

特种工程塑料聚醚醚酮的热学改性

陈明辉¹ 林有希² 周白杨¹ 高诚辉²
(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350002; 2. 福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350002)

摘要 综述了特种工程塑料聚醚醚酮(PEEK)热学改性的研究现状及 PEEK 热性能的改性方法, 指出各种改性方法的特点及其对改性体系热性能的影响; 并探讨了不同改性方法影响 PEEK 热性能的微观作用机理。最后, 指出聚芳醚酮类材料热学改性今后的发展趋势和研究方向。
关键词 聚醚醚酮 热性能 共聚 填料 共混

聚醚醚酮(PEEK)树脂是一种新型半晶态芳香族热塑性特种工程塑料, 其力学和摩擦学性能十分优异。PEEK 属耐高温热塑性塑料, 具有较高的玻璃化转变温度($T_g = 143\text{ }^{\circ}\text{C}$)和熔点($T_m = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$), 负载热变形温度高达 $316\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30% 玻璃纤维或碳纤维增强牌号), 可在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下长期使用, 是聚芳醚酮(PAEK)类中应用最广泛的材料。PEEK 可应用在超高真空设备中, 由于其密度较小, 还常用于航空、航天、汽车等一些要求以塑代钢的部件上, 以达到轻量化要求^[1~3]。但是近年来, 机械零件、电气零件等有逐步小型化的趋势, 而且其服役条件日趋苛刻。例如, 在机械零件方面, 使用塑料轴承, 为了小型化, 不设计散热板, 于是在运行中使轴承达到相当高的温度。特别是飞机上有很多地方使用胶粘剂、密封材料、隔热材料等, 飞行速度提高, 飞机表面与空气摩擦产生的热量增加。在这些情况下, 使用高耐热塑料及其复合材料势在必行。因此, 需要对特种工程塑料进行进一步的耐热改性, 以满足实际应用要求。

虽然 PEEK 的耐热性能很好, 但是它的 T_g 还不够高, 当温度超过 T_g 以后, 材料的模量下降很快; 并且其熔点很高, 熔体流动性差且对温度变化不敏感, 使 PEEK 加工非常困难。此外, PEEK 的维卡软化点和热变形温度比较低, 高温力学性能有待提高, 而且成本太高。这些问题都迫切要求对 PEEK 进行进一步的热学改性。

为了提高 PEEK 的耐热性能, 可以采用化学和填充改性的方法^[4]。化学改性方法是改变 PEEK 分子主链或侧链的结构, 得到热性能更优异的新型聚合物。填充改性包括将 PEEK 与高耐热改性聚合物共混, 或与纤维、晶须、纳米颗粒及矿物颗粒等复合, 填充改性属于物理方法, 还可改进材料的加工性能并降低成本。

1 PEEK 热性能的化学改性

PEEK 热性能的化学改性有以下几个重要途径, 即改变主链上的醚酮基团比例或在主链上引入其它基团开发新型 PAEK、支化交联、引入侧链基团、嵌段共聚和无规共聚等。例如, 将其它高耐热刚性齐聚物与 PEEK 的齐聚物共聚[例如 PEEK/聚醚醚(PES)、PEEK/(乙烯/四氟乙烯)共聚物^[5,6]]; 把苯环等基团引入 PEEK 主链结构等。化学改性的突出优点是可以提高 PEEK 的 T_g 和高温热稳定性。

1.1 开发新型 PAEK

PEEK 是 PAEK 类的一种, 通过改变分子主链上的醚酮基团比例可以合成出一系列新型 PAEK, 组合出性能最优的材料, 因此它是改善 PEEK 热学性能的最直接途径。如表 1 所示, PAEK 的 T_g 和 T_m 一般随醚酮基团比例增加而下降。这是因 PAEK 主链上酮键的刚性比醚键大且不能自由旋转, 相对醚键而言, 酮键变形小、空间位阻大、自由体积小, 由自由体积理论可知含酮键多的聚合物其 T_g 相对较高。为了进一步改善 PEEK 的热学性能, 提高其使用价值, 还可以在其主链上引入其它非醚酮基的刚性或柔性基团。在 PEEK 的主链上引入刚性较强的基团如羰基、联苯等也可有效地提高聚合物的 T_g 和 T_m , 从而提高聚合物的耐热等级, 例如具有全联苯结构的聚芳醚酮(PEDEKDK)的 T_g 达到 $209\text{ }^{\circ}\text{C}$, 是目前所知 T_g 最高的线性 PAEK 类均聚物^[7]。联苯与酮基一样, 都是以主链内旋转的阻力来影响聚合物的热性能的, 并且联苯结构对聚合物的结晶性能也有影响。

表 1 PAEK 中醚酮基团比例对热性能的影响

PAEK 类	醚酮比	$T_g / ^{\circ}\text{C}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	热分解温度(T_d) / $^{\circ}\text{C}$
PEEEK	3.00	129		>500
PEEK	2.00	141 ~145	334 ~343	>520
PEEKEK	1.50	148 ~154	345	>520
PEK	1.00	154 ~165	365 ~367	>520
PEEKK	1.00	150 ~158	359 ~370	>520
PEKEKK	0.67	160 ~173	370 ~384	525, 535
PEKK	0.50	165 ~172	378 ~400	

注: P 代表聚合物, E 代表醚基, K 代表酮基。

1.2 在 PEEK 中引入侧基或交联

在 PEEK 的苯环中引入刚性侧基可以增加空间位阻使链段不易移动, 有利于提高 PEEK 的 T_g , 同时也可降低 PEEK 的规整度, 使 PEEK 的结晶度下降, 甚至变成无定形态, 提高 PEEK 的加工性能。采用亲核取代反应路线, 以环丁砜(TMS)为反应溶剂, 由双酚单体和双氟单体反应制得含六氟甲基苯侧基的 PEEK(6F-PEEK)的 T_g 为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[8]。但是, 用三氟甲苯代替对苯二酚和 4,4'-二氟二苯酮制备出含三氟甲

苯侧基的新型含氟 PEEK (FPEEK), 其 T_g 为 140°C , 较 PEEK 的 143°C 略低^[9]。可见, 在 PEEK 中引入刚性的侧链可以提高 PEEK 的 T_g ; 柔性链则相反, 会使 PEEK 的 T_g 降低。

热固性塑料有很高的化学热稳定性, 这是因为热固性塑料在成型时发生了固化交联的结果, 因此通过交联方法可进一步提高 PEEK 的 T_g 和高温热稳定性。刘佰军等^[10] 在 PEEK 结构中引入大体积含氟侧基, 制备出一系列的新型含氟 PEEK, 并在含氟 PEEK 中引入可交联的苯乙炔端基, 合成了可自交联的新型 PAEK, 并对其热性能进行了研究。交联后的 T_g 明显高于交联前的 T_g , 即从最初的 122°C 上升到 190°C 。曹俊奎等^[11] 利用羰基加成机理使 PEEK 分子中羰基的碳氧键断发生支化和交联, 得到交联的 PEEK 并研究了其热稳定性能。结果显示, T_d 较未交联的 PEEK 低, 而且 PEEK 的支化交联程度越高, T_d 越低。他们推测这是由于 PEEK 耐高温刚性链中引进了羰基加成而形成的三苯基取代叔碳脂肪链结构, 而这些支化点或交联点是热裂解的薄弱环节, PEEK 分子链的热裂解首先从支化点和交联点上开始发生。以上的研究说明, PEEK 高温热稳定性并非取决于发生交联反应与否, 而是取决于交联发生是否会增强分子链间的结合强度, 并且不会削弱原有分子主链的键合强度。交联虽然可以大大提高 PEEK 的 T_g 和高温热稳定性, 但也使得 PEEK 不可二次加工, 加工性能变差。

1.3 PEEK 与高耐热聚合物嵌段共聚和无规共聚

在 PEEK 与其它高耐热聚合物共聚方面, 研究最多的是无规共聚和嵌段共聚。含联苯结构的 PAEK 均聚物 (PEDEK) 为半结晶性聚合物, 其 T_g 为 171°C , T_m 为 409°C , 都很高, 因此有人在亲核取代基础上通过分步加料法合成 (PEEK/PEDEK) 嵌段共聚物, 随联苯的引入明显提高了共聚体系的 T_g ; 聚合物的 T_m 随联苯含量的增加呈先下降后上升的变化规律, 共聚体系在联苯质量分数为 20% 处出现最低共熔点^[12,13]。曹俊奎等^[14] 采用二步连续缩聚法合成 PEEK 与苯酞圈型聚芳醚酮 (PDC) 的有规嵌段共聚物。发现 (PEEK/PDC) 共聚物只有一个 T_g , 且随 PDC 含量增加逐渐升高, 在 PDC 质量分数为 44% 时其 T_g 高达 181°C ; (PEEK/PDC) 共聚物的 T_m 为 $(324 \pm 1)^\circ\text{C}$, 几乎与 PDC 含量无关; 该共聚物的 T_d 比纯 PEEK 低得多, 且随 PDC 含量增加大幅度下降, 这是 PDC 的 T_d ($450 \sim 490^\circ\text{C}$) 较低引起的。还有其它文献报道, 含 48.3% (质量分数) PES 的 (PEEK/PES) 共聚物的 T_g 为 180°C , PES 质量分数为 21.2% 时共聚物的 T_m 为 320°C ; 含 37% (质量分数) 联苯结构聚芳醚酮的 PEEK 嵌段共聚物的 T_g 高达 183°C 。

PEEK 与其它高耐热聚合物共聚可以大大提高其 T_g 。其 T_m 与单体组成无直接关系, 而是取决于共聚物的序列分布性质, 链段规整性越高, 聚合物的 T_m 就越高。利用这一特点, 可以通过控制 PEEK 共聚物的链段连接方式 (规整性) 来调控共聚物的 T_m 。这也使得在提高聚合物耐热等级和提高聚合物的加工特性之间, 设计者有更大的选择空间。而共聚

物的 T_d 一般由共聚物链段中耐温性较差的一方决定。

2 PEEK 热性能的填充改性

2.1 PEEK 与高耐热聚合物共混

PEEK 与其它高耐热聚合物通过共混可以改变其加工性能, 提高 T_g , 降低成本, 而且相对共聚方法, 共混改性技术简单, 容易实现。PEEK 可以与多种高耐热聚合物共混, 如 PES、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚萘二酸乙二酯 (PEN) 等^[15~18], 其目的大多数是为了提高 T_g 及其加工性能。共混是聚合物材料改性的重要手段之一, 但是共混材料的性能与组分间的相容性关系很大^[19]。因此, PEEK 共混也必须考虑聚合物间的相容性问题, 以达到力学性能与热学性能的最优组合。

PEEK 与其它高耐热聚合物的共混物会出现两个 T_g , 并且在共混物相容程度较高时, 共混物的两个 T_g 随共混物组分的改变彼此向对方移动, 相容程度越高, 两个 T_g 越靠近。付宏刚等^[20] 用溶液共混法制备了 PES/PEEK 共混物。PES/PEEK 非晶样品组分 PEEK 的 T_g 向高温移至 169°C , 而组分 PES 的 T_g 下降至 227°C , 该共混物两组分 T_g 相互靠近了 32°C , 说明这两种组分是部分相容; PEEK 的低温结晶峰和熔融峰消失, PES/PEEK 的 T_m 明显低于 PEEK, 且随热处理温度的升高而升高。 T_m 降低是因为 PES 和 PEEK 链段之间的相容性较好, 使得热处理时 PEEK 球晶的片晶充入 PES 链段之间, 整个 PEEK 球晶尺寸变小。PEI 也是一种无定型聚合物, 连续使用温度达到 180°C , 它与 PEEK 共混也可提高 PEEK 的 T_g , 改善 PEEK 复合材料的粘结性、加工性和用作原位复合的材料。PEEK/PEI 共混物的 T_g 符合二元相容共混物 T_g 公式, 可以用下列公式来描述:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + Kw_2 T_{g2}) / (w_1 + Kw_2)$$

式中, T_{g1} 和 T_{g2} 分别为 PEEK 和 PEI 的 T_g ;

w_1 和 w_2 分别为 PEEK 和 PEI 的质量分数;

$K = (\rho / \rho_e) / (T_{g1} / T_{g2})$, ρ 和 ρ_e 分别为 PEEK 和 PEI 的密度, 当 $\rho / \rho_e = 1$ 时, 该公式就简化为著名的 Fox 方程。而且 PEEK/PEI 的结晶温度随着 PEI 含量的增加而不断下降^[21,22]。

聚苯硫醚 (PPS) 是一种分子主链上含有苯硫基且具有结晶性的链状聚合物, 使用温度为 200°C 。由于 PPS 本身的 T_g 较低, 因此 PEEK/PPS 共混物使 PEEK 的 T_g 有所降低, 但是 PPS 的加入对 PEEK 结晶熔融行为有明显的影 响, 这对改善 PEEK 的加工性能有重要意义^[23]。Ji XiangLin 等^[24] 研究了 PEEK/PEDEK 共混物的相容性, 发现 PEDEK 质量分数在 25% ~ 75% 时, 共混体系出现两个熔融峰, 证明在此比例范围内共混体系是相容的, 而且共混体系的 T_g 随两种组分比例变化规律符合 Fox 方程。近几年来, 利用原位复合技术得到热致性液晶高分子 (PLCP) 和热塑性树脂 (TP) 的共混体系成为研究的新热点, LCP 在高温下仍具有良好的尺寸稳定性、耐蠕变性和低的热膨胀系数, 热变形温度达到 300°C 。将 LCP 与 PEEK 共混同样可以提高 PEEK 的 T_g , 改善其加工性能, 同时还可以起到增强的作用, 改善材料的力学性能。

PEEK 与 LCP 的相容性主要与 LCP 的链结构特性有关。

以上的研究都说明, 用高耐热聚合物与 PEEK 共混可以有效提高 PEEK 的 T_g , 降低 PEEK 的 T_m , 改善加工性能, 并且两种聚合物的相容性越好, 改性效果越好。

2.2 无机填料填充 PEEK

(1) 纳米颗粒填充 PEEK

纳米颗粒的粒径分布在 0.1 ~100 nm 范围内, 处于原子簇和宏观离子交界的过度区域。由于其独特的量子尺度效应、小尺寸效应及表面效应等特性, 具有许多宏观粉体不具备的优异性能。因此, 将纳米颗粒与工程塑料复合可进一步提高工程塑料的热学性能, 而且可以大大提高复合材料的力学性能等。填充常用的纳米颗粒有 Al_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 等。由于纳米颗粒比表面积大、表面能高、表面原子缺陷多等特点, 填充到 PEEK 中时, 可以和高分子链产生更多的物理、化学交联点, 使高分子链段刚性增加, 造成链段运动困难, 从而提高材料的 T_g , 扩大材料使用范围。

田爱国^[25]用 Al_2O_3 纳米粉体填充改性 PEEK, 发现经质量分数为 5% 的纳米 Al_2O_3 粉体 (粒径 15 nm) 填充的 PEEK 复合材料的 T_g 比纯 PEEK 材料提高 20℃ 左右, 结晶度有所降低。 Al_2O_3 颗粒未经表面活性剂处理, 填充时有可能发生团聚, 使纳米颗粒长大, 较大的颗粒可使复合材料的结晶度进一步降低。周兵等^[26]研究了 $CaCO_3$ 增强 PEEK 复合材料的力学行为和热行为。差示扫描量热 (DSC) 测试结果表明, $CaCO_3$ (粒径 80 nm) 的加入使 PEEK 的 T_g 升高, T_m 降低; 研究还发现偶联剂磺化 PEEK (SPEEK) 使复合材料的 T_m 降低更加明显, 可见填料的表面性质对 PEEK 基体的结晶行为也会产生一定的影响, SPEEK 增加了 $CaCO_3$ 纳米颗粒和 PEEK 之间的相互作用, 强化了填料颗粒对基体链段运动的限制能力。M. C. Kuo 等^[27]用纳米 SiO_2 颗粒填充 PEEK, 发现当 SiO_2 颗粒的质量分数达到 10% 时, 复合材料的 T_d 提高了 40℃, 热稳定性明显提高。

(2) 碳纤维填充 PEEK

碳纤维改性 PEEK 热学性能的最大优势是填充量大, 并且可以大大提高 PEEK 的热变形温度、维卡软化点及复合材料的力学性能。用碳纤维增强 PEEK 复合材料可使 PEEK 的热变形温度由 230℃ 提高到 310℃, 用于制造航空、核工业、机械、化工、汽车等领域的设备零部件, 如齿轮、轴承、活塞环、油压机部件、磁力泵隔离套、高温下检测传感器零件、鱼雷外壳及核潜艇零部件等。而且, 碳纤维对 PEEK 的结晶也有影响, 碳纤维有诱导结晶的作用, PEEK 树脂可从碳纤维表面开始结晶, 最后形成穿晶结构, 这也说明碳纤维与 PEEK 之间可以形成化学键结合, 对提高 PEEK 的高温热稳定性有重要意义^[28]。

此外, 可用于填充 PEEK 的无机填料还包括各类的颗粒、晶须及矿物填料等, 与碳纤维类似, 也可提高 PEEK 的热变形温度和维卡软化点, 延缓高温条件下材料模量的下降。无机填料与 PEEK 树脂基体之间通常不能形成原子间结合

的化学键或次键力, 所以添加无机填料只能单纯提高 PEEK 的耐热性 (如热变形温度等), 对基体材料的高温热稳定性的帮助很小。而且添加量太大还可能破坏 PEEK 的结构完整性, 使复合材料的力学性能下降。

3 展望

化学改性可明显提高 PEEK 的 T_g 和高温热稳定性, 可设计性强, 通过化学合成或改性的手段开发新型的 PEEK 类树脂仍是目前开发的热点。但是化学改性开发技术难度大, 生产成本太高, 在实际中大规模应用的并不多, 而且化学改性还要解决好提高 T_g 和降低 T_m 这对矛盾, 所以开发既符合实际使用要求, 又具有合理价格的新产品还有很长的路要走。

填充改性则是通过 PEEK 与其它高耐热聚合物共混、纳米或无机填料填充 PEEK 等手段来提高 PEEK 的耐热性。聚合物共混改性的优势是, 其共混技术相对简单并且 T_g 等热性能可预测, 既可以提高 T_g 又可以降低 T_m 。但是共混物往往也是高耐热的聚合物, 因此改性的成本相对较高; 而纤维及晶须等各类无机填料大多价格低廉、填充量大, 并且可以大大地提高 PEEK 的热变形温度和维卡软化点, 进一步改善 PEEK 的高温使用性能。目前, 商品化并投入实际应用的填充类 PEEK 复合材料主要是碳纤维增强 PEEK 复合材料。填充改性研究的热点是寻求高性能低成本的 PEEK 共混物及纳米颗粒增强 PEEK 复合材料。填充改性的最大问题是填充物与 PEEK 之间的界面相容性问题, 结合界面除了对复合材料的力学性能有很大影响外, 对热性能也有影响, 特别是复合材料的高温热稳定性, 因此如何提高复合材料二元体系的界面相容性及开发新型的高性能增强体表面改性剂也是今后研究的方向。PEEK 的热学改性总体朝着高性能、低成本的方向发展。

参考文献

- 李玉芳. 国外塑料, 2004, 22 (11): 38
- Murari A, et al. Vacuum, 2003, 72 (3): 327
- 田爱国, 等. 工程塑料应用, 2002, 30 (2): 47
- 包永忠. 塑料助剂, 2004 (6): 11
- Cao Junkui, et al. Polymer, 1996, 37 (20): 4579
- Miller Larry, et al. Journal of Chromatography A, 2005, 1094 (1~2): 165
- 李丽清, 等. 中南民族大学学报 (自然科学版), 2003, 22 (2): 25
- 刘佰军, 等. 高等学校化学学报, 2002, 23 (2): 321
- 王贵宾, 等. 高等学校化学学报, 2000, 21 (8): 1326
- 刘佰军, 等. 高等学校化学学报, 2003, 24 (7): 1329
- 曹俊奎, 等. 高分子学报, 1994 (1): 31
- 李慧, 等. 高等学校化学学报, 2003, 24 (9): 1691
- 王汉夫, 等. 高等学校化学学报, 2004, 25 (6): 1156
- 曹俊奎, 等. 高等学校化学学报, 1994, 15 (2): 306
- Stuart B H. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997, 53 (1): 107
- Nandan Bhanu, et al. European Polymer Journal, 2003, 39 (1): 193

17 Jenkins M J. Polymer, 2001, 42(5) : 1981

18 Bicakci S, et al. Polymer, 1998, 39(17) : 4001

19 Paul D R. Academic Press, 1978, 1(1) : 190

20 付宏刚, 等. 化学与粘合, 1994(1) : 22

21 Goodwin A A, et al. Polymer, 1996, 37(6) : 991

22 Heon Sang Lee, et al. Polymer, 1997, 38(11) : 2 657

23 麦堪成, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1) : 42

24 Ji Xiangling, et al. Polymer, 1996, 37(18) : 4205

25 田爱国. 纳米氧化铝粉体填充增强聚醚醚酮复合材料及其性能研究: [硕士学位论文]. 上海: 上海材料研究所, 2002

26 周兵, 等. 高等学校化学学报, 2004, 25 (7) : 1 355

27 Kuo M C, et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90(1) : 185

28 王维, 等. 高分子学报, 1989(5) : 544

THERMAL PERFORMANCE MODIFICATION OF PEEK ENGINEERING PLASTIC

Chen Minghui¹, Lin Youxi², Zhou Baiyang¹, Gao Chenghui²

(1. College of Material Science and Engineering, Fuzhou 350002, China;

2. College of Mechanical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT A review on research of thermal performance modification of polyetheretherketone(PEEK) was given. The main improving methods of thermal performance of PEEK were summarized. Characteristics of different improving methods and their influence on material's thermal performance were pointed out, and the affecting mechanisms of different modification method on thermal performance of PEEK were discussed. Finally, the prospect of research on thermal modification of the type was pointed out.

KEYWORDS PEEK, thermal performance, copolymer, filling, blend

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会发展会员单位的通知

各有关单位:

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会隶属于中国工程塑料工业协会,是一个跨地区、跨部门、跨行业、跨学科的,本着自愿原则,以工程塑料加工应用为纽带,集工程塑料原料生产、加工、应用,仪器设备及模具制造的企事业单位于一体的社团组织。其宗旨是贯彻为行业、为企业服务的原则,产学研相结合,通过经济技术研讨、新产品开发、技术改造、难题招标等多种交流形式,推动我国工程塑料行业的发展,同时促进大专院校、科研院所与生产企业之间的相互了解和合作。本专委会愿意吸收更多的单位以及专家和企业家人会,积极开展各种形式的交流活动。

一、本专委会会员权利和义务

1. 颁发会员证书。2. 优先参加本专委会举办的各项活动,参加研讨会的代表每人少交200元会务费。3. 优先取得本专委会提供的信息资料和咨询服务。4. 在技术合作、成果转让、人才培养等方面享受优先和优惠待遇。5. 优先在本协会会刊《工程塑料应用》和《化学分析计量》杂志上发表论

文。6. 免费在《工程塑料应用》杂志“会员之窗”栏目刊登企业介绍,占1/2版;每年刊发供求信息二次,占1/4版。7. 免费获得《工程塑料应用》杂志。8. 会员应遵守本会章程,执行本会决议,完成本会委托的工作,按期缴纳会费,会费每年1000元。

二、入会手续

由单位提出书面申请,填写中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表(见附表),加盖单位公章后寄回或传真至专委会秘书处,经专委会审批通过,交纳会费,即可成为会员单位。

专委会秘书处联系人:李桂珍 张锐
通信地址:山东省济南市108信箱杂志社
邮政编码:250031
电话:0531-85878057 85878278
传真:0531-85947355 85878224
E-mail: epa@epa1973.com
网址: www.epa1973.com

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会会员单位登记表 编号:

单位名称				邮 编	
详细地址				传 真	
法人代表		电 话		手 机	
联系人		电 话		手 机	
网 址			E - mail		
入会时间	年 月 日				
单位简介	请另附纸填写,可传真、可发电子邮件。请注明业务范围、产品名称、产量、产值及利税情况等。				
会 费	壹仟元整(可通过邮局或银行办理汇款,有关汇款信息请参见第88页,同订阅期刊,汇款时请注明会费)				