

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.004

高气态阻隔 PA/BIMSM 动态硫化合金的制备

韩吉彬^{1,2}, 王杰¹, 顾政委³, 李晖¹, 李军¹

(1. 运城学院应用化学系, 山西运城 044000; 2. 道恩高材(北京)科技有限公司, 北京 100029;

3. 南京立鸿尔新材料有限公司, 南京 211100)

摘要: 采用溴化丁基橡胶(BIIR)和溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIMSM)与二元尼龙, 利用动态硫化技术, 通过双螺杆挤出机制备动态硫化合金(DVA)。借助原子力显微镜、橡胶加工分析仪、动态机械热分析仪对获得的DVA分别进行了微观相态和动态性能分析。结果表明, BIMSM体系与二元尼龙的界面作用和相容性大于BIIR, 增容剂MP加入改善了橡塑界面作用, 从而形成更精细的相态结构。力学性能和气密性能测试表明, BIMSM体系获得的DVA拉伸、撕裂、压缩永久变形性能较好, 气体阻隔性能约为传统的热固性的BIIR气密层的7~8倍。增容剂明显改善了DVA的各项力学性能, 但对气密性能改善作用不大。

关键词: 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物; 动态硫化合金; 相态结构; 增容剂; 气体阻隔性

中图分类号: TQ320.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0020-05

Preparation of Low Gas Permeability Dynamically Vulcanized Alloy of PA/BIMSM

Han Jibin^{1,2}, Wang Jie¹, Gu Zhengwei³, Li Hui¹, Li Jun¹

(1. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China; 2. Dawn Polymer (Beijing) Technology Co., Ltd.,

Beijing 100029, China; 3. Nanjing Lihonger New Materials Co., Ltd, Nanjing 211100, China)

Abstract: The dynamically vulcanized alloys (DVA) of brominated butyl rubber (BIIR)/binary nylon (BPA) and brominated copolymer of isobutylene and p-methylene (BIMSM)/BPA were prepared by dynamic vulcanization technology through twin screw extruder. The phase morphological structures and dynamic behaviors of obtained DVA were analyzed were investigated by aid of atomic force microscopy, rubber processing analyzer and dynamic mechanical thermal analyzer. The results show that the interfacial interaction is improved by compatibilizer and the interaction between BIMSM and BPA is superior to that between BIIR and BPA, which would promote better fine phase structure. The characterization of mechanical properties and gas permeability reveal that BIMSM/BPA DVA has better tensile and tear properties and lower compression set, and compared with BIIR cured rubber, gas barrier performance is improved by about 7-8 times. The incorporation of compatibilizer enhance significantly the mechanical properties of DVA, however, has little effect on gas barrier.

Keywords: brominated copolymer of isobutylene and p-methylenepolyamide; dynamically vulcanized alloy; phase morphological structure; compatibilizer; gas barrier performance

动态硫化合金(DVA)是将聚酰胺(PA)与弹性体(橡胶)共混, 采用动态硫化反应加工技术制备的热塑性硫化橡胶(TPV), 是一类新型聚酰胺柔性合金^[1-6]。随着汽车工业的飞速发展, 对轮胎的综合性能要求越来越高, 轮胎气密内衬层轻量化、高气密性是必然的发展趋势^[7-8]。

近年来, 美国 ExxonMobil Chemical 公司与日

本横滨轮胎公司, 共同开发出替代汽车轮胎热固性硫化丁基橡胶(IIR)气密层的高阻隔性柔性尼龙合金新材料^[9-10], 并被命名为 Exxcore™ DVA(埃驰固™ DVA)树脂。与传统硫化丁基橡胶轮胎气密层相比, Exxcore™ DVA 制备的轮胎可使气体阻隔层重量减少 80%, 而其气密性却提高 7~10 倍, 并且轮胎持久性比标准卤化丁基内衬里要高 50%。这意

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201903D121105), 运城学院科研项目(YQ-2019025)

通信作者: 王杰, 博士, 副教授, 主要从事有机及高分子复合材料制备研究 E-mail: jwang1998@163.com

收稿日期: 2020-09-07

引用格式: 韩吉彬, 王杰, 顾政委, 等. 高气态阻隔 PA/BIMSM 动态硫化合金的制备[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):20-24.

Han Jibin, Wang Jie, Gu Zhengwei, et al. Preparation of Low gas permeability dynamically vulcanized alloy of PA/BIMSM[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):20-24.

味着允许更高的行驶速度并具有更长的潜在轮胎寿命,且在制备轮胎气体阻隔层时可采用挤出压延成型的方法直接成型,不需硫化,大大缩短工艺流程和降低加工能耗,还可多次回收使用,综合成本显著下降^[11-12]。由于该项技术将对轮胎制备技术及工艺具有革命性的意义,因此对该项技术极度保密。

在现代轮胎工业中,轮胎内衬层要求兼顾较低硬度、高气密性、耐高温性和耐动态疲劳性等苛刻性能,橡胶相通常选用具有高气密性能的橡胶,并且橡胶相含量要足够高(通常 60% 以上),才可能具有较低硬度和优良的耐动态疲劳性能^[13-14]。笔者选用气密性较好的溴化丁基类橡胶,耐高温气体阻隔性较好的二元尼龙为塑料相,对制备的 DVA 进行了初步研究,为 DVA 的国产化和在轮胎工业上的应用进行必要的经验积累。

1 实验部分

1.1 主要原材料

溴化丁基橡胶(BIMSM): 3745,美国埃克森美孚化工公司;

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物(BIIR): 2030, ExxonMobil Chemical 公司;

PA6/PA66 二元共聚尼龙: 5033B, 日本宇部公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(MP): 353D, 美国杜邦公司;

抗氧剂 1010: 工业级, 青岛杰得佳新材料科技有限公司;

硬脂酸(SA): 工业级, 广东硬脂酸有限公司;

氧化锌(ZnO): 工业级, 陵昌化工股份有限公司;

石蜡油: KP6030, 中国石油克拉玛依石化分公司;

N, N'-间苯撑双马来酰亚胺:HVA-2, 华星(宿迁)化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: HT-40 型, 南京橡塑机械厂有限公司;

高温开炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

冷辊开炼机: JIC-725 型, 广东湛江橡塑机械厂;

热压机: XLB-D400×400 型, 中国浙江湖州东方机械有限公司;

冷压机: XLB-D350×350 型, 中国浙江湖州东

方机械有限公司;

原子力显微镜: MultiMode 8 型, 德国布鲁克公司;

橡胶加工分析仪: RPA2000 型, 美国 ALPHA 公司;

动态机械热分析仪: DMTA-V 型, 美国 Rheometric Scientific 公司;

气密仪: VAC-V2 型, 济南兰光机电技术有限公司;

万能拉力试验机: CMT4104 型, 深圳新三思试验仪器厂。

1.3 DVA 样品制备

首先, 将密炼机温度升至 210℃ 温度稳定后, 将 BIMSM 或 BIIR、二元尼龙、MP、抗氧剂、石蜡油等依次加入密炼机熔融混合 10 min, 混合均匀后取出样品。然后, 在常温开炼机上出片冷却至室温后, 将冷却后的混合均匀样品, 在开炼机上加入所需的硫化剂及加工助剂, 混合均匀。最后, 将上述获得的样品, 通过双螺杆挤出机进行动态硫化制备动态硫化合金 DVA。测试前, 将获得的不同 DVA 试样在 210℃ 的平板硫化机上先预热 10 min, 保压 1 min, 然后冷压至室温, 制成测试样片。DVA 样品原料配方见表 1。

表 1 DVA 样品原料配方表

样品 编号	BIIR	BIMSM	二元 尼龙	MP	HVA-2	氧化 锌	硬脂 酸	抗氧 剂	石蜡 油
1 [#]	100	0	40		3	2	1.5	1	15
2 [#]		100	40		3	2	1.5	1	15
3 [#]		100	40	5	3	2	1.5	1	15

1.4 性能测试

微观相态观察: 采用原子力显微镜表征 DVA 相态。将 DVA 样品在 -140℃ 条件下用超薄冷冻切片抛片抛光, 采用轻触模式, 使用原子力显微镜观察试样的相态结构。

样品的加工性能测试采用橡胶加工分析仪进行, 对样品进行应变扫描, 测试条件: 频率为 0.1 Hz, 应变扫描范围为 1~1200%, 测试前, 样品在 210℃ 下先进行 5 min 预热。

动态力学性能测试采用拉伸模式。测试条件为: 频率: 1 Hz; 温度: -80~100℃; 升温速率: 3℃/min。试样尺寸为: 10 mm×5 mm×2 mm。

力学性能测试: 邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1-2008 进行测试; 拉伸性能按照 GB/T 528-2009 进行测试; 撕裂强度按照 GB/T 529-2008 进

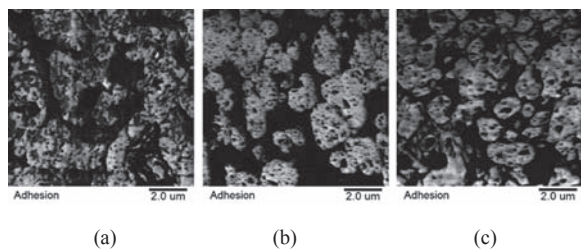
行测试,采用直角形试样;压缩永久变形按照 GB/T7759-1996 进行测试,测试条件为 100℃ × 22 h。

气体阻隔性能测试:按国标 GB1038-2000 使用气密仪,测试样品气密性,设置温度为 23℃,湿度 50%,N₂ 为透过性气体。样品为直径 8 mm、厚度 1 mm 圆片,圆片两侧压力差为 0.5 MPa。

2 结果与讨论

2.1 微观相态结构

图 1 分别是 1[#], 2[#], 3[#] DVA 样品的原子力显微镜相态图。橡胶相粘附力较高在粘附力相态图中呈现亮色,塑料相粘附力低呈现暗色,因此可以借此有效反映 DVA 中橡胶相和塑料相的分散状态。从图 1 中可以看出,三种 DVA 均形成了以橡胶为分散相、尼龙为连续相的“海-岛”型相态结构。对比 1[#] 和 2[#] 样品可以发现,采用 BIMSM 为橡胶相的 2[#] DVA 橡胶相分散较好,橡胶团聚体倾向明显降低,橡胶分散性粒径较小。这是由于 BIMSM 与 PA 的相容性好于 BIIR,一方面甲基苯乙烯上苄基溴受大分子链的位阻影响较小,具有比较活泼的反应活性,容易与 PA 上的端氨基发生脱除反应而交联;另一方面生成的接枝聚合物呈梭状,有利于降低表面张力。增加橡胶相与塑料相的界面相容性。橡胶与尼龙的相容性提高,有利于制备的 DVA 精细相态结构的形成。相比之下,加入增容剂 MP 的 3[#] DVA 样品相态结构分布最好,橡胶团聚体粒径基本在 1~2 μm 之间,橡胶分散相粒径较小且分散较为均匀,微观相态较为精细化。分析认为,主要与 MP 的加入降低了 BIMSM 橡胶相与二元尼龙塑料相的界面张力,增加了橡塑两相的相容性有关。



DVA 样品: a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]

图 1 不同类型 DVA 的原子力相态图

2.2 加工性能

采用橡胶加工分析仪对制备 DVA 样品的加工性能进行分析表征。图 2 是 DVA 复合材料动态储能模量 (G') 随应变幅度变化的应变扫描分析结果。从图 2 中可以看出,在初始较低的应变情况下, BIMSM 为橡胶相的 2[#], 3[#] DVA 样品相比 1[#] BIIR 橡

胶相,展示了相对较高的 G' 。进一步对比,加有增容剂 MP 的 3[#] 样品初始动态模量更高。在较低的应变下, DVA 样品动态储能模量的变化主要与橡胶分散相与尼龙塑料相的界面作用相关,两相间界面作用越强,动态模量越高。同时,从图 2 中动态应变扫描还可以观察到,在初始应变范围内 (0~10%), 随着应变增加 DVA 的动态储能模量展示了不同程度的下降趋势。1[#] 样品下降最为明显, 3[#] 样品下降相对平缓。分析认为, G' 的变化与 DVA 中橡胶分散粒子间作用、橡塑间作用密切相关。当橡胶相分散较差时,橡胶-橡胶间作用力大于橡塑间作用力,容易团聚形成较大的团聚体。这样,在较低的应变下,橡胶分散相结构容易被破坏, G' 呈现较大程度下降。由图 2 对 DVA 的应变扫描结果表明, BIMSM 与尼龙的作用效果好于 BIIR, 增溶剂 MP 有利于增加橡胶两相作用,提高橡胶的分散性能,这与原子力显微镜获得的相态分散结构基本一致。

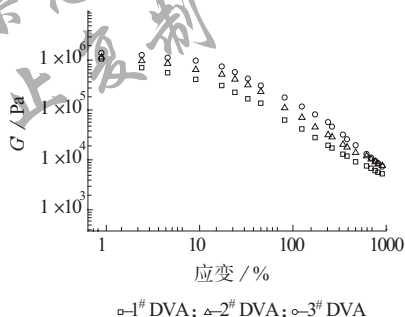


图 2 不同 DVA 复合材料的 G' -应变曲线图

2.3 动态力学性能

图 3 是不同 DVA 复合材料的动态损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线图。

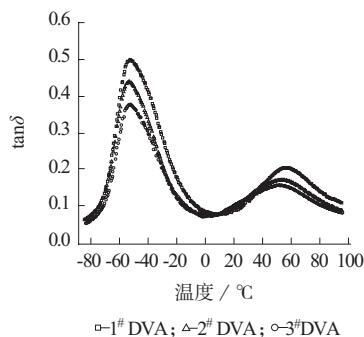


图 3 DVA 样品的动态损耗因子 $\tan\delta$ -温度曲线图

从图 3 可以看出, DVA 样品呈现明显的两相相态结构,低温情况下的峰值变化为橡胶相的玻璃化转变区域,高温情况下的峰值变化为尼龙塑料相的玻璃化转变。表 2 是从图 3 获得的橡胶相和塑料相的玻璃化转变温度 T_g 和最大损耗因子 $\tan\delta_{\max}$ 。在

橡胶相玻璃化转变区域,添加有 MP 增容剂的 3[#] 样品展示了较低的 $\tan\delta_{\max}$ 。在高温尼龙塑料相玻璃化转变区域,相比 BIIR, BIMSM 为橡胶相的 DVA 复合材料 T_g 向低温方向移动,增溶剂的加入加剧了这种低温移动倾向。最大损耗因子的变化也展示了相同的下降趋势。橡胶相和塑料相 T_g 和 $\tan\delta_{\max}$ 的变化说明, BIMSM 与尼龙的界面作用优于 BIIR,增溶剂 MP 的加入有利于提高橡塑两相界面作用。良好的橡塑界面作用对尼龙通过氢键形成的规整分子结构造成一定程度破坏,分子间空隙增大,因此 T_g 呈现一定程度下降。同时,良好的橡塑分子间作用,限制了橡胶分子和尼龙分子各自的运动能力,导致 $\tan\delta_{\max}$ 的下降。

表 2 不同 DVA 样品的玻璃化温度

样品编号	橡胶相 $T_g/^\circ\text{C}$	橡胶相 $\tan\delta_{\max}$	尼龙 $T_g/^\circ\text{C}$	尼龙 $\tan\delta_{\max}$
1 [#]	-49.1	0.496	60.2	0.206
2 [#]	-48.5	0.438	58.7	0.173
3 [#]	-47.9	0.374	56.9	0.156

2.4 力学性能

表 3 是不同类型阻隔橡胶制备的 DVA 的力学性能。可以看出, BIMSM 体系制备的 DVA 综合力学性能优于 BIIR 体系。与 BIIR 橡胶相比, BIMSM 作为橡胶相制备的 2[#], 3[#] DVA 的拉伸、撕裂性能明显提高,展示了较好的拉伸、撕裂强度和定伸应力,断裂伸长率明显增加,同时压缩永久变形性能获得较大改善。对于 BIMSM 阻隔橡胶体系,含有增溶剂 MP 的 3[#] DVA 上述各项力学性能保持最好。这与 AFM、加工性能和动态力学性能的分析结果一致,阻隔橡胶相与二元尼龙塑料相的界面作用增强,相容性提高,有利于动态硫化过程中橡胶粒子的分散。橡胶粒子分布越均匀、相态越精细,所制备的 DVA 性能就越优异。

表 3 不同体系制备的 DVA 的力学性能

性能	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硬度 (邵氏 A)	90	92	93
100% 定伸应力 /MPa	8.6	9.1	9.5
拉伸强度 /MPa	11.5	15.3	16.9
断裂伸长率 /%	230	329	312
撕裂强度 /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	52	65	68
压缩永久变形 /%	35	30	28

2.5 气体阻隔性能

作为轮胎内衬层材料,气体阻隔性能是 DVA 的一个重要指标,其性能好坏直接决定轮胎气密性能的好坏。为了对制备的 DVA 气密性能优劣有更直观的了解,实验中分别将其与二元尼龙材、BIIR 硫化胶、BIMSM 硫化胶性能进行了对比。表 4 是

在实验条件下测得的各种材料气体渗透系数,可以看出二元尼龙由于具有较好的结晶结构阻隔性能最好,而传统使用的热固性轮胎气密层材料 BIIR 气体阻隔性最差。相比于 BIIR、BIMSM 硫化橡胶,通过动态硫化与二元尼龙获得的 DVA 复合材料气密性分别提高了 5~6 倍。对于 2[#] 和 3[#] BIMSM/PA DVA 材料,与传统使用的热固性轮胎 BIIR 硫化胶气密层材料相比,气体阻隔性改善约 7~8 倍,气密性能获得大幅提高,在轮胎行业具有广阔应用前景。分析认为, DVA 气密性的好坏与形成的橡胶和塑料相态结构密切相关,较好的相容性有利于均匀精细相态结构的形成,有利于二元尼龙完整相态结构的形成,因此气密性获得改善。增溶剂 MP 的加入对于 DVA 气密性改善不明显,这与上述动态力学性的分析结构相一致,主要是增强的橡塑界面对尼龙形成的规整分子结构造成一定程度破坏所导致的。

表 4 不同材料的气体渗透系数

样品名称	气体渗透系数 / ($10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
二元尼龙	0.077
BIIR 硫化胶	3.42
BIMSM 硫化胶	2.14
1 [#] DVA 样品	0.75
2 [#] DVA 样品	0.48
3 [#] DVA 样品	0.45

3 结论

(1) 相对 BIIR 阻隔橡胶体系,采用 BIMSM 体系与二元尼龙获得的 DVA,橡胶分散相粒径较小且分布较为均匀,增溶剂 MP 的加入有利于精细橡塑相态结构的形成。

(2) 加工性能和动态力学性能分析表明, BIMSM 体系与二元尼龙的界面作用和相容性大于 BIIR,增溶剂 MP 加入改善了橡塑界面作用,从而对制备的 DVA 的橡塑两相结构和物理性能产生重要影响。

(3) BIMSM 作为橡胶阻隔层制备的 DVA,综合力学性能和气体阻隔性能优于 BIIR。增溶剂 MP 的加入对 DVA 的各项力学性能改善明显,但对其气密性提高作用不大。

参考文献

- [1] Yao Pengjun, Wu Hanguan, Ning Nanying, et al. Microstructure and properties of BIIR / PA12 thermoplastic vulcanizate toward the recyclable inner liner for green tire[J]. RSC Advances 2016, 6(36):30 004–30 013.
- [2] Ning Nanying, Hu Linjia, Yao Pengjun, et al. Study on the microstructure and properties of bromobutyl rubber / polyamide-12 thermoplastic vulcanizates[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2016, 133(8):

- 43 043–43 050.
- [3] Hailu G, Kassa A, Johan Stuyver B, et al. Nano-mechanical properties of interphases in dynamically vulcanized thermoplastic alloy[J]. Polymer, 2018, 135(2): 348–354.
- [4] Yao Pengjun, Wu Hanguan, Ning Nanyang, et al. Properties and unique morphological evolution of dynamically vulcanized BIIR / PP thermoplastic elastomer[J]. RSC Advances, 2016, 6(14): 11 151–11 160.
- [5] Prashant A Bhadane, Andy H Tsou, John Cheng. Morphology and continuity development in highly reactive nanoscale polymer blends[J]. Polymer, 2011, 52(22): 5 107–5 117.
- [6] Yao Pengjun, Tian Ming, Zhang Liqun, et al. Phase morphologies of vulcanized chlorobutyl rubber / polyamide 12 blends: The breakup of pre-crosslinked CIIR phase[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2014, 131(18): 40 765–40 771.
- [7] 倪海超, 陈建军, 薛彬彬. 国产溴化丁基橡胶在子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40(2): 98–101.
- Ni Haichao, Chen Jianjun, Xue Binbin. Application of domestic BIIR in inner liner of radial tire[J]. Tire Industry, 2020, 40(2): 98–101.
- [8] Nanyang Ning, Xiangyan Li, Hongchi Tian, et al. Unique microstructure of oil resistant NBR / PP dynamically vulcanized thermoplastic elastomer[J]. RSC Advances, 2017, 7(9): 5 451–5 458.
- [9] Hou Jiarui, Zhong Ming, Pan Xiaolong. Fabricating 3D printable BIIR / PP TPV via masterbatch and interfacial compatibilization[J]. Composites Part B, 2020. doi: 10.1016 / j.compositesb.2020.108220.
- [10] Andy Haishung Tsou, Yuichi Hara. Efficient mixing process for producing thermoplastic elastomer composition: US 0331552[P]. 2010-12-30.
- [11] Narendra Singh Chundawat, Bhavani Shanker Parmar, Arup Saha Deuri. Walnut shell ash as a sustainable material for compounding with bromobutyl rubber for tire inner liner applications[J]. Polymer Composites, 2020, DOI: 10.1002 / pc.25796.
- [12] Shibulal Gopi Sathi, Jinseok Jeon, Joohey Won, et al. Enhancing the efficiency of zinc oxide vulcanization in brominated poly (isobutylene-co-isoprene) rubber using structurally different Bismacimides[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(5): 1–14.
- [13] Xie Yi, Chang Jinjie, Wu Yibo, et al. Synthesis and properties of bromide functionalized poly (isobutylene-co-pmethylstyrene) random copolymer[J]. Polym Int., 2017, 66(3): 468–476.
- [14] Yang Siqiang, Wu Hong, Li Chunhai, et al. Constructing oriented two-dimensional large-sized modified graphene oxide barrier walls in brominated butyl rubber to achieve excellent gas barrier properties[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12(3): 3 976–3 983.

欢迎订阅 2021 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, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2021 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《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, 月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2021 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2019 年底共 47 卷 362 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 2019 年底

共 28 卷 133 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。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 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>