

# 聚合物/蛭石复合材料的研究进展<sup>\*</sup>

陈志坤 刘文涛 何素芹 朱诚身 辛建泉

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

**摘要** 针对近年来聚合物/蛭石复合材料成为研究热点的现状, 介绍了蛭石的剥分膨胀和有机化改性的方法, 主要综述目前塑料基蛭石纳米复合材料、橡胶基蛭石纳米复合材料、高吸水性蛭石复合材料等 3 种聚合物/蛭石复合材料的研究进展。

**关键词** 蛭石 纳米复合材料 高吸水性材料

自 20 世纪 80 年代末 A. Okada 等<sup>[1]</sup>首次报道尼龙(PA) 6/层状硅酸盐纳米复合材料以来, 聚合物/层状结构硅酸盐纳米复合材料的研究引起了国内外材料学家和矿物学家的广泛重视。聚合物/层状结构硅酸盐纳米复合材料是以聚合物为基体, 以经过有机化改性的层状硅酸盐矿物为分散相的有机/无机复合材料。与常规聚合物基复合材料相比, 它需要的填料体积分数少, 具有优良的热稳定性及尺寸稳定性, 同时还具有隔热、阻燃、吸声等特殊性能。

蛭石是结构单元层为 2:1 型、层间具有水分子及可交换性阳离子的三八面体或二八面体铝硅酸盐矿物, 层间电荷在 0.6 ~ 0.9 C。与蒙脱土(MMT) 相比, 蛭石具有较好的阳离子交换能力、层膨胀能力、吸附能力和很好的保温、隔热性能, 同时我国的蛭石矿产资源丰富, 但目前的利用水平较低, 从提高产品的利用价值方面考虑, 研究、开发聚合物/蛭石复合材料具有重要的意义和广泛的应用前景。

## 1 蛭石的特性、膨胀和有机化修饰

蛭石是一类含水层状硅酸盐矿物, 其理论结构式为  $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.3-4.5} (\text{H}_2\text{O})_a \{ (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3 [ (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \}$ 。根据产地和成因的不同, 蛭石的化学成分复杂多变。四面体片中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  代替 Si 是层电荷产生的主要原因, 电荷的补偿一方面来源于八面体片中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  代替  $\text{Mg}^{2+}$ ; 另一方面为以  $\text{Mg}^{2+}$  为主的层间阳离子, 也可以有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $(\text{H}_3\text{O})^+$  等。八面体片中阳离子以  $\text{Mg}^{2+}$  为主, 也可以有部分  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等<sup>[2]</sup>。

### 1.1 蛭石的剥分膨胀

蛭石的应用以膨胀蛭石的形式较广, 对蛭石进行剥分膨胀有两种方法。其一是物理剥分, 蛭石片在加热时四周边缘部分要比中间部位先受热, 由于温度上升, 晶体质点中的络阴离子和阳离子的运动速度加快, 体积增大, 当四周边缘水分散逸出去后, 周边质点间距和层间间距缩小造成“封闭”状态, 中间部分被加热的水分蒸发成水蒸气后不能及时地散逸出去, 从而形成强大的层间蒸气压, 使蛭石沿层面方向结构层迅速撑开而膨胀。利用这种方法所制备的蛭石称为热膨胀蛭石(TEV)。既可以采用常规的对流和传导来加热, 也可采用非常规的微波进行加热。其二是化学剥分, 即利用双氧水、弱酸或某些电解质溶液等化学药剂的作用来剥分蛭

石, 所制备的蛭石称为化学剥分蛭石(CEV)<sup>[3]</sup>。第一种方法操作简单, 但能耗大; 第二种方法可以实现在室温或高于室温条件下蛭石的高膨胀, 且受蛭石层间水含量的影响较小, 更为重要的是此制备过程不会对蛭石结构造成任何的破坏。

膨胀蛭石在果实冷藏保鲜和包装技术、重金属离子吸附处理、被动防火系统、隔热、隔音等方面利用广泛<sup>[4]</sup>。但因其具有亲水疏油的特性, 如果将其用于制备聚合物/蛭石复合材料, 还需对其进行有机化处理。

### 1.2 蛭石的有机化

天然蛭石在层间存在着  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等无机阳离子和水分子, 这些无机阳离子可以相互交换, 也可以被有机阳离子交换, 蛭石的有机化改性正是利用这一点使有机阳离子通过离子交换形式进入层间域内, 并形成有机插层蛭石, 其阳离子交换容量的大小基本取决于层电荷数的大小, 并受结构层边缘羟基的水解作用和边缘电荷的影响<sup>[5]</sup>。有机阳离子具有疏水作用, 因此有机阳离子与蛭石层间的无机阳离子发生交换后所形成的有机蛭石具有疏水-亲油特性。通过阳离子交换, 用有机阳离子中和蛭石结构层中的剩余负电荷, 并降低硅酸盐片层的表面能, 增加蛭石与有机物之间的亲和性。

季铵盐改性法是制备有机化蛭石最常用的方法, 通常用的季铵盐为不同碳原子数(2 ~ 18)的烷基(或苄基)铵盐, 最常用的是十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。季铵盐阳离子进入蛭石层间后, 由于其体积较大可使层间距扩大, 减弱了结构层片间的吸引力, 有利于进行插层反应。季铵盐法制备有机蛭石具有处理工艺简单、产品性能稳定等明显的优点, 是目前使用最为广泛的一种方法。

为了使有机化蛭石的层间距尽可能变大, 有机化过程中一般需要采用钠化<sup>[6]</sup>、酸处理<sup>[7-12]</sup>等方法或者改变处理时的外界条件等措施<sup>[13-14]</sup>, 提高蛭石的阳离子交换容量, 得到更好的插层效果, 为制备聚合物/蛭石复合材料提供优良的有机蛭石前驱体。

<sup>\*</sup> 人事部归国留学基金项目(2008B430021)、河南省教育厅自然科学基金项目(2007430017)

收稿日期: 2008-12-13

## 2 聚合物/蛭石复合材料研究现状

综合考虑复合材料的基体和材料用途的差异,可把目前所研究的聚合物/蛭石复合材料分为三大类。首先按照复合材料基体的差别分为塑料基蛭石纳米复合材料和橡胶基蛭石纳米复合材料,而对于高吸水性蛭石复合材料,由于蛭石的用量较大,用途特别,因而将其单独归为一类。

### 2.1 塑料基蛭石纳米复合材料

目前塑料基蛭石纳米复合材料的研究主要涉及蛭石的有机化处理(增加它与聚合物的相容性),以及通过熔融插层、原位聚合或者溶液插层等方法将聚合物与有机化蛭石进行复合等,其中以熔融插层方法使用较多。

廖立兵等<sup>[15]</sup>以环氧树脂(EP)为基体、二甲基苄胺为固化剂、经结构修饰和CTAB改性过的蛭石为增强剂,制备了剥离型EP/蛭石纳米复合材料。纳米复合材料的力学性能较EP明显提高,当蛭石用量为3份时,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和弯曲强度提高幅度最大,这与条件下蛭石在EP中的剥离、分散程度最高有关。

叶朝阳等<sup>[16]</sup>用CTAB对蛭石进行有机化处理后,通过熔融和溶液混合插层法制备了苯并恶 树脂/蛭石纳米复合材料。经插层后,蛭石层间距进一步增大,剥分的蛭石很好地嵌入苯并恶 树脂基体中,插层效果优于MMT。

余剑英等<sup>[17]</sup>采用熔融插层法制备了酚醛树脂(PF)/有机蛭石纳米复合材料,由于有机蛭石片层与PF分子很好地结合,纳米复合材料的耐热性能有了很大的提高。纯PF、PF/未处理蛭石复合材料和PF/有机蛭石插层复合材料的起始降解温度分别为445、446.2、506℃。

王珂等<sup>[18]</sup>在有机蛭石层间插入聚酯单体,经原位聚合制备了新型的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/蛭石纳米复合材料。该纳米复合材料的熔点( $T_m$ )为235.8℃,比PET低约20℃,但其玻璃化转变温度( $T_g$ )为137.2℃,比PET(为83℃)有明显提高。

李宏鹏<sup>[19]</sup>采用硅烷、钛酸酯偶联剂和硬脂酸对蛭石进行改性处理,将改性后的蛭石与PA66通过熔融共混法得到复合材料。结果表明,钛酸酯与硬脂酸共同改性的蛭石对PA66有较好的增强作用。

王锋<sup>[20]</sup>采用固相剪切碾磨( $S^3M$ )方法制备了PA6/蛭石纳米复合材料。与纯PA6相比,复合材料的拉伸强度有明显提高,热稳定性也优于纯PA6,复合材料的起始热降解温度和最快热降解温度都高于纯PA6。S. C. Tjong等<sup>[9]</sup>采用直接熔融复合法制备了PA6/蛭石纳米复合材料,蛭石在PA6中分散良好。相比于纯PA6,复合材料的拉伸强度提高了14.4%,拉伸弹性模量提高了22.7%, $T_g$ 由60.04℃升至68.90℃。此外他们通过先将有机化蛭石与聚丙烯(PP)直接熔融插层,制得PP/蛭石复合材料母料,再与PA6一起熔融挤出插层制备了PA6/(PP/蛭石)复合材料<sup>[8]</sup>。结果表明,三元复合材料呈现PP/蛭石复合材料和PA6的两相结构,蛭石在PP中实现了纳米级分散。

其它的一些不太常见的树脂基体与蛭石的复合材料也有研究,如Liu Daofu等<sup>[12]</sup>利用原位聚合法制备了聚苯胺/蛭石纳米复合材料,广角X射线衍射和透射电子显微镜测试表明,蛭石在复合材料中呈纳米级片状分散,蛭石的加入很大程度地提高了材料的热稳定性,但对其导电性稍有降低。Xu Jing等<sup>[21]</sup>将有机化蛭石与聚碳酸丙烯(PPC)通过直接熔融挤出进行复合得到PPC/蛭石纳米复合材料,蛭石在基体中以层状与完全剥离状两种形式存在。复合材料的力学性能随蛭石含量的增加而下降,这是因为PPC在混合过程中遇到处理蛭石所用的胺类而发生了降解。因此在制备聚合物/蛭石复合材料过程中,需注意所选取的基体对蛭石前期有机化改性所用的试剂要具有一定的稳定性。Du Xusheng等<sup>[22]</sup>采用CTAB对蛭石进行有机化处理后,将其与环状芳香双硫醚低聚物(COBDS)混合,通过原位熔融开环聚合的方法制备了聚芳双硫醚(POBDS)/蛭石纳米复合材料,蛭石在复合材料中实现了纳米级分散。

### 2.2 橡胶基蛭石纳米复合材料

与塑料基蛭石纳米复合材料不同,橡胶基蛭石纳米复合材料中的蛭石多是作为填料使用,加入量较大。在降低橡胶制品成本的同时,使橡胶制品的性能降低较少甚至得到改善。

韩炜等<sup>[23]</sup>以CTAB为插层剂,通过球磨法对蛭石进行了快速插层,蛭石的结构层间距从1.46 nm被扩大至4.38 nm。并通过熔融共混法制备出天然橡胶/纳米有机蛭石复合材料。复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、300%定伸强度、邵氏A硬度、撕裂强度得到明显的改善,其中有机蛭石质量分数为15%的复合材料具有最佳的综合性能,拉伸强度和断裂伸长率分别比纯硫化天然橡胶提高了235%和88%。

张泽朋等<sup>[24]</sup>采用溶液插层法制备了氯丁橡胶(CR)/有机蛭石纳米复合材料,利用CTAB作为插层剂对蛭石进行有机化处理,分别选用了乙酸乙酯、氯仿和四氢呋 3种试剂为CR溶剂。四氢呋 作溶剂时,CR大分子容易插层到有机蛭石层间并将其剥离成纳米碎片。温度升高有利于插层反应的自发进行,但不利于溶剂低分子进入有机蛭石的层间,故先在较低的温度下将溶剂低分子与有机蛭石作用,使有机蛭石充分溶剂化,然后在较高的温度下使CR大分子插层,插层过程的温度以65℃为宜。

田敏等<sup>[25]</sup>采用硅烷、钛酸酯和硬脂酸对蛭石进行表面改性制得改性蛭石填料,并进行了该填料在丁苯橡胶中的应用试验。结果表明,硬脂酸改性蛭石丁苯橡胶复合材料和钛酸酯、硬脂酸混合改性填充丁苯橡胶复合材料的各项技术指标综合优于其它蛭石复合材料。他们<sup>[26]</sup>还将该种超细蛭石粉作为涂料添加剂进行应用实验,该粉体与涂料中其它原料相容性良好,加入10%蛭石粉的涂料流动性好,各项指标符合国家标准,为蛭石深加工开辟了一个新的应用领域。

Liu Baolei等<sup>[27]</sup>采用马来酸酐插层蛭石制备了(乙烯/

丙烯/二烯)共聚物(EPDM)/蛭石纳米复合材料,马来酸酐不仅是蛭石的插层剂和EPDM的硫化剂,而且是蛭石与EPDM的增容剂。蛭石在EPDM中完全剥离且分散均匀,复合材料的热降解温度、拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率较纯EPDM均有提高。

乔冬平等<sup>[28]</sup>研究了蛭石对橡胶吸声件性能的影响。蛭石加入量的多少对橡胶的断裂强度、硬度、断裂伸长率无明显影响,而永久变形则随着蛭石用量的增加而增大。在频率为20~60 Hz时,蛭石用量的多少对损耗因子没有影响;随着频率增加,损耗因子随蛭石用量的增加而减小。当蛭石用量为30~40份时,吸声件的综合性能最好。

### 2.3 高吸水性蛭石复合材料

高吸水性树脂与无机物复合制备高吸水性复合材料始于20世纪80年代,由于高吸水性复合材料能有效改善吸水、保水材料的吸水速度、凝胶强度、耐盐性、热稳定性,因此发展迅速。最初添加的矿物多是高岭土<sup>[29]</sup>、膨润土<sup>[30]</sup>、累托石<sup>[31]</sup>、云母<sup>[32]</sup>等。近几年来,添加蛭石的高吸水性复合材料得到发展。

唐群委等<sup>[33]</sup>以 $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,丙烯酸和丙烯酰胺为单体,采用新型水溶液聚合法合成了聚(丙烯酸钾-丙烯酰胺)/膨胀蛭石高吸水性复合材料。当蛭石质量分数为30%、交联剂质量分数为0.04%、引发剂质量分数为1.1%、中和度为75%、单体浓度为50%、反应温度为75℃、丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为3:1时,所制备的高吸水性复合材料的吸水倍率较高,凝胶强度较好。

李刚等<sup>[34]</sup>将有机单体丙烯酸、丙烯酰胺比例为2:1的混合液与氢氧化钠浸泡处理的蛭石及交联剂 $N,N'$ -双丙烯酰胺和水混合,膨胀蛭石用量为有机单体丙烯酸与丙烯酰胺质量总和的50%;混合后在高能球磨机中球磨2 h,然后加入有机单体质量总和1%的引发剂过硫酸铵,在60℃水浴中加热0.5 h,使有机单体在蛭石结构层间聚合,最后烘干制得吸水材料。该材料的吸水倍率达到280.5 g/g,吸0.9% NaCl溶液达到37 g/g,完全达到国家标准要求。

Zheng Yan等<sup>[35]</sup>采用过硫酸铵作引发剂, $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺作交联剂使部分中和的丙烯酸在未膨胀的蛭石表面进行聚合,制备出具有高吸水性能的复合材料。加入蛭石后材料的热稳定性有所提高,蛭石在材料中呈微米级颗粒分散,蛭石质量分数为20%时材料的吸水倍率达到最大值,吸蒸馏水为1232 g/g,吸0.9% NaCl溶液为89 g/g。

吸水性蛭石复合材料加入土壤中可提高土壤的水分保持率,与不掺蛭石有机吸水材料的土壤相比,可延长水分的保持时间,起到抗旱保苗、增产增收、改良土壤、保水节水等作用,在农业方面具有应用意义。同时它在医药、土木工程、卫生保健、石化等领域的应用也非常广泛,市场前景巨大。

### 3 结语

目前对聚合物/蛭石插层复合材料虽然研究较多,但是

对聚合物与蛭石的复合过程和影响二者复合的因素不甚清楚,这也导致在许多复合材料中蛭石并未能完全实现纳米级分散,复合材料的各项性能提高不显著;同时有些复合材料复合时的工艺条件比较苛刻,实际应用困难,材料局限于实验室研究;目前所研究的大部分复合材料多侧重于提高材料的力学性能,忽略了蛭石所具有的其它独特功能,对功能性材料的研究较少。

对聚合物/蛭石复合材料的研究下列三个方面有待深入探讨:一是探索新的有机化方法,使蛭石的有机化效果进一步提高,层间距进一步扩大,因为蛭石有机化效果良好,层间距扩大较多,有机化蛭石在聚合物基体中才有可能实现比较好的分散;二是充分利用蛭石独具的功能特性,开发具有一定功能特性的聚合物/蛭石复合材料,拓宽复合材料的应用领域,更进一步提高蛭石矿产资源的应用价值;三是简化复合工艺条件,使复合材料能够较易实现工业化生产,创造更高的经济价值。

### 参考文献

- [1] Okada A, et al. Polym Prepr, 1987, 28: 447-448.
- [2] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 41-46.
- [3] 赵双盟, 等. 矿产保护与利用, 2006(3): 22-25.
- [4] 刘福生, 等. 非金属矿, 2001, 24(2): 5-7.
- [5] 彭同江, 等. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 391-396.
- [6] 宋海明, 等. 中国粉体技术, 2007(2): 1-4.
- [7] 黄振宇, 等. 矿产保护与利用, 2005(2): 17-21.
- [8] Tjong S C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86: 2330-2337.
- [9] Tjong S C, et al. Journal of Polymer Science, 2002, 40: 2860-2870.
- [10] Tjong S C, et al. Journal of Polymer Science, 2003, 41: 1476-1484.
- [11] Tjong S C, et al. Journal of Polymer Science, 2003, 41: 2332-2341.
- [12] Liu Daofu, et al. Materials Letters, 2006, 60: 1847-1850.
- [13] 韩炜, 等. 硅酸盐学报, 2006, 34(1): 98-101.
- [14] 韩炜, 等. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 612-616.
- [15] 廖立兵, 等. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 199-203.
- [16] 叶朝阳, 等. 四川大学学报: 工程科学版, 2002, 34(4): 71-75.
- [17] 余剑英, 等. 材料工程, 2004(4): 20-23.
- [18] 王珂, 等. 应用化学, 2003, 20(7): 709-711.
- [19] 李宏鹏. 蛭石填充复合及成核剂改性尼龙66的制备与表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [20] 王锋. 尼龙6/层状硅酸盐复合材料制备与表征[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [21] Xu Jing, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 881-888.
- [22] Du Xusheng, et al. European Polymer Journal, 2003, 39: 1735-1739.
- [23] 韩炜, 等. 复合材料学报, 2006, 23(2): 77-81.

- [ 24] 张泽朋,等. 橡胶工业,2005,52(8):464-468.
- [ 25] 田敏,等. 化工矿物与加工,2006(9):15-17.
- [ 26] 田敏,等. 化工矿物与加工,2006(11):9-10.
- [ 27] Liu Baolei, et al. Polymer Composites,2005,26(5):706-712.
- [ 28] 乔冬平,等. 热固性树脂,2004,19(6):22-23.
- [ 29] 林松柏,等. 矿物学报,2002,22(4):299-302.
- [ 30] 袁建强. 精细石油化工进展,2004,5(9):36-38.
- [ 31] 王春龙,等. 武汉化工学院学报,2005,27(1):46-48.
- [ 32] Li Wenfu, et al. European Polymer Journal,2005,41(7):1605-1612.
- [ 33] 唐群委,等. 功能材料,2006,37(9):1510-1513.
- [ 34] 李刚,等. 非金属矿,2007,30(1):5-7.
- [ 35] Zheng Yan, et al. European Polymer Journal,2007,43:1691-1698.

## PROGRESS IN RESEARCH ON POLYMER/VERMICULITE COMPOSITES

Chen Zhikun, Liu Wentao, He Suqin, Zhu Chengshen, Xin Jianquan

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**ABSTRACT** Ploymer/vermiculite composites were focused on more and more in recent years. The swelling and organic modification of vermiculite were introduced. The present research situation of polymer/vermiculite composites were discussed from the aspects of plastics matrix vermiculite nano-composites, rubble matrix vermiculite nano-composites and high water-absorption materials.

**KEYWORDS** vermiculite, nano-composite, high water-absorption material

### 医疗市场增长迅猛,美注塑商扩张

近日总部位于美国亚利桑那州凤凰城的 Mastercraft Cos 公司已订购了两台阿博格全电式注塑机,同时这家“高寿”的企业还迎来了 40 周年大庆。

公司首席运营官 Dale Behm 说,Mastercraft 公司的医疗业务增长促使其添置了锁模力为 1 100 ~1 440 kN 的新注塑机。这些注塑机有望在 2009 年 2 月运抵并投入生产。

Mastercraft 公司将把美国 RJG Inc. 公司提供的变换器技术结合到新注塑机中,同时还将对现有的两台 1 100 kN 的 Milacron Robot 全电式机器做技术改进。

引入 RJG 的该技术后,Mastercraft 公司正在将其医疗模塑升级换代,并将这项新工艺称为“签名技术@ Mastercraft”。

目前,医疗模塑占公司业务总量的 50% 以上,高于 2008 年初的 45%。其下一个最大的利益所在是生产手持式电子仪器之类的便携式消费电子产品。

Mastercraft 公司预期 2009 年的销售增长将达 20%。该公司通过美国的 4 家国内工厂和在中国的 4 家海外工厂采购模具。Behm 说:“我们刚在海外完成 30 多种模具的生产。”

为满足部分客户的要求,Mastercraft 公司会到海外寻找采购来源,并在生产模具之前锁定一种设计,通常选在中国进行。Mastercraft 公司建在凤凰城的工厂可自行对模具做出任何矫正或更改,而无需将这类改动放在海外进行。Behm 说:“我们在时间和价格上拥有优势。” (国橡网)

## 北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

最新推出“聚丙烯膨胀型无卤阻燃剂 ST-Expandflame-100A”,产品具有如下优点:

1. 良好的相容性:与 PP、PE、EVA 等聚烯烃有良好的相容性,不迁移,不析出;耐水性强,成品可以通过 UL 的 70℃ ×168 h 浸水试验;其阻燃聚烯烃的机械性能好。
2. 优异的阻燃性能:以 ST-Expandflame-100A 阻燃的 PP 不融滴,可以通过 UL94-V0(0.75 mm);不存在与光稳定剂的对抗效应。
3. 良好的耐老化性:可满足高于 200℃ 的 PP 加工要求,并改善 PP 的加工流动性;可多次加工。
4. 绿色环保:阻燃制品密度小(阻燃 UL94-V0 PP 的密度小于 1.1 g/cm<sup>3</sup>),遇火时发烟量低,毒性很低(不会有卤化氢气体放出),完全符合各国环保要求。

北京:上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话:010-82895069 82895072

重庆:西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话:023-65250828 65258828 传真:023-65264671

上海湖盟公司:021-62164991 51272622 广州:020-82309869 82308865