

聚合物/碳黑气敏导电复合材料的研究进展^{*}

陈仕国 戈早川

(深圳大学理学院材料科学与工程系,深圳 518060)

摘要 从聚合物/碳黑(CB)气敏导电复合材料的研究体系、气敏响应性能的影响因素、气敏响应机理三方面综述了近年来聚合物/CB气敏导电复合材料研究的新进展,讨论了目前研究尚存在的一些不足之处,并展望了聚合物/CB气敏导电复合材料的今后研究发展方向。

关键词 复合材料 气敏 导电 碳黑

聚合物基气敏导电复合材料是继正温度系数效应(PTC)型导电复合材料之后的一种新型功能复合材料。通常采用在聚合物基体中填充导电填料制备,其中以聚合物/碳黑(CB)导电复合材料的研究居多。当导电填料达到一定含量(逾渗值)时,导电填料在聚合物基体中形成连续的导电网络,从而使复合材料由绝缘体变成电导体或半导体。聚合物基气敏导电复合材料具有气敏开关特性^[1-5]:当复合材料吸收有机溶剂蒸气时,复合材料的微观结构发生急剧的变化,从而推动填料偏移平衡位置,导电网络被破坏,复合材料的电阻急剧上升几个数量级;当复合材料重新置于空气中时,吸收的蒸气脱附,复合材料的电阻迅速恢复初始值。以聚合物/CB导电复合材料制成的气敏传感器质量轻、价格低廉,易成型加工和大规模生产,聚合物种类繁多,且可以通过改性、加工和填充等手段得到敏感性高的传感材料。这种传感器可在室温下使用,且在常温常压下可逆,具有广阔的应用前景和使用价值。

1 聚合物/CB气敏导电复合材料的研究体系

聚合物/CB气敏导电复合材料的研究体系正逐步由简单到复杂、二元(单一聚合物/CB)化向多元化转变,主要包括以下3类:

1.1 单一聚合物/CB复合材料体系

早期研究的材料体系主要是单一聚合物/CB型。这类气敏材料制备方便、成本较低,一般通过溶液涂膜或熔融共混挤出等方法制备。由于CB表面能较大,易聚结,未经表面处理的CB在聚合物基体中的分散性较差,所以此类材料的逾渗值较大,一般在20%左右,且敏感性不强,稳定性较差。这可从工艺和制备方法上加以改善。如D. M. Bubb等^[6]利用脉冲激光沉积技术(PLD)制备了质地优良的(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)/CB气敏导电复合材料。X. M. Dong等^[7]在CB存在下用甲基丙烯酸甲酯(MMA)原位聚合的方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/CB气敏导电复合材料,其逾渗值为4.0%,对四氢呋喃(THF)的响应度达 10^4 。S. G. Chen等^[8]在水性聚氨酯(PUR)乳化前加入CB,制备了逾渗值低于1.0%的气敏导电复合材料,该复合材料具有广谱的气敏响应特征。通过适度交联,PUR/CB复合材料可以反复使用5000次以上,重复

性相当好,且同时具有极高的灵敏度和气敏响应度。

1.2 聚合物/聚合物接枝CB复合材料体系

聚合物/CB复合材料的导电性能取决于CB在聚合物基体中的分散状态。为使CB能较均匀地分散在聚合物基体中,通常需要对CB进行表面接枝改性处理。一般来说,导电CB的表面活性官能团较少,聚合物很难接枝到CB表面,因此,需要在CB表面引入活性官能团,然后通过CB表面的活性官能团与聚合物的活性官能团反应,实现CB的表面接枝。如J. Chen等^[2,3]采用4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACPA)处理CB,在CB的表面引入羧基官能团,然后在N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)存在下,用改性后的CB与聚合物基体通过直接缩合来实现CB的表面接枝。也可采用 γ 射线辐照接枝的方法进行CB表面接枝改性^[4,9]。将改性CB与聚合物基体通过溶液浇铸或悬浮注塑的方法成膜于梳形电极表面,这样制备的复合材料有较低的逾渗值,CB分散较好,敏感性高,具有良好的重复可逆性。

用凝胶作为基体制备填充型复合材料,开辟了气敏材料研究的新思路。先制备聚合物接枝CB,然后用溶胶-凝胶法制备氧化物凝胶/聚合物接枝CB复合材料。由于接枝主链上的碳氧双键与氧化物凝胶上剩余的羟基间形成氢键,使聚合物链和凝胶链相互交联形成三维网络,这种材料中CB分散稳定,不易聚结。吸收有机气体后,氢键被破坏,CB间距缩小,易相互聚结形成导电网络,电阻降低;气体脱附后,氢键重新形成,迫使CB分离,导电网络破坏,电阻恢复为初始值,表现为负气敏响应特性^[10,11]。该类材料敏感性强,重复可逆性较好,但制备条件要求较高。

1.3 聚合物共混物/CB复合材料体系

(1) 不相容聚合物共混物/CB复合材料体系

此类材料中,作为分散相的聚合物极性较强,有较高的表面张力,与高表面自由能的CB相互作用力大,所以CB优先分散于聚合物的无定型区域,其次分散于相界面。以PP/PA6/CB为例,由于PA6的表面张力较大且与CB接近,CB

^{*} 国家自然科学基金重点项目(50133020)、广东省自然科学基金团队项目(2003038)

能较好地分散在 PA6 的非晶区及相界面,使共混体系的逾渗值降低。如 PP/CB 和 PA6/CB 的逾渗值分别为 3% 和 6%,而 PP/PA6/CB 的逾渗值为 2.5%^[12]。这是由于 CB 填充的两不相容聚合物共混体系存在双逾渗和二阶逾渗效应^[13],可有效降低逾渗值。

目前研究较多的是将不相容聚合物共混物/CB 复合材料体系设计成气体传感阵列^[14]。根据“相似相溶”原理,不同聚合物基体对不同的有机溶剂蒸气会产生选择性的电阻响应。将多次测量的电阻数据绘于三维主要成分图中,通过分析处理可分辨有机混合溶剂。E. J. Severin 等^[15]用聚(4-乙基苯酚)、聚(N-乙基吡咯烷酮)、聚氧化乙烯(PEO)等 14 种聚合物和 CB 制成传感器阵列,可定量区分苯、丙酮、乙醇等 19 种有机溶剂气体。一般来说,聚合物种类越多,分辨力越强。

(2) 相容聚合物共混物/CB 复合材料体系

B. J. Doleman 等^[16]发现当传感器数量增加时,全体传感阵列对溶剂蒸气的响应能力为各传感器响应能力之和。可利用不同比例的相容聚合物共混物来增加传感器数量。B. J. Doleman 等^[17]采用梯度法将不同比例的聚乙酸乙烯酯(PVAC)/PMMA/CB 复合材料制成传感器阵列,其电阻响应与共混物中 PVAC 的摩尔分数间存在一个统计意义上的非线性关系,可通过主要成分分析法来区分各成分,采用统计方法进行定量。另外, E. J. Severin 等^[18]用相容的手性聚合物共混物——聚[(R)-3-羟基丁酸酯-co-(R)-3-羟基戊酸酯]和 CB 共混制备的复合材料传感器,可区分(±)2-丁醇, (±)α-萘烯, (±)3-氯-1,2-环氧丙烷, (±)2-氯丙酸甲酯等对映体气体,对左、右旋对映体的电阻响应不同,此类材料可望用于手性药物的鉴别和拆分。

2 影响聚合物/CB 气敏导电复合材料响应性能的因素

2.1 CB 含量及其性质

气敏导电复合材料对气体的敏感性取决于材料吸收气体后轻微的体积或结构变化产生的对导电填料所形成的导电网络的破坏程度。而吸收气体所产生的材料结构或体积的变化程度很小,所以当 CB 含量过高时,其形成的完善的导电网络很难被破坏,故而丧失或降低了气敏性。CB 含量太低时,复合材料的导电网络尚未形成,也没有气敏响应特征,所以 CB 含量存在一个最佳值,其值一般稍大于逾渗值。国内外在降低逾渗值方面做了大量的工作,以期以较低的填料含量达到较好的导电性能和较好的力学性能,同时降低复合材料的成本^[19~21]。另外,在 CB 与聚合物基体的共混过程中,高结构性 CB 粒子与基体的强相互作用,可极大地影响 CB 在基体中的分散。高比面积的 CB 更易于聚结而形成导电网络,从而提高复合材料对有机溶剂蒸气的敏感性^[22]。对于相同浓度和粒径,比面积高的 CB 填充材料的电阻较比面积低的 CB 填充材料小。

2.2 测试温度和溶剂的蒸气压力

气敏导电复合材料的敏感性受有机溶剂蒸气压力和温

度的影响很大。在温度高于聚合物熔点时,复合材料失去气敏性^[10,23]。一般情况下,随着温度的升高(低于聚合物熔点),溶剂的饱和蒸气压增大,气体浓度增大,分子运动加剧,复合材料的响应速度加快,响应度提高。S. G. Chen 等^[24]发现,在保持温度不变时,复合材料的气敏响应度随着蒸气分压的增大而增大,当保持蒸气分压不变时,复合材料的气敏响应速度随着温度的升高而增大,响应度随着温度的升高而减小。

2.3 制备工艺

未经任何特殊化学处理的 CB 直接与聚合物共混是制备气敏导电复合材料的一种最常用方法。由于制备工艺简单,价格低廉,因此不少气敏传感器均采用这种方法制备。由于高比表面积和比表面能使 CB 易于聚结而形成大的团聚体,采用直接共混的方法很难将纳米级 CB 粒子均匀地分散到聚合物基体中。利用 CB 表面的多种活性基团如羧基、羟基、酰氧基等,通过化学接枝或物理接枝的方法在其表面接枝各种高聚物或低聚物,可以改善 CB 在聚合物基体中的分散性^[25]。采用表面处理的 CB 所制备的复合材料气敏传感器对饱和有机蒸气具有响应快、响应度高、恢复快、重现性和稳定性好等优点^[2]。

M. Narkis 等^[5,12]使用导电 CB 分别与 PP/PA6、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/(E/VAC)制备不相容的聚合物共混体系,由于存在双逾渗效应,该工艺所得复合材料的逾渗值偏低。

X. M. Dong 等^[7,26~28]采用原位聚合法制备的 PMMA/CB、聚甲醛丙烯酸正丁酯(PBMA)/CB、聚甲基丙烯酸-2-乙基己酯(PEHMA)/CB 及 PS/CB 等气敏导电复合材料对有机溶剂蒸气的气敏响应程度、恢复性能、重现性及稳定性均比溶液共混法制备的复合材料好,逾渗值也要比溶液共混法低。

2.4 基体组成与溶剂种类

根据“相似相溶”原理,复合材料基体组成与溶剂性质的关系对复合材料的气敏响应应具有决定作用。采用非极性聚合物基体所制备的复合材料一般只对非极性溶剂具有强的气敏响应特性,而对极性溶剂的响应很小^[29,30];采用极性聚合物基体所制备的复合材料一般只对极性溶剂具有明显的气敏响应特性^[23]。如果采用极性链段和非极性链段构成的嵌段聚合物作为复合材料基体,则可以根据基体组成来调节复合材料的气敏响应特性。例如 PEO-b-PE/CB-PEO-b-PE 复合材料,当 PE 含量为 0 时,复合材料对极性的甲醇、乙醇、水等响应很大,而对非极性四氯化碳响应很小,随着 PEO 含量的减小,复合材料对非极性溶剂的响应度增大,当 PEO 含量为 0 时,复合材料对非极性的环己烷、正己烷等响应很大,而对甲醇、乙醇等响应甚微^[2]。采用极性和非极性链段交替共聚物水性 PUR 作为基体,可获得广谱气敏导电复合材料,对非极性和极性有机溶剂蒸气均具有较大的气敏响应度,可以达到 E. J. Severin 等^[15]采用十多种基体组成传感器阵列方能做到的广谱性气敏响应的目的^[8]。

3 聚合物/CB 气敏导电复合材料的气敏响应机理

当气敏导电复合材料处于有机溶剂蒸气环境中时,聚合物基体因吸收蒸气而导致部分溶胀或溶解,从而导致体积增大,原来连通的导电网络遭到破坏,宏观表现为材料的电阻突然增大。因此,复合材料对溶剂蒸气的吸收与脱附都会引起材料电阻的巨变,这也就是其用于气敏材料的基本原理。气敏复合材料作为 PTC 材料的延伸,理论上也能用以上模型来解释,但存在许多问题。当前国内关于气敏响应机理方面的研究鲜有报道,国外研究者的解释也存在分歧,没有形成完善、统一的理论体系。气敏响应机理主要有三种理论模型:溶胀-逾渗理论、结晶转换学说和蜂窝模型。

3.1 溶胀-逾渗理论

该理论^[31]认为,气敏导电复合材料的电阻增大是由于基体在吸收有机溶剂蒸气后膨胀所致。当基体吸收有机溶剂蒸气时,聚合物体积根据其与有机溶剂蒸气相互作用程度的大小发生一定程度的膨胀,原来形成的 CB 导电网络被破坏,导致复合材料的电阻变化。根据溶胀-逾渗理论可以预测复合材料的室温电阻率,当 CB 含量在逾渗体积 $V = 2f/z$ 时(z 为导电填料的配位数, f 为其填充质量分数),复合材料体积的微小变化都会引起电阻急剧的变化^[32]。聚合物/CB 复合材料的最大气敏响应值并不出现在逾渗区域,而是在 CB 含量高于逾渗值的某个范围^[1,8,33],溶胀-逾渗理论显然无法对这些实验事实做出合理的解释。

3.2 结晶转换学说

为了解释溶胀-逾渗理论无法解释的实验现象,J. Chen 等^[1,2]提出了结晶转换学说。在聚合物/CB 体系当中,CB 分散在聚合物的无定形区域,当 CB 含量达到逾渗值时,CB 在聚合物晶区边缘堆积形成导电网络,此时复合材料处于导电状态。当复合材料吸收有机溶剂蒸气时,聚合物结晶结构被破坏,晶区转化为无定形区,溶解的结晶聚合物覆盖在 CB 表面,使得部分连续的 CB 粒子分离,导致电阻显著增大;当复合材料重新放到干燥的空气中时,结晶部分吸收的有机溶剂蒸气脱附,聚合物基体重新结晶而收缩,导电网络重新形成,电阻恢复初始值。此理论考虑了溶解结晶和 CB 运动双重作用,能解释基体为晶型或半晶型聚合物的复合材料的气敏现象。但是,李军荣^[34]采用 X 射线衍射研究聚乙二醇(PEG)及 PEG/聚苯乙烯(PS)共混物在 THF 溶剂蒸气处理前后结晶结构的变化时发现,不论是 PEG,还是 PEG/PS 共混物经饱和 THF 溶剂蒸气处理 10 min 后,并没有出现明显的峰形和峰强度的变化,所以很难认为聚合物晶区可以在溶剂蒸气作用下快速溶解或重结晶。近年来,研究发现 CB 填充无定形聚合物体系也存在很大的气敏响应^[26,33]。对于无定形体系,结晶转换学说显然已无能为力。

3.3 蜂窝模型

一般认为,聚合物基体的分子量越大,气敏导电复合材料的敏感性越低。但最近 J. Chen 等^[35]研究发现,聚合物基体的分子量越大,响应速度虽慢一些,但响应倍数要大几个

数量级。吸收有机溶剂蒸气后,聚合物内部微观结构由原来致密的无孔结构变为胀大的蜂窝状疏松多孔结构。基体分子量不同,吸收相同的溶剂蒸气后会形成不同的蜂窝状微孔结构,响应度也不相同,从而提出蜂窝模型。复合材料膜吸收有机溶剂蒸气后留下的多孔结构为有机溶剂吸收、脱附后留下的痕迹,经过吸收、脱附循环后不能回复到吸收前的致密状态,复合材料经过多次吸收、脱附后,微孔体积明显增大^[36]。

4 结语

聚合物/CB 气敏导电复合材料集合成灵活性、性质多样性、高度气敏性、优良的重复可逆性于一体,成为现阶段聚合物基气敏材料的研究热点。近年来,国内外对填充型气敏材料的研究取得了很大的成果,但是也还存在一些问题。目前研究尚未从复合材料的微观结构和导电性能的关系上揭示材料气敏响应的本质,对填充型气敏导电复合材料逾渗效应的基本过程和气敏响应机理尚未达成共识,缺乏统一的气敏响应机理的理论指导,很多时候仍然使用 PTC 导电机理来解释气敏导电复合材料的气敏响应机理,因而存在一些无法解释的现象。逾渗-溶胀理论只是简单地将复合材料的溶胀作为气敏响应的根源,对于溶胀程度与气敏响应度之间的定量关系尚未明了,也不能解释复合材料最大气敏响应度出现在大于逾渗值 CB 含量区间的现象。对于复合材料脱附时电阻反而增大的现象也是以往任何理论无法解释的^[23,36]。另外,研究中较少考虑复合材料的力学性能、加工工艺条件及成本,复合材料的导电性能与力学性能研究相互脱节,因而难以在实际中得以广泛应用。填充型聚合物基气敏导电复合材料仍有广阔的研究空间,应加大该类复合材料气敏响应机理的研究,以揭示气敏响应的本质;并在理论指导下,拓展气敏导电复合材料的应用范围,改进制备工艺,提高复合材料的气敏响应稳定性和重复性,加快向产业化转化的步伐。

参考文献

- Chen J, et al. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 2001, 38A(4): 383
- Chen J, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 77(11): 2437
- Chen J, et al. Polym Adv Technol, 2000, 11(3): 101
- Chen J, et al. Polymer, 2002, 43(8): 2201
- Narkis M, et al. Synth Met, 2000, 113(1~2): 29
- Bubb D M, et al. J Appl Phys, 2001, 89(10): 5739
- Dong X M, et al. Carbon, 2003, 41(2): 371
- Chen S G, et al. Carbon, 2004, 42(3): 645
- Chen J, et al. Polym J, 2002, 34(1): 30
- Chen J, et al. Polymer, 2001, 42(23): 9361
- Kazuhiko F, et al. J Mater Sci, 1998, 33: 1871
- Srivastava S, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40(7): 1522
- Zhang M Q, et al. Macromolecules, 1998, 31(19): 6724
- Hopkins A R, et al. Anal Chem, 2001, 73(5): 884
- Severin E J, et al. Anal Chem, 2000, 72(4): 658
- Doleman B J, et al. Anal Chem, 1998, 70(13): 2560

17

Doleman B J, et al. Anal Chem, 1998, 70(19) : 4 177

18

Severin E J, et al. Anal Chem, 1998, 70(7) : 1 440

19

Gubbels F, et al. Macromolecules, 1994, 27(7) : 1972

20

Jaime C G, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 80(4) : 692

21

Hu J W, et al. Macromol Rapid Comm, 2003, 24(15) : 889

22

Javier G M, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 81(3) : 562

23

Masaki O, et al. Polym J, 1999, 31(8) : 672

24

Chen S G, et al. Sens Actuators, B: Chem, 2005, 105(2) : 187

25

Tsubokawa N. Prog Polym Sci, 1992, 17(2) : 417

26

Dong X M, et al. Polym Bull, 2003, 50(1 ~2) : 99

27

Dong X M, et al. J Mater Sci Lett, 2003, 22(15) : 1057

28

Li J R, et al. Carbon, 2003, 41(12) : 2353

29

Tsubokawa N, et al. Polym Bull, 1999, 42(4) : 425

30

Chen J, et al. Radiat Phys Chem, 2003, 67(3 ~4) : 397

31

Brosseau C, et al. J Appl Phys, 1997, 81 (2) : 882

32

Loneraga M C, et al. Chem Mater, 1996, 8(9) : 2298

33

Li J R, et al. Mater Eng, 2003, 388(2) : 103

34

李军荣. 碳黑 /聚苯乙烯类导电复合材料的气敏性能研究: [博士论文] . 广州: 中山大学出版社, 2004.

35

Chen J, et al. Carbon, 2002, 40, 1602

36

陈仕国. CB/WPU 导电复合材料的制备及其气敏性能研究: [博士论文] . 广州: 中山大学出版社, 2005.

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYMER/CARBON BLACK VAPORSENSING COMPOSITE

Chen Shiguo, Ge Zaochuan

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Department of Material Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

ABSTRACT The development of polymer/carbon black(CB) vapor sensing composites in recent years is reviewed in terms of polymer composite system, factors affecting vapor sensing characteristic and vapor sensing mechanisms. The existent problem in researching these polymer composites is discussed and the development tendency of polymer/CB vapor sensing composites is predicted.

KEYWORDS Polymer composites, Vapor sensing, Review, Conductive, Carbon black

TPE 材料挑战传统 PVC 输液器

PVC 保鲜膜引发的恐慌余波未了,以 PVC 为原料的一次性传统输液器又面临挑战。近日一种以高性能聚烯烃热塑性弹性体(TPE) 为材料生产的新型系列一次性医用输液器,已由山东威高集团医用高分子制品股份有限公司和中科院长春应用化学研究所合作研发成功。目前, TPE 新型输液器已获得了国家医疗器械生产许可证,在威高集团实现工业规模生产。经国家权威检测机构检测和质量认证,该输液器的各项技术指标先进,与现行的 PVC 制备的输液器相比,其制造成本更为低廉,且操作方便,使用安全。

输液器是一种用量大、使用面广的一次性医用器具,全国每年用量达 50 多亿支。为此,输液器质量的优劣和使用的安全与否直接关系着人民的身体健康。目前,国内外一次性输液器普遍使用 PVC 原料。虽然该材料具有力学机械性能优良、价格低、生产工艺简单等优点,但材料中残留的极少量氯乙烯单体和加工时必须添加的增塑剂都会对人体产生较大危害,这使其面临着其它更为安全的聚合物材料的挑战。我国于 20 世纪 90 年代中期曾淘汰了流行一时的 PVC 输液袋,但迄今为止,仍未找到在综合性能和价格上能与 PVC 抗衡的生产一次性输液器的代用材料。山东威高集团和长春应用化学研究所在国家自然科学基金重大项目“高分子材料反应加工过程中的化学与物理问题研究”和山东省科技厅重大专项“改性聚烯烃热塑性弹性体的工业化制备及其在医用材料上的应用”的资助下,经过 3 年艰苦攻关,取得了系列创新性研究成果。他们研发出新型高性能的 TPE,并成功开拓了 TPE 用于制作一次性输液器的模具、工装、工艺参数、工艺路线和生产流水线。(李晓岩)

我国塑料加工业 2005 年稳步增长

最新统计显示,2005 年我国塑料加工行业稳步增长,规模以上企业塑料制品总产量首次突破 2000 万 t,达 2 198.55 万 t,比 2004 年增长 12.92%。在各类塑料制品中,2005 年增长幅度最大的为塑料丝及编织制品,产量达 235.86 万 t,比 2004 年增长 23.83%;其次为塑料管及其附件,产量为 196.78 万 t,比 2004 年增长 22.95%;农用薄膜增幅位列第三,产量为 87.31 万 t,比 2004 年增长 20.30%。其它品种产量与增幅分别为:塑料薄膜 442.20 万 t,14.89%;日用塑料制品 332.32 万 t,5.63%;塑料板、片及类似型材 236.69 万 t,13.28%;泡沫塑料 111.25 万 t,14.85%;塑料包装箱及容器 109.02 万 t,15.70%;塑料人造革 67.33 万 t,7.24%;塑料合成革 51.42 万 t,9.55%;其它塑料制品 414.67 万 t,7.34%。2005 年我国规模以上企业塑料制品产量地域分布特点仍然十分明显。其中,广东继续保持霸主地位,产量达 551.28 万 t,占全国总产量的 1/4 强;浙江和江苏分居第二和第三位。上述三省塑料制品产量总和占全国总量的 55.55%。以往塑料加工业相对薄弱的省份如湖南、海南、山西、内蒙古等地,2005 年塑料制品产量都有较大增长,增幅都在 50% 以上。特别是河北塑料制品产量达到 110.54 万 t,跻身国内五强。在产量增长的同时,我国各类塑料制品出口量也大幅提升。至 2005 年 11 月份,我国塑料制品出口量达 1117 万 t,超过 2004 年出口总量。但与塑料制品产量增长形成反差的是,2005 年我国塑机产量出现负增长,比 2004 年下降 5.39%。业内人士认为,塑机产量下降表明,塑料加工企业盲目入市与扩能的情况已有所改善,充分发挥已有装备能力、制品向高端进军的趋势初现端倪。(李闻芝)