

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.019

热氧老化对长玻璃纤维增强 PP 材料动态流变性能影响^{*}王蒙^{1,2}, 宋海硕^{1,2}, 郭建兵^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 通过熔融共混法制备长玻璃纤维增强聚丙烯 (LGFP) 复合材料, 采用旋转流变仪和扫描电子显微镜测试研究了不同热氧老化时间下复合材料的动态流变行为。结果表明, 热氧老化过程 PP 发生降解, 分子量降低, 同时随老化程度的加深分子链的缠结以及分子间相互作用力逐渐被削弱, 分子链松弛能力增加; 树脂的降解过程容易在纤维与基体的界面区域进行, 使得纤维与基体的界面性能下降, 粘结力下降。因此, 随老化时间的增加复合材料的储能模量、损耗模量、损耗因子以及复数黏度都呈现下降趋势。

关键词: 长玻璃纤维; 聚丙烯; 热氧老化; 动态流变性能

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0088-05

Effect of Thermal-Oxidative Aging on Dynamic Rheological Properties of
Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene

Wang Meng^{1,2}, Song Haishuo^{1,2}, Guo Jianbing^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The long glass fiber reinforced polypropylene (LGFP) composite was prepared by melt blending. The dynamic rheological behaviors of the composites with different aging time (0–50 d) were investigated using SEM and rotational rheometer. The results show that PP resin is decomposed during the aging process and the molecular weight decreases, meanwhile, the entanglement of molecular chains and the interaction between molecules are weakened, and thus the relaxation of molecular chain increases, the degradation of PP resin at the interfacial area between fiber and matrix is easily to happen, resulting in the deterioration of interfacial properties. Finally, the storage modulus, loss modulus, $\tan\delta$ and complex viscosity of the composites show downward trend with aging time increasing.

Keywords: long glass fiber; polypropylene; thermal-oxidative aging; dynamic rheological property

聚丙烯 (PP) 是常见的五种通用塑料之一, 具有良好的化学稳定性、电绝缘性、抗弯曲疲劳性, 而且制品表面光泽、无毒, 因此广泛应用于家电、建筑管材以及汽车行业等领域^[1]。但是 PP 同样具有强度和韧性较低、成型收缩率大以及抗蠕变性差等特点, 因而不能作为高性能的工程塑料使用^[2-3]。为了拓展其应用范围, 无机填充物常被应用于 PP 的改性, 以期提升 PP 的刚性、硬度、耐热性以及减少生产成本^[4]。常见的无机填充物有滑石粉、碳酸钙、高岭土和云母粉等^[5-8]。此外, 纤维也被作为增强改性材料应用到 PP 基体中来提升 PP 的刚性和强度。其中, 具有高的比强度、尺寸稳定性、耐热性以及抗蠕变性的长玻璃纤维 (LGF) 是常见的 PP 增强改性材料之一^[9-10]。而且相比于短玻璃纤维, LGF 能够赋予聚合物材料更高的韧性、强度和硬度以及更加优异的抗蠕变性、耐疲劳持久性等^[11]。因而, LGF 增强 PP

(LGFP) 复合材料将具有广泛的应用前景。然而, 在复合材料的加工、存储和使用过程中不可避免地要受到热、氧、紫外线、水分以及微生物等因素的影响使得复合材料性能降低^[12]。热氧老化是常见的聚合物老化方式之一。陈键等^[13]对 PP 热氧老化机理进行了研究。结果表明, 热氧老化过程, 羰基含量增加呈现指数增长, PP 的降解存在“诱导期”。慈书亭等^[14]考察了热氧老化对于无卤阻燃 LGFP 复合材料阻燃性能的影响。随老化的进行复合材料

^{*} 国家自然科学基金项目 (51003088), 贵州省高层次人才培养项目 (黔科合人才 [2015]4039 号、[2016]5667 号), 贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目 (黔科合人才 [2015]26 号), 贵州省科技计划项目 (黔科合重大专项 [2015]6005 号、黔科合成果 [2016]4524 号)

联系人: 郭建兵, 研究员, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2017-05-13

的极限氧指数明显提高,热释放速率不断增加,复合材料的初始分解温度下降。此外,何敏等^[15]探讨了热氧老化过程 LGFPP 复合材料的微观形貌、结晶性能及力学性能的变化。实验表明,老化过后复合材料表面出现了明显的微裂纹和缺陷,拉伸强度保持率为 83.8%,结晶度由 53.5% 下降到 44.7%。然而,对于热氧老化过程 LGFPP 复合材料动态流变性能的变化却鲜有报道。因而,笔者采用熔融共混法制备 LGFPP 复合材料,并将其置于 140℃ 鼓风干燥箱中进行老化,考察了不同热氧老化时间下 LGFPP 复合材料动态流变行为的变化。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 牌号 2920, 熔体流动速率 20 g/10 min, 分子量 8 万~15 万, 韩国 SK 公司;

LGF: 牌号 ECT4301H, 直径 17 μm , 重庆复合材料国际股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TSA-40A 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ80MZ2 NC II 型, 震德塑料机械厂;

鼓风干燥箱: GZX-9240ME 型, 上海博讯实业有限公司;

旋转流变仪: ARES-G2 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科技技术仪器有限公司。

1.3 试样制备

熔融挤出前将 PP 在 60℃ 条件下干燥 24 h。PP 树脂经双螺杆挤出机挤出后进入到自制的浸渍模具, 对 LGF 束进行浸渍包覆, 冷却后采用切粒机造粒制备 LGFPP 母粒, 主机螺杆转速为 250 r/min。将制备的 LGFPP 与 PP 按一定比例混合并在 80℃ 下干燥 10 h, 通过注塑机注塑成标准试样, 从喷嘴到料斗 4 段温度分别为: 235, 230, 225, 210℃。制备 LGFPP 试样中 LGF 的质量分数为 20%。

将上述制备好的试样置于 140℃ 鼓风干燥箱中老化, 每隔 10 d 取样一共取样 5 次。

1.4 性能测试

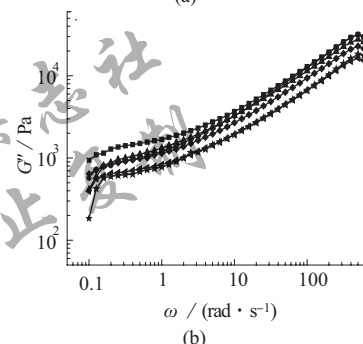
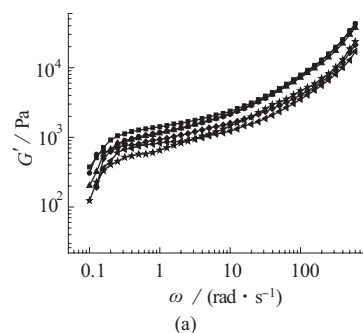
动态流变性能 (DRA): 扫描频率为 0.1~600 rad/s, 温度为 235℃, 应变为 2%。

SEM 分析: 不同老化天数下的试样经过喷金处理后, 在真空条件下进行表面以及拉伸断面形貌的观察, 扫描电压为 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 热氧老化对 LGFPP 复合材料储能模量和损耗模量的影响

不同热氧老化天数 (0~50 d) 下 LGFPP 的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与剪切频率 (ω) 的关系如图 1 所示。



老化时间: —0 d; —10 d; —20 d; —30 d; —40 d; —50 d

a— G' ; b— G''

图 1 LGFPP 复合材料热氧老化前后 G' 和 G'' 与 ω 关系

由图 1 可见, 在较低频率下老化样品的 G' 小于 G'' , 尤其是未老化或者老化天数少于 40 d 时。根据聚合物的黏弹性理论, G'' 与聚合物材料黏度相关, 并且反映的是材料形变过程不可逆形变带来的能量损失。低的 ω 下, 作用在聚合物分子链上的剪切力变化缓慢, 分子链的运动能跟上应力的变化表现为黏性流动。黏性流动属于不可逆形变, 因此在低频率下 PP 分子链运动带来较大的能量损失, G'' 相对较高。然而随 ω 的上升剪切力变化十分迅速, 但是 PP 分子链的运动松弛时间不变, 因而高的频率下分子链松弛难以进行, 表现为弹性行为, G' 持续增加。在此过程 PP 分子链的弹性行为优于黏性流动。同时, 由图 1 可观察到在低频率下, 随 ω 升高 LGFPP 复合材料的 G' 增加迅速。这一现象可能是由于 PP 分子链缠结较为严重, 在极低的频率下剪切力作用时间长, 能够发生分子链的解缠结, 但是随 ω 上升短时间内剪切力对分子链缠结结构破坏较小, 且分子链的松弛运动在短时间内难以有效的进行, 显示出刚性。另一方面, LGF 的加入能够对

PP 基体起到支撑作用,并且在一定程度上能够抑制 PP 分子链的运动从而提高复合材料的刚性^[16]。

此外,从图 1 很明显看出,随老化时间的延长 LGFPP 复合材料的 G' 和 G'' 都呈现下降趋势。由于 PP 树脂有大量的叔碳原子,这些叔碳原子稳定性差,在热氧老化过程中极易氧化而发生分子链的断裂,同时该过程形成的自由基又能被氧化而形成氢过氧化物从而加速 PP 基体的氧化降解^[17]。因而随老化时间的延长,在热与氧的作用下 PP 基体的氧化和降解加重,分子量逐渐降低,分子量分布变宽。另一方面,分子链的氧化造成规整性下降,不利于树脂的结晶。此外, LGF 与 PP 基体之间的界面主要是基于弱的界面粘接,例如范德华力,这种形式的粘接在热氧老化过程中很容易被破坏产生界面脱粘。因此,随老化时间的增加 G' 降低的原因是: LGFPP 复合材料老化程度随老化时间增加而加重,分子链的氧化断裂也随之增加, PP 分子链的缠结作用下降,结晶度降低,同时降解产生的小分子能够促进分子链的松弛运动。此外,由于纤维和基体树脂之间发生界面脱粘, LGF 对于基体的支撑作用被削弱,最终造成复合材料整体刚性的下降。而且上述的转变也造成复合材料阻尼性能的下降, G'' 减小。

为了进一步证实老化过程 PP 树脂的降解以及纤维与基体之间的界面脱粘,笔者对热氧老化前后 LGFPP 复合材料的表面以及断面形貌进行了研究,图 2 为未老化以及热氧老化 50 d 后 LGFPP 复合材料的表面以及断面形貌照片。

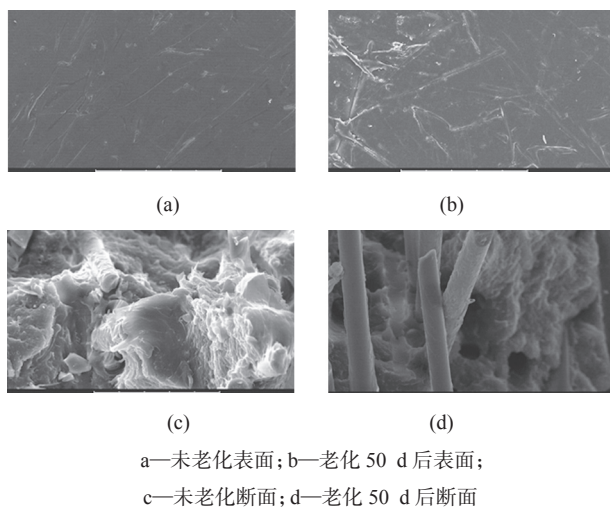


图 2 未老化以及热氧老化 50 d 后 LGFPP 复合材料的表面以及断面形貌照片

由图 2a 可见,未老化样品表面较为光滑,可以观察到少量加工过程形成的划痕和小的凹坑,玻璃

纤维完全被树脂包覆。然而,热氧老化 50 d 后有少量玻璃纤维被暴露在材料表面,复合材料表层纤维的分布痕迹较为明显(图 2b)。同时老化过后,复合材料表面有树脂碎片的产生,尤其是在纤维与基体的界面结合处。上述现象表明,老化过程在热与氧的作用下, PP 树脂分子链发生氧化降解,并且由于玻璃纤维与基体之间的结合较弱有利于氧的渗入以及分子链的氧化,因而界面区域树脂的降解相对较强。此外,图 2b 还显示老化过后复合材料表面有少量的微裂纹出现,这些微裂纹的产生可能是由于复合材料表面弱的区域降解造成的,例如样品表面的划痕、凹坑或者纤维与基体的界面区域。这些微裂纹常被视为格里芬缺陷与应力引发点^[18],并且由于应力集中效应在加载过程迅速演变为裂纹导致材料的破坏失效。图 2c, 图 2d 显示的是热氧老化前后 LGFPP 复合材料的拉伸断面图。由图 2c 可以看出,未老化样品断裂过后纤维表面有大量树脂粘附,这表明未老化样品中纤维与基体之间的界面粘接较好。而且,未老化样品的断裂面粗糙,可以明显看出,基体树脂拉伸断裂形成的丝状物。由此,可以推断未老化样品中 PP 树脂分子链之间相互作用较强。然而,由图 2b 可见,老化 50 d 后复合材料的断裂面相对光滑并且伴随着大量的裸露的玻璃纤维以及纤维拔出形成的孔洞。这一现象表明,热氧老化能够削弱树脂分子链之间的缠结作用,降低分子链之间的相互作用力。而且纤维与基体之间的界面性能也严重下降,加载过程难以提供高的粘结力而产生界面脱粘。总之,热氧老化过程 PP 树脂降解,分子量和分子间缠结作用降低,同时纤维与树脂的界面性能下降使得纤维增强作用被削弱,最终造成复合材料 G' 和 G'' 的降低。

2.2 热氧老化对 LGFPP 复合材料损耗因子的影响

图 3 为不同老化时间下 LGFPP 复合材料的损耗因子 ($\tan\delta$)。 $\tan\delta$ 表征的是材料的黏弹性, $\tan\delta$ 值的大小反应聚合物分子链在外力作用下松弛的难易程度。 $\tan\delta$ 值较大表明聚合物材料黏性效应起主导作用且分子链回复性差,反之说明材料的弹性较好。从图 3 可以观察到,随着 ω 的增加, LGFPP 复合材料的 $\tan\delta$ 先上升后下降,这是由于较低频率下长时间的剪切作用促使 PP 树脂的缠结网络的破坏,大分子链运动能力提高,复合材料整体表现为黏性。但是在高的剪切频率下分子链的松弛并不明显,分子链缠结点大量存在,复合材料以弹性为主。

此外,图 3 显示与未老化样品相比,老化过后复合材料在较低频率下 $\tan\delta$ 值明显较低,而在较高的频率下 $\tan\delta$ 值的差异相对较小。这一现象可以解释为热氧老化过程 PP 树脂分子链的降解造成缠结作用的削弱,复合材料的黏性效应降低,而低频率下复合材料以黏性为主,因而相较于未老化样品,老化样品 $\tan\delta$ 值较低。并且随老化时间的增加,热氧老化对 LGFPP 复合材料结构的破坏逐渐加重,PP 分子链的松弛变易, $\tan\delta$ 曲线持续下降。然而,高频率下剪切力变化迅速,对 LGFPP 复合材料缠结结构破坏较小,甚至于难以破坏老化试样的分子链结构,因而高频率下 $\tan\delta$ 对于老化时间的依赖性较低。

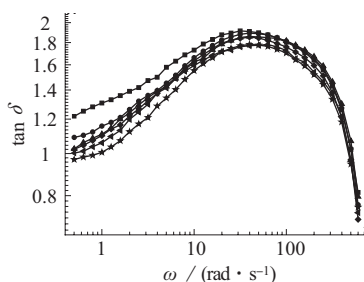


图 3 不同老化时间下 LGFPP 复合材料的 $\tan\delta$

2.3 热氧老化对 LGFPP 复合材料复数黏度的影响

不同老化时间下 LGFPP 复合材料的复数黏度 (η^*) 如图 4 所示。

剪切流变行为对聚合物材料的拓扑结构十分敏感^[19]。复合材料内部微观结构的转变引起其流变行为的变化。从图 4 可以观察到,当 $\omega < 0.2 \text{ rad/s}$ 时复合材料的 η^* 变化不明显出现牛顿平台。当 $\omega > 0.2 \text{ rad/s}$ 时,随着 ω 的增加剪切作用增强,树脂基体分子链的缠结被大量破坏, η^* 下降迅速表现出典型的剪切变稀现象。此外,随老化时间的增加,复合材料的 η^* 也呈现下降趋势。与前面的分析一致,出现这一现象的原因同样可以归结为:热氧老化过程导致 PP 树脂分子量的降低,小分子能够促进分

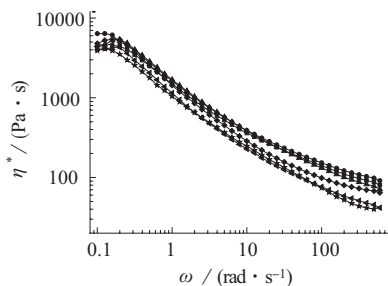


图 4 LGFPP 复合材料 η^* 随老化时间的变化

子链的松弛,从而使得分子链的运动能力提升;同时老化导致分子链缠结以及纤维与基体之间的粘接作用的削弱,分子链的运动能力也同样得到一定程度的增强。

3 结论

(1) 热氧老化过程 PP 树脂在热与氧的作用下发生降解,与未老化样品相比,老化样品表面粗糙且伴随有树脂碎片和微裂纹的产生。同时,PP 树脂的分子量降低,并且随老化的进行分子链的缠结以及分子间相互作用力逐渐被削弱。树脂的降解过程容易在纤维与基体的界面区域进行,使得纤维与基体的界面性能降低,粘结力下降。最终导致 LGFPP 复合材料 G' 和 G'' 的下降。

(2) 老化过后 PP 树脂分子链的黏性效应降低,分子链的运动松弛能力增加, $\tan\delta$ 下降,并且在低 ω 时表现得较为明显。

(3) 随 ω 的增加, LGFPP 复合材料的 η^* 下降迅速表现出剪切变稀现象,并且随老化时间的增加,复合材料的 η^* 呈现下降趋势。

参考文献

- [1] 倪礼忠. 高性能树脂基复合材料 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2010.
Ni Lizhong. High performance polymer composites[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2010.
- [2] 徐卫兵, 戈明亮, 何平笙. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能 [J]. 中国塑料, 2000, 14(11): 27-31.
Xu Weibing, Ge Mingliang, He Pingsheng. Preparation and property of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. China Plastics, 2000, 14(11): 27-31.
- [3] 任显诚, 白兰英, 王贵恒, 等. 纳米级 CaCO_3 粒子增韧增强聚丙烯的研究 [J]. 中国塑料, 2000, 14(1): 22-26.
Ren Xiancheng, Bai Lanying, Wang Guiheng, et al. Study on reinforced polypropylene toughened by nano- CaCO_3 particles[J]. China Plastics, 2000, 14(1): 22-26.
- [4] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 I. 制备、表征及动态力学性能 [J]. 高分子学, 2000(5): 563-567.
Liu Xiaohui, Fan Jiaqi, Li Qiang, et al. Polypropylene / montmorillonite nanocomposites-I. Preparation, characterisation and dynamic mechanical properties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(5): 563-567.
- [5] 杨华明, 曹建红, 敖伟琴, 等. 超细滑石粉填充 PP 的增强效应 [J]. 中国塑料, 2003, 17(1): 82-84.
Yang Huaming, Cao Jianhong, Ao Weiqin, et al. Reinforcement effect of ultrafine talc powder filled polypropylene[J]. China Plastics, 2003, 17(1): 82-84.
- [6] 李东明, 漆宗能. 碳酸钙增强聚丙烯复合材料的断裂韧性 [J]. 高

- 分子材料科学与工程,1991(2):18-25.
- Li Dongming, Qi Zongneng. The fracture toughness CaCO_3 reinforced polypropylene composite[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1991(2):18-25.
- [7] 欧玉春,方晓萍,施怀球,等. 界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用[J]. 高分子学报,1996(1):59-64.
- Ou Yuchun, Fang Xiaoping, Shi Huaiqiu, et al. Influence of modifier on PP/Kaolin two-phase filled system[J]. Acta Polymerica Sinica, 1996(1):59-64.
- [8] 郑祥,张凯舟,柯昌月,等. 云母粉对聚丙烯微孔发泡行为和力学性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,2012,24(2):39-42.
- Zheng Xiang, Zhang Kaizhou, Ke Changyue, et al. Effects of mica powder on PP micro foaming behavior and mechanical properties[J]. Modern Plastics Processing & Applications, 2012, 24(2):39-42.
- [9] Kumar K S, Bhatnagar N, Ghosh A K. Development of long glass fiber reinforced polypropylene composites: Mechanical and morphological characteristics[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2007, 26 (3):239-249.
- [10] Guo Jianbing, Zhang Kaizhou, Zhang Daohai, et al. Mechanical properties and morphology of long glass fiber reinforced PP composites[J]. Advanced Materials Research, 2013, 652-654: 93-97.
- [11] Akay M, O'Regan D F, Bailey R S. Fracture toughness and impact behaviour of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6 injection mouldings[J]. Composites Science & Technology, 1995, 55(55): 109-118.
- [12] Vahabi H, Sonnier R, Ferry L. Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: A review[J]. Polymer International, 2015, 64(3):313-328.
- [13] 陈键,张桂云,黄仕锋. 聚丙烯热氧老化机理的研究[J]. 中国塑料,2015,29(7):63-66.
- Chen Jian, Zhang Guiyun, Huang Shifeng. Study on ageing mechanism of polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(7):63-66.
- [14] 慈书亭,郭建兵,何敏,等. 热氧老化对无卤膨胀阻燃 PP/LGF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2014,42(8):6-10.
- Ci Shuting, Guo Jianbing, He Min, et al. Study of thermal-oxidative aging on properties of halogen-free PP/LGF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):6-10.
- [15] 何敏,慈书亭,张景中,等. 热氧老化对 LGFP 复合材料性能的影响[J]. 塑料,2016,45(1):29-31.
- He Min, Ci Shuting, Zhang Jingzhong, et al. Effect of thermal-oxidative aging on properties of LGFP composite[J]. Plastics, 2016, 45(1):29-31.
- [16] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(1):210-216.
- [17] Tidjani A. Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(13):2497-2503.
- [18] Wilen CE, Pfaendner R. Improving weathering resistance of flameretarded polymers[J]. Journal of Applied polymer Science, 2008, 129(3):925-944.
- [19] Zhang Daohai, He Min, Qin Shuhao, et al. Rheology characterization, dynamic mechanical, thermal, and mechanical properties of LGF/TPU/PBT/PTW composites[J]. Polymer Composites, 2016, DOI:10.1002/pc.24001.

陶氏推出创新型双向拉伸聚乙烯材料,满足商业化大规模生产需求

陶氏化学公司旗下包装与特种塑料业务部在 ProPak China2017 推出一款创新型材料——双向拉伸聚乙烯 (TF-BOPE),为陶氏 INNATE™精密包装树脂家族又增添一款革命性产品。与传统 PE 薄膜相比,TF-BOPE 薄膜具有更高力学性能和材料刚性、更佳的光学和印刷性,是陶氏包装与特种塑料亚太区研发团队与北美材料科学团队合作下,根据本地及全球包装市场需求,主导研发的一项突破性解决方案。

采用陶氏的独特技术,除了突破性满足双向拉伸的严苛工艺要求,TF-BOPE 薄膜还具有高透明度、高光泽度等优异的光学性能;雾度仅为普通 PE 薄膜的五分之一。在力学性能方面,TF-BOPE 薄膜具备两倍于普通 PE 薄膜的落标冲击强度,三倍的抗穿刺力,三倍的拉伸强度及两倍的拉伸弹性模量。该材料耐挠折性能卓越,在低温条件下仍维持良好的韧性,以上均实现了对传统 PE 薄膜性能质的飞跃。

陶氏已与广东德冠薄膜新材料股份有限公司和福建凯达集团有限公司展开合作,实现了创新 TF-BOPE 在液洗袋

领域的商业化生产及应用。此外,陶氏也积极与其它供应商合作,推进这款性能优异的 TF-BOPE 材料在米袋、宠物食品包装、重型包装袋等方面的广泛应用。(工程塑料网)

海南炼化成功生产出第一批无纺布专用料产品

海南炼化公司聚丙烯 (PP) 装置由 PPH-Y38 牌号顺利转产到 PPH-T03 牌号生产,标志着该公司生产出第一批无纺布专用料产品,并取得装置在生产高熔体流动速率 (MFR) 产品领域的新突破。他们通过市场调研,并将目前市场需求量大、产品附加值相对较高的无纺布料作为聚丙烯装置 2017 年开发新产品的目标后,紧紧围绕丰富 PP 产品牌号,提高产品附加值和市场竞争能力,争取效益最大的目标,多次组织相关部门就各种助剂的选型与加入量、操作参数、调控细节、应急措施等进行专题研究,精心定制生产方案,大力开展技术攻关,最终一次性成功生产出 700 多 t 无纺布专用料产品。

该产品的成功试生产,不仅丰富了装置 PP 产品种类,更有利于优化产品结构,提升公司 PP 产品的市场竞争力和创效能力,同时为公司开发更高 MFR 的薄壁注塑料产品积累了相关经验。(中国石化新闻网)