

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.005

高温高湿环境下紫外老化对氨纶结构及性能的影响

游革新¹, 钟艳萍¹, 肖泽润¹, 杨波², 周秀文²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640; 2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621000)

摘要: 使用 QUV 紫外耐候试验机进行老化实验, 研究了高温高湿环境下紫外老化对氨纶力学性能及微观结构的影响, 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热、X 射线衍射及力学性能分析探究氨纶紫外老化规律及机理, 结果表明: 随老化时间增加, N—H 基氢键化程度变大, C—N 键断裂, 侧链上甲基脱氢变为更加活泼的亚甲基; 氨纶热性能不断下降, 玻璃化转变温度 (T_g) 不断升高且微相分离程度变差; 结晶度在老化初期变化较小, 呈先增后减的趋势, 在老化 150 h 达到峰值。紫外老化后的氨纶, 断裂伸长率及断裂强力在老化初期 (0~50 h) 下降明显, 随后缓慢上升, 分别在 200 h 及 150 h 骤降; 老化前后氨纶弹性模量与结晶度变化趋势近似, 弹性模量先增后减, 在老化 100 h 达到峰值, 300% 弹性回复率不断下降。FTIR 图谱 1110 cm^{-1} 处显示氨纶老化前后醚基无显著变化, 而 1710 cm^{-1} 处样品吸水后产生的 C=O 基峰及 3317 cm^{-1} 处因紫外光照 C—N 键断裂而引起的 N—H 吸收峰明显变弱, 证明氨纶紫外老化本质是紫外光解及水解的协同作用, 温度起到加速老化作用。

关键词: 氨纶; 紫外老化; 结构; 力学性能

中图分类号: TQ342.92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0023-05

Influence of UV-aging on Structure and Properties of Spandex under High Temperature and Humidity

You Gexin¹, Zhong Yanping¹, Xiao Zerun¹, Yang Bo², Zhou Xiuwen²

(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Abstract : Aging experiments of spandex was carried out under different condions in QUV aging machine, while the influence of UV aging time on structure and properties of spandex under high temperature and high humidity was obtained with analysis of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimeter, X-ray diffraction and mechanical tests. The results show that with the increase of aging time, the hydrogen bonding degree of N—H groups became larger and C—N bonds broke down while the methyl dehydrogenation converted to methylene. Thermal properties of spandex declined continuously, while T_g increase and the microphase separation degree become worse. Crystallization degree of spandex has little change during early period, which increase until 150 h and then decrease. The elongation at break and breaking strength of UV-aged spandex decrease significantly at the beginning of aging (0-50 h) and then slowly increase at 200 h and 150 h respectively. The elastic modulus show similarly trend with crystallinity degree of spandex, which increase until 100 h and then decrease, while the rate of 300% elastic recovery decrease continuously. Furthermore, ether group show no significant change at 1110 cm^{-1} while the C=O peak caused by water is emerged at 1710 cm^{-1} and the N—H peak is weaker at 3317 cm^{-1} due to breakup of C—N from aged and unaged FTIR, which show UV and water dominate during the aging period while aging progress can be accelerated under experiment temperature.

Keywords : spandex ; UV-aging ; microstructure ; mechanical property

氨纶即聚氨酯纤维, 其作为一种具有线性链段结构的嵌段共聚物, 由可结晶、不易变形的硬段及不可结晶、易变形的软段构成。因而氨纶表现出易被拉伸、不易变形且弹性大的特点^[1-3], 氨纶以其优良性

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目 (U1430107)

通讯作者: 游革新, 教授级高级工程师, 主要从事高分子材料的成型加工与应用研究 E-mail: gxyou@scut.edu.com

收稿日期: 2018-03-01

引用格式: 游革新, 钟艳萍, 肖泽润, 等. 高温高湿环境下紫外老化对氨纶结构及性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 23-27.

You Gexin, Zhong Yanping, Xiao Zerun, et al. Influence of UV-aging on structure and properties of spandex under high temperature and humidity[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 23-27.

能而广泛应用于工业生产各个领域。同其它纤维材料类似,氨纶在使用过程中,由于受到温度、湿度、光照等环境因素的综合作用,硬段及软段发生降解,导致氨纶表面变色、力学性能下降等^[4-6]。笔者选用市售干纺氨纶,使用 QUV 紫外耐候试验机模拟氨纶使用环境,进行老化实验,通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)、广角 X 射线衍射法(XRD)及力学能分析的研究方法探究氨纶紫外老化规律及机理,探究紫外老化时间对氨纶微观结构及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

干纺氨纶: 840 dtex, 市售。

1.2 主要设备及仪器

紫外耐候试验机: QUV 型, 东莞爱固检测仪器有限公司;

万能材料试验机: 5965 型, 美国 Instron 公司;

FTIR 仪: Vector-70 型, 德国 Bruker 公司;

DSC 仪: Q20 型, 美国 TA 仪器公司;

XRD 仪: D8 ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 试样制备

将氨纶从绕轴上取一部分, 静置 24 h 消除残余应力, 放入紫外老化箱中进行老化。老化条件设置为: 温度 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度 $50\% \pm 5\%$, 空气中氧气含量 21.7%, 紫外线辐射强度 $1 \text{ W}/\text{m}^2$, 喷淋周期为 $(18 \pm 0.5) \text{ min}$, 两次喷淋之间无水时间为 $(102 \pm 0.5) \text{ min}$, 作用时间分别为 0, 50, 100, 150, 200, 250 h。将老化后样品放入真空干燥箱中进行干燥, 干燥温度为 30°C , 将老化后样品放入真空干燥箱中干燥 30 min 后取出, 以保持其稳定性。

1.4 性能测试

FTIR 表征: 将样品整齐地排列在载玻片上进行测试, 选用中红外, 频率范围为 $7500 \text{ cm}^{-1} \sim 370 \text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率为 0.5 cm^{-1} 。

DSC 测试: 将样品剪碎成粉末放入样品室内进行测试, 仪器内 N_2 流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$, 首先从 -50°C 快速升温到 50°C , 保持 5 min, 再用液氮淬冷, 最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 -50°C 升温至 220°C 。

XRD 测试: 将样品整齐地排列在载玻片上进行测量, 仪器管流为 40 mA , 连续扫描步长为 0.04° , 扫描速度为 $38.4 \text{ s}/\text{步}$, 狭缝 $\text{DS}=0.5^\circ$, 扫描范围为

$5^\circ \sim 40^\circ$, 由 Jade 软件对其结晶度进行处理计算。

力学性能测试: 每组实验包含 10 个平行样品, 每个样品长度为 50 mm , 拉伸速度 $500 \text{ mm}/\text{min}$, 按照 FZ/T 50006-2013 及 FZ/T 50007-2012 标准进行测试, 取其测试平均值。

2 结果与讨论

2.1 紫外老化对氨纶微观结构的影响

所用氨纶由芳香族二异氰酸酯及聚四氢呋喃二醇共聚而成, 其化学结构如图 1 所示, 因其结构中有易受紫外光照影响的酯基及共轭基团, 故在紫外光照作用下, 其降解作用会被加速。氨纶一旦吸收 $315 \sim 400 \text{ nm}$ 紫外光, 氨基甲酸酯键断裂, 致使软段与硬段之间相分离程度降低, 软硬链段发生交联^[7]。除紫外线作用外, 氨纶受温度、湿度协同作用, 进而发生热解、水解反应, 使得醚键氧化, 氨基甲酸酯基水解, 正是这些反应的相互作用, 导致弹性回复率下降, 使用性能下降^[8]。

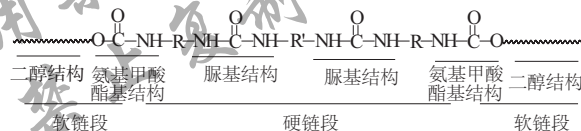


图 1 氨纶化学结构

(1) 紫外老化对氨纶特征基团的影响。

图 2 为氨纶样品老化前后的 FTIR 谱图, 从氨纶谱图中可发现, 其主要特征峰如表 1 所示^[9], 老化后样品在 1710 cm^{-1} 和 2917 cm^{-1} 处的吸收峰明显变高变宽, $3317, 2938, 1730 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰变小。

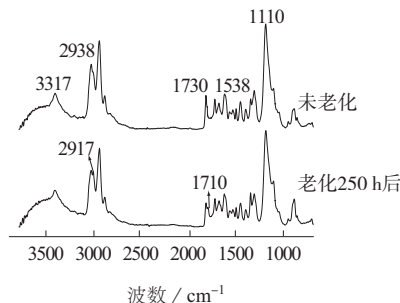


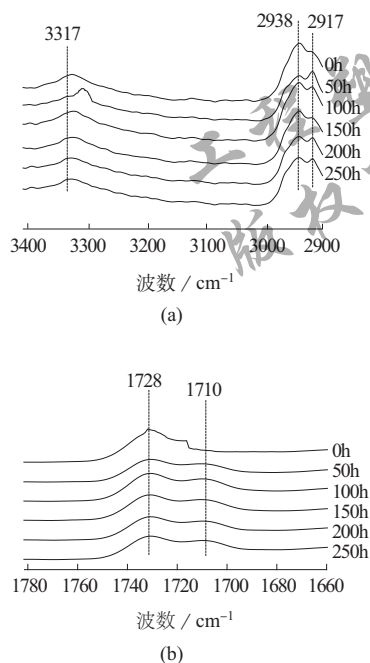
图 2 紫外老化前后氨纶的 FTIR 谱图

表 1 FTIR 谱图中波数在 $1100 \sim 3317 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的各峰归属

波数/ cm^{-1}	峰的归属	运动方式
317	氨基甲酸酯基上氢键化 N—H	伸缩振动
2938	CH_3 —	反对称伸缩振动
2917	— CH_2 —	反对称伸缩振动
1730	游离氨基甲酸酯 $\text{C}=\text{O}$	伸缩振动
1710	键合氨基甲酸酯 $\text{C}=\text{O}$	伸缩振动
1538	— CO — NH	变形振动
1110	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	反对称伸缩振动

图 3a 是波数 $3400 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 对应的吸收峰,

图 3b 是波数 $1780 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ 对应的吸收峰。从图中可以清晰看出各特征基团的变化,且其变化趋势随时间推移愈加明显:随着紫外老化时间的推移,氨纶中氨基甲酸酯基降解, 3317 cm^{-1} 处 N—H 吸收峰变弱变窄,在 50 h 时吸收峰右移幅度最大,证明了氨基甲酸酯基受紫外光照影响, C—N 键断裂^[10]; 2917 cm^{-1} 处出现的肩峰,是样品在高温条件下,受紫外光照影响,软段与硬段连接处基团中甲基脱氢后所形成的亚甲基的反对称伸缩振动峰,说明两相之间键发生断裂,由分离变为交溶,微相分离程度下降,同时甲基量减少, 2938 cm^{-1} 处吸收峰变弱; 1710 cm^{-1} 处出现的肩峰,是样品吸水后产生的 C=O 基峰,该吸水峰反映氨纶氢键量不断增大,当老化时间大于 100 h 氢键量达到饱和,同时 1728 cm^{-1} 处游离 C=O 基峰强度减弱^[11];从图中也可看出醚基在紫外老化过程中变化不大,说明该条件下,温度主要起加速老化的作用,紫外光照起主导作用,水分次之。



a—波数 $3400 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$; b—波数 $1780 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$

图 3 不同紫外老化时间下氨纶 FTIR 分段区域谱图

(2) 紫外老化对氨纶热性能及微相分离的影响。

图 4 为不同老化时间下氨纶的 DSC 谱图,图中曲线斜率为正的部分是样品的吸热过程,由图可发现,随老化时间增加,熔融吸热峰变低;相较于 0 ~ 150 h, 200 ~ 250 h 曲线斜率减小,吸热过程不明显。这说明随老化时间增加,氨纶中部分分子链断裂,其由自由度较小的规整结构变为自由度较大的

松散结构且分子量变小,因而达到熔融态所需吸热量不断减小^[12]。0 ~ 150 h 老化阶段,分子链断裂使链段松散,规整度下降,而氨纶氢键化程度变大提高了链段规整度,抵消了部分断链作用,使该阶段氨纶吸热过程变化基本一致;老化 150 h 后,氨纶分子中氢键被破坏,其与断链协同作用,使老化 200 h 后的氨纶吸热量明显减少。图中 a 区域为软段玻璃化转变区域 ($-33^\circ\text{C} \sim -18^\circ\text{C}$),为直观分析其玻璃化转变温度 (T_g) 变化,通过 Origin 拟合曲线并进行分析计算可得氨纶在不同老化时间下的 T_g ,见表 2。

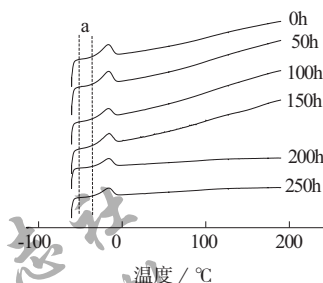


图 4 不同紫外老化时间下氨纶的 DSC 谱图

表 2 不同紫外老化时间下氨纶的玻璃化转变温度

项目	老化时间/h					
	0	50	100	150	200	250
$T_g/^\circ\text{C}$	-28.34	-28.01	-27.71	-27.03	-26.51	-25.71

由表 2 发现,随着老化时间增加, T_g 呈小幅度增大趋势,结合本节对熔融峰及吸热过程变化趋势的分析,说明在未老化时,分子链规整度较高,硬段以较大尺寸存在于软段中,两相分离较好,链段运动较快, T_g 较低;而随老化时间增加,链段断裂,氢键被破坏,硬段以较小尺寸聚集于软段中,两相分离变差,软段运动所受阻碍变大,运动迟缓, T_g 变高^[13]。

(3) 紫外老化对氨纶结晶行为的影响。

因氨纶为硬段与软段相间的嵌段共聚物,结合图 4 DSC 谱图可得其软段熔点在 $-10 \sim 15^\circ\text{C}$ 左右,故室温下氨纶结晶主要来自硬段。图 5 为不同老化时间下氨纶的 XRD 谱图。

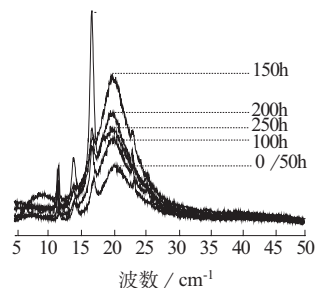


图 5 不同紫外老化时间下氨纶的 XRD 谱图

由图 5 可发现,不同老化时间下样品的 XRD 曲线均有 4 个衍射峰^[14],分布在衍射角 11.5° ,

13.5°, 18° 及 20° 附近, 20° 处各衍射峰的强度变化最为明显, 说明氨纶硬段与软段相互作用, 存在多种聚集态^[15-16]; 氨纶未老化及老化 50 h 后的 XRD 曲线基本重叠, 说明老化 50 h 对氨纶硬段结晶行为并无显著影响。为直观分析其结晶变化, 通过 Jade 处理 XRD 数据并拟合曲线分析计算可得其结晶度, 见表 3。

表 3 不同紫外老化时间下氨纶硬段结晶度

项目	老化时间/h					
	0	50	100	150	200	250
结晶度/%	24.90	25.02	33.67	49.98	36.58	15.34

由表 3 可知, 氨纶硬段结晶度先增大后减小, 在老化时间为 150 h 时达到峰值, 这说明 0~150 h, 软段分子链发生断裂, 软段变得松散, 增加了整条分子链的活性, 促进了分子链的运动, 被软段包裹的硬段得以释放, 加速了硬段的叠加, 规整性提高, 结晶度不断增大; 当继续对氨纶进行老化, 硬段间氢键开始断裂, 破坏了硬段的规整性^[17], 硬段与软段相溶, 由有序变为无序, 结晶度大幅下降。

2.2 紫外老化对氨纶力学性能的影响

图 6 为紫外老化时间对氨纶断裂伸长率及断裂强力的影响, 由图 6 可发现, 随老化时间增加, 氨纶的断裂伸长率及断裂强力的变化趋势相似, 断裂伸长率的变化较大。0~50 h, 氨纶断裂伸长率及断裂强力下降严重, 说明老化初期氨纶受光照作用酯基及大量物理交联点被破坏, 链段散乱无序, 导致性能下降; 50~150 h, 氨纶断裂伸长率及断裂强力不断增大, 说明老化中期氨纶受水作用氢键化程度增加, 链段散乱无序的状态得到改善, 宏观力学性能增强; 150~200 h, 断裂伸长率仍在增大, 断裂强力开始下降, 随后断裂伸长率也开始下降, 说明老化后期氨纶水解、热解及紫外作用显著, 分子链、软硬链段及氢键发生断裂, 两相分离程度变差, 力学性能突降。

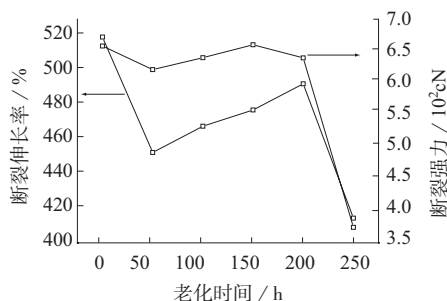


图 6 不同紫外老化时间下氨纶的断裂伸长率及断裂强力

图 7 为紫外老化时间对氨纶应变 300% 弹性回复率及应变为 400% 时弹性模量的影响, 由图 7 可

发现, 拉伸弹性模量先增大后减小, 100 h 时达到峰值, 与表 3 中氨纶结晶度的变化相似; 这说明在老化过程中, 结晶度变化对氨纶弹性模量影响显著, 两者呈正相关性; 而弹性回复率不断下降, 结合拉伸弹性模量变化说明老化过程中氨纶发生降解, 内部大分子链出现断裂, 链段运动所需克服内摩擦阻力减小, 但在拉伸回复过程中, 硬段间氢键断裂, 分子链运动变缓, 产生滞后现象, 在外力拉伸作用下此现象愈加严重, 使氨纶不易回复到原始尺寸。

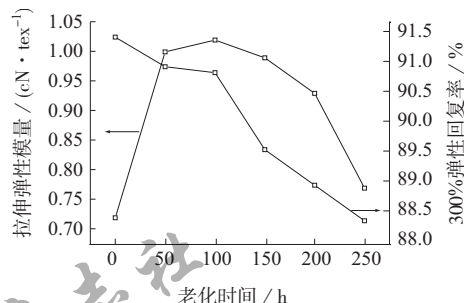


图 7 不同紫外老化时间下氨纶的弹性模量及弹性回复率

3 结论

(1) 随老化时间增加, N—H 基氢键化程度变大, C—N 键断裂, 侧链上甲基脱氢变为更加活泼的亚甲基; 氨纶热性能不断下降, T_g 不断升高且微相分离程度变差; 结晶度在老化初期变化较小, 呈先增后减的趋势, 在老化 150 h 达到峰值。

(2) 紫外老化后的氨纶, 断裂伸长率及断裂强力在老化初期 (0~50 h) 下降明显, 随后缓慢上升, 分别在 200 h 及 150 h 骤降; 老化前后氨纶拉伸弹性模量与结晶度变化趋势近似, 拉伸弹性模量先增后减, 在老化 100 h 达到峰值, 300% 弹性回复率不断下降。

(3) 氨纶紫外老化本质是紫外光解及水解的协同作用, 温度起到加速老化的作用。

参考文献

- [1] 刘伟时, 薛孝川, 司徒建松, 等. 熔纺氨纶结构与性能的研究 [J]. 化纤与纺织技术, 2010, 39(3):46.
Liu Weishi, Xue Xiaochuan, Situ JianSong, et al. Structure and performance of melt-spinning spandex[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2010, 39(3):46.
- [2] 朱永群, 黄亦军, 胡巧玲, 等. 软段结构对聚氨酯性能影响的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(5):807-812.
Zhu Yongqun, Huang Yijun, Hu Qiaoling, et al. Studies on the influence of soft-segment structure on the properties of polyurethane[J]. Chemical Journal Of Chinese Universities, 1997, 18(5):807-812.
- [3] 朱新生, 程嘉祺, 徐彤, 等. 氨纶结晶性与回弹性能的关系 [J]. 合

- 成纤维,2005(8):17-21.
- Zhu Xinsheng, Cheng Jiaqi, Xu Tong, et al. Relationship between crystallization and resilience of polyurethane fibers[J]. Synthetic Fiber in China, 2005(8):17-21.
- [4] Tcharkhtchi A, Farzaneh S, AbdallahElhirs S, et al. Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization, 2014, 19(7):571-584.
- [5] Boubakri A, Elleuch K, Guermazi N, et al. Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material[J]. Materials & Design, 2009, 30(10):3 958-3 965.
- [6] Ludwick A, Aglan H, Abdalla M O, et al. Degradation behavior of an Ul traviolet and hygrothermally aged polyurethane elastomer:fourier transform infrared and differential scanning calorimetry studies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2):712-718.
- [7] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体的紫外线稳定性 [J]. 弹性体, 2001, 11(1):13-17.
- Liu Liangbing. Polyurethane elastomer ultraviolet stabilization[J]. China Elastomerics, 2001, 11(1):13-17.
- [8] Boubakri A, Guermazi N, Elleuch K, et al. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(7-8):1 649-1 654.
- [9] Yilgor I, Yilgor E, Guler I G, et al. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes[J]. Polymer, 2006, 47(11):4 105-4 114.
- [10] Rek V. Ageing of solid Polyester-based Polyurethane[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 1984, 16(3):256-264.
- [11] 杨慧,王相鹏,郑津,等. 热塑性聚氨酯弹性体的老化机理 [J]. 厦门大学学报 (自然版): 2017, 56(3):370-377.
- Yang Hui, Wang Xiangpeng, Zheng Jin, et al. The aging mechanism of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Xiamen University: Natural science, 2017, 56(3):370-377.
- [12] 宁继鑫,郭学方,范浩军,等. 硬段结构对水性聚氨酯胶粘剂结晶性和微相分离的影响 [J]. 皮革科学与工程, 2014, 24(6):10-15.
- Ning Jixin, Guo Xuefang, Fan Haojun, et al. Effect of hard-segment structure on phase separation and crystallinity of waterborne polyurethane adhesive[J]. Leather Science And Engineering, 2014, 24(6):10-15.
- [13] Li Fengkui, Hou Jianan, Zhu Wei, et al. Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(4):631-638.
- [14] Bagdi K, Molnar K, Káallay M, et al. Quantitative estimation of the strength of specific interactions in polyurethane elastomers, and their effect on structure and properties[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(11):1 854-1 865.
- [15] Zhu Y, Hu K F, Yang K W, et al. Crystallization and melting behavior of the crystalline soft segment in a shape-memory polyurethane ionomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1):599-609.
- [16] Nangrejo, Bragman M, Ahmad F Z, et al. Hot electrospinning of polyurethane fibres [J]. Materials Letters, 2012, 68:482-485.
- [17] Demir, Yilgor M M, Yilgor I, et al. Electrospinning of polyurethane fibers[J]. Polymer, 2002, 43:3 303-3 309.

杜邦推出 Zytel® HTNFR42G30NH 高性能聚酰胺新品

作为陶氏杜邦特种产品旗下提供工程塑料、弹性体、润滑油、特种硅材料等解决方案的全新部门,杜邦交通运输与先进材料事业部将在2018年中国国际橡塑展(CHINAPLAS)上推出一款新型杜邦 TM Zytel® HTNFR42G30NH 无卤阻燃高性能聚酰胺产品。该产品为生物基材料,针对 SMT (“表面封装技术” 英文缩写) 连接器的应用而开发。杜邦致力于推出更高性能的生物基材料,以满足日益严苛的行业标准和要求。这款新型无卤阻燃生物基高性能聚酰胺树脂能适应 SMT 连接器市场不断变化的发展趋势,有助于客户在提升安全性、提高生产率以及实现成本效益方面达到最佳平衡。

这款新品丰富了 Zytel® 聚酰胺产品系列,让客户可以根据具体项目需求选择合适的材料。此外,该产品平衡了传统工程塑料和高端特种聚合物在性价比上的差距,为金属和热固性树脂提供了极佳的替代性解决方案,用途广泛。

Zytel® HTNFR42G30NH 是一款 30% 玻纤增强、阻燃的高性能聚酰胺树脂,针对连接器应用而开发。这款新型耐高

温聚酰胺 (PPA) 弥补了尼龙和昂贵的特种聚合物之间的性能差距,且易于加工,其优点包括:

安全性更好:0.4mm UL 94 V0 阻燃等级,优异的流动性,高达 600V 的 CTI(相对漏电起痕指数)。

生产效率更高:与同类产品相比, Zytel® HTNFR42G30NH 具有更好的回流焊接性能表现以及更高的熔接线强度。采用 Zytel® HTNFR42G30NH 成型的连接器在 SMT 回流焊温度为 280℃ 时也不会出现起泡现象;改进的熔接线强度也有助于减少破损。卓越的流动性和更好的熔接线强度,为多插针、细间距、低高度的小型连接器提供了更高的设计灵活性。

成本效益更佳:连续成型试验结果显示,与 PA9T 和 PA4T 系列产品相比,使用 Zytel® HTNFR42G30NH 可减少注塑设备的腐蚀。此外,由于模具内沉积物非常少,也降低了模具维护的需求。采用 SMT 工艺制造连接器在汽车和消费电子领域具有非常广泛的应用。随着亚洲成为全球主要的各类连接器生产地或组装地,杜邦预计该产品在中国市场将会有很大的需求。

(中塑在线)