

凹凸棒土在工程塑料中的应用进展

臧亚南 徐冬梅 刘琼琼

(徐州工业职业技术学院材料工程系,徐州 221140)

摘要 综述了凹凸棒土在工程塑料中的开发应用情况,介绍凹凸棒土的结构及改性方法,着重阐述了凹凸棒土与聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、氟塑料、聚酰亚胺制备复合材料的方法及性能。对目前存在的问题进行分析,指出今后的研究方向。

关键词 凹凸棒土 工程塑料 复合材料

工程塑料的品种很多,通常分为通用工程塑料和特种工程塑料两大类。与通用塑料相比,工程塑料具有更高的力学性能、能经受较宽的温度变化和较苛刻的环境条件,具有较高的尺寸稳定性,可在工程中作为结构材料,广泛应用于机械、电子、汽车及航空航天等领域。

无机-有机复合材料因其兼有有机物和无机物的优点,且可以在力学、光学、电学和磁学等方面赋予材料许多优异的性能,正成为材料科学研究的热点。凹凸棒土作为无机材料具有来源广泛、价格低廉的优点。近年来,将其通过一定的途径制成改性的填充增强剂并与某些聚合物制备复合材料已成为一个热门课题。

1 凹凸棒土的结构和改性

1.1 凹凸棒土的结构

凹凸棒土是一种层链状过渡结构的以含水富镁硅酸盐为主的粘土矿,其理想化学分子式为 $Mg_3Si_8O_{20}(OH)_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$ ^[1-2],具有独特的吸附、脱色、悬浮、触变、胶体、充填、流变性、热稳定性和抗盐性等物理化学性能,被誉为“千种用土、万土之王”。从最初发现迄今已有100多年历史^[3]。凹凸棒土产地的地质环境特殊,其应用广泛及巨大的潜在应用价值使其在粘土矿物学、材料科学、物理化学及土壤科学环境工程中受到重视^[4-8]。

我国对凹凸棒土的研究起步比较晚,发现于1979年,其中苏、皖矿带是目前国内唯一探明具有工业利用价值的储量、质量好、易开采的凹凸棒土矿,探明地质储量超过1亿t。所含凹凸棒土的类型主要有蒙脱石型、凹凸棒型、白云石型和碳酸钙型4种。与发达国家相比,我国凹凸棒土的研发、生产和加工水平比较落后,国家非金属矿加工业基础比较薄弱,目前凹凸棒土被广泛用作吸附剂、催化剂及载体、钻井泥浆增稠剂、粘接剂、饲料添加剂等^[9-12]。

1.2 凹凸棒土的改性

天然凹凸棒土因其中含有较多的共生杂质,从而使它在工业使用中受到很大的影响。为了提高凹凸棒土的质量以满足工业发展的需要,通常在使用前对其进行前处理及改性。前处理主要是提高凹凸棒土的含量和改善其分散性。工业上的方法为:粗选并粗破碎原矿,经充分吸水、浸泡、湿挤压后,在有或无分散剂的情况下对低浓度水悬浮液强力搅

拌,采用絮凝沉降、离心沉降、水力旋流、摇床等选矿工艺,分离去除杂质以提高凹凸棒土的相对含量^[13]。凹凸棒土的改性方法很多,常用改性方法有酸化法^[14]、偶联剂处理法^[15]、超声波分散法^[16]等。因高分子材料的性能差别很大,根据不同的材料应采用不同的方法。

凹凸棒土的粒度和纯度、表面处理、在高分子材料中的分散性及其优异性能,是在高分子材料中应用研究的重点和热点。

2 凹凸棒土在通用工程塑料中的应用

2.1 聚酰胺(PA)/凹凸棒土复合材料

在所有的工程塑料中应用最早的品种就是PA,常用的有聚己内酰胺(PA6)、聚己二酰己二胺(PA66)、聚癸二酰己二胺(PA610)等。与其它工程塑料相比,PA具有力学强度高、电气性能良好、耐磨、抗震吸音、耐油、耐弱酸和弱碱及一些有机溶剂、易于成型加工等优良的综合性能。但其刚性和耐热性不佳,吸水率大,使制品的稳定性和电性能变差,限制了其在某些领域的应用。目前凹凸棒土在PA类材料中的应用研究主要集中在凹凸棒土的改性、复合材料的加工方法及对PA类材料性能的影响等方面。

(1) PA6/凹凸棒土复合材料

凹凸棒土与PA6制备复合材料时可用以下方法进行改性:稀盐酸改性^[17-18];硅烷偶联剂改性^[19];十六烷基三甲基溴化铵和2,4-二异氰酸酯改性^[20];聚丙烯酸钠及偏磷酸钠改性^[21]等。

复合材料的加工方法包括共混法^[17,19]和原位聚合^[18,20-21]。共混法所使用的设备主要是双螺杆挤出机,通过螺杆径向和轴向的往复运动,使改性后的凹凸棒土和PA6组成的熔体不断地被切断、翻转、捏合和拉伸。由于在径向和轴向上同时混炼,增强了混炼效果,保证了最佳的分散混合和分布混合,因而在较短的时间内就能得到性能均一的复合材料。原位聚合法是将改性后的凹凸棒土与ε-己内酰胺单体共同置于反应釜内,强烈搅拌,升温并加压聚合,干燥后得到产品。原位聚合法能够改善凹凸棒土和PA6的相容性,无机填料在聚合物中分散较好,但制备方法较为繁琐。

通过上述方法制得的 PA6/凹凸棒土复合材料具有以下特点,凹凸棒土在 PA6 中分散较均匀,材料力学性能较好^[17-21],其拉伸强度、冲击强度均优于纯 PA6;随着凹凸棒土含量的增加,由于凹凸棒土自身的团聚,使得其在 PA6 中难以分散均匀,材料力学性能反而下降;凹凸棒土的加入提高了 PA6 的热稳定性^[21];凹凸棒土还可以起成核剂的作用,促进 PA6 结晶,但凹凸棒土含量过高会影响 PA6 结晶^[17,19,21]。

(2) PA66/凹凸棒土复合材料

将改性后的凹凸棒土用于 PA66 的研究较少,王璐^[22]用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂分别改性凹凸棒土,采用直接熔融共混方法制得 PA66/凹凸棒土复合材料,测量了复合材料的拉伸强度和冲击强度,通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析了复合材料的断面结构。结果表明,添加凹凸棒土能提高 PA66 的拉伸强度和冲击强度,当凹凸棒土用量为 6 份时,复合材料力学性能最佳,硅烷偶联剂优于钛酸酯偶联剂。

2.2 聚碳酸酯 (PC) /凹凸棒土复合材料

PC 是 20 世纪 50 年代末发展起来的重要热塑性工程塑料,产量仅次于 PA。PC 具有优异的力学性能、热性能和电性能。但一般的 PC 制品存在着对缺口敏感、易应力开裂等缺陷,使其应用受到一定限制,因此需对 PC 进行增韧。高翔等^[23]先用硅烷偶联剂 AG-102 改性凹凸棒土,而后将改性后的凹凸棒土与 PP 制成母料;然后将上述母料与 PC 及增容剂马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 按比例在双螺杆挤出机中制成三元复合材料。研究表明,PC 连续相中形成了以凹凸棒土为核、PP 为壳的分散相。这种核-壳结构特征相包容粒子对 PC 具有良好的增韧效果,且强度较 PC/PP 二元共混体系有所提高。结合冲击断面形貌的 SEM 分析,认为 PC/PP/凹凸棒土三元复合体系的增韧机制主要是界面脱粘、空化作用和凹凸棒土对分散相的增强作用。

2.3 聚酯/凹凸棒土复合材料

聚酯是指大分子中含有酯基的一类聚合物,主要品种包括聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 等。

(1) PET/凹凸棒土复合材料

PET 作为一种热塑性工程塑料,于 20 世纪 40 年代末期问世,起初用于生产涤纶,而后逐渐在塑料工业中得到应用。PET 具有优良的力学性能,良好的耐热性 (长期使用温度可达 120℃),并且具有耐蠕变性、耐疲劳性和尺寸稳定性好等优点。但作为工程塑料使用, PET 的缺点是冲击性能差、吸水率大、结晶速率低、成型加工困难等,限制了它作为工程结构材料的应用。凹凸棒土的加入能够有效克服 PET 的缺点。与 PET 制备复合材料的凹凸棒土可采用硅烷偶联剂^[24]、环氧树脂^[25]改性,将改性后的凹凸棒土与 PET 通过双螺杆挤出机共混制得复合材料。研究表明,在 PET 中引入的凹凸棒土可起到异相成核的作用,提高了 PET 基体结晶温度、结晶速率和结晶度^[24-25];随着凹凸棒土含量的增

加, PET 的韧性显著提高,而材料的拉伸强度下降不大^[25]。

(2) PBT/凹凸棒土复合材料

PBT 于 20 世纪 70 年代后实现工业化生产,是通用工程塑料中发展最快的品种之一,成为工程塑料的后起之秀。PBT 具有优良的综合性能、良好的成型加工性能和较高的性价比。与 PET 相比, PBT 较易结晶,结晶速率快,但其刚性、硬度、热稳定性、抗蠕变性等较差。在 PBT 中加入凹凸棒土能够改善其不足。潘炳力等^[26]采用原位微乳液聚合法制备了聚苯乙烯 (PS) 修饰的凹凸棒土,红外光谱、透射电子显微镜和热重分析结果表明, PS 已成功地修饰到凹凸棒土表面。将所得 PS 改性的凹凸棒土材料与 PBT 在双螺杆挤出机中共混制备了 PBT/凹凸棒土复合材料。SEM 分析表明,此复合材料中当凹凸棒土含量较低时可得到纳米级的分散,且界面相容性较好;而当凹凸棒土含量较高时,团聚现象出现,复合材料相界面变差;加入一定量凹凸棒土可以使复合材料的复数粘度升高、抗蠕变性能改善,而随着凹凸棒土含量的增加,复数粘度和抗蠕变性能变化不明显;与纯 PBT 相比, PBT/凹凸棒土复合材料的热稳定性增加。

(3) 其它聚酯/凹凸棒土复合材料

Chen Chia-Hsun 等^[27]用十六烷基三甲基溴化铵改性凹凸棒土,在双螺杆挤出机中通过熔融共混法制得聚丁二酸丁二酯 (PBS) /凹凸棒土纳米复合材料。通过偏光显微镜观察 PBS/凹凸棒土复合材料的结晶性能,并测定了力学性能和热性能。结果表明,由于无机材料与高聚物间具有较好的相容性,加入凹凸棒土可减小 PBS 的球晶尺寸,而复合材料的结晶度和晶粒尺寸变化不明显;改变 PBS 球晶数量、尺寸对 PBS/凹凸棒土复合材料的冲击强度和弯曲弹性模量有强烈的影响;改性后的 PBS/凹凸棒土纳米复合材料提高了热变形温度;与纯的 PBS 和未改性的 PBS/凹凸棒土复合材料相比,改性后的 PBS/凹凸棒土纳米复合材料的拉伸弹性模量提高,达到 729.6 MPa。

Liu Qi 等^[28]将凹凸棒土在丙酮中分散再进行超声振荡后得到改性凹凸棒土,以丙酮为溶剂将改性凹凸棒土与聚-ε-己内酯 (PCL) 通过溶液共混制得 PCL/凹凸棒土复合材料,并对该复合材料的形态和流变行为进行了研究。结果表明,少量凹凸棒土在 PCL 中分散较好,凹凸棒土含量达到 7% 会发生团聚;对材料的流变分析表明,当凹凸棒土的含量为 1% 时,对 PCL 的粘度几乎没有影响,当凹凸棒土的含量为 7% 时在低频显现剪切增稠特性而且比其它复合材料的复数粘度大;该复合材料的储能模量随着凹凸棒土含量的增加而单调增加。

Liu Peng 等^[29]将 44 μm 的凹凸棒土用酸活化并在 110℃ 下真空干燥 45 h 得到改性凹凸棒土。以对甲苯磺酸为催化剂,将 2,2-二羟甲基丙酸和改性的凹凸棒土通过熔融缩聚的方法制备超分支脂肪族聚酯接枝凹凸棒土新型材料,并通过红外光谱和 X-射线衍射等验证。结果表明,用熔融缩聚的方法可在较短的聚合时间内得到高接枝率的产物,而

用溶液缩聚的方法聚合时间比较长,因此熔融缩聚的方法可广泛用于超支化聚合物的表面接枝;接枝后的凹凸棒土在聚合物中的分散性提高了,得到性能较好的材料。所得产品可作为选择性吸附剂吸附重金属离子^[30]或作为复合材料的活性填充剂使用。

3 凹凸棒土在特种工程塑料中的应用

特种工程塑料是20世纪60年代后,随着航空、航天等高科技领域的快速发展,相继出现的耐高温、高强度的工程塑料品种。其主要特点是具有较高的热变形温度、较高的力学强度。

3.1 氟塑料/凹凸棒土复合材料

氟塑料为含氟原子的各种塑料的总称,应用最多的是聚四氟乙烯(PTFE)。PTFE由美国杜邦公司于1949年实现工业化,具有优异的化学稳定性、耐候性、低摩擦系数和自润滑性、电绝缘性、耐热性和耐寒性,有“塑料王”之称。将凹凸棒土与PTFE制成复合材料,可以进一步优化PTFE的性能。Lai Shiquan等^[31]将纳米凹凸棒土在马弗炉中加热2 h,通过压膜法制备PTFE/凹凸棒土复合材料。结果表明,所得PTFE/凹凸棒土复合材料的摩擦系数无明显变化,但磨损率远低于PTFE/未处理凹凸棒土;与未处理的凹凸棒土相比,热处理后的凹凸棒土与PTFE制得的复合材料耐磨性提高,其耐磨损性能随着凹凸棒土的含量增大呈现单调上升趋势;与纯PTFE相比,PTFE/凹凸棒土复合材料有更高的热吸收容量、更高的耐磨损性能,凹凸棒土的含量越多复合材料的耐磨性越好、硬度越大,最大填充量可达20%;凹凸棒土填充PTFE塑料可以有效抑制PTFE分子链的断裂。Sun Lanhui等^[32]将37 μm的凹凸棒土先用37% HCl处理,再用KH-560处理并超声振荡,后与PTFE、环氧纤维共同制备纤维复合材料。结果表明,改性后的凹凸棒土与环氧基间产生共价键,提高了基体的拉伸性能;由于纳米棒具有高的表面能,所以提高了纤维和基体的粘附性,也提高了纤维材料的拉伸性能;凹凸棒土含量增加,复合材料拉伸强度增加,但当它的含量超过16%时,由于凹凸棒土本身容易团聚,复合材料的拉伸强度会降低;PTFE/凹凸棒土=1:1时,凹凸棒土和PTFE产生增效作用,进一步改善织物复合材料的拉伸性能。

3.2 聚酰亚胺(PI)/凹凸棒土复合材料

PI是一种耐高温聚合物,可在333℃下长期使用,具有优良的力学性能、电学性能及耐辐射、耐氧化、耐化学药品性能。自20世纪60年代工业化生产以来,是当前耐热性最好的特种工程塑料品种之一。郭洪等^[33]通过溶液聚合法制得PI/凹凸棒土复合材料。具体方法是先将凹凸棒土用乙烯基三甲氧基硅烷修饰得到改性凹凸棒土,以N,N-二甲基乙酰胺为溶剂,加入一定量的改性凹凸棒土、4,4'-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐先得到粘稠状聚酰胺酸/凹凸棒土复合物,再在更高的温度下进一步聚合得到PI/凹凸棒土复合材料。其结构和性能通过动态力学分析仪、热失重分析仪、透射电镜分析检测。结果表明,在凹凸棒土质量分数为3%

时,在PI基体中其分散性较好,而在质量分数为7%时,出现部分团聚现象;在使用温度超过330℃时,加入凹凸棒土的纳米复合物的储能模量下降较慢;玻璃化转变温度和热分解温度均增加15~30℃,热稳定性更佳。

4 凹凸棒土在应用中存在的问题

凹凸棒土在工程塑料中的应用较为广泛,凹凸棒土的加入可提高工程塑料的拉伸强度、冲击强度、耐热性、结晶性等性能。但在使用过程中仍然存在一些问题,有待于进一步解决:①凹凸棒土是具有极性的硅酸盐,与非极性或低极性的工程塑料亲和性差,必须经过表面处理(如加入适当的偶联剂、增容剂等)才能提高其与工程塑料的相容性;②凹凸棒土对工程塑料的补强作用只有在低的填充量下才能显现出来,填充量较大时,不易分散,团聚现象明显;③凹凸棒土在工程塑料中的应用还停留在研究阶段,距离大规模工业化生产还有一定的距离。

5 展望

凹凸棒土是一种具有特殊结构和功能的重要非金属矿物,具有来源丰富、价格低廉、性能优异等特点。但研究起步比较晚,其研发、生产和加工水平比较落后。为了更好地利用凹凸棒土,必须加强对凹凸棒土的性能研究;开发更好的、能够广泛应用的凹凸棒土表面改性方法;开展生产工艺对工程塑料/凹凸棒土复合材料性能的影响研究。

参考文献

- [1] 樊国栋,等.化工进展,2009,28(1):99-105,125.
- [2] 曲成东,等.合成橡胶工业,2003,26(1):1-4.
- [3] 詹庚申,等.非金属矿,2005,28(2):36-39.
- [4] Galan E. Clay Minerals, 1996, 31(4):443-453.
- [5] Shariatmadari H, et al. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(1):44-53.
- [6] Barrios M S, et al. Applied Clay Science, 1995, 10(3):247-258.
- [7] Yacamán J, et al. Science, 1996, 273(5272):223-225.
- [8] Alexander N, et al. Soil Science Society of America, 2000, 64(1):427-436.
- [9] 詹庚申,等.江苏地质,2003,27(1):41-47.
- [10] 周杰,等.硅酸盐通报,1999,18(6):50-54.
- [11] 张国钊,等.承德石油高等专科学校学报,1999,1(3):34.
- [12] ildebrandt S J. Treated attapulgite clay composition: US, 4386010 [P]. 1983-05-31.
- [13] 赵娣芳,等.硅酸盐通报,2005(3):67-69.
- [14] Melo D M A, et al. Alloys and Compounds, 2002, 344(1):352-355.
- [15] 姚超,等.非金属矿,2007,30(6):1-7.
- [16] 樊国栋,等.化工进展,2009,28(1):99-105,125.
- [17] Pan Bingli, et al. Polymer Testing, 2006, 25(3):384-391.
- [18] 王一中,等.合成树脂及塑料,1997,14(2):16-18.
- [19] 丁雪佳,等.中国塑料,2006,20(9):32-36.
- [20] Shen Liang, et al. Composites Science and Technology, 2006, 66(13):2242-2248.
- [21] 黎莉,等.中国塑料,2006,20(9):32-36.

- [22] 王璐. 化工职业技术教育, 2006(2): 28-31.
- [23] 高翔, 等. 复合材料学报, 2005, 22(3): 1-8.
- [24] 许晓峰, 等. 塑料, 2009, 38(2): 77-80.
- [25] 王海洋, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 17-19.
- [26] 潘炳力, 等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 151-154.
- [27] Chen Chia-Hsun. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(5): 1411-1414.
- [28] Liu Qi, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(7): 2046-2050.
- [29] Liu Peng. Applied Clay Science, 2007, 35(1): 11-16.
- [30] Liu Peng, et al. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(1): 75-79.
- [31] Lai Shiquan, et al. Tribology International, 2006, 39(6): 541-547.
- [32] Sun Lanhui, et al. Composites: Part A, 2009(40): 1785-1791.
- [33] 郭洪, 等. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(1): 122-124.

THE APPLICATION OF ATTAPULGITE CLAY IN ENGINEERING PLASTICS

Zang Ya'nan, Xu Dongmei, Liu Qiongqiong

(Department of Material and Engineering, Xuzhou College of Industrial and Technology, Xuzhou 221140, China)

ABSTRACT Application of the attapulgite in engineering plastics were reviewed. The structure of the attapulgite and its modifying method were introduced, and the preparing method of the composite with attapulgite and polyimide, polycarbonate, polyester, fluoroplastic was illustrated emphatically. The existing problems were analysed, and the direction of future research was pointed out.

KEYWORDS attapulgite, engineering plastics, composite

预计未来几年 PBT 等工程塑料年增 5.8%

预计, 2009~2015 年通用工程塑料的复合年均增长率为 5.8%, 特种工程塑料的复合年均增长率为 17.3%。预计 2013 年, 我国聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等工程塑料的需求将达到 300 万 t。

目前五大工程塑料包括尼龙 66 等聚酰胺产品、聚碳酸酯、PBT 等。目前 PBT 已被广泛应用于电子、电器和汽车工业中。

2004~2009 年间, 我国通用工程塑料消费量的复合年均增长率约 10%。(环球聚氨酯网)

大型挤压造粒机组国产化攻坚

中石化日前在大连召开齐鲁分公司合成树脂产品结构调整项目挤压造粒机组开工会, 标志着大连橡胶塑料机械股份有限公司研发生产的国内首台 25 万 t/a 高密度聚乙烯装置挤压造粒机组进入攻坚阶段。该项目计划于 2011 年年底完工, 届时我国大型混炼挤压造粒机组将摆脱长期依赖进口的被动局面。

大型挤压造粒机组是乙烯生产下游工序的核心装备, 也是乙烯工程中唯一没有实现国产化的核心装备, 被列为国家“十一五”重点攻关项目。该机组分为同向双螺杆混炼挤压造粒机组、异向双支撑连续混炼挤压造粒机组两大类。

大连橡胶塑料机械股份有限公司研发生产的第一条国产化机组——年产 20 万 t 同向双螺杆聚丙烯(PP)挤压造粒机组已于 2010 年 4 月在中石化燕山分公司一次试车成功, 各项指标均达到设计要求, 并已于 5 月通过中石化组织的现场验收。中石化齐鲁分公司 25 万 t/a 高密度聚乙烯挤压造粒机组项目开工, 意味着无论是同向双螺杆挤压造粒机组还是异向连续混炼挤压造粒机组, 都将拥有我国自主知识产权。

据了解, 2010 年我国乙烯产量上升到 1400 万 t 的台阶,

净增加产量 800 万 t, 加上每年乙烯企业的更新改造, 需要 40 余台套(按 20 万 t/a)大型挤压造粒机组。预计 2020 年乙烯产量将上升到 2400 万 t, 净增加产量 1800 万 t, 每年乙烯企业更新改造需要 100 余台大型挤压造粒机组。如果这些设备继续从国外引进, 至少需要近 15 亿美元的资金, 而国产化机组的价格仅为进口机的 2/3 左右。(中化报)

扬子石化透明聚丙烯投市, 逐步替代聚碳酸酯

日前扬子石化透明聚丙烯投放市场——扬子石化新近开发的 1000 t 高流动无规透明聚丙烯专用料 YPJ-420G 已投放市场。透明聚丙烯由于具有优良的外观和较高的产品附加值, 众多生产商竞相研发这种专用料。扬子石化开发生产的无规透明聚丙烯与市场上其它牌号的透明聚丙烯相比, 具有更加优良的透明度和光泽度, 耐热性能好, 刚性高, 能在 100℃以上进行高温消毒, 可制作透明热饮料杯、微波炉炊具、奶瓶、一次性餐具等, 并逐步替代聚碳酸酯的一些用途。

(慧聪网)

2010 年前 10 月初级形状塑料产量增两成

据国家统计局统计, 2010 年 10 月, 我国初级形状塑料的产量为 383.2 万 t; 1~10 月累计产量为 3567.7 万 t, 同比增长 20%。

江苏为初级形状塑料产量第一大省, 10 月产量 49 万 t; 前 10 月累计产量 448 万 t, 同比增长 4.4%, 约占全国产量的 12.6%。继江苏之后, 产量较大的为浙江、广东、山东和上海, 分别占全国的 10.7%、10.5%、8.6% 和 8.5%。福建增速最快, 与去年同期相比实现了翻倍增长, 其次是内蒙古和新疆。

另外, 10 月中国塑料加工设备产量共 3.2 万台; 1~10 月累计制造 28.4 万台, 同比增长 44%。其中, 浙江为塑料加工设备产量第一大省, 1~10 月累计制造 9.7 万台, 同比增长 57%, 约占全国产量的 34%。(中化报)