于在高温环境下工作的橡胶制品。此外其它品种的 POE 在经化学交联后的性能及其不同 POE 结构对性能的影响也很值得研究。因此, 本工作对 Engage 8003, 8150, 8180 和 8200 这 4 种 POE 填充交联后的性能, 特别是应力-应变特性和在高温下的力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料与基本配方

POE, 牌号 Engage 8003, 8150, 8180 和 8200, 杜邦-道化学公司产品, 北京福申经贸公司和天津怡昌化工公司提供。EPDM, 牌号 S-606, 日本住友化工株式会社产品, 北京福申经贸公司提供。SBR, 牌号 1500, 兰化公司合成橡胶厂产品。硅烷偶联剂 Si69 [双(3-三乙氧基丙基)硅烷四硫化物] 和 VTPS (乙烯基三叔丁基过氧化硅烷), 哈尔滨化工研究所提供。

试验具体配方如下:

A 配方: POE 100; 氧化锌 5; 硬脂酸钙 0.5; 抗氧剂 (1010) 2; 硫化剂双 2, 5 6; VTPS 预处理炭黑 N234 (1.6 份 VTPS/100 份炭黑 N234) 40 或 60。

B 配方: EPDM 140 (其中充油量 40 份); 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 TMTD 2; 硫化剂 DTDM 2; 促进剂 CZ 2; 防老剂 4010NA 2; Si69 预处理炭黑 N234 或炭黑 N110 (4 份 Si69/100 份炭黑) 80。

C 配方: SBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 促进剂 CZ 1.5; 硫黄 1.75; 防老剂 4010NA 1; 防老剂 RD 1; 芳烃油 10; 炭黑 N234 60。

1.2 炭黑表面预处理

将偶联剂用丙酮稀释 10 倍, 然后与炭黑一起在高速搅拌机中混合 8 min, 置于空气中停放 24 h 以上, 挥发溶剂。

1.3 加工工艺

POE 的混炼加工在双辊高温炼塑机上进行, 混炼温度 120 °C 左右; EPDM 和 SBR 的混炼在双辊开炼机上进行, 混炼温度 30 ~ 50 °C, 其中 EPDM 胶料在加入硫化促进剂之前, 要在 160 °C 左右的双辊炼塑机上高温返炼 5 min。POE, EPDM 和 SBR 胶料的硫化温度分别为 180, 160 和 145 °C。

1.4 测试

胶料的常规物理性能均按相应的国家标准进行测试。

胶料的动态压缩疲劳性能采用 YS-25 型固特里奇疲劳试验机进行, 测试温度 50 °C, 频率 30 Hz, 负荷 842 kPa。为了测试胶料心部的温度, 自制了一套测温装置^[1]。胶料的应力-应变特性采用 Instron-3211 型电子拉力机进行测试。静态粘弹谱由航天部一院 703 所协助测试。静压缩试验条件为 120 °C × 72 h, 压缩率: POE 胶料为 (20 ± 2)%, EPDM 和 SBR 胶料为 (30 ± 2)%, 在实验中采用了 4 种不同的开启夹具的方法, 具体如下:

A 法: 热启法。当夹具从恒温箱中取出时, 立即开启夹具, 待压缩样品冷却后测试。

B 法: 冷启法。夹具从恒温箱取出, 冷却至室温, 再开启夹具测试。

C 法: 在冷启后, 将试样放回恒温箱加热恒温 45 min 取出, 冷却后测试。

D 法: 夹具从恒温箱取出冷却至室温, 放回恒温箱加热恒温 45 min 后, 依 A 法开启夹具。

2 结果与讨论

本工作所研究的 4 个牌号的 POE 是 POE 中弹性较好的几个品种, 其纯料的辛烯质量分数和 DSC 熔融峰转变温度如图 1 所示(数据由杜邦-道化学公司提供)。

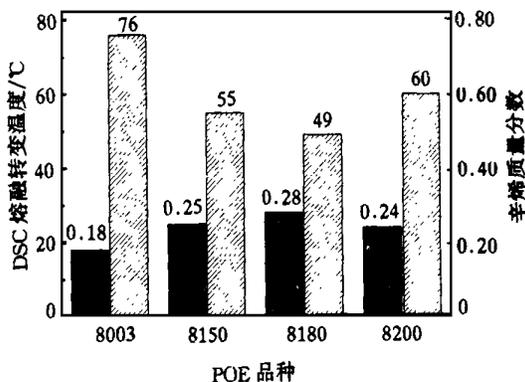


图 1 4 种 POE 的辛烯质量分数和 DSC 熔融峰转变温度

黑色柱—辛烯质量分数; 阴影柱—转变温度

由图 1 可见, DSC 熔融热转变温度并不完全依赖于辛烯质量分数, 8180, 8150 和 8200 的

辛烯质量分数基本相近, 但熔融转变温度相差很大。一般地, 熔融转变温度越高, 结晶含量越高, 因此 8180, 8150 和 8200 虽然辛烯质量分数相近但其结晶度却并不相同, 这主要是由于茂金属催化剂和 Insite 技术控制了 POE 大分子上乙烯段的聚合度和辛烯支链的分布, 从而控制了 POE 中的聚乙烯结晶度所致。在 8180, 8150, 8200 和 8003 中, 结晶含量依次增大。

2.1 POE 在常温和高温下的静态力学性能

表 1 是预处理炭黑 N234 填充的不同品种的 POE、预处理炭黑 N234 或 N110 补强的 EPDM 和炭黑 N234 补强的 SBR 在常温和高温下的物理性能。

2.1.1 POE 品种对其在常温和高温下拉伸性能的影响

由表 1 可见, 对于不同品种的 POE, 8180, 8150 和 8200 在常温下的拉伸性能较接近, 而 8003 的定伸应力较高, 扯断伸长率较小, 扯断永久变形很大, 撕裂强度最高, 而在高温下这 4 种 POE 的拉伸性能基本相同。与 EPDM 和 SBR 胶料比较, POE 胶料的定伸应力较高, 常温撕裂性能较好, 而高温撕裂强度反而要略低于 EPDM 和 SBR。这主要是其内部的结晶结构在常温和高温下有所不同, 具体原因将在后面进行分析。

2.1.2 POE 在常温和高温下的拉伸应力-应变特性

测试了填充 60 份炭黑的 POE 在常温与高温(100 °C)条件下的应力-应变性能, 并将其与 EPDM 和 SBR 胶料的曲线进行了比较, 结果如图 2~4 所示。

由图 2 可见, 在小变形下 (< 150%), POE 的拉伸模量高于 EPDM 和 SBR 胶料, 而且 POE 胶料的模量随其结晶度的增大而增大。这表明在常温下主要是因为其中存在结晶, 才导致了其模量较高的特性, 而且正是这些结晶结构在拉伸过程中的破坏与变形, 大大消耗了撕裂能, 导致其撕裂强度要高于 EPDM 和 SBR 胶料。在 8003 中, 结晶的含量远高于其它几个品种, 因此其模量最高而且耐撕裂性能最优异。

由图 3 可见, 高温拉伸时, 在较小的变形下 POE 与 EPDM 和 SBR 的应力-应变特征基本相似, 而在较大的变形下 POE 胶料的模量较

表 1 常温和高温下 POE, EPDM 和 SBR 的物理性能

| 项 目 | POE | | | | | | EPDM | | SBR |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| | 8003/ N234 (VTPS) | 8150/ N234 (VTPS) | 8180/ N234 (VTPS) | 8200/ N234 (VTPS) | 8003/ N234 (VTPS) | 8150/ N234 (VTPS) | EPDM/ N234 (Si69) | EPDM/ N110 (Si69) | SBR/ N234 (无) |
| 炭黑或改性炭黑用量/份 | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 | 60 |
| 硫化时间/min | 13 | 12 | 11 | 12 | 13 | 11 | 15 | 15 | 45 |
| 邵尔 A 型硬度/度 | 92 | 96 | 82 | 86 | 78 | 85 | 84 | 88 | 68 |
| 100%定伸应力/MPa | 8.8 | 12.4 | 4.3 | 6.4 | 3.7 | 5.7 | 4.7 | 7.3 | 4.8 |
| 300%定伸应力/MPa | 24.2 | — | 15.0 | 23.2 | 13.7 | 20.4 | 14.8 | 18.5 | 20.3 |
| 拉伸强度/MPa | 27.4 | 18.2 | 21.2 | 25.4 | 22.8 | 24.4 | 19.6 | 21.2 | 22.1 |
| 扯断伸长率/% | 340 | 166 | 388 | 325 | 472 | 340 | 400 | 358 | 320 |
| 扯断永久变形/% | 64 | 44 | 32 | 12 | 24 | 12 | 48 | 48 | — |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | 68 | 80 | 52 | 57 | 55 | 55 | 55 | 58 | 43 |
| 回弹值/% | 46 | 39 | 51 | 44 | 52 | 44 | 48 | 44 | 37 |
| 100℃下测得的性能 | | | | | | | | | |
| 100%定伸应力/MPa | — | 5.7 | — | 4.1 | — | 5.1 | — | 4.6 | 2.9 |
| 拉伸强度/MPa | — | 9.5 | — | 9.0 | — | 9.7 | — | 10.0 | 7.3 |
| 扯断伸长率/% | — | 145 | — | 160 | — | 150 | — | 170 | 190 |
| 撕裂强度/(kN·m ⁻¹) | — | 22 | — | 24 | — | 25 | — | 25 | 27 |

注: 括号内为改性炭黑所用偶联剂的品种。

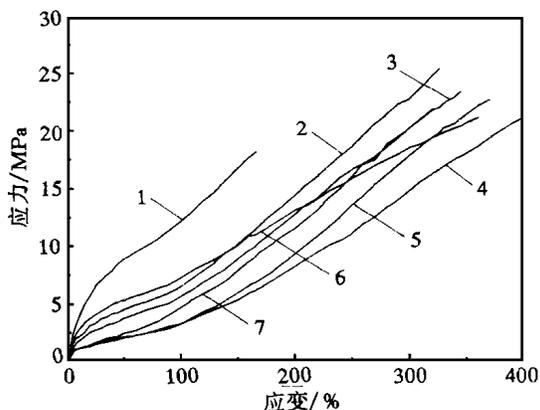


图 2 常温下 POE, EPDM 和 SBR 的应力-应变曲线

1—8003/ N234; 2—8150/ N234; 3—8180/ N234;
4—EPDM/ N110; 5—SBR/ N234;
6—8200/ N234; 7—EPDM/ N234

高, 而且 POE 的品种对其应力-应变特性的影响不显著。

图 4 对常温与高温下 3 种胶料的应力-应变曲线进行了对比。

从结果发现, 结晶度越高的 POE 在高温下其模量下降越快。这表明在较高温条件下 POE 中基本不存在结晶区, 以致其力学性能与通用橡胶基本相似。因为 POE 采用的是过氧化物交联体系, 而与其做对比的 EPDM 和 SBR 胶料采用的是有效或半有效硫化体系, 所以造成了 POE 胶料在高温下定伸应力较高, 扯断伸长率较小, 高温耐撕裂性能偏低。但考虑到 POE 的耐热老化性相当优异, 在高温下 POE 胶料还是有明显优势的。

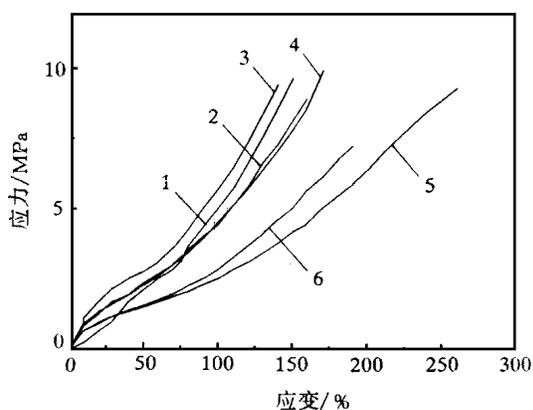


图 3 高温下(100℃) POE, EPDM 和 SBR 的应力-应变曲线

1—8180/ N234; 2—8150/ N234; 3—8003/ N234;
4—8200/ N234; 5—SBR/ N234; 6—EPDM/ N234

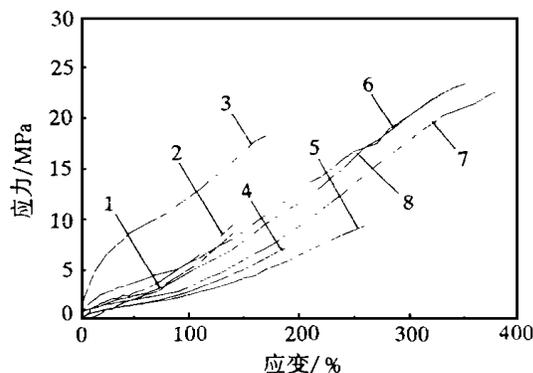


图 4 POE, EPDM 和 SBR 在常温与高温下应力-应变曲线的比较

1—8180/ N234(高温); 2—8003/ N234(高温);
3—8003/ N234(常温); 4—EPDM/ N234(高温);
5—SBR/ N234(高温); 6—8180/ N234(常温);
7—SBR/ N234(常温); 8—EPDM/ N234(常温)

2.1.3 高温下 POE 的静压缩性能

测试了 POE 和 EPDM 胶料试样在 120 °C 条件下经过 72 h 恒应变压缩后的压缩永久变形, 结果如表 2 所示。

表 2 恒应变静压缩永久变形 %

| 胶料 | 测量方法 | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| | A 法 | B 法 | C 法 | D 法 |
| 8003/N234(40 份) | 31.2 | — | — | — |
| 8003/N234(60 份) | 48.8 | 94.6 | 43.5 | 52.0 |
| 8150/N234(40 份) | 28.5 | — | — | — |
| 8150/N234(60 份) | 24.2 | — | — | — |
| 8180/N234(40 份) | 29.1 | — | — | — |
| 8180/N234(60 份) | 26.6 | 84.7 | 21.5 | 26.0 |
| 8200/N234(40 份) | 29.6 | — | — | — |
| 8200/N234(60 份) | 44.3 | — | — | — |
| EPDM/N110(80 份) | 61.7 | 67.2 | — | — |
| EPDM/N234(80 份) | 63.7 | 69.5 | — | — |

由表 2 可见, 在使用 A 法测试时, 交联 POE 胶料试样的压缩永久变形远小于 EPDM 胶料; 但使用 B 法时, POE 的压缩永久变形则非常大, 远大于 EPDM 试样; 通过 C 和 D 两法测出的结果与 A 法相接近。对于不同品种 POE 来说, 结晶度较高的品种, 压缩永久变形较大, 而且结晶度高的两种 POE (8003 与 8200) 在炭黑填充量提高后, 压缩永久变形显著增大, 但结晶度较小的两种 POE (8150 与 8180) 所表现出的趋势恰好相反, 炭黑用量增大后压缩永久变形还略有下降。

由于橡胶并不是理想的弹性体, 当其受到定应力时, 橡胶发生了两类型变: 弹性形变与塑性形变, 当外力消失后, 弹性形变可以恢复而塑性形变不能恢复, 这就产生了永久变形, 从而可以根据压缩永久变形的大小来考察橡胶回弹性的好坏。

对于 POE, 使用不同的测试方法得到的结果不同主要与其中的结晶结构有关, 测试温度为 120 °C 时, POE 内部的结晶结构完全消失, 当压缩应变撤消时, 随着温度下降, 内部的结晶结构开始恢复。在 A 法中, 结晶在 POE 试样恢复过程中缓慢完成, 结晶对压缩永久变形的影响不大, 但在 B 法中, 结晶先完成, 大部分的 POE 的分子结构被结晶区固定在当前位置, 导致在压缩力撤去后, POE 试样的恢复量较小, 而 8003 的结晶度较高, 其压缩永久变形就更大; 而 C 法是将 POE 试样置于高温下, 排除了结晶的影响, 先恢复变形, 然后再冷却测试, 因此测得的永久变形要略小于 A 法; D 法与 A 法基本上是等效的。以上试验表明在高温下 POE 的实际耐静压缩能力是优于 EPDM 的, 这与 POE 胶料的超高耐老化性能有一定的关系。

对于不同品种的 POE 来说, 结晶结构的含量越大, 其变形中塑性变形的成分就越多, 其压缩永久变形越大, 因此结晶含量较大的 8003 与 8200 的压缩永久变形较大。炭黑填充量的增大, 一方面提高了胶料的塑性, 使压缩永久变形增大; 另一方面炭黑的加入使 POE 内部的结晶度下降, 胶料塑性下降, 使压缩永久变形降低。8003 和 8200 结晶度较高, 由炭黑用量增大而引起胶料压缩永久变形降低的趋势较小, 造成压缩永久变形随填充量的增大而增大; 而 8150 和 8180 结晶度较低, 炭黑用量的增大, 造成胶料的压缩永久变形降低的趋势较大, 因而导致压缩永久变形随填充量的增大而降低。

2.2 POE 的动态性能

表 3 所示为不同 POE 和 EPDM, SBR 的动态力学性能。

表 3 POE EPDM 和 SBR 的动态力学性能(磨损与压缩疲劳)

| 项 目 | POE | | | | | | | | EPDM | | SBR |
|-------------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|-----------|----------|
| | 8003/N234 | | 8150/N234 | | 8180/N234 | | 8200/N234 | | EPDM/N234 | EPDM/N110 | SBR/N234 |
| | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (VTPS) | (Si69) | (Si69) | (无) |
| 炭黑或改性炭黑用量/份 | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 | 40 | 60 | 80 | 80 | 60 |
| 静压缩率/ % | 7.3 | 1.3 | 11.0 | 7.1 | 14.4 | 8.8 | 14.7 | 6.9 | 16.2 | 15.4 | 17.5 |
| 初动压缩率/ % | 1.3 | -2.2 | 4.6 | 1.8 | 7.5 | 2.2 | 8.1 | 0.6 | 5.1 | 3.5 | 4.9 |
| 终动压缩率/ % | 6.8 | 3.9 | 10.5 | 5.3 | 16.5 | 4.8 | 20.9 | 37.2* | 5.6 | 4.3 | 5.9 |
| 动态压缩永久变形/ % | 2.2 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 2.9 | 1.0 | 3.4 | 压扁 | 2.0 | 1.6 | 1.4 |
| 固特里奇温升/ °C | 27 | 44 | 36 | 39 | 39 | 40 | 34 | 40* | 25 | 19 | 28 |
| 试样心部温度/ °C | 144 | — | 149 | 169 | 167 | 171 | 163 | — | 132 | 131 | 160 |
| 阿克隆磨耗量/ cm ³ | 0.073 | 0.045 | 0.209 | 0.166 | 0.226 | 0.098 | 0.173 | 0.156 | 0.215 | 0.229 | 0.104 |

注: 括号内为改性炭黑所用偶联剂的品种; * 表示被压扁时的记录值。

由表 3 可见, Engage 8003, 8150 和 8180 的耐动态压缩疲劳性能较好, 而 8200 的性能较差, 特别是填充 60 份炭黑的试样在实验过程中遭到了破坏, 试样从压缩机中取出时, 明显软化, 压缩永久变形相当大。

根据前报^[1], 在 POE 动态压缩过程中, 其中存在 PE 微晶区的解晶与再结晶和外力施加与撤消之间存在滞后, 这是造成 POE 特殊动态压缩性能的根本原因。

在本工作所研究的 4 种 POE 中, 8003 的结晶度最高, 在相同的炭黑填充量下, 该种胶料应具有最高的模量, 而且在动态压缩时, 能产生最多的动态结晶, 抵抗动态压缩的能力最强, 故 8003 的耐动态压缩疲劳性能最好, 压缩永久变形亦较小。8180 与 8150 的结晶度较低, 且比较接近, 在动态压缩时, 产生的动态结晶较少, 由此而提供的抵抗动态压缩能力相对较低, 因而在动态压缩时, 其压缩永久变形比 8003 大。8200 的结晶度处于 8003 和 8150, 8180 之间, 但其动态压缩疲劳性能较差, 该现象比较反常。为此又对所研究的 4 种 POE 纯料的其它一些特性进行了分析, 发现它们的门尼粘度有明显差别, 如图 5 所示。

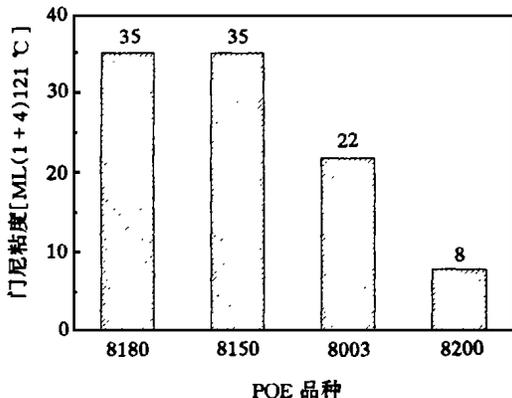


图 5 不同 POE 的门尼粘度

在 121 °C 的条件下, POE 中的结晶区已经完全熔融消失, 故其结晶不会对门尼粘度有影响。在此条件下, 门尼粘度的大小主要受分子极性大小和相对分子质量大小的影响, 而 POE 是非极性分子, 因此可以用门尼粘度的大小表征 POE 相对分子质量的大小。由图 5 可见, 8180, 8150 和 8003 的门尼粘度较高, 而 8200 则低得多。这说明, 8200 的相对分子质量比

8180, 8150 和 8003 低得多, 因而在 8200 胶料中的分子链端结构要比 8180 等多得多, 由此造成在动态压缩时, 内摩擦和滞后相当大, 生热高, 而且由于相对分子质量小, 分子间的缠结作用较弱, 使得抵抗压缩变形的能力较弱。综合以上因素, 就导致了 8200 的耐动态压缩疲劳性能较差。

由表 3 还可发现, 化学交联型 POE 的耐磨性能颇佳, 强于 EPDM, 达到或超过了 SBR 的水平, 这主要与 POE 中存在着结晶, 因而模量较高有关。

为了进一步探讨 POE 的动态性能, 对填充 60 份炭黑的 8180 与 8003 进行了动态粘弹谱 (频率 62.5 Hz) 的测试, 结果如图 6 所示。由于 8003 的硬度太高, 只在 50~150 °C 的范围内进行了测试。

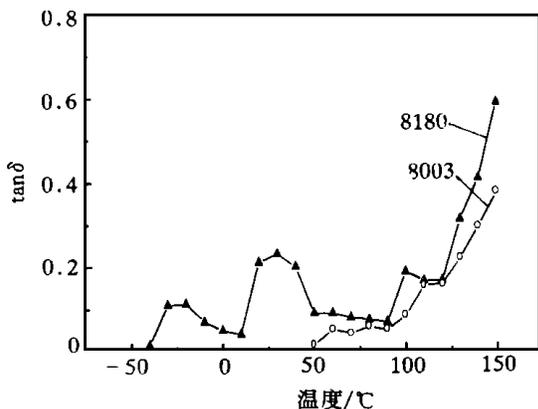


图 6 8003 与 8180 的损耗因子 $\tan \delta$

由图 6 可见, 这两种胶料在 50~90 °C 之间的 $\tan \delta$ 基本保持不变, 且较小, 当温度超过 90 °C 后, 内耗很快增大, 而且总体上, 8003 的内耗要低于 8180。

3 结语

选择适当品种的 POE, 经过化学交联和炭黑填充补强后, 可以获得具有良好综合性能的硫化胶料; 在高温下, 由于胶料内部的结晶结构熔融消失, 其性能与通用橡胶在高温下的性能相接近, 但由于 POE 具有超高的耐老化性, 因而这种胶料具有更长的使用寿命。因此炭黑补强的交联型 POE 材料在弹性制品, 特别是耐高温制品领域上的应用, 具有显著的优势和广阔的前景。

参考文献

(9): 515~520

- 1 卢咏来, 张立群, 田明, 等. 交联聚烯烃热塑性弹性体的性能研究 I. Engage 8180 的结构性能. 橡胶工业, 1999, 46

收稿日期 1999-05-12

Study on Properties of Cross-linked Thermoplastic Polyolefin Elastomer II. Stress-strain Characteristics and High Temperature Performance

Lu Yonglai, Zhang Liqun, Wu Youping, Tian Ming, Wu Shemao and Feng Yuxing

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The static and dynamic properties, especially the stress-strain characteristics and the properties at high temperature of crosslinked thermoplastic polyolefin elastomers (POEs, Engage-8003, 8150, 8180, 8200) filled with pretreated carbon black by silane coupling agent (VTPS) were investigated and the relationship between their structures and properties was discussed. The static compression test at constant strain was made with different mould-opening ways at high temperature (120 °C). The results showed that the POEs with higher Mooney viscosity (8003, 8150 and 8180) possessed better dynamic compression fatigue resistance and comprehensive properties, especially 8003 compound had higher tear resistance at normal temperature; but the tensile strength of POE compound decreased dramatically at high temperature, and its tear resistance was somewhat lower than that of EPDM or SBR compound; the static compression test results of POE at high temperature (120 °C) were strongly dependent upon the mould-opening way; and the POEs' characteristics above related tightly with the existence and amount of crystal domain in them.

Keywords polyolefin elastomer, crystallinity, stress-strain characteristics, high temperature performance

国内简讯 3 则

△一种结构优、强度高、质量好的线绳橡胶三角带, 日前由无锡市橡胶厂研制成功并投入批量生产。橡胶三角带是拖拉机、农用汽车等运输工具的传动带。该厂为使产品更好地适应广大农村市场的需要, 集中科研人员, 在原料选取及生产工艺上进行了大量试验。计划年产橡胶三角带 350 万条。

△江西昌九化工集团江氨化工有限责任公司自筹资金兴建的江西省最大的一套白炭黑装置一期工程, 年产 1 万 t 白炭黑装置 7 月 27 日建成并一次开车成功, 生产出合格产品, 主要经济技术指标达到国内先进水平。目前该装置运行稳定。随后, 该公司将着手进行第二期工程建设, 届时江氨白炭黑生产能力将达到 2 万 t。

△近日, 福建泉州市华侨大学材料物理化学研究所研制成功新型橡胶补强剂。这种补强剂是将绢云母进行超细粉碎和表面改性后, 由超细改性绢云母粉制成的, 其补强效果接近或

达到使用白炭黑的水平, 不仅降低了橡胶制品的生产成本, 同时也提高了绢云母的实用价值。

(以上摘自《中国化工报》)

欢迎订阅《中国化工市场快讯》周刊及 《化工科技市场》月刊

《中国化工市场快讯》周刊全面报道化工产品市场信息, 每期有上千种化工产品的供求信息 4 000 多条, 蕴藏大量商机, 是采购化工产品的得力助手。全年订价 600 元。

《化工科技市场》月刊全面报道具有广阔市场前景的科技成果信息, 每期有数百条最新实用化工科技信息与化工机械产品信息, 是寻找实用化工技术与采购化工机械的必备读物。每期定价 9.8 元。

欲订以上两刊者请与中国化工经济信息网发行部联系, 欢迎索取样刊。通讯地址: 北京 2809 信箱 中国化工经济信息网。邮编: 100044。电话: (010)62277136。