

导热塑料研究进展

周文英 齐暑华 武 鹏 邱 华 涂春潮 杨 辉
(西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

摘要 介绍导热绝缘及导热非绝缘塑料的导热性能、导热机理及导热填料粒子表面处理研究概况, 并介绍了导热塑料的成型工艺条件选择及优化。综述了各类导热塑料的研究进展, 讨论了提高塑料导热性能的途径, 并展望了其应用前景。

关键词 导热塑料 绝缘 导热填料 导热系数 导热机理

随着工业生产和科学技术的发展, 一些对材料导热性能要求较高的领域如换热工程、电磁屏蔽、电子信息等领域, 对导热材料提出了更高要求, 希望材料具有优良的综合性能。如电子电气领域随集成技术和组装技术的迅速发展, 电子元件、逻辑电路的体积成千倍万倍地缩小, 迫切需要高散热封装绝缘塑料^[1]。因此传统导热材料目前已经无法满足工业和科技发展需求, 近 20 年来, 导热塑料因其优良的综合性能愈来愈受到重视, 其应用领域不断拓展。

1 塑料导热性能研究

塑料导热系数很小, 提高其导热性能的途径有两种, 一是合成具有高导热系数的结构塑料。如具有良好导热性能的聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等^[2], 它们主要通过电子导热机制实现导热; 或具有完整结晶性、通过声子实现导热的塑料, 如平行高倍拉伸高密度聚乙烯 (HDPE), 它在室温被拉伸 25 倍时, 平行于分子链方向的导热系数可达 13.4 W/(m·K)。目前对以上高导热塑料的研究更多地关注其导电性, 其导热性能的研究还未引起足够重视; 完整结晶高度取向的塑料虽然有良好的导热性能, 但制造工艺复杂。二是大多用高导热填料对塑料进行填充, 得到的导热塑料价格低廉、易加工成型, 经过适当的工艺处理可以应用于某些特殊领域。部分常见材料的导热系数如表 1 所示^[2]。

表 1 部分常见材料的导热系数 λ

材料	$\lambda / \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	材料	$\lambda / \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	材料	$\lambda / \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
Ag	417	MgO	25 ~30	PE	0.33
Cu	380	Al ₂ O ₃	25 ~40	PVC	0.13 ~0.17
Al	190	BN	40 ~120	PS	0.08
Mg	103	AlN	150	PMMA	0.17 ~0.25
Fe	69	SiC	25 ~100	PA	0.25

对填充型导热塑料来讲, 材料导热系数取决于塑料和填料的协同作用。分散于基体中的填料有粒状、片状、球状、纤维状等形状, 填料用量较小时, 虽均匀分散于基体中, 但彼此间未能形成相互接触和相互作用, 导热性提高不大; 填料用量提高到某一临界值时, 填料间形成接触和相互作用, 体系内形成了类似网状或链状的结构形态, 即形成导热网链。当导热网链取向与热流方向一致时, 材料导热性能提高很快; 体系中在热流方向上未形成导热网链时, 会造成热流方向上

热阻很大, 导致材料导热性能很差^[3,4]。因此, 为获得高导热塑料, 在材料内部最大程度地形成热流方向上的导热网链是提高导热系数的关键。

2 导热非绝缘塑料

2.1 金属粉填充

Y. P. Mamunya 等^[5]研究了 Cu、Ni 粉填充的 PVC 和环氧树脂 (EP) 的导电、导热行为, 使用渗滤理论方程来解释相关实验数据。发现渗滤理论方程适合于金属粉在树脂中无规分布体系 (如 Cu/PVC、Cu/EP、Ni/EP), 而不适合于壳型有序结构体系 (如 Ni/PVC), 填料体积渗滤临界值取决于粒子形状和粒子在树脂中的空间分布, 与填充因子呈线性关系; 填充因子决定着材料的导热系数, 它包含了材料中填料空间布局及粒子形状对导热系数的影响; 由于材料内部的多孔性, 在接近填充极限时很难实现材料的高导热性。I. H. Tavman^[6]研究了 Sn 粉填充的 HDPE 的导热性能。发现导热系数随 Sn 粉用量和温度变化而改变, 填料用量低于 10% 时, 粒子间距大, 相互作用小, 导热系数随填料用量增加上升缓慢, 可用 Maxwell、Nielsen 模型解释材料的导热行为; 填料用量大于 10% 时, 粒子间形成聚集体, 产生相互作用力, 材料内部形成了沿热流方向的导热通路, 导热系数明显升高, 可用 Agari、Uno 模型来解释材料的导热行为。丁峰^[7]研究了 Cu、Sn 粉填充 EP 的导热性能。发现因 Cu 导热系数高, 等量 Cu 粉比 Sn 粉更能提高 EP 的导热性能; Cu 粉直径为 40 ~60 μm、填充分数为 40% 时, 导热系数为 0.95 W/(m·K)。

此外, 将直径 40 μm 的 Al 粉和 EP 及固化剂以 324 : 400 : 8 质量比混合, 可制得导热系数为 4.60 W/(m·K)、尺寸稳定性良好的制品^[8]。将 50% Al 粉用三类物质的甲醇溶液进行表面处理, 然后与 EP 混合, 制得的导热 EP 中 Al 粉与 EP 两相间结合紧密, 固化收缩率降为 0.1%^[9]。将 EP 和 Al 粉及液体橡胶增韧剂混合, 可制得高导热和冲击性能好的韧性 EP^[10]。

M. Tasaya^[11]将 3 份直径 10 ~15 μm 的 Al 粉与 87 份 PP 粉及 9 份碳纤维 (CF) 共混、造粒、注射, 制得表面电阻为 0.14 kΩ、拉伸强度大于 36.1 MPa 的导热塑料。

2.2 石墨及CF填充

井新利等^[12]研究了天然鳞片状的石墨填充EP的导热及力学性能。发现单独使用过粗或过细的石墨都不利于改善加工工艺性,而将几种不同细度的石墨搭配使用则有比较好的效果,搭配可使材料中石墨的堆砌更致密,能提高导热系数。当石墨为60%时,导热系数达 $10\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯EP提高了约50倍。钱欣等^[13]研究了石墨填充改性酚醛的导热行为。发现石墨含量为50%~60%时,石墨颗粒间粘接面树脂层厚度减薄,但不能使树脂粘接面网络密度下降,导热系数变化较小;当石墨含量为60%~80%时,树脂粘接面网络密度减小,石墨间接触面增大,导热系数大幅度提高;当石墨含量超过80%时,一方面树脂粘接面网络受到进一步破坏而使材料导热系数上升,另一方面部分石墨间隙被空气填充使导热系数下降,故材料导热系数又趋于平缓。张舜喜^[14]研究了石墨、炭黑填充PE的导热、力学性能。发现随石墨填充量增多,导热系数明显增加,在50%用量时,导热系数达 $47.4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;石墨粒子大小对PE性能也有影响,石墨粒子小,弯曲弹性模量、冲击性能高,反之就低;偶联剂增强了石墨与树脂间的界面粘合力,使制品具有实用价值。

Chen Yumao等^[15]研究了CF增强EP复合材料的导热性能。CF体积分数为56%时,首次制得了导热系数达 $695\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的树脂基复合材料,材料密度为 $1.48\text{ g}/\text{cm}^3$ 。引入CF大大降低了材料的线胀系数。此外,Y. Yasuo、A. Sato-ra、J. A. Heiser、K. G. James等^[16~19]研究了炭黑粉末、CF、石墨、石墨纤维等填充、增强PE、EP、酚醛、PA66等的导热及力学性能,建立了相应的数学模型如导热链模型、热膨胀模型、炭黑聚集结构变化和迁移等模型。

3 导热绝缘塑料

3.1 SiC、金属氧化物及混合填料填充

C. Nathaniel等^[20]研究了SiC/EP的导热性能。发现纳米SiC粒子比微米SiC粒子更能提高EP的导热系数和力学性能,由于纳米SiC的催化效应促进、增强了EP的固化,粒子更易在树脂体系内部形成导热网链,减少材料内部空隙率,提高力学及导热性能。使用1.5%纳米SiC其力学性能平均提高20%~30%。此外,纳米粒子填充后材料的耐疲劳性优于微米粒子填充时。

Zhao Su等^[21]用 Al_2O_3 填充环氧乙烯基酯UPR3201,研究了填料含量、偶联剂对材料导热系数、耐磨性能及力学性能的影响。将酚醛树脂粉末与煅烧高岭土通过混合、双辊筒塑炼机捏合、传递模塑制得冲击强度、弯曲强度、导热性能兼顾的酚醛塑料,当二者比例为1:1.5时,材料导热系数为 $0.88\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,冲击强度为 $11.2\text{ kJ}/\text{m}^2$,弯曲强度为 109 MPa (200°C)^[17]。在用作电子器件封装材料的PA树脂中添加50%~90%的平均细度在 $10\sim12\text{ }\mu\text{m}$ 的MgO,可以提高树脂的导热性能^[22]。在聚苯醚和PA的共混物中加入直径小于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末或直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的SiC粉末,填

充量约40~500份(聚合物100~200份),材料在50%相对湿度下具有较好的导热性和尺寸稳定性^[23]。

将BN、AlN、MgO按照3:2:5比例混合,再与聚醚酮、聚酰亚胺的二甲基甲酰胺溶液共混,最终模塑物具有很高的导热性能,可用于电路板绝缘材料^[24]。将酚醛树脂粉末与SiC、MgO、BeO、石墨或 B_4C_3 、玻璃纤维(GF)等捏合、混炼、连续递出,所制得的材料导热系数大于 $34.8\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[25]。将不饱和聚酯、固化剂、GF、AlN粉末、MgO、 CaCO_3 、硅烷偶联剂等混合,制得的材料导热系数为 $1.13\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,用于电器设备和仪器外壳^[26]。

3.2 金属氮化物填充

AlN、BN因导热系数高在导热塑料中得到广泛应用。

Xu Yunsheng等^[27]研究了AlN粉末及晶须填充的EP、聚偏二氟乙烯(PVDF)的导热性能。研究发现, $7\text{ }\mu\text{m}$ 的AlN粒子和晶须以25:1的比例混合,总填料体积为60%时,PVDF获得很高的导热系数达 $11.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;只用AlN粒子,尺寸为 $115\text{ }\mu\text{m}$ 时其导热系数最大。用硅烷偶联剂处理粒子表面,则EP导热系数达 $11.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,提高了97%,这是因为粒子与EP界面的改善减少了热阻。但是,AlN降低了材料的拉伸强度、模量及韧性,在水中浸泡后发生降解。H. Ishida^[28]以AlN填充酚醛,制得了可用作导热型的电子封装材料。AlN最大填充量为78.5%(体积比)时,导热系数为 $32.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Y. C. Freddy^[29]研究了AlN填充改性双马树脂(BMI)的导热性能。发现AlN增加了BMI的固化反应活化能,含5% AlN的BMI的玻璃化转变温度比纯树脂的稍高,可能原因是AlN在反应早期促进了交联反应的进行,获得较高固化度。

Yu Suzhu等^[30]研究了AlN/PS体系的导热性能,将AlN分散到PS中,使AlN粒子环绕、包围PS粒子,发现PS粒子大小影响材料导热系数, 2 mm 比 0.15 mm 的PS体系的导热系数高,因为粒子尺寸愈小,同样量PS需要更多的AlN粒子对其形成包裹,从而形成导热通道。AlN显著提高PS的导热系数,含20%的AlN且PS粒径为 2 mm 时,其导热系数为纯PS的5倍;此外,他们用Agari导热模型讨论了AlN含量与材料导热系数之间的关系,探讨了影响其导热性能的因素。G. Pezzotti等^[31]利用一种新型渗透工艺制备了AlN/PS互穿网络聚合物。将液泡状态的PS单体及引发剂持续渗透到多孔性AlN中至平衡态,在氩气气氛中于 100°C 反应4 h使PS完成聚合,这样从微观角度在AlN骨架上形成了一个渗透平衡的聚合物网络结构,即使PS体积分数低至12%也可形成网络结构。材料导热系数随AlN含量增加而升高,在高含量时趋于平衡,他们用Nielsen模型解释了导热实验数据。PS体积分数为20%~30%时材料同时获得高导热系数和良好韧性,力学性能和导热性的良好结合是这种互穿聚合物的独特特征。E. Kenneth等^[32]研究了AlN含量变化对AlN/聚酰亚胺(PI)体系导热性能的影响,讨论了线胀系数、导热系数、材料硬度等性能变化情况及复合材料制备工艺。

汪雨狄^[33]研究了 AlN 粉末、晶须、纤维填充、增强超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料的导热性能。发现在 AlN 临界含量以下,UHMWPE 导热系数增加缓慢,在临界含量以上其导热系数随用量增加升高很明显,表明在材料内部形成了某种导热通路;相同用量 AlN 粉末、晶须、纤维对材料导热系数影响不同,其中晶须提高材料导热系数最为有效,粉末最差,表明材料导热系数与 AlN 形态及其在材料中分布有密切关系。

H. Ishida 等^[28]研究了 BN/聚苯并恶 (PB) 体系的导热及力学性能。研究发现,BN 的高导热性和 A 阶 PB 树脂的低粘度,使 BN 易于被湿润及混合,可实现较大量填充;含 88% BN 时体系的导热系数为 $32.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。扫描电子显微镜测试表明体系内部形成导热网络通路,BN 与 PB 相界面间结合良好,界面热阻小。此外,复合材料在水中浸泡 24 h 吸水率小于 0.1%,随 BN 含量减少,吸水率相应降低。他们还探讨了 BN 粒子尺寸对材料填充密度、导热系数、线胀系数、模量及玻璃化转变温度的影响。R. T. Paine 等^[34]研究了 BN 填充 EP 复合材料的导热性能。发现 BN 导热系数高,绝缘性能佳,是理想的导热封装高分子材料。另外,美国先进陶瓷公司和 EPIC 公司开发出导热系数达 $20 \sim 35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的 BN/PB 复合材料,可用普通成型工艺如模压成型,主要用于电子封装、基材材料、集成电路板、电子控制元件、计算机壳体等。

4 提高塑料导热性能的途径

通过如下 3 个途径能进一步提高塑料导热性能。

4.1 开发新型导热填料

新型高导热系数填料的研究开发将极大地提高塑料的导热性。如果将导热填料尺寸超细化至纳米级,则填料会因粒子内原子间距和结构改变而发生质变,尤其是某些共价键型材料变为金属键型材料,导热性能急剧升高。例如,纳米级 AlN 导热系数为 $320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而常规 AlN 仅为 $36 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。减小填料粒子尺寸有利于导热性能提高。在导热塑料制造过程中如将导热填料高度取向,形成取向的纤维状结构,材料便呈现各向异性的导热性能,材料在结构取向方向上导热系数显著提高。例如,取向型纤维状结构 SiN 是普通型导热系数的 3 倍^[4]。

目前,随新型陶瓷技术发展,一些特殊结构的高导热陶瓷材料为制备高导热塑料奠定了基础。此外,新型炭材料如新型炭黑、石墨,尤其是三维结构 CF,其导热系数超过金属,可用来制超高导热系数的塑料。

4.2 填料粒子表面改性处理

树脂和导热填料界面对塑料导热性能有重要影响,所以导热填料表面的润湿程度影响着导热填料在基体中的分散情况,基体与填料粒子的粘结程度及二者界面的热障。填料的加入量等直接影响着塑料导热性,故需对填料粒子进行必要的表面改性处理^[4]。例如,用偶联剂 A1100 对 MgO 粒子进行表面处理后,将 20 份 PA 和 80 份 MgO 经共混、造粒、注

射,制得的制品导热系数由原来的 $1.16 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到 $2.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[22]。

4.3 成型工艺条件选择及优化

导热填料与塑料的复合方式及成型过程中温度、压力、填料及各种助剂的加料顺序等对导热性能有明显影响。多种粒径导热填料混合填充时,填料的搭配对提高导热性能和降低粘度有明显影响,导热填料不同粒径分布变化时,体系导热性能和粘度发生规律性变化,当粒径分布适当时可同时得到最高导热系数和最低粘度的混合体系。

5 导热塑料应用与展望

非绝缘导热塑料主要应用于诸如化工生产和废水处理中使用的热交换器、太阳能热水器、蓄电池冷却器等,还可用作输送、封闭、装饰、埋嵌等材料。金属热交换器不耐腐蚀,合金材料价格昂贵,导热塑料则克服上述缺点,其导热系数较高、成本低廉、易于制造、推广。随着大规模集成电路和微封装技术的发展,电路中元器件的组装密度越来越高,体积不断缩小,元器件的散热将成为一个突出的问题,它将直接影响到使用它们的各种高精密设备的寿命和可靠性。如在航空管制中,对所使用的电子工程设备中作为电源采用的大功率晶体管,产生的大量热量能否及时迅速地散发,对晶体管以致整个设备的性能和寿命都有很重要的影响。据资料报道,当结点温度在 300°C 时,功率管只能用半个月;当结点温度降至 200°C 时,寿命可延长到 1 a;当结点温度为 150°C 时寿命为 10 a。可见对功率管来讲,采用有效的散热措施是一个重要而又迫切需要解决的课题。

此外,基于高导热塑料的功率管、集成块、热管等不仅用于高尖端设备,如宇宙飞船、人造卫星、火箭发动机、热核反应堆等。而且亦可大量用于电子设备、电机、电气设备、热工测量技术、机械工程、化工设备上。导热绝缘塑料作为散热材料中的一个重要组成部分,将广泛用于其它任何需要导热绝缘的场合。

参考文献

- 1 石彤非,等. 高分子材料科学与工程,1993,5(3):8
- 2 储九荣,等. 高分子材料科学与工程,2000,16(4):17
- 3 李侃社,等. 功能材料,2002,33(2):136
- 4 李侃社,等. 高分子材料科学与工程,2002,18(4):10
- 5 Mamunya Y P, et al. Euro Polym J, 2002, 38(9):1887
- 6 Tayman I H. Int Commu Heat Mass Transfer, 1998, 25(5):723
- 7 丁峰. 复合材料学报,1993,10(3):19
- 8 Toshi S, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 06 157 718. 1994-07-07
- 9 Toshi S, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 05 25 253. 1993-02-02
- 10 Toshi S, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 05 112 629. 1993-05-07
- 11 Tasaya M. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 05 17 618. 1993-01-26
- 12 井新利,等. 西安交通大学学报,2000,34(10):107
- 13 钱欣,等. 工程塑料应用,1997,25(3):10
- 14 张舜喜. 金陵石油化工,1998(1):25
- 15 Chen Yumao, et al. Carbon, 2002, 40:359
- 16 Yasuo Y. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 03 181 532. 1991-08-07

17 Satoru A. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 07 11 103. 1995-01-13

18 Heiser J A, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (5) : 2881

19 James K G. Carbon, 2003, 41: 2187

20 Nathaniel C, et al. Composites Structures, 2004(10) : 1

21 Zhao Su, et al. Composite Sci Tech, 2003, 63: 1 009

22 Toshiki K. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 03 79 666. 1991 -04-04

23 Takeshi F. Eur Pat Appl, EP 682 084. 1995-11-15

24 Shinji K. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 02 110 125. 1990-04-23

25 Takeham I. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 02 169 653. 1990-06-29

26 Hanuyuki O. Eur Pat Appl, EP 531 655. 1993-06-09

27 Xu Yunsheng, et al. Composites Part A, 2001, 32(12) : 1749

28 Ishida H. Thermochemica Acta, 1998, 320: 177

29 Freddy Y C, et al. J Mat Proce Tech, 1999, 89 - 90(19) : 437

30 Yu Suzhu, et al. Composites Part A, 2002, 33(2) : 289

31 Pezzotti G, et al. J Euro Ceramic Soc, 2000, 20(8) : 1197

32 Kenneth E, et al. Nanostructured Materials, 1997(9) : 181

33 汪雨狄. 无机材料学报, 2000, 15(6) : 1030

34 Paine R T, et al. ACS Symp Series, 2002, 804: 27

PROGRESS IN STUDY OF THERMAL CONDUCTIVE PLASTICS

Zhou Wenying, Qi Shuhua, Wu Peng, Qiu Hua, Tu Chunchao, Yang Hui

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China)

ABSTRACT The research of thermal conducting properties and mechanism of thermal conductive plastics and thermal conductive insulating plastics, and surface treatment of thermal conducting fillers were described, and selection and optimization of process technology were presented. The advances in the study of all kinds of thermal conductive plastics were reviewed. The approaches of improving the thermal conducting properties of thermal conductive plastics were discussed, and the applications were prospected.

KEYWORDS thermal conductive plastics, insulation, thermal conducting filler, thermal conductivity, thermal conducting mechanism

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 请注明订阅期刊名称、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、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 90 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。

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	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
2005	12	7.5	90	106(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

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) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079

《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。本刊荣获多項部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 45 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。

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	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	97
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)