

基于光固化超支化聚氨酯的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 有机无机杂化涂料的制备及表征

梁红波, 李京, 熊磊, 徐海涛

(南昌航空大学 材料学院, 南昌 330063)

[摘要] 对自制的多羟基超支化聚氨酯进行改性,制备了超支化杂化聚氨酯和光固化超支化聚氨酯,采用傅立叶红外光谱和核磁共振氢谱对预期产物进行表征,然后与不同比例的正硅酸乙酯和钛酸正丁酯共混水解,得到一系列光固化超支化有机无机杂化溶胶。用原子力显微镜表征了杂化涂层的表面形貌,并测试了涂层的物理性能。结果表明:杂化涂层的表面质量随无机物含量的增加而变差, SiO_2 杂化涂层的表面质量优于 TiO_2 杂化涂层,其混合杂化涂层的表面质量介于两者之间;杂化涂层的摆杆硬度随着无机物含量的增加而增大,超支化 SiO_2 杂化涂层的性能较好。

[关键词] 超支化聚氨酯;有机无机杂化材料;表面形貌

[中图分类号] TQ630.7; TB332

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0124-06

Preparation and Characterization of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Organic-inorganic Hybrid Coatings Based on UV Curable Hyperbranched Polyurethane

LIANG Hong-bo, LI Jing, XIONG Lei, XU Hai-tao

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] The characters of hyperbranched hybrid polyurethane and UV curable hyperbranched polyurethane prepared from the modified home-made polyhydric hyperbranched polyurethane were investigated by fourier transform infrared spectroscopy and ^1H nuclear magnetic resonance. Then a series of UV curable organic-inorganic hybrid sol have been prepared by blending hydrolysis with different proportions tetraethyl orthosilicate and tetrabutyl titanate, and the surface topography of the hybrid coatings were investigated by atomic force microscopy, and the physical properties of the coatings were tested. The results showed that the surface quality of the coatings became worse as the inorganic content increased. The surface quality of SiO_2 hybrid coatings was better than TiO_2 hybrid coatings, and their mixture hybrid coatings was in between. With the increase of inorganic content the pendulum hardness of the coatings got better. And the properties of hyperbranched SiO_2 hybrid coatings was better than others.

[Key words] hyperbranched polyurethane; organic-inorganic hybrid material; surface topography

超支化聚合物和树枝状大分子都具有三维结构和大量官能团,但二者也有不同之处^[1]。树枝状大分子分子量确定,支化结构完备,而超支化聚合物却有分子量分布较宽、分子结构几何异构体多、几何外形不规则等缺陷。但超支化聚合物可一步合成,且物理化学性质与树枝状大分子也极为相似,如具有低的黏度、良好的溶解性、大量的末端官能团等优势,适合大规模生

产,因此引起了高分子科学界的广泛关注^[2]。近年来有很多文献报道^[3-7],将硅、钛、铝或锆等的有机化合物作为无机部分,通过杂化技术引入到超支化聚合物中,制备有机无机杂化涂料,可改善其性能。其中,又以 SiO_2 和 TiO_2 有机无机杂化体系的研究为多^[8-10]。 SiO_2 杂化涂层兼具有机物和无机物各自的优点,具有优异的性能;以 TiO_2 为无机相所制备的杂化涂层

[收稿日期] 2011-12-22; **[修回日期]** 2012-02-14

[基金项目] 国家自然科学基金(51103069);航空基金项目(2011ZF56018);江西省教育厅科研项目(GJJ12423);江西省教育厅重点实验室基金(GJJ10721)

[作者简介] 梁红波(1976—),男,博士,副教授,主要研究方向为光敏高分子材料的制备与应用。

具有较高的稳定性,能防止裂纹的产生,寿命得以延长。

超支化杂化涂层的表面形貌与很多表面现象密切相关^[11-12],如外观、吸附等,同时表面粗糙度还直接关系到材料的机械、电学和光学等方面的性质和功能。因此对杂化涂层的表面形貌变化、表面粗糙度进行深入研究有很大意义。

文中以超支化聚氨酯树脂为主体,对其进行改性,制备了超支化杂化聚氨酯(HHPU)和光固化超支化聚氨酯(UV-HPU),利用傅立叶红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹HNMR)对预期物进行表征,并采用原子力显微镜对其表面形貌进行系统研究。

1 实验

1.1 实验药品

丁二酸酐、氯化亚锡:分析纯,上海化学试剂有限公司提供。 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂 KH560):化学纯,使用前干燥并减压蒸馏。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA):工业品,使用前干燥并减压蒸馏除水。KH560 和 GMA 均由南京裕德恒精细化工有限公司提供。甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA):工业品,长兴化工有限公司提供。N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基苯胺(DMA):分析纯,使用前干燥处理,湖北大学化工厂提供。对甲氧基苯酚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供。Darocur 1173:化学纯,瑞士汽巴公司提供。正硅酸乙酯(TEOS)、钛酸正丁酯[Ti(OBu)₄]:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司提供。

1.2 合成

1.2.1 HHPU 和 UV-HPU 的制备

在三口烧瓶中加入自制的超支化聚氨酯^[13] 90 g (含 0.274 mol 羟基),开启磁力搅拌,室温下加入 13.7 g 丁二酸酐(含 0.137 mol 羧基)和 0.1 g 氯化亚锡,充分溶解后升温至 80~90 °C,反应 24 h 后冷却至常温,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定,当[COOH]达到理论值时停止反应;然后室温下加入 8.09 g 偶联剂 KH560(含 0.068 5 mol 环氧)和 0.1 g DMAc,充分溶解后升温至 80~90 °C,反应 24 h 后冷却至常温,再缓慢滴加 GMA 14.61 g(含 0.205 5 mol 环氧),滴完后,升温至 80~90 °C,反应 24 h 后降至常温,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定,当[COOH]达到理论值时停止反应,即得 HHPU。其合成反应如图 1 所示。

图 1 中的 $x=4, y=0$,其它条件不变,按照上述合成 HHPU 的方法,制备光固化超支化聚氨酯。

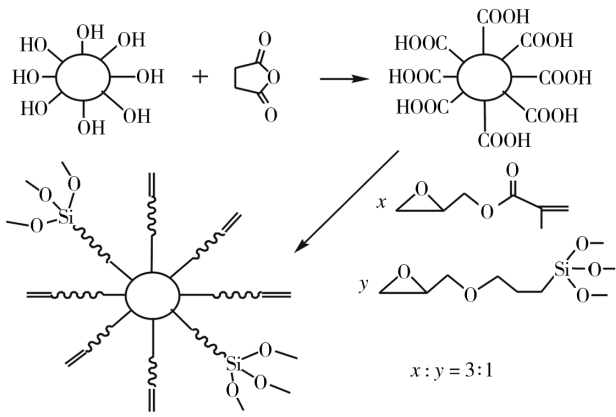


图 1 超支化杂化聚氨酯的合成反应

Fig. 1 Synthetic route of hyperbranched hybrid polyurethane

1.2.2 超支化有机无机杂化溶胶的制备

分别以 1.2.1 中制备的 HHPU 和 UV-HPU 为主要原料,按表 1 的配比制备系列光固化超支化有机无机杂化溶胶。以 HHPU-SiO₂-5%(此百分数为杂化组分占总投料质量的百分比,后同)为例,简单叙述其制备过程:称取含溶质 5 g 的 HHPU,用一定量 DMA 溶解后倒入三口烧瓶中,开启磁力搅拌,将含 0.5 g TEOS 和一定量 DMA 的混合液滴入瓶中,控制滴加速度,使其 1 h 左右滴完,然后按照固含量大小滴加等质量的去离子水和 DMA 的混合液(去离子水与 DMA 的质量比为 1:1),反应 24 h 之后,缓慢滴入 1.5 g HEMA 和 0.1 g 对甲氧基苯酚,溶解后,混合均匀,将混合液放入旋转蒸发仪中,升温减压除去 DMA,即得 HHPU-SiO₂-5%溶胶。

表 1 超支化有机无机杂化溶胶的配比

Tab.1 Formulations of hyperbranched organic-inorganic hybrid sol

组分	名称	份数
预聚物	UV-HPU 或 HHPU	100
单体	HEMA	30
杂化	Ti(OBu) ₄ 或 TEOS	10~20
溶剂	DMA 与去离子水的混合液	40~50
光引发剂	Darocur 1173	5
催化剂	对甲氧基苯酚	5

照上述方法分别制备 HHPU-SiO₂-10%,HHPU-TiO₂-5%,HHPU-TiO₂-10%,HHPU-SiO₂-TiO₂-5%(2 种杂化组分均为总投料质量的 5%)和 UV-HPU-SiO₂-5%,UV-HPU-SiO₂-10%,UV-HPU-TiO₂-5%,UV-HPU-TiO₂-10%溶胶。

1.3 杂化涂层的制备

将加入 Darocur 1173 的涂料倒入正反两面可以光照的自制玻璃模具中,模具尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm,于通风处静置 10 min 后,在履带式紫外光灯

下固化,辐射平台中心光强为 20 W/cm,正反两面各光照 30 s,然后将样品移至室温下放置数分钟,再放入 70 ℃ 真空烘箱中保温 12 h,取出后于室温下放置 2 d。

1.4 产物表征及性能测试

结构表征:用石油醚将产物沉淀,并用大量去离子水反复洗涤,真空干燥后,用 Bruker 210 型傅立叶红外光谱仪测定红外光谱,用 DMX500 型核磁共振仪测定核磁氢谱。

表面形貌及物理性能分析:用 CSPM5000 型原子力显微镜(AFM)观察涂层的表面形貌;涂层的摆杆硬度、铅笔硬度、附着力等物理性能分别按 GB/T 1730—1993,GB/T6739—1996,GB/T 9286—1998 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 UV-HPU 的结构表征

图 2 和图 3 分别为 UV-HPU 的 FTIR 谱和 ¹HNMR 谱。图 2 中,3 442 cm⁻¹ 处的峰是羟基和氨基的杂合峰,2 971,1 697,1 019,1 634 cm⁻¹ 处分别为 —CH₃,—NHCOO,C—O 及苯环的特征吸收峰,816 cm⁻¹ 处是丙烯酸酯双键的特征吸收峰,这说明合成的聚合物是可以进行光固化的聚氨酯树脂。图 3 的 ¹HNMR 谱图进一步证明所制备的聚合物为目标产物。

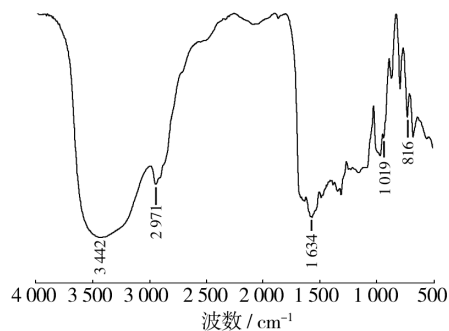


图 2 UV-HPU 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of UV-HPU

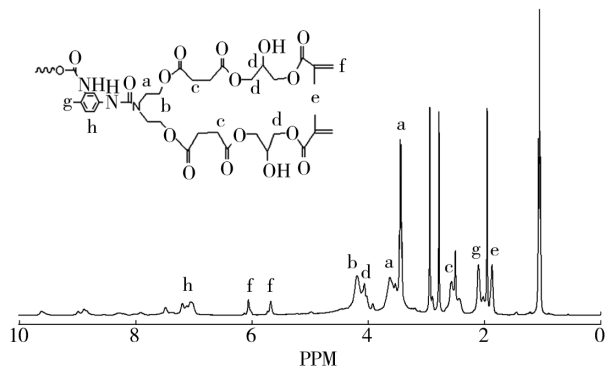


图 3 UV-HPU 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 3 ¹HNMR spectrum of UV-HPU

2.2 HHPU 的结构表征

图 4 和图 5 分别为 HHPU 的 FTIR 谱图和 ¹HNMR 谱图。相比于 UV-HPU 的 FTIR 谱图(图 2),1 079 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—CH₂CH₃ 和 C—O 的杂合峰,由于两峰重合,图 4 中并不能证明硅氧烷是否接入聚合物中,但图 5 上可以清晰看到连在 Si—O—键上亚甲基的质子峰(δ 3.55,图 5 中 h 处),说明所制备的聚合物为硅氧烷杂化聚氨酯树脂。

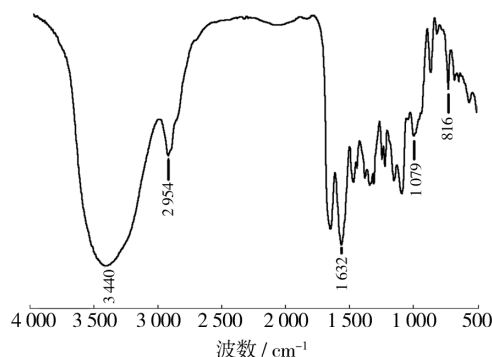


图 4 HHPU 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of HHPU

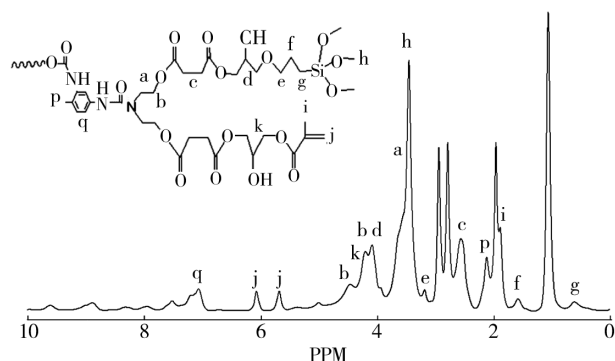


图 5 HHPU 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 5 ¹HNMR spectrum of HHPU

2.3 有机无机杂化溶胶的表征

图 6 和图 7 分别为 HHPU-SiO₂-5% 和 HHPU-SiO₂-10% 的 FTIR 谱图。可以看出,2 种溶胶的谱图与 HHPU 的 FTIR 谱图(图 4)基本相似,随着 TEOS 含量的增加,Si—O—Si 的吸收峰(1 019 cm⁻¹ 处)强度有所提高;此外,两谱图中都出现了丙烯酸酯双键吸收峰(816,817 cm⁻¹ 处),说明所制备的硅有机无机杂化溶胶可进行光固化。

图 8 和图 9 分别为 HHPU-TiO₂-5% 和 HHPU-TiO₂-10% 的 FTIR 谱图。可以看出,随着 Ti(Obu)₄ 含量的增加,—CH₃ 的吸收峰明显增强,位置由 2 940 cm⁻¹ 处移至 2 946 cm⁻¹ 处,Ti—O—Ti 的吸收峰(656 cm⁻¹ 处)有所增强;此外,两谱图中也都出现了丙烯酸酯双键吸收峰(817,822 cm⁻¹ 处),说明所制备的钛有

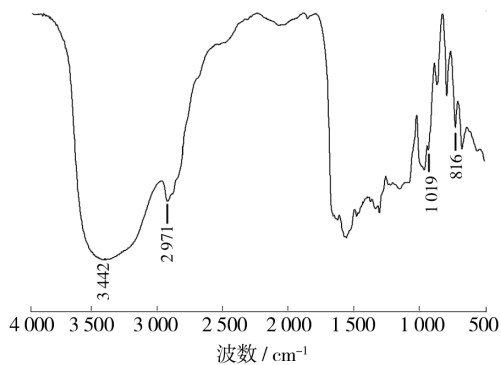


图 6 HHPU-SiO₂-5% 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectrum of HHPU-SiO₂-5%

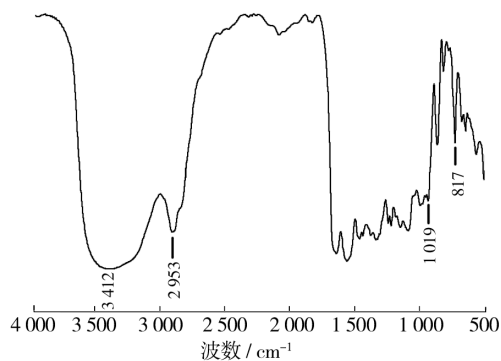


图 7 HHPU-SiO₂-10% 的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectrum of HHPU-SiO₂-10%

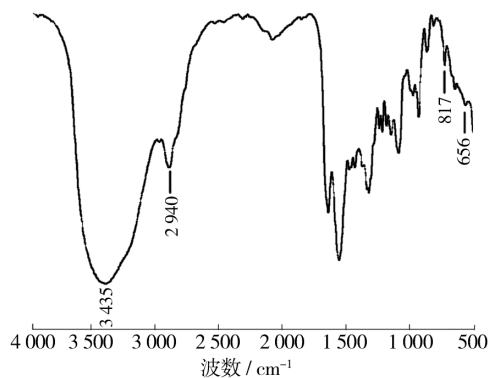


图 8 HHPU-TiO₂-5% 的 FTIR 谱图
Fig. 8 FTIR spectrum of HHPU-TiO₂-5%

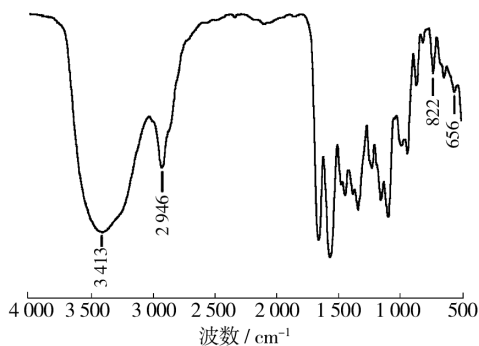


图 9 HHPU-TiO₂-10% 的 FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectrum of HHPU-TiO₂-10%

机无机杂化溶胶也可进行光固化。

图 10 为 HHPU-SiO₂-TiO₂-5% 的 FTIR 谱图,可以看出,该溶胶的 FTIR 谱图与上述溶胶相似,但在 1 036,1 020 cm⁻¹ 处出现了吸收峰,可能是 TEOS 与 Ti(OBu)₄ 杂化后的缘故。

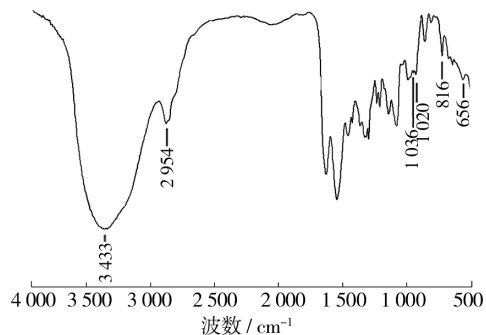


图 10 HHPU-SiO₂-TiO₂-5% 的 FTIR 谱图
Fig. 10 FTIR spectrum of HHPU-SiO₂-TiO₂-5%

2.4 涂层的表面形貌分析

对比图 11a 和 b 可以看出,基于原位混合型的 UV-HPU 杂化涂层的表面质量明显比基于化学键合型的 HHPU 杂化涂层差。这可能是因为 HHPU 中接有硅氧烷,在与 TEOS 水解缩合成网状结构的相互缩合过程中,两者无机网状结构的相分离互相制约,使无机相均匀分布于网状结构中,因此其表面质量更优。

将图 11c 和 d 分别与图 11a 和 b 进行对比,可以看出 TEOS 含量越高,其表面粗糙度越大。这是由于 TEOS 含量越多,水解缩合越剧烈,缩合的小颗粒在涂层表面富集,导致涂层表面凹凸不平,表面质量严重恶化。

从图 11e 和 f 可以看出,TiO₂ 杂化涂层的表面质量非常差,并且随着 Ti(OBu)₄ 含量的增加而恶化,涂层表面先是富集了大量的小颗粒,随着 Ti(OBu)₄ 含量的增加,出现了大颗粒和凹孔。这是因为 Ti(OBu)₄ 的水解缩合速度太快,无法控制其无机网状结构的大小,故而导致较大的无机粒子出现,涂层表面粗糙度明显变大。

从图 11g 可以看出,HHPU-SiO₂-TiO₂-5% 杂化涂层的表面质量介于两种由单一无机物杂化所形成的涂层之间。这是由于 TEOS 和 Ti(OBu)₄ 两种物质的水解缩合存在相互竞争的关系,TEOS 的水解缩合限制了 Ti(OBu)₄ 的水解速度,破坏了 Ti(OBu)₄ 所形成的网状结构,从而限制了其无机相的分离,使其与超支化杂化聚氨酯的相容性变好,这样 HHPU 中可参与反应的官能团便可控制其无机网状结构的大小,使无机相均匀分布于涂层表面,表面质量得到改善。

表面形貌分析的结果一致。

表 2 杂化涂层的物理性能

Tab.2 Physical properties of hybrid coatings

杂化涂层	摆杆硬度	附着力	铅笔硬度
UV-HPU-SiO ₂ -5%	292	3 级	≥6H
UV-HPU-SiO ₂ -10%	315	3 级	>6H
HHPU-SiO ₂ -5%	306	2 级	>6H
HHPU-SiO ₂ -10%	345	3 级	>6H
HHPU-TiO ₂ -5%	311	4 级	>6H
HHPU-TiO ₂ -10%	354	5 级	>6H
HHPU-SiO ₂ -TiO ₂ -5%	336	4 级	>6H

3 结论

- 1) 以超支化聚氨酯为主要原料,通过原位聚合法制备了光固化超支化有机无机杂化体系,FTIR 光谱和¹HNMR 氢谱表征结果显示,合成了目标预聚物。
- 2) 对不同杂化涂层表面形貌的研究表明,基于化学键合型的 HHPU 杂化涂层的表面质量优于基于原位混合型的 UV-HPU 杂化涂层,随着无机物含量的增加,涂层的表面粗糙度变大。SiO₂ 杂化涂层比 TiO₂ 杂化涂层的表面质量好,当混合使用两种无机物时,所得涂层的表面质量介于两者之间。
- 3) 文中所得的各种杂化涂层都具有较高的硬度。随着 TEOS 或 Ti(OBu)₄ 含量的升高,摆杆硬度升高,而附着力下降。SiO₂ 杂化涂层的附着力优于 TiO₂ 杂化涂层,HHPU-SiO₂ 杂化涂层的物理性能优于 UV-HPU-SiO₂ 杂化涂层。

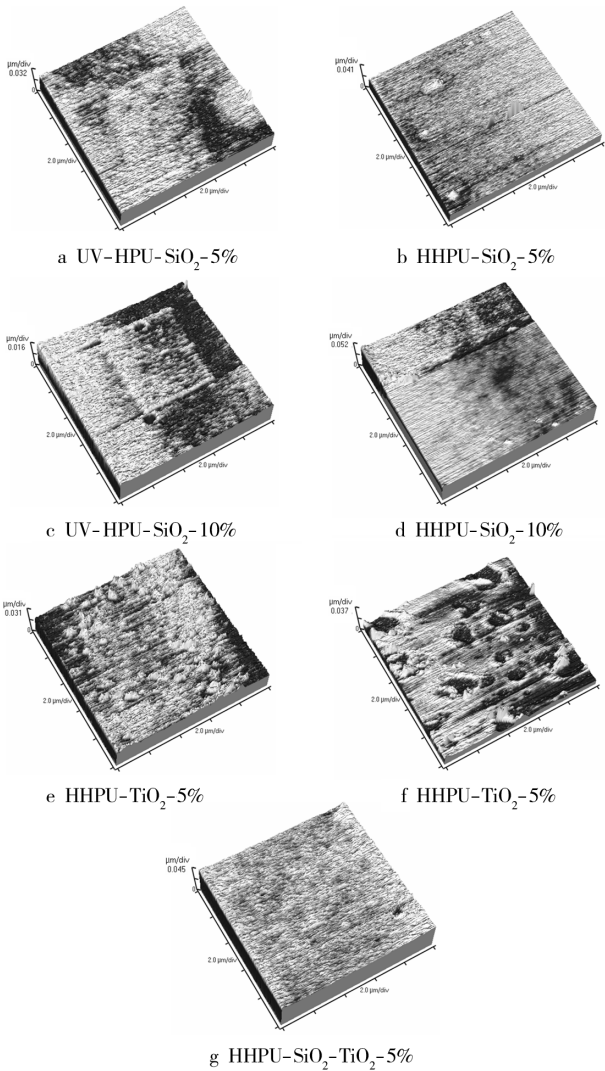


图 11 涂层的表面形貌

Fig. 11 Surface topography of coatings

2.5 涂层的物理性能

各杂化涂层的物理性能见表 2。从表 2 中可以看出,各种杂化涂层的硬度都较高,尤其是铅笔硬度都大于 6H,随着 TEOS 或 Ti(OBu)₄ 含量的升高,摆杆硬度升高,而附着力有下降趋势。SiO₂ 杂化涂层具有较好的物理性能,特别是 HHPU-SiO₂ 杂化涂层的硬度和附着力都较优。而 TiO₂ 杂化涂层的硬度虽然较高,但附着力却较差,这可能是因为 Ti(OBu)₄ 水解缩合太剧烈,所形成的无机网状结构大小和产生的内应力都远大于 SiO₂ 杂化涂层。此外,超支化杂化聚氨酯具有与 TEOS 水解缩合网状结构相互缩合的能力,限制了无机网状结构的大小,使其与超支化聚氨酯的相容性变好。一般来说,杂化涂层的硬度随无机相的增多而增大,而附着力与无机相和树脂的相容性有关,相容性越好,分布更均匀,附着力越好。因此,SiO₂ 杂化涂层的附着力优于 TiO₂ 杂化涂层,HHPU-SiO₂ 杂化涂层的物理性能优于 UV-HPU-SiO₂ 杂化涂层,这与

[参 考 文 献]

[1] VOIT B. New Developments in Hyperbranched Polymers [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(14): 2505—2525.

[2] INOUE K. Functional Dendrimers Hyperbranched and Star Polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(4): 453—571.

[3] WOJTACH K. Characteristics of Colored Inorganic-organic Hybrid Materials [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 353(18/19/20/21): 2099—2103.

[4] KARATAS S, KIZLKAYA C. Preparation and Characterization of Sol-gel Derived UV-curable Organo-silica-titanium Hybrid Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(2): 140—147.

[5] BAYRAMOGLU G, KAHRAMAN M V. Synthesis and Characterization of UV-curable Dual Alkoxysilane Groups [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 50—55.

- [6] 林金娜,侯有军,曾幸荣. UV 固化有机/SiO₂ 杂化涂料的制备及性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2007,35(6):76—80.
- [7] 王铎. 微电子封装中包装复合材料的研制[J]. 包装工程,2008(9):38—40.
- [8] 王华林,唐超,史铁军,等. 聚氨酯/SiO₂ 有机无机杂化材料研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):250—253.
- [9] ALTINTAS Z,CAKMAK E. Preparation of Photocurable Silica-titania Hybrid Coatings by an Anhydrous Sol-gel Process[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology,2011,58:612—618.
- [10] GUIN A K, NAYAK S K. Corrosion Behavior of Nano-hybrid Titania-silica Composite Coating on Phosphated Steel Sheet[J]. Journal of Coatings Technology and Research,2012,9(1):97—106.
- [11] DU J Z, WANG D S, GU Z G. Effects of an Nealing Treatment on Photoluminescence of LaAlO₃ Thin Films[J]. Acta Optica Sinica,2010,30(1):294—298.
- [12] HE J P, ZHANG Y G, SHEN W D. Optical Properties of Al₂O₃ Thin Films Fabricated by Atomic Layer Deposition[J]. Acta Optica Sinica,2010,30(1):277—282.
- [13] 郝名扬,梁红波,管静,等. 超支化聚氨酯阻尼涂层的制备及性能[J]. 高等化学学报,2009,30(1):215—220.

~~~~~  
(上接第 108 页)

- [9] PELLEGGI J, RUHR M, GANOR M. Control of the Reaction at the Fibre-matrix Interface in a Cu/SiC Metal Matrix Composite by Modifying the Matrix with 2.5 wt. % Fe[J]. Mater Sci Eng,1996,A212(1):139—148.
- [10] 黎寿山,王海龙,刘瑞瑜,等. 不同工艺对 SiC/Cu 复合材料界面结合的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(增刊 1):689—691.
- [11] WANG Hui, JIA Jian-feng, SONG Hong-zhang, et al. The Preparation of Cu-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Powders by Electroless Plating[J]. Ceramics International,2011,37:2181—2184.
- [12] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:252—262.
- [13] GAO R Z L, GUO J. Preparation and Characterization of Coated Nanoscale Cu-SiC<sub>p</sub> Composite Particles[J]. Ceram Int,2004,30:401—404.
- [14] 黄晓莹,李玉梅,童昕,等. SiC 颗粒表面化学镀铜的研究[J]. 表面技术,2008,37(6):41—44.
- [15] RANTELL A, HDEZMAN A. Mixed Stannous Chloride-palladium Chloride Activators a Study of Their Formation and Nature[J]. Plating,1974,61:326.
- [16] 袁高清,廖永忠,李翠荣,等. 氯化钯催化活性的研究[J]. 化学世界,1998(9):467—469.

~~~~~  
2012 第七届郑州国际涂装、电镀及表面处理展览会

由中国机械工程学会、中国国际贸易促进联合会、河南省工业经济联合会、中部六省份多个协会协办,海名会展集团承办的郑州工业装备博览会暨 2012 第七届郑州国际涂装、电镀及表面处理展览会将于 8 月 17 日—19 日在郑州国际会展中心举行。

展会覆盖涂装设备与工艺、自动化设备、电镀材料与工艺、涂料、表面处理技术与环保材料等范围,吸引海内外涂装、表面处理 and 国内龙头企业倾力参展。

随着国家产业的振兴规划和中原经济区的快速发展,又将给涂装电镀表面处理行业带来新一轮市场发展机遇。郑州涂装、电镀及表面处理展正是迎合中部地区市场的需要而构筑的商务联系的最佳平台。

为进一步关注国内传统及新兴产业,除设立这些范围外,也将增设环保新技术展区,展会主题鲜明,观众明确。展会的前期市场推广渠道和观众邀请方式更加多样化。组委会依托强大的工业数据买家资源,借助各个宣传平台,主流媒介、专业杂志、专业网站多管齐下,将广告最大限度地铺设出去。

同时,用户邀请的专业性和针对性也将提升,全方位定位于汽摩制造与配件、家电、电气、仪器仪表、家俱、五金加工、厨具、建材、管道、物流、轨道交通、电力、机械制造、冶金、矿山、电子、水处理等在内的重点应用领域,选择优质企业进行一对一专业邀请,并通过应用行业媒体的规模广告投放和展品展商报道、专业电话呼叫邀请等在各应用行业造成了一定影响力。日产汽车、宇通客车、白鸽集团、郑矿机械、平煤集团、河南新飞、环宇集团、郑煤机、华晋焦煤、中平能化集团、河南煤化、神马集团、中原油田、冶金研究院、少林客车、海马汽车、一拖集团、骏马集团、舞阳钢铁、国家电网许继集团、中铁集团、平高电气、富士康、中信重机、白马集团、安阳钢铁、新乡航空、中国铝业河南公司、中国石化洛阳公司、中国石化中原油气、神火集团、中原大化集团、济源钢铁集团、奔月集团、焦作万方铝业集团、27 所、713 所、22 所、613 所、空导院、郑州铁路局科研所、郑州机械研究所、郑州金属制品研究院等届时将到会参观。

我们将以专业的市场定位,结合本地地区的优势产业和区位优势,为中部地区行业用户呈现出一场高质量、高水准的商贸采购平台。同期举办:2012 第七届中国郑州工业装备博览会,2012 第七届中国郑州焊接、切割与激光技术设备展览会。

热忱欢迎行业内客户届时莅临现场参观采购。

咨询电话:0371—63696191 63697930