

## 技术进展

## 聚碳酸酯无卤阻燃剂进展

丁涛<sup>1,2</sup> 田明<sup>1</sup> 刘力<sup>1</sup> 黄宏海<sup>1</sup> 张立群<sup>1</sup>

(1.北京化工大学北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室,北京 100029;

2.河南大学化学化工学院,河南 开封 475001)

**摘要:**综述了当前国内外聚碳酸酯(PC)及其合金的无卤阻燃体系(除无机铝-镁系外)的研究开发进展,包括硅系、芳香族磺酸盐、无卤磷酸酯、磷-氮系、硼系及聚合物/无机纳米复合等几大体系。介绍了它们的阻燃机理,评价了它们的优缺点。指出根据 PC 及其合金的不同用途,研究非卤阻燃元素之间相互协同作用以及开发高效、低成本的新型阻燃剂和阻燃方式,将是该领域阻燃工作者未来努力的方向。

**关键词:**聚碳酸酯;阻燃剂;无卤

中图分类号:TQ314.248;TQ323.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)10-0010-05

## Progress in halogen-free flame retardants of polycarbonate

DING Tao<sup>1,2</sup>, TIAN Ming<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, HUANG Hong-hai<sup>1</sup>, ZHANG Li-qun<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University,

Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** The progress in halogen-free flame retardant of polycarbonate and its blends (not including aluminium-magnesium flame retardant), including silicone, aromatic sulphonates, halogen-free phosphates, phosphor-nitrogen compounds, boron compounds, polymer/inorganics nano-composites and so on, is reviewed. The flame retardant mechanisms of these systems are introduced, and their advantages and disadvantages are also evaluated. It is pointed out that, research on synergism of halogen-free flame retarding elements, searching for novel flame retardants and new process technique which are of higher effect and lower cost according to different application of polycarbonate and its blends, should be the direction of our efforts in the future.

**Key words:** polycarbonate; flame retardant; halogen-free

聚碳酸酯(PC)是一种非晶型的热塑性工程塑料,具有综合均衡的机械、电气及耐热性能,特别以优异的抗冲击强度和耐蠕变性著称。PC树脂的可见光透过率在90%以上,具有优良的电绝缘性。PC本身及其与其他高聚物的共混体(或合金)广泛用于电子、电气、机械、汽车、航天航空、建筑、办公及家庭用品等诸多领域。

PC的热分解温度高(300℃),自身具有一定的阻燃性(氧指数为25%),但为了满足某些应用领域对阻燃性的高要求,必须对PC及其合金进行阻燃处理。阻燃级品牌日益受到塑料生产商和用户的重视。常用于阻燃PC及其合金的阻燃剂主要是十(或八)溴二苯醚、四溴双酚A、含溴碳酸酯齐聚物等卤系阻燃剂。因为含卤阻燃材料热裂时产生的腐蚀

性气体,即使浓度甚低,也可能使电子/电气设备中的关键部件受损而导致整套设备失灵。国外厂商正陆续开发出一些无卤阻燃PC,重点用于制造电子、电气及办公自动化器件。据业内人士估计,在上述领域内,阻燃剂及阻燃材料用量的增长,今后将逐渐转向于无卤系统<sup>[1]</sup>。

## 1 硅系阻燃聚碳酸酯

用于PC及其合金的硅系阻燃剂始于20世纪80年代。主要包括聚硅烷、聚硅氧烷、聚有机硅倍半氧烷等,常用的是聚二甲基硅氧烷(PDMS),近来聚有机硅倍半氧烷(又称为POSS)发展很快。但是聚硅氧烷通常与其他卤系阻燃剂共用才能达到较理想效果<sup>[2]</sup>。同时也有文献报道说硅-卤有协同效

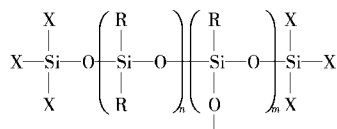
收稿日期:2004-04-28;修回日期:2004-08-23

基金项目:北京市科技新星计划资助课题(H010410010112)

作者简介:丁涛(1972-),男,博士生;张立群(1969-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高分子材料的研究,通讯联系人,010-64434860, zhangliqunghp@yahoo.com。

应,尤其是硅-氯协同,主要表现在能增加成炭量,同时可能在燃烧时生成了多氯化硅化合物<sup>[3]</sup>。

Masatoshi Iji 和 Shin Serizawa<sup>[2]</sup>通过对大量聚硅氧烷衍生物的研究,发现分子链中含有甲基和苯基,且端基为甲基的枝状衍生物对 PC 的阻燃效果最好(见图 1)。其阻燃机理是材料被引燃时聚硅氧烷迁移至 PC 表面,并形成保护层,起到隔热抑氧作用,使下层 PC 不致继续燃烧。调整芳香族基的含量、主链支化度、分子质量,可以控制其在加工和燃烧时向 PC 表面的适度迁移。这种硅阻燃剂不含卤素,加入聚碳酸酯以后不仅不会恶化材料的其他主要性能,如可塑性和热稳定性,同时其抗冲强度比材料加入含溴阻燃剂的还要好,但价格昂贵。



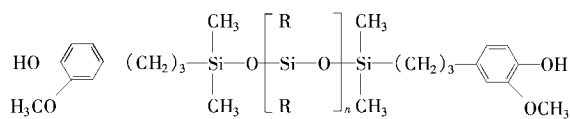
R—甲基、苯基;X—甲基、苯基、羟基、甲氧基、乙烯基

图 1 聚硅氧烷衍生物的结构

美国通用电气(GE)公司 2003 年开发出一种非卤阻燃 PC 材料,所用的阻燃剂是苯基聚有机硅倍半氧烷同二甲基硅氧烷的共聚物,以及聚苯基乙烯基有机硅倍半氧烷,添加量为 1%~5%(注:文中百分数,如无特殊说明,均为质量分数),材料的阻燃性可达到 UL 94 V-0 级<sup>[4]</sup>。

GE 公司还曾开发出一种以双酚 F 聚合的聚碳酸酯(BPF-PC)与 PDMS 的嵌段共聚物,在 PDMS 质量分数为 15%,聚合度为 10~40 时,氧指数高达 51%,可制成结实、透明、阻燃的工程塑料<sup>[5]</sup>。

最近,GE 公司用约 5% 含反应基的硅氧烷单体(见图 2)代替部分双酚 A(BPA),同时加入 0.25% 的三羟基苯乙烷作为支化剂,通过界面缩聚的方法得到一种聚碳酸酯-硅氧烷共聚物,其阻燃性可达到 UL 94V-0 级,并有优良的流动性,可用于制造薄壁元件<sup>[6]</sup>。



R 为甲基或苯基, n = 0 ~ 20

图 2 含反应基的硅氧烷单体

日本钟渊化学工业公司(Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)<sup>[7]</sup>也合成了一系列类似的硅氧

烷和碳酸酯无规共聚物,当相对分子质量为 0.5 万~4 万,硅含量为 1%~5% 时,可得到 UL94 V-0 级的阻燃性能,由于这种材料同时具有良好的透明性、模塑性、易脱模以及表面润滑性,因此可用于电器、照明及汽车工业。同时,它本身也可以作为一种阻燃剂,用来改善其他树脂的阻燃性能。

由日本 NEC 公司(日本电气株式会社)与日本 PC 树脂供应商住友陶氏(Sumitomo Dow)公司联合开发的聚硅氧烷阻燃 PC,是最新的无卤阻燃树脂之一。这种硅阻燃 PC 的第一个用途是制造薄壁晶体管液晶显示器,这种器件用的材料要求具有高的强度及高的阻燃性<sup>[8]</sup>。

## 2 芳香族磺酸盐阻燃聚碳酸酯

一系列无机的和有机的芳香族磺酸盐(酯)也被发现是聚碳酸酯的极有效的阻燃剂,从严格意义上讲这类阻燃剂不能列入无卤阻燃剂行列,但是由于它们添加量极低(见表 1),以致很难出现卤系阻燃剂的缺陷。当 PC 中含有 0.1% 的 2,4,5-三氯苯磺酸钠(钾)时,PC 的氧指数可达 25%~35%,阻燃级别可达 UL94 V-0 级。这类阻燃剂已在工业上获得应用<sup>[9]</sup>。目前美国 3M 公司(全称明尼苏达矿业及制造公司)开发出一种全氟代烷基磺酸盐阻燃剂(牌号 FR-2025),在 PC 中添加 0.06%~0.08% 就可以起到很好的阻燃效果,和树脂的相容性好,同时所得阻燃 PC 的透光率 > 99%,并达到环保认可<sup>[10]</sup>。

表 1 几种芳香族磺酸盐高效阻燃剂

阻燃剂	质量分数/%	PC 氧指数/%
芳香族磺酰胺的金属盐	0.05 ~ 0.2	29 ~ 40
全氟硼酸金属盐(+有机硅)	0.01 ~ 0.03 (+ 0.01 ~ 0.05)	27 ~ 38
全氟钛酸酯	0.01 ~ 0.1	29 ~ 41
芳香族磺酰胺的金属盐(+全氟金属盐+含卤有机化合物)	总量 0.01 ~ 0.1	26 ~ 39

美国 GE 公司近来开发出一种阻燃芳香聚碳酸酯树脂/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)接枝共合金,用碱金属和碱土金属的烷基苯磺酸盐作为阻燃剂。当 ABS 含量为 4%~5%,仅加入 0.1% 的双十二烷基苯磺酸二钠盐以及少量的抗融滴剂、增塑剂,所得聚碳酸酯合金材料的阻燃性可达 UL94 V-0 级<sup>[11]</sup>。德国拜耳(Bayer)公司也开发出了类似的产品<sup>[12]</sup>。

芳香族磺酸盐(酯)的高效阻燃机理可能是它能

催化 PC 的热降解,并在材料的燃烧表面形成炭层的原因。但磺酸盐阻燃的 PC 水解稳定性欠佳,一般不用于制造薄壁元器件<sup>[13]</sup>。

### 3 磷及无卤磷酸酯阻燃聚碳酸酯

该类阻燃剂曾被认为是阻燃剂无卤化的重要途径之一,在阻燃家族中占据很重要的位置;在聚碳酸酯的无卤阻燃中,也是应用较成熟和最广泛的一种。它存在的缺点是部分产品回收困难,循环加工性差。

1987 年美国陶氏(Dow)化学公司开发出一系列聚碳酸酯化合物<sup>[14]</sup>。它是在 PC 聚合过程中,加入羟基取代的三芳基氧化磷(磷)或磷酸酯化合物作为支化剂,得到的有一定支化度的高聚物材料。在聚合物链上引入磷元素,提高了材料的阻燃性。

王春山等<sup>[15]</sup>合成出一种含磷杂菲结构磷酸酯类阻燃剂(ODOPE),用该反应型阻燃剂与双苯基碳酸酯(DPC)和双酚 A(BPA)通过酯交换法合成出一种含磷的阻燃聚碳酸酯,其中磷含量仅为 0.75% 就可使材料的氧指数达到 31%,阻燃性达到 UL94 V-0 级。

近来又有人合成出一系列取代三芳基氧化磷单体,如双(4-羧苯基)苯基氧化磷(BCPPO)、双(4-羟苯基)苯基氧化磷(BHPPO)、4-羟基二苯基氧化磷(HPDPPO)等,在 PC 聚合过程中加入这些含磷单体,制得的 PC 在 400℃ 下是一熔融稳定物质,且随其中磷含量的增加,成炭率提高。即使磷含量在 1% 左右,材料也有很好的阻燃性能<sup>[13]</sup>。

此外, Bayer 公司<sup>[16]</sup>用含磷的二酚衍生物来替代一部分双酚 A,从而在芳香聚碳酸酯的侧链上引入阻燃元素磷,所得的聚合物材料具有良好的阻燃性、水解稳定性以及流动性。

研究发现,在 PC 加工过程中添加一些磷酸酯低聚物也有很好的阻燃效果。其中较好的是荷兰阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)公司开发的间苯二酚(双二苯基磷酸酯)齐聚物(商品牌号 RDP)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯)齐聚物(商品牌号 BDP)<sup>[17]</sup>等(见图 3),它们不仅具有热稳定性好、水解稳定、迁移率和挥发度低等优点,而且还能改善树脂熔流动性。

Bayer 公司用 10% 的此类磷酸酯低聚物为阻燃剂,有时还加入少量水滑石及其他助剂,得到阻燃聚碳酸酯材料的阻燃性可通过 UL94 V-0 级测试,并有极好的抗冲击强度、良好的抗应力开裂、水解稳定性以及良好的流动性和制品尺寸稳定性<sup>[18-19]</sup>。另外,日本旭化成工业株式会在磷酸酯低聚物阻燃 PC 方面也做了很多工作<sup>[20]</sup>;北京理工大学王建荣

等在这方面也做了深入的研究。

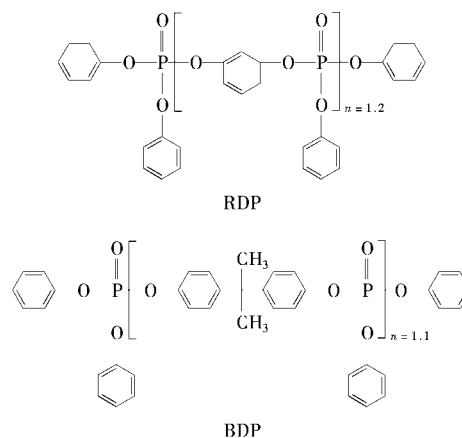


图 3 添加型磷系阻燃剂 RDP 和 BDP 的结构

红磷因其具有来源广、不挥发、价廉、阻燃效果好等优点,作为阻燃剂使用已有 30 多年的历史,但红磷本身带色,易氧化吸湿成酸,稳定性差,有粉尘爆炸危险性,以及在加工温度下生成剧毒的  $\text{PH}_3$  等问题,限制了其广泛的使用。近些年来,人们对其在 PC 的阻燃处理方面进行了大量研究工作,红磷的微胶囊化表面处理使上述问题正逐步得到解决<sup>[21-22]</sup>。

### 4 磷-氮系阻燃聚碳酸酯

20 世纪末以来磷-氮系阻燃剂开始备受青睐,但目前应用尚有限,也并不是对环境友好的最佳选择。其中磷腈化合物在 PC 中的应用有少量文献报道,效果最好的是苯氧基磷腈及其低聚物。韩国第一毛织株式会社(Cheil Industries Inc.)开发了一种以芳香 PC 为主体的热塑性阻燃树脂,它是用环状磷腈低聚物和吗啉磷酸酯化合物为阻燃剂(添加量为 5%),同时加入 5% 的 ABS 以及少量的防熔滴剂,所得材料有良好的阻燃性(可达到 UL94 V-0 级)、机械强度、抗冲击强度、热稳定性及加工性能,可用于制造电子电气元件、汽车零部件、办公用品等<sup>[23]</sup>。

GE 公司还用取代磷酰胺为阻燃剂<sup>[6]</sup>,在 PC 中添加 2% ~ 8%,同时加入少量的 RDP 或 BDP 等含磷阻燃剂,不影响 PC 的其他性能并可使材料达到所需的阻燃要求。

### 5 硼系阻燃聚碳酸酯

含硼化合物也主要为凝聚相阻燃机理:改变聚合物分解反应的方向,促进形成表面保护炭层,减少 CO 和  $\text{CO}_2$  的释放量。Morgan 等<sup>[24-25]</sup>合成出了 2 种

苯基硼酸化合物(见图4),并研究了前者对PC的阻燃性,发现添加量为5%时,材料的成炭率为30.0%,热分解温度为450℃,可通过UL94 V-0级测试。当复配入0.1%的聚四氟乙烯时,阻燃效果更好。

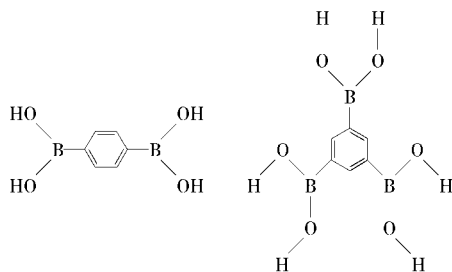


图4 苯基硼酸化合物的结构式

其阻燃机理可能是这些硼酸化合物加入PC时,在PC的加工温度(270℃)下失水形成网络结构,材料燃烧分解时,这种结构在材料表面形成一层保护层,起到隔热抑氧作用,阻止材料继续燃烧。

## 6 聚合物/无机纳米复合技术

20世纪80年代末及90年代初兴起的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料开辟了阻燃高分子材料的新途径<sup>[26]</sup>。当其中无机物组分为5%~10%时,由于纳米材料极大的比表面积而产生的一系列效应,使它们具有较常规聚合物/填料复合材料无法比拟的优点,如密度小、机械强度高、吸气性和透气性低等,特别是这类材料的耐热性和阻燃性也大为提高<sup>[27]</sup>。

这种技术用于PC中也有少量文献报道,Wang Shaofeng等用直接插层的方法合成了一系列PC/ABS/OMT(有机蒙脱土)纳米复合材料,并通过热重分析研究了它们的热稳定性,5%的有机蒙脱土就可以大大提高材料的最大热分解温度<sup>[28]</sup>。但这种技术的缺点在于材料的透明性下降,冲击强度有所降低,其综合阻燃性能有待提高。

## 7 其他无机阻燃剂阻燃聚碳酸酯

胍盐及其衍生物作为阻燃剂主要用于木材的阻燃处理,但在PC中的应用也有少量报道,有人用氨基胍的磺酸盐和硝酸盐,在PC中添加量在0.5%以下,再加以少量的其他助剂即可使材料达到理想的阻燃效果,并且不影响PC的透明性<sup>[29]</sup>。

日本出光石油化学株式会社(Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.)和美国拜耳聚合物有限责任公司(Bayer Polymers LLC)在聚碳酸酯合金中添加10%左

右的水滑石,同时复配入少量的红磷和甲基硅氧烷化合物,所得的复合材料的阻燃性达到UL94 V-0级<sup>[22,30]</sup>,但产品的透明性无法得到保证。

## 8 结语

对于聚碳酸酯来说,有时由于对其透明性的要求,不但限制了阻燃剂的添加量,而且对所用阻燃剂的颜色也有很大的限制:硅系虽然能满足阻燃、环保及透明性的要求,但是成本较高;磺酸盐类虽添加量小但水解不稳定;磷酸酯类添加量大,有时需要和其他阻燃剂复配才能达到所需阻燃要求,并且部分产品还存在环境问题;磷-氮系阻燃剂异军突起,但在PC中的应用还需进一步研究;硼系在这方面的研究也还很不充分;纳米复合及其他无机体系对材料的透明性影响较大。

Hsiue等在研究环氧树脂的阻燃中,发现磷和硅之间有协同效应<sup>[31]</sup>,磷-硅的协同阻燃机理以及是否在PC中也有同样效果,这方面的研究目前还是一个空白。另外,磷、硅、硼都涉及到凝聚相阻燃机理,并且分别对聚碳酸酯及其合金有很好的阻燃作用,其中硼元素还能在抑烟方面作出贡献,但它们是否有协同作用还需要人们去探索。

此外,在理论指导下继续开发高效、低成本的新型阻燃剂和阻燃方式仍然有很强的经济与社会驱动力。依笔者之见,仍需要根据PC及其合金的不同用途,开发相应的系列阻燃剂。

## 参考文献

- [1] 欧育湘.[J].塑料科技,2003,(1):1-2.
- [2] Iji M, Serizawa S.[J]. Polymers for Advanced Technologies, 1998, 9(10-11):593-600.
- [3] Ebdon J R, Hunt B J, Jones M S, et al.[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2-3):395-400.
- [4] General Electric Company. Flame retardant polycarbonate-silsequioxane compositions, method for making and articles made thereby [P]. US 6518357B1, 2003-02-11.
- [5] General Electric Company. Linear resinous polycarbonates of dihydroxy polysulfones [P]. US 3269986, 1966-08-30.
- [6] General Electric Company. Polycarbonate-siloxane copolymers [P]. US 2003/0105226A1, 2003-06-05.
- [7] Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha. Random siloxane copolymer, process for production thereof, and resin composition containing the copolymer [P]. EP 0832913A1, 1998-04-01.
- [8] 欧育湘.[J].现代化工,2000,20(12):59-61.
- [9] 欧育湘,李巧玲.[J].化工进展,1998,17(4):14-16.
- [10] 甘霖.新型高效环保聚碳酸酯树脂阻燃添加剂[A].中国阻燃学会.2003年全国阻燃学术年会论文集[C].福建省福州市,2003.

- 178 - 179.
- [11] General Electric Company. Flamer retardant polycarbonate resin/ABS graft copolymer blends[P]. US 6605659B2, 2003 - 08 - 12.
- [12] Bayer Corporation. Flame retardant polycarbonate composition[P]. US 6180702B1, 2001 - 01 - 30.
- [13] 欧育湘.[J]. 江苏化工, 2000, 28(增刊): 25 - 29.
- [14] The Dow Chemical Company. Branched polycarbonate composition from tris(hydroxyaryl)phosphorus compound[P]. US 4680370, 1987 - 07 - 14.
- [15] Wang Chun Shan, Shieh Jeng Yueh.[J]. Journal of Polymer Research, 1999, 6(3): 149 - 154.
- [16] Bayer AG. Phosphorhaltige Dihydroxydiphenylverbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von hochmolekularen Polycarbonaten(New phosphorus contg. bisphenol epds. - used as intermediates for new polycarbonate(s) with good flame resistance)[P]. DE 4032150A1, 1992 - 04 - 16.
- [17] Akzo Nobel nv. Blend of polyphosphate flame retardant and liquid crystalline additive[P]. US 5679288, 1997 - 10 - 21.
- [18] Seidel A, Eckel T, Zobel M, et al(Bayer Corporation). Flame-resistant polycarbonate molding compositions containing high-purity talc[P]. US 2003/0083419A1, 2003 - 05 - 01.
- [19] Seidel A, Eckel T, Keller B, et al(Bayer Corporation). Flame-resistant polycarbonate moulding compounds[P]. US 2003/0105196A1, 2003 - 06 - 05.
- [20] 旭化成工业株式会社. リン系难燃剤を用いたポリカーボネー卜含有树脂组合物(Resin composition, containing polycarbonate and using phosphorus-based flame retardant)[P]. JP 特开平 8 - 134342, 1996 - 05 - 28.
- [21] 舒万良, 熊联明, 刘义年.[J]. 中国塑料, 2002, 16(1): 12 - 14.
- [22] Idemitsu Petrochemical Co Ltd. Flame-retardant thermoplastic resin compositions and their injection moldings[P]. US 6465555B1, 2002 - 10 - 15.
- [23] Cheil Industries Inc. Flame retardant thermoplastic resin composition[P]. WO 03/022928A1, 2003 - 03 - 20.
- [24] Morgan A B, Jurs J L, Tour J M.[J]. Polymer Preprints, 1999, 40(2): 553 - 554.
- [25] Morgan A B, Jurs J L, Tour J M.[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(8): 1257 - 1268.
- [26] Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J D.[J]. SAMPE Journal, 1997, 33(4): 40 - 46.
- [27] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能.[J]. 中国塑料, 2000, 14(3): 12 - 18.
- [28] Wang Shaofeng, Hu Yuan, Wang Zhengzhou, et al.[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1): 157 - 161.
- [29] Fishburn J R, Gijzen E M A, Goossens J M D, et al(Cantor Colburn, LLP). Polycarbonate resin compositions and articles therefrom[P]. US 2003/0100642A1, 2003 - 05 - 29.
- [30] Chung J Y J, Paul W C(Bayer Polymers LLC). Flame retardant polycarbonate composition[P]. US 2003/0105209A1, 2003 - 06 - 05.
- [31] Hsue Ging-Ho, Liu Ying-Ling, Tsiao Jun.[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(1): 1 - 7. ■

## 中国化工信息网产品关键字一点到我家热销优惠

用户访问网站是有目的的访问,借助于搜索引擎,输入“关键字”,可快速、准确的查寻信息。中国化工信息网([www.cheminfo.gov.cn](http://www.cheminfo.gov.cn))的“关键字”,即是在中国化工信息网订制一个关键字广告,当用户在中国化工信息网搜索引擎检索信息时,根据检索的“关键字”,弹出相应的窗口,并且可以链接到企业的网站或网页。

中国化工信息网的产品关键字,为广大化工中小企业量身定做,充分利用中国化工信息网,达到全新的效果。

**更直接**——只要输入产品名,就将做产品关键字的企业用醒目的红字、LOGO 双双展现,点击直达企业网站,实现准客户的接入;

**多方位**——中国化工信息网是化工行业历史悠久、信息丰富、权威的综合性网站,有广泛的用户群。无论用户从主页快速搜索进入、从产品档案处进入、从化工黄页库进入还是从《中国化工厂家及产品数据库》进入,均将做产品关键字的企业用醒目的红字展现,点击后可直达企业网站;

**更优惠**——从化工行业的特点出发,从客户的利益出发,以最低的利润为用户提供服务。产品越多,优惠越多。

900 元/1 个	1700 元/2 个	2400 元/3 个	3000 元/4 个
4000 元/5~6 个	4800 元/7~9 个	10 个以上 5.5 折优惠	

- 若想买卖产品,除了供求信息,还有更直接的方式——产品关键字。
- 以几百元的投入,不受时间、空间的限制,利用著名网站,推销产品,这是一种新的营销方式。
- 中国化工信息网为满足化工界朋友的要求,现正热销产品关键字。

**机会在您手中,千万不要错过!**

单 位:北京中化信深达信息技术有限责任公司中国化工信息网

地 址:北京市安外小关街 53 号(100029) 联系人:王莉华

电 话:010-64445550-35、42

传 真:010-64437137

E-mail: wanglihua@cheminfo.gov.cn