

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.004

动态硫化 SEBS/BIMSM 药用 TPV 制备及性能

刘海洪^{1,2}, 崔喆^{1,2}, 张晓朦^{1,2}, 赵蔚^{1,2}, 赵清香^{1,2}, 刘民英^{1,2}, 付鹏^{1,2}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 采用高洁净溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 和热塑性苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 为原料, 通过动态硫化技术, 成功制备了一种药用动态硫化热塑性弹性体 (TPV), 并对其化学性能、物理力学性能、热稳定性及耐辐照性能进行了考察。结果表明, TPV 表现出了优异的耐高温、耐辐照和物理力学性能, 可以满足药用胶塞、护帽相关的药包材料 YBB00042005-2015 标准要求。

关键词: 动态硫化; 药用包材; 热塑性硫化橡胶; 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物

中图分类号: TQ334.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0016-05

Preparation and Characterization of SEBS/BIMSM Medicinal Thermoplastic Vulcanizate

Liu Haihong^{1,2}, Cui Zhe^{1,2}, Zhang Xiaomeng^{1,2}, Zhao Wei^{1,2}, Zhao Qingxiang^{1,2}, Liu Mingying^{1,2}, Fu Peng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A medicinal thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization technology, brominated isobutylene paramethyl-styrene copolymers (BIMSM) and styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) thermoplastic copolymers were used as raw materials. The chemical properties, physical mechanical properties, thermal stability and radiation resistance of obtained TPV were studied. The results show that TPV exhibits excellent high temperature resistance, radiation resistance and physical mechanical properties, which meets the YBB00042005-2015 standard requirements for medicinal packaging materials, and can be used for packaging materials such as medicinal rubber plugs, lids, etc.

Keywords: dynamic vulcanizate; medical packaging materials; thermoplastic vulcanizate; brominated isobutylene paramethyl-styrene copolymers

动态硫化热塑性弹性体 (TPV) 是由动态硫化技术制备的高性能热塑性弹性体, 其中橡胶为分散相, 热塑性塑料为连续相^[1-2]。动态硫化是在共混物共混过程中完成的, 当橡胶组分与塑料组分共混时, 硫化配合剂在一定温度和时间作用下发生动态硫化反应, 生成一定硫化程度的硫化橡胶。硫化橡胶经过共混机械剪切作用, 被破碎成微小颗粒分散于塑料相中^[3-6]。TPV 结合了传统热固性交联橡胶的优良弹性和热塑性塑料的良好熔融加工性及可回收性^[4,7-9]。因此, 近年来 TPV 作为典型的“绿色”聚合物引起了极大的关注, 在汽车、建筑、电子和医疗器械、药品包装材料等行业得到了广泛应用。

当前市售的 TPV 主要由乙烯-丙烯-二烯烃共聚物 (EPDM) 和聚丙烯 (PP)、氯化丁基橡胶与聚烯烃或溴化丁基橡胶与聚酰胺进行动态硫化来制备^[10,11-16]。采用溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 来制备 TPV 的方法仍处于研究阶段, 可大规模应用的药用型 TPV 还未出现^[17-18]。

笔者以制备药用 TPV 为目的, 选择具有高洁净性、优异耐疲劳性及耐辐照性的 BIMSM 为橡胶相, 医用级热塑性苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 为塑料相, 将 BIMSM 的优良性能与 SEBS 的热塑性相结合, 通过动态硫化法制备了一种满足药用标准的 TPV, 并针对国家药包材标准及

基金项目: 2020 年度河南省重点研发与推广专项 (科技攻关) 项目

通信作者: 付鹏, 副教授, 主要从事工程塑料改性及复合材料开发 E-mail: fupeng@zzu.edu.cn

收稿日期: 2020-10-12

引用格式: 刘海洪, 崔喆, 张晓朦, 等. 动态硫化 SEBS/BIMSM 药用 TPV 制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 16-20.

Liu Haihong, Cui Zhe, Zhang Xiaomeng, et al. Preparation and characterization of SEBS/BIMSM medicinal thermoplastic vulcanizate[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 16-20.

灭菌环境要求,对其物理力学性能、热稳定性及耐辐照性能等进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BIMSM: Exxpro3433,超洁净等级,美国 Exxon Mobil 公司;

SEBS: MD1653,美国 Kraton 公司;

氧化锌: 山东兴亚化工公司;

溴化辛基酚醛树脂: 无锡宾王化工厂;

硬脂酸: 上海景惠化工有限公司;

钛白粉: 蓝星化工新材料股份有限公司;

炭黑: 中北精细化工有限公司;

聚异丁烯: 山东鸿瑞新材料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

密炼机: X(S)N-3 / 3.2-32 型,加压式,大连诚信橡塑机械有限公司;

开炼机: XK-250G 型,大连诚信橡塑机械有限公司;

转矩流变仪: HAPRO RM200 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

平板硫化机: MEDI-22 / 40 型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

400 万居里钴 -60 辐照装置: 郑州宏源生物工程有限公司辐照中心;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型,美国 TA 公司;

电子万能试验机: CMT5104 型,美特斯工业系统有限公司;

核磁共振交联密度谱仪: XLDS-15 型,德国 IIC Dr. Kuhn GmbH & Co. KG 公司;

紫外分光光度计: UV-1601 型,北京瑞利分析仪器有限公司;

电导率仪: DDS-11A 型,上海大普仪器有限公司;

酸度计: PHS-25 型,上海伟业仪器厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR II 型,德国 BRUKER 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): Magellan 400 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

TPV 制备方法: 将 BIMSM、钛白粉和炭黑按表 1 配方加入密炼机,在频率 45 Hz 条件下混炼 1 min 后,加入 SEBS 混炼至温度 120℃。再加入聚异丁烯,30 min 混炼均匀。最后加入氧化锌和硬脂

酸混炼 1 min 排料。胶料在开炼机上拉刀降温两遍,加入溴化辛基酚醛树脂,打三角包 15 遍,出片。将开炼所得半成品加入转矩流变仪,在表 2 所示条件下进行动态硫化,硫化时间 5 ~ 8 min。

模塑试样制备: 将动态硫化好的胶料,在开炼机上塑炼好后,裁成略小于模腔的试片,放入模具。将模具放到平板硫化模压机上,胶料在温度 (180 ± 5)℃ 预热 8 min,在 6 ~ 9 MPa 压力下保持 2 min,将热模具迅速取出,放置在冷却模压机上,闭合模具,在 6 ~ 9 MPa 压力下保持 8 ~ 10 min,冷却取出后待用。

表 1 药用 TPV 原料配比

原材料	用量 / 份	投料量 / g
BIMSM	100	1 300
SEBS	100	1 300
氧化锌	3	39
溴化辛基酚醛树脂	2	26
硬脂酸	1	13
钛白粉	2	26
炭黑	0.2	2.6
聚异丁烯	60	780

表 2 TPV 样品的动态硫化条件

转速 / (r · min ⁻¹)	硫化温度 / ℃	最终物料温 度 / ℃	稳定扭矩 / (N · m)
130	150	174	6
130	170	190	12
150	170	197	14

1.4 性能测试

化学性能依据 YBB00042005-2015 测试;

邵氏 A 硬度按 GB / T 531.1-2008 测定;

拉伸性能按 GB / T 528-2009 测定,拉伸速率 50 mm / min ;

TG 分析: 在氮气氛围下,以 10℃ / min 升温速率将待测样品从室温加热至 670℃;

FTIR 分析: 样品为 2 mm 厚的 TPV 薄膜,采用衰减全反射 (ATR) 方法测定;

交联密度检测: 将待测样品切成 8 mm × 5 mm 的试样,利用核磁共振交联密度光谱仪测定;

SEM 观察: 样品表面镀碳层,在 FESEM 下观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化条件确定

在转速 130 r / min,硫化温度 150℃ 条件下,胶料的最终温度只有 174℃,加料完成后扭矩只有轻微上升,说明未达到最佳硫化温度,没有充分交联;当温度提高到 170℃ 后,最终胶料温度可达 190℃,在胶料温度达到 175℃ 时开始交联 (扭矩开始上

升),最终平衡扭矩为 $12 \text{ N} \cdot \text{m}$,效果明显变好;在 170°C 下,将转速提高到 150 r/min 后,平衡扭矩达到 $14 \text{ N} \cdot \text{m}$,交联更充分。该条件下,胶料最终温度已达 197°C ,为防止焦烧或过硫,不再提高温度和转速。因此动态硫化条件确定为:转速 150 r/min ,温度 170°C 。

2.2 TPV 交联密度测定

TPV 的热稳定性和物理力学性能很大程度上决定于其交联密度。采用核磁共振交联密度谱仪,表征了 TPV 的交联结构^[12],测试结果见表 3,同时列出市售对比样品作为交联密度参数的参比。其中纵向弛豫时间 (T_1),对交联点间的网络运动更加敏感,随着交联密度的增加, T_1 降低。横向弛豫时间 (T_2),对分子链末端和小分子比较敏感,同时也包含相对较慢的网络运动部分,随着交联密度的增加, T_2 降低。 T_{21} 和 T_{22} 分别对应于分子链中活性低的交联部分和分子链活性高的自由链段部分, M_c 表示弹性体交联点间的链段分子量,交联度越高, M_c 越低。 $A(M_c)$ 表示弹性体交联部分的比例, AT_2 表示聚合物中未交联部分(活性较高)部分的比例,交联度越高, $A(M_c)$ 越高, AT_2 越低。

由表 3 可知,所制备的 TPV 样品和市售样品相比,其交联密度更高,对其耐热性和物理力学性能的提高更有利。

表 3 TPV 和市售样品的核磁共振交联密度测试结果

样品	T_2/ms	T_{21}/ms	T_{22}/ms	$AT_2/\%$	M_c	$A(M_c)/\%$
TPV	4.99	1.65	17.1	48.4	4.15	46.8
市售	10.6	2.93	26.1	52.5	6.88	42.0

2.3 TPV 热稳定性测试

药用弹性密封件作为与药品直接接触的重要部件,在使用前通常需要进行灭菌处理,常用的灭菌方法有蒸汽灭菌和辐照灭菌,合格的密封组件必须具备一定的灭菌耐受性,蒸汽灭菌通常在 121°C 条件下进行。为考察笔者制备药用 TPV 的热稳定性,对其进行了 TG 分析, TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。

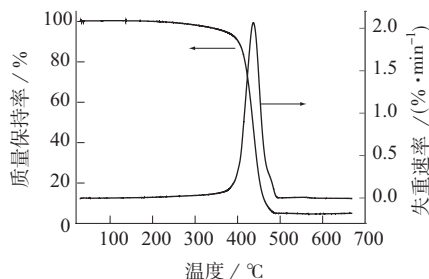


图 1 TPV 的 TG 和 DTG 曲线

TG 测试结果中, TPV 的起始分解温度为 411°C ,较高的交联程度提高了其耐热性,在药用密封组件的使用及灭菌环境下不会发生分解。

2.4 TPV 的 SEM 表征

通过 FESEM 观察了 TPV 的表面形貌,以分析 BIMSM 与 SEBS 在动态硫化后的相容性,其 SEM 照片如图 2 所示。

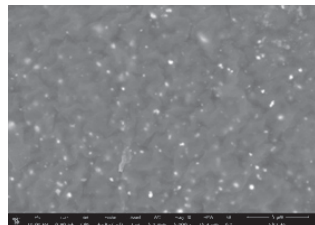


图 2 TPV 样品的 SEM 照片

由图 2 可知, TPV 模压样品表面光滑致密,而少量的硫化剂与氧化锌填料也分散得较为均匀,并未出现团聚现象。由于 BIMSM 与 SEBS 结构中均带有苯环,共轭结构带来较好的相容性,而 BIMSM 与 SEBS 配比为 $1:1$,且两者的熔体黏度相近,因此出现较典型的“海-海”结构,橡胶和塑料混合均匀,形成均匀连续相。

2.5 TPV 的化学全项测试与物理力学性能

为考察 TPV 是否满足药用标准,按照 YBB00042005-2015 药包材标准要求对药用 TPV 制品的化学全项进行了测定,同时测试了 TPV 的力学性能,结果分别见表 4 和表 5。

表 4 药用 TPV 制品的化学全项测试结果

项目	YBB00042005-2015 标准	测试结果
电导率 / ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	≤ 40	3.52
pH 变化值	≤ 1.0	0.08
澄清度 / 颜色	≤ 2 级 (如显色则 $\leq \text{YG5}$)	< 0.5 级 / 无色
铵离子 / %	≤ 0.0002	< 0.0002
锌离子 / %	≤ 0.0003	< 0.0003
重金属	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$< 0.5 \times 10^{-6}$
吸光度	≤ 0.1	0.043 (220 nm)
易氧化物 / mL	≤ 3.0	0.19
不挥发物 / [$\text{mg} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$]	≤ 4.0	0.2
挥发性硫化物 / [$\mu\text{gNa}_2\text{S} \cdot (20 \text{ cm}^2)^{-1}$]	≤ 50	< 25

表 5 TPV 的力学性能测试结果

项目	数值
邵氏 A 硬度	46
断裂伸长率 / %	490
拉伸强度 / MPa	3.0
100% 定伸应力 / MPa	0.83
300% 定伸应力 / MPa	1.7
拉断永久变形 / %	6.5
撕裂强度 / ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	17

从化学全项测试结果可以看出,TPV 可以满足药用胶塞、活塞、护帽等弹性密封件的相关 YBB 标准要求。由表 5 可以看出,TPV 的断裂伸长率为 490%,表现出了较好的柔韧性,可用于药物密封件。

2.6 TPV 的耐辐照灭菌性

药用包装材料必须满足一定的耐辐照灭菌性。为考察 γ 射线辐照对 TPV 性能的影响,分别对经不同剂量 γ 射线辐照后的 TPV 进行了化学性能及力学性能测试,辐照后 TPV 制品的化学全项测试结果见表 6,力学性能见表 7。从测试结果可以看出,分别经 0,20,30 kGy 和 40 kGy 能量水平 γ 射线辐照后,TPV 制品的化学性能仍满足 YBB00042005-2015 标准要求,电导率、pH 变化值、吸光度、易氧化物、不挥发物和挥发性硫化物均在指标范围内波动,没有出现明显变化。经辐照后 TPV 硬度降低,定伸应力和撕裂强度稍有降低,韧性变化不大。因此,制备的 TPV 耐辐照灭菌性能良好。

表 6 不同剂量 γ 射线辐照后 TPV 化学全项测试结果

项目	辐照强度 /kGy			
	0	20	30	40
电导率 / ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	3.7	3.0	3.5	4.5
pH 变化值	0.12	0.10	0.17	0.18
澄清度 / 颜色	<0.5 级 / 无色	<0.5 级 / 无色	<0.5 级 / 无色	<0.5 级 / 无色
铵离子 / %	< 0.000 2	< 0.000 2	< 0.000 2	< 0.000 2
锌离子 / %	< 0.000 3	< 0.000 3	< 0.000 3	< 0.000 3
重金属	< 0.5×10^{-6}	< 0.5×10^{-6}	< 0.5×10^{-6}	< 0.5×10^{-6}
吸收度 (220 nm)	0.038	0.036	0.039	0.049
易氧化物 / mL	0.08	0.14	0.04	0.05
不挥发物 / [mg · (100 mL) ⁻¹]	0.2	0.2	0.3	0.2
挥发性硫化物 / [$\mu\text{gNa}_2\text{S} \cdot$ (20 cm ²) ⁻¹]	<25	<25	<25	<25

表 7 不同剂量 γ 射线辐照后 TPV 力学性能对比

项目	辐照强度 /kGy			
	0	20	30	40
邵氏 A 硬度	40	40	39	38
断裂伸长率 / %	4.7	4.7	5.6	5.5
拉伸强度 / MPa	2.8	2.6	3.2	2.8
100% 定伸应力 / MPa	0.68	0.66	0.68	0.65
300% 定伸应力 / MPa	1.5	1.5	1.5	1.4
拉断永久变形 / %	5.0	4.8	9.0	8.7
撕裂强度 / (kN · m ⁻¹)	14	14	14	12

3 结论

采用超洁净 BIMSM 橡胶和热塑性 SEBS 为原材料,通过动态硫化技术成功制备了一种满足药用要求的 TPV 材料,所制备的 TPV 弹性体的交联密度高,热分解温度为 411℃,具有良好的耐热性,同时产品的韧性和耐辐照性能均满足药用胶塞、护帽

相关药包材 YBB00042005-2015 标准要求,具有较高的实际应用价值。

参考文献

[1] Wu Hanguang, Tian Ming, Zhang Liqun, et al. New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV)[J]. Soft Matter, 2014, 10(11):1 816-1 822.

[2] Antunes C F, Machado A V, Van Duin M. Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM / PP blends[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(7):1 447-1 459.

[3] Yao Pengjun, Wu Hanhuang, Ning Nanying, et al. Microstructure and properties of bromo-isobutylene-isoprene rubber / polyamide 12 thermoplastic vulcanizate toward recyclable inner liners for green tires[J]. RSC Advances, 2016, 6(36):30 004-30 013.

[4] 沈军. 氯化丁基橡胶 / 聚烯烃热塑性弹性体的动态硫化共混研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2006.

Shen Jun. Dynamic vulcanization crossblend study of CHR / polyolefin resin thermoplastic vulcanizates[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2006.

[5] Chatterjee T, Basu D, Das A, et al. Super thermoplastic vulcanizates based on carboxylated acrylonitrile butadiene rubber (XNBR) and polyamide (PA12)[J]. European Polymer Journal, 2016, 78:235-252.

[6] 刘春芳, 张兰波. 新型 EPDM 及其动态硫化热塑性弹性体的性能 [J]. 世界橡胶工业, 2016, 43(3):11-14.

Liu Chunfang, Zhang Lanbo. The properties of novel EPDM and its dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. World Rubber Industry, 2016, 43(3):11-14.

[7] 郑略. 高性能热塑性动态硫化橡胶制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.

Zheng Lue. Preparation and properties of thermoplastic vulcanizates with high performance[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.

[8] Antunes C F, Machado A V, Van Duin M. Degradation of the rubber network during dynamic vulcanization of EPDM / PP blends using phenolic resol[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82(5):492-505.

[9] Antunes C F, Machado A V, Van Duin M. Morphology development and phase inversion during dynamic vulcanisation of EPDM / PP blends[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(7):1 447-1 459.

[10] Ning Nanying, Hu Linjia, Yao Pengjun, et al. Study on the microstructure and properties of bromobutyl rubber (BIIR) / polyamide - 12 (PA12) thermoplastic vulcanizates (TPV s)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(8).DOI:10.1002/app.43043.

[11] Wu Hanguang, Tian Ming, Zhang Liqun, et al. New understanding of morphology evolution of thermoplastic vulcanizate(TPV) during dynamic vulcanization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 3(1):26-32.

[12] 赵菲, 毕薇娜, 张萍, 等. 用核磁共振法研究促进剂对硫磺硫化

- 天然橡胶结构的影响[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(2):113-117.
- Zhao Fei, Bi Weina, Zhang Ping, et al. Influence of accelerators on structure of sulfur-cured natural rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2008, 31(2):113-117.
- [13] Maria D, Ellul Y H. Speciality polymers and dynamically vulcanized alloys for ultra low air permeability tire inner liners[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2018, 91(4):751-756.
- [14] 程思怡, 邵禹通, 周峰, 等. 动态硫化过程中 EPDM/PP 热塑性弹性体的相态演变及流变行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12):54-59.
- Cheng Siyi, Shao Yutong, Zhou Feng, et al. Morphology structure in the process of dynamic vulcanization and rheological property of EPDM/PP-TPV[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(12):54-59.
- [15] 陈志, 朱永贞, 李荣勋, 等. 丁基橡胶/聚丙烯动态硫化热塑性弹性体制备和性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(11):95-98.
- Chen Zhi, Zhu Yongzhen, Li Rongxun, et al. The preparation and performance research of butyl rubber / polypropylene dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11):95-98.
- [16] 林靖淞, 伍宏明, 彭晓涵, 等. 交联剂 DCP 对 PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7):121-127.
- Lin Jingsong, Wu Hongming, Peng Xiaohan, et al. Effects of crossing agent DCP on PP / EPDM dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):121-127.
- [17] 王芳, 朱旭, 刘超栋. 硫化剂用量对低硬度动态硫化溴化丁基橡胶/聚丙烯热塑硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(4):284-288.
- Wang Fang, Zhu Xu, Liu Chaodong. Effect of curing agent on properties of low hardness brominated isobutylene-isoprene rubber / polypropylene thermoplastic vulcanizates by dynamic vulcanization process[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(4):284-288.
- [18] 王清才, 周志峰, 赵天琪, 等. 聚酰胺/溴化丁基橡胶动态硫化热塑性弹性体研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(4):249-252.
- Wang Qingcai, Zhou Zhifeng, Zhao Tianqi, et al. Process of PA / BIIR dynamic vulcanized thermoplastic elastomer[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(4):249-252.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000 ~ 2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 4 000 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东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

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.net>