

· 专论与综述 ·

硅烷接枝交联聚乙烯技术的研究

段景宽

(桂林电子工业学院 材料中心,广西 桂林 541004)

摘要:在讨论硅烷接枝交联聚乙烯技术原理的基础上,探讨了影响硅烷接枝交联聚乙烯的各种主要因素及其解决办法和最佳的试验条件,如基础树脂的选择、各种助剂的选择和最佳用量、接枝工艺的选择、交联工艺的选择以及接枝设备的选择等。并对硅烷接枝交联聚乙烯技术的今后发展提出了建议。

关键词:乙烯基硅烷;聚乙烯;接枝;交联

中图分类号:TQ325.1⁺2 文献标识码:A 文章编号:1009-5993(2005)03-0004-07

由于结构原因,聚乙烯不能承受较高的使用温度,加之其机械强度较低,因而限制了它在许多领域的应用。为了改善聚乙烯的耐热和机械性能,行之有效的方法是化学交联改性^[1]。聚乙烯的化学交联是在其大分子链间形成化学键(通过主价键或侧链基团键合在一起)以取代原来的范德华力,此时聚乙烯分子就变成了三维的热固性结构,分子间的相对滑移性大大减弱,在外力作用下,聚乙烯只能造成弹性形变,从而大大改善了其热形变等性能。国外已有相当数量的有关聚乙烯交联的报道和专利,近几年来,国内在交联聚乙烯方面的研究报道也逐渐多了起来。

工业上交联聚乙烯主要有3种方法:辐射、过氧化物、硅烷接枝交联。由于设备极其昂贵,其中的辐射交联法受到了极大限制,而过氧化物交联过程不易控制,制品的质量较难得到保证,所以人们的研究方向逐渐转向了硅烷接枝交联技术。英国道康宁公司于1973年首先发表了名为自交联PE(slopase)的专利,并于1976年由英国贝尔格雷夫公司在奥林顿进行了生产^[2],从此便开始了硅烷接枝交联聚乙烯的历史。

1 硅烷接枝交联聚乙烯交联原理

硅烷接枝交联聚乙烯主要有2个过程:接枝和交联。在接枝过程中,聚合物在游离引发剂如过氧化物及热解成的自由基作用下,失去叔碳原子上的H原子或者打开主链上的C=C双键产生自由基,该自由基与乙烯基硅烷的CH=CH₂基反应,同时发生链转移,生成了含有三氧基硅酯基的接枝聚合物。在交联过程中,接枝聚合物首先在水的作用下发生水解生成硅醇,OH与邻近的Si-O-H基团缩合形成Si-O-Si键,从而使聚合物大分子之间产生了交联。

2 硅烷接枝交联聚乙烯主要生产工艺

硅烷接枝交联聚乙烯生产工艺主要有2种形式:两步法和一步法。两步法来源于道康宁公司的Slopase技术,标准的slopase技术包括如下过程:(1)硅烷接枝聚乙烯粒料和催化母料的混炼挤出制备;(2)接枝聚乙烯粒料和催化母料挤出成型,制品在热水或低压蒸汽下进行交联。一步法起源于Monosil技术。该技术于1974年由Maillefer与BICC公司发表^[3]。它的生产工艺是通过特制的精密计量系统,让原料一次性进入专门设计的反应挤

收稿日期:2005-04-11

作者简介:段景宽(1972-),男,山东济宁人,桂林电子工业学院硕士生。

出机中,一步完成接枝和成型。

这 2 种工艺各有特点:两步法在成型过程中可防止过早产生交联,物料流动性较好,易于加工。另外还可根据需要在接枝料和催化母料共混时加入其他助剂,以改善和提高制品性能。其缺点在于操作周期长、接枝原料存放期短、批量间质量不均以及设备庞大、操作及原料成本高等。一步法成型工艺简单,设备少,生产较为经济,但是在接枝和成型过程中会产生一定的交联物,使物料的流动性下降,从而给成型生产带来一定困难。

3 影响硅烷接枝交联聚乙烯的主要因素

3.1 基础树脂

资料介绍^[4],烯烃的均聚物或共聚物都可被硅烷接枝交联。聚乙烯树脂的规格型号较多,往往由于其大分子内部结构的差异、熔融指数大小以及添加助剂的不同而对其接枝交联产生很大影响。文献[5]指出,聚乙烯大分子链结构对接枝反应起着非常重要的作用,在相同接枝工艺条件下,3种聚乙烯(LDPE, LLDPE, HDPE)硅烷接枝率的大小顺序为:LDPE > LLDPE > HDPE。研究结果还表明,硅烷接枝率和聚乙烯的聚集态结构将影响接枝物的交联速度。在相同的交联条件下,初期交联速度的大小顺序为:LLDPE > LDPE > HDPE。即使是相同的聚乙烯,其牌号不同,交联结果也不同。文献[2]对 6 种 LDPE 和 11 种 HDPE 在配方及工艺基本相同的条件下进行了试验,发现在配方、熔融接枝、水解缩聚、交联等工艺条件基本相同时,它们的凝胶率有差异(结果详见表 1, 2)。

表 1 不同牌号 LDPE 的凝胶率

Table 1 Gel content of different LDPE

牌 号	MI/(g · min ⁻¹)	凝胶含量 / %
M ₁ 7-2	0.700	72.80
Z2.0	0.200	76.02
D2.0	0.020	76.24
DOW(美国)	0.031	72.61
HBE(日本)	0.045	67.35
N150	0.150	67.35

表 2 不同 HDPE 的凝胶率

Table 2 Gel content of different HDPE

牌号	MI/(g · min ⁻¹)	凝胶含量 / %
E605M(日本)	0.100	57.00
5000F(日本)	0.070	68.31
5007(日本)	0.090	70.25
5000S(日本)	0.090	80.12
Marlex66(美国)	0.080	80.12
Houstalen(西德)	0.050	65.00
6906(法国)	0.420	61.00
MB1084	0.500	53.00
上海高桥树脂	0.049	70.50
大连树脂	0.200	50.50
北京化工三厂树脂	0.040	77.50

选择基础树脂除要注意其品种外,还应注意其流动性。从笔者试验结果来看^[6],聚乙烯接枝后的熔体流动速率明显减小,原因是在熔融挤出接枝反应中产生的聚乙烯大分子自由基中的一部分与硅烷分子发生了接枝反应,另一部分则因偶合反应而导致了大分子的扩链、支化或凝胶。后者是引起接枝物熔体流动速率减小的主要原因。当然不同的聚乙烯由于其结构不同,接枝前后熔体流动速率下降的程度不同。1种树脂很难满足综合要求,通常在试验和生产中,通过采用不同树脂共混的办法来调节树脂的基本特性,以希望得到预期的易于加工的聚乙烯交联制品^[7-9]。笔者在研究中发现,用聚乙烯两元或三元共混,可以得到性能较好的硅烷接枝交联制品^[6]。

另外,生产工艺对物料的含水量有严格要求,合成树脂在常温下约含有 100×10^{-6} 的水分,硅烷遇到物料中的水分会发生水解并产生预交联,这将严重影响产品的品质,因此在使用前最好对物料进行干燥处理。

在研究中^[6]笔者还发现聚乙烯粉料的接枝和交联效果要好于聚乙烯粒料。可能由于聚乙烯粉料中的添加剂较少以及液体交联助剂容易加入且易分散所致。

3.2 引发剂

硅烷接枝交联聚乙烯常用的引发剂为过氧化二异丙苯(DCP),其分解温度及半衰期都能满足聚乙烯树脂与有机硅单体熔融接枝反应条件^[2]。在研究中发现,当其他条件一定时,随着 DCP 用量(本文中的用量均为质量份数)的增加,聚乙烯的

接枝效率和接枝程度有所变化,具体情况可以间接地从其凝胶含量的变化上反映出来(见图 1)。由图可见,当 DCP的用量超过一个极限值时,聚乙烯的凝胶含量反而会下降,这时 C-C 偶合的交联反应占主要地位,致使聚乙烯的流动性降低,对接枝料的加工性能产生很大的影响,对成品的加工也会产生不利影响。DCP的用量一般为 0.05 ~ 0.50份。

另外还要特别注意 DCP的均匀分散问题。在大量的 C-C 发生均裂之前,应把 DCP有效分散到聚合物熔体中去,以保证在聚乙烯的某点有 DCP和硅烷单体共同存在。这样才能保证硅烷单体有效地接枝到聚乙烯分子上,从而提高接枝率,减少 C-C 偶合交联的发生。对于 DCP分散问题的解决方法是将其溶解在交联剂中,或用溶剂将 DCP溶解后再加入,笔者认为前者较好。

3.3 交联剂

交联剂一般用乙烯基不饱和硅烷,包括乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。这 2种硅烷又有不同,后者的水解速率小于前者^[10],所以为防止接枝聚乙烯过早水解而交联,应选择乙烯基乙氧基硅烷,但乙烯基甲氧基硅烷可以相应缩短制品的交联固化时间。理想的用法是两者按一定的比例混合后使用。

当其他条件不变时,随着硅烷接枝交联剂用量的增加,接枝密度和接枝程度逐渐增加。当用量达到一定程度后,接枝反应到达饱和极限,超过此临界值后接枝率变化很小,多余的硅烷只能游离于聚乙烯中,虽然可起润滑作用,但是也有可能引起预交联和粘料^[11],甚至还可能形成弱应力点,当然也会增加原料成本,因此硅烷用量应为 0.5 ~ 4.0份。硅烷用量与凝胶含量的关系见图 2。

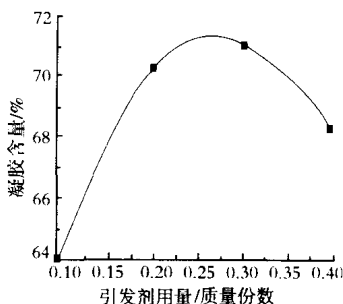


图 1 引发剂用量与凝胶含量的关系

Fig.1 Relationship between gel content and initiator concentration

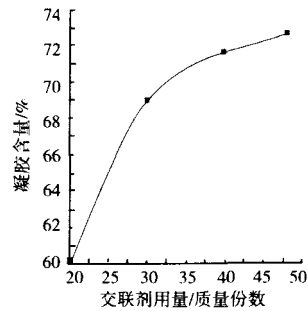


图 2 交联剂用量与凝胶含量的关系

Fig.2 Relationship between gel content and crosslinking agent concentration

3.4 抗氧化剂

为保证聚乙烯加工过程中的稳定性及其制品的使用寿命,需要加入抗氧化剂。抗氧化剂若在接枝步骤之前加入,会对硅烷接枝反应产生明显影响,尤其是自由基,的捕获剂类型的抗氧化剂,因为它们会捕获聚乙烯自由基,抑制接枝反应。所以接枝过程中抗氧化剂的添加要慎重,应选择合适的抗氧化剂。常用的抗氧化剂有抗氧化剂 330, 168, 1010, RD 以及其他芳香胺类稳定剂。有的文献采用了复配抗氧化剂。如若采用两步法工艺生产硅烷接枝交联聚乙烯,在接枝料生产过程中可不加抗氧化剂或只加入非自由基的捕获剂类型的抗氧化剂,在催化料中则加足抗氧化剂,以满足物料的稳定性。一般来说,随着抗氧化剂含量增加,聚乙烯与硅烷的接枝和交联程度降低,当达到一定程度后,这种影响变得很小。根据要求不同,抗氧化剂添加量也不同,一般抗氧化剂含量不大于 1份。

3.5 交联催化剂

在温水的作用下,硅烷接枝的聚乙烯可以自发进行交联,但是速度较慢,所以需要加合适的可溶于聚乙烯的交联催化剂。常为有机锡衍生物,最通用的是二月桂酸二丁锡酯 (DBDTL),其用量为 0.02 ~ 0.15份。

加入交联催化剂一般有 2种形式:直接加入到聚乙烯料中或者以母料形式加入;在制品的外表面涂上一层催化剂。使用居多的是第 1种形式。加入的交联催化剂必须保证其在整个聚乙烯制品中均匀分散。如若以母料形式加入,则必须注意接枝料和催化母料的熔体指数要尽量相同或相近,这样才能保证催化剂的均匀分散。

3.6 阻聚剂

在硅烷接枝和交联过程中不可避免地有很多副反应发生,这些副反应对交联聚乙烯的加工和储存性能不利。在交联聚乙烯的加工过程中应尽量减少这类反应的发生。为此,笔者^[6]采取的途径是在接枝过程中加入复配阻聚剂。这种阻聚剂含有 2 种助剂:一为防交联剂,它能有效地降低 C-C 耦合的发生,从图 3 可以看出,在接枝过程中单独加入这种防交联剂后,能够明显降低接枝料的粘度,提高它的加工性能;二是饱和的硅烷,这种助剂与接枝上的不饱和硅烷水解的竞聚率不同,在相同的条件下它会首先水解,从而降低了接枝聚乙烯的水解,提高了接枝料的长期稳定性。图 4 表示了加有这种助剂的接枝聚乙烯熔体流动速率的变化情况。可以看出,接枝料在储存第 1 个月时,熔体流动速率下降幅度较大,以后则基本不变,说明这种专用料的长期储存稳定性较好。由此可见,加入复配阻聚剂对聚乙烯交联是有帮助的。

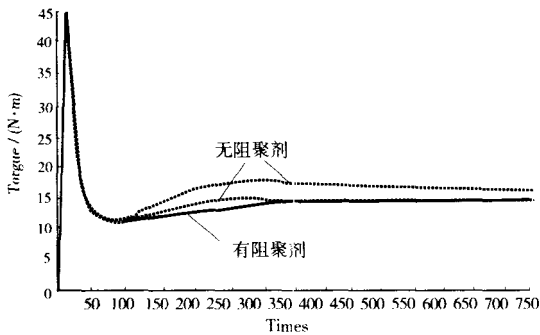


图 3 防交联剂对接枝聚乙烯流变性能的影响

Fig. 3 Effect of anti-crosslinking agent on rheology of grafting PE

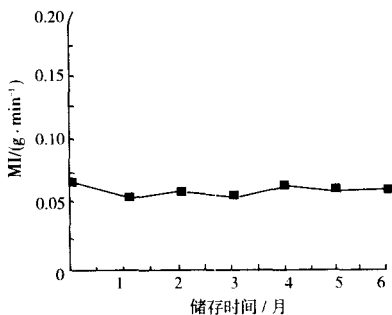


图 4 储存时间与熔体流动速率的关系

Fig. 4 Relationship between melt index and preserve time

3.7 接枝 交联工艺

3.7.1 接枝工艺

在工艺上,影响聚乙烯接枝的主要因素包括挤出温度和挤出速度。接枝反应的速度主要取决于接枝引发剂的分解速度,而接枝引发剂的分解速度又强烈地依赖于挤出温度。随着温度升高,引发剂的半衰期降低,因此提高挤出温度有利于提高接枝反应速度。但是挤出温度不宜过高,以免接枝过程中的硅烷单体挥发。在研究中发现,挤出温度控制不当,挤出物会出现明显胀大、鲨鱼皮和熔体破裂现象。有机硅单体与聚乙烯接枝反应一般在 190 ~ 210 °C 下进行。

在挤出机的预混段,固液反应物料进行充分混合,聚乙烯开始熔融。温度升高有利于混合分散,但若温度过高,则会因过氧化物过早开始分解而使物料在机筒内发生预交联,造成物料的熔体指数下降,粘度增加,加工困难,接枝料的质量下降。在挤出机的均化段和计量段,温度可以适当提高,因为在这两段中过氧化物必须快速而完全地分解,接枝率提高至配方极限水平,同时必须保证预交联在加工可接受的范围。虽然提高机颈和口模的温度可以提高接枝率,但效果并不理想,只能起到对挤出料条的表观改善作用。

表 3 列举了两步法生产电线电缆(LDPE)和两步法生产聚乙烯管材(HDPE)A 料的典型温度条件。

表 3 两步法电线电缆和聚乙烯管材 A 料生产的典型温度条件
Table 3 Representative process temperature of two-step method cable and PE pipe

熔体温度区	两步法电线电缆(LDPE)	两步法管材(HDPE)
第 1 段	140	150
第 2 段	145	160
第 3 段	120(硅烷加入)	130(硅烷加入)
第 4 段	160	160
第 5 段	170	180
第 6 段	180	195
第 7 段	190	200
第 8 段	205	210
口模	195	205

挤出速度由挤出机的转速和喂料速度来控制。挤出机转速决定物料在挤出机中停留的时间(反应时间)和混合效果。停留时间太短,过氧化物分

解不完全,将降低接枝率,最主要的是残留的过氧化物会直接影响接枝料的长期稳定性以及制品的成型性和外观。停留时间过长,将使挤出物料的粘度增加而影响其加工性能。一般来说,工艺上要求聚乙烯在挤出机中的平均停留时间应控制在引发剂分解半衰期的 5~10倍^[12]。

喂料速度不仅对物料的滞留时间有一定影响,而且喂料速度不同,螺槽的填充程度不同,因而影响螺杆对物料的混合和剪切作用。在研究中发现,喂料过快,挤出的物料出料不均匀,表面不光滑,呈竹节状,工艺性能差。当然,喂料太慢,在经济上不合算。

3.7.2 交联工艺

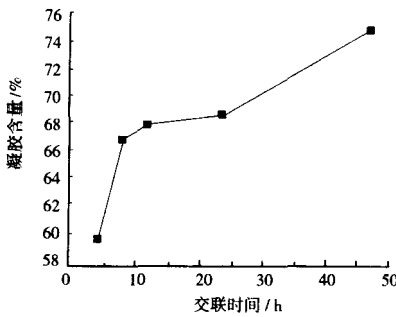


图 5 交联时间与制品凝胶含量的关系

Fig. 5 Relationship between gel content and crosslinking time

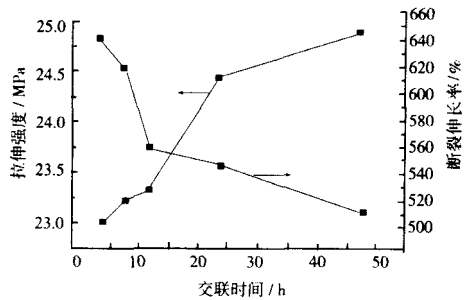


图 6 交联时间与制品机械性能的关系

Fig. 6 Relationship between mechanical properties and crosslinking time

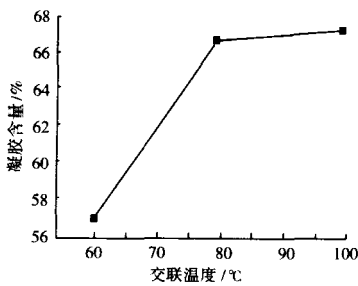


图 7 交联温度与制品凝胶含量的关系

Fig. 7 Relationship between gel content and crosslinking temperature

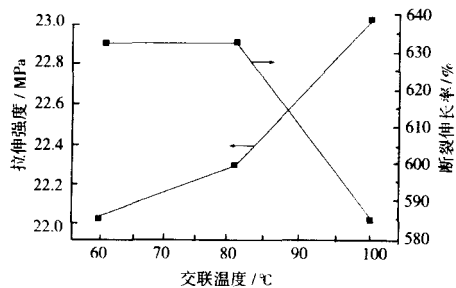


图 8 交联温度与制品机械性能的关系

Fig. 8 Relationship between mechanical properties and crosslinking temperature

3.8 接枝设备

硅烷接枝聚乙烯属于反应性挤出,此过程必须在特定的挤出机中进行。由于硅烷接枝技术本身特点的限制,必须要求在挤出过程中有效地避免接枝高聚物的过度剪切,而且能够保证物料在挤出机中充分混合并有充足的停留时间,只有这样,才能有利于接枝反应的顺利完成。为此国内外对反应

聚乙烯接枝物的成品在温水存在时才能交联。当硅烷和催化剂选定后,交联率主要由水分在聚乙烯成品中的扩散速率来决定,所以必须考虑制品的厚度、水温及时间。在满足需要的情况下,应充分考虑经济性。具体试验结果见图 5~9^[13]所示。从图 5,6可以看出,在相同情况下,随着温水交联时间的增加,制品的凝胶含量、拉伸强度逐渐增加,而断裂伸长率则逐渐降低。交联温度和交联时间对制品的凝胶含量、机械性能有相同的影响结果,见图 7,8所示。图 9给出了制品厚度与其凝胶含量的关系,可以看出,在相同的交联条件下,制品厚度越大,其凝胶含量越低。

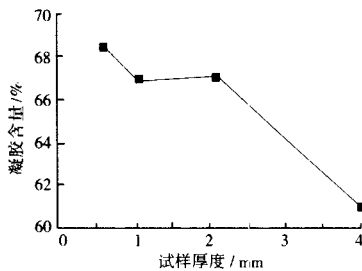


图9 制品厚度与制品凝胶含量的关系

Fig. 9 Relationship between gel content and sample thickness

4 建议

1. 液体原料加入问题。硅烷接枝交联聚乙烯的各个工艺中都必须准确地计量原料,尤其是挥发性很高的液体硅烷。在没有液体加料装置的情况下,把液体原料直接加入到粒料中去,液体原料很可能有部分损失。这时可用液体原料浸润粉状载体树脂(微孔高聚物)来保证原料混合得相对较为均匀。

2. siop lase技术和 Monosil技术都需要加入过氧化物作引发剂,采用非终止式的自由基接枝反应,同时加工过程中少量水的存在,将会造成少量的交联存在(约10%,包括Si-O-Si和C-C交联)^[13],对连续加工和产品性能有影响。1986年出现了共聚法交联,即Visico方法^[14],此法是将乙烯基硅烷加入聚乙烯生产的高压反应釜来直接获得硅烷可交联聚合物,以备成型加工。这种方法本质上是树脂生产技术,其特点是可以方便地大剂量加入填料而不影响材料性能,且挤出速度可比一步法快30%^[15],所以Visico技术是一个研究方向。

3. 硅烷接枝交联聚乙烯属于反应挤出技术范畴,它是目前最经济而有效的获得新型高性能材料、特种材料或高附加值材料的工艺,国内业内人士应瞄准这一契机,加快研究挤出技术的反应原理并设计出不同性能、类型的挤出机,以扩大反应挤出技术的应用领域。

4. 应加大对交联速度方面的基础研究。硅烷接枝交联聚乙烯的各个工艺中的交联反应都是通过把混合有硅醇缩合剂催化剂的硅烷改性聚乙烯浸泡在温水或蒸汽中完成的,交联所需的水分是从

外界扩散进来的。但是聚乙烯是非亲水性的聚合物,而且聚乙烯为半结晶聚合物,所以此举将造成水在聚乙烯中扩散速度慢,致使交联速度非常慢,并且制品厚度也直接影响交联。为解决这一问题,国外研究的思路是在体系中加入1种或几种物质,通过化学或物理的方法,在特定的条件下(如高温),使添加物释放出水,或使几种添加物通过化学反应生成水及对交联反应呈惰性的物质,生成的水即可用于交联反应。所需的水分在聚合物内部解决的话,可以省去专门的浸泡过程,而且能使制品交联均匀^[16]。但这方面的研究资料在国内较少,应用则更少。因此,应拓宽这方面的研究利用。

5. 用两步法生产的硅烷接枝交联聚乙烯中的A料(接枝料)在储存过程中稳定性差。因为在正常包装和贮存过程中,水的含量约为 50×10^{-6} ^[17],而聚乙烯在挤出等加工过程中,氧化产生的主要降解产物也是水,在高温挤出时,水会迅速与硅烷基反应产生交联,使熔体流动性下降,产生预交联,从而影响进一步的加工和制品性能。另外,在不饱和和硅烷的接枝过程中,通常采用过氧化物作为引发剂,致使聚乙烯的支化交联严重,并导致接枝产物的加工流动性变差。为了改善这一现象,国外已研究出了预交联抑制剂,而国内对此则研究很少。国内科技工作者应加大这方面的研究和开发力度。

参考文献:

- [1] 俞强,李锦春,林明德,等. 硅烷接枝交联聚乙烯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(4): 48-52.
- [2] 陈卫丰,严海标,柯清泉,等. 聚合物反应挤出加工技术及其应用[J]. 塑料科技, 2001, (3): 23-25.
- [3] 吴大鸣,任冬云. 两步法硅烷交联聚乙烯及其制品加工[J]. 塑料工业, 2001, 29(6): 26-28.
- [4] 仇武林,方鲲,麦堪成,等. 聚烯烃的硅烷接枝交联技术[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 136-140.
- [5] 李锦春,林明德,俞强,等. 链结构对硅烷接枝交联聚乙烯的影响[J]. 江苏石油化工学院学报, 1997, 9(4): 10-14.
- [6] 段景宽,王秀丽,张广明,等. 硅烷接枝交联HDPE铝塑复合管专用料的研制[J]. 塑料, 2005, 34(1): 35-42.
- [7] 曹胜先. 硅烷接枝交联聚乙烯体系的研究[J]. 黑龙江石油化工, 1997, 8(2): 21-25.
- [8] 俞强,林明德,李锦春,等. 硅烷接枝交联HDPE/LLDPE的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12(3): 16-22.
- [9] 李忠明,张雁,杨鸣波,等. 硅烷接枝热水交联聚乙烯共混物的研究[J]. 塑料工业, 1999, 27(6): 1-3.

- [10] 李红西,朱爱荣.一步法硅烷交联聚乙烯挤出工艺探讨[J].电线电缆,1996,(5):37,38.
- [11] 金可中.一步法硅烷接枝交联聚乙烯管生产线技术[J].化学建材,2000,16(3):16-18.
- [12] 刘颖,龙文保,吴大鸣,等.硅烷交联聚乙烯管材生产过程中的化学反应及其主要影响因素[J].塑料,2001,30(4):29-31.
- [13] 段景宽,王秀丽,张广明,等.硅烷交联HDPE铝塑复合管专用料工艺的研究[J].工程塑料应用,2005,33(1):29-33.
- [14] 刘新民,谢雁,王展旭,等.硅烷交联高密度聚乙烯的正交实验研究[J].塑料科技,2001,(2):14-18.
- [15] 杨膺,杨序纲.反应性加工的新型高分子共混材料[J].高分子材料科学与工程,1997,13(3):6-10.
- [16] 金可中.聚乙烯交联技术与应用[J].化学建材,1998,14(4):11-14.
- [17] 韩双冰,苑会林.硅烷接枝交联聚乙烯的新工艺[J].化工进展,1999,18(4):64-66.

Study on the Grafting of Vinyl Silane onto PE and Crosslinking of Silane Grafted PE

DUAN Jing-kuan

(Research Center of Material Science and Engineering,
Guilin Electronic and Engineering University, Guilin 541004, China)

Abstract The main effects on the grafting of vinyl silane onto PE and crosslinking of silane grafted PE on basis of the principle of the grafting of vinyl silane onto PE and crosslinking of silane grafted PE were studied in this paper. At the same time, this paper have given out the resolutions of these main effects and the optimum experiential conditions, such as the choice of raw materials, the choice of various additives and the optimum experiential conditions, the choice of grafting and crosslinking technology, and the choice of the grafting machines. It also gave some relative results and experiences. At same time it came up with some suggests on following advance of this technology.

Key words: vinyl silane; polyethylene; grafting; crosslinking

《现代塑料加工应用》2006年征订启事

《现代塑料加工应用》创刊于1989年,为国内外公开发行的专业技术杂志。现为全国中文核心期刊、CA收录期刊。

本刊主要报道塑料行业的新设备、新产品、新技术、新工艺和市场发展新动向,®主要栏目:试验研究、工业技术、助剂、机械与模具、分析测试、综述、国内外信息等。®读者对象:从事塑料加工行业的领导、科技人员、营销人员及高等院校的师生。

国内标准连续出版物号:CN 32-1326/TQ 邮局订阅代号:28-209

国际标准连续出版物号:ISSN 1004-3055 国外发行代号:4716BM

本刊逢双月20日出版。定价8元/本,全年6期,共计48元。

通讯地址:江苏省南京市大厂平顶山租用4801信箱《现代塑料加工应用》编辑部

邮编:210048 电话:(025)57783344 传真:(025)57784305

E-mail: slbj@ypc.com.cn http://www.plastappl.com