

电场纺丝法制备纳米纤维材料研究进展

吴晓辉¹ 王林格^{1,2} 黄勇^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:从原理、装置、研究体系以及应用等方面阐述了电场纺丝技术近几年的发展情况,着重介绍了国内外在电场纺丝所得纤维的具体形态方面的研究。与传统方法相比,用该方法制备的纤维受到很多因素的影响,因而表面形态各异,比表面积较大,在医药、功能材料等方面都有广泛应用。虽然存在纺丝过程效率较低,溶剂存在环保等问题,但依旧是一种很有前途的纤维制造技术。

关键词:电场纺丝;纳米纤维;形态;聚合物体系;应用

中图分类号:TQ340.64

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0023-05

Reviews on nanofibers produced by electrospinning process

WU Xiao-hui¹, WANG Lin-ge^{1,2}, HUANG Yong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The principle, device, polymer system and application of electrospinning technology are introduced, and investigation of the morphology of these electrospun fibers is described. Compared with the fibers produced by the traditional technology, fibers made by electrospinning shows different morphology, and larger specific surface, which are affected by many elements. Although the efficiency of this technology is low, and the pollution problems brought by solvents lie, the electrospinning is still a promising technology to produce fibers.

Key words: electrospinning; nanofiber; morphology; polymer system; application

电场纺丝(或静电纺丝)是 20 世纪 30 年代出现的一种利用高压静电制备纤维的方法。该法最先由美国 Fomhals 提出,并申请了专利^[1]。但是在此后相当长的时间内,由于研究手段和应用前景等方面原因,人们并未进行深入研究。随着纳米材料研究的深入,人们发现电场纺丝技术可以制备出直径为 40~500 nm 的纤维,而纤维的直径越小,比表面积就越大,因而逐渐成为研究热点之一。

1 电场纺丝的原理和装置

高压电场纺丝的原理和喷漆使用的电喷有一定程度的相似。它们都是把待加工溶液置于有喷口的容器中,当外加电场的电压超过某一临界电压时,就会从喷丝口形成的锥形尖端喷出带电荷的液体流。对于黏度较小或者小分子质量的液体,当分子间电荷的排斥力大于表面张力时,液体流就会分裂成液

滴,喷到阴极表面,也就是电喷。在合适的外界条件下,也可以在阴极板上收集到纤维,这就是电场纺丝。

在高压电场纺丝过程中,由于电场力对溶液中不同离子或分子的作用,具有不同极性的部分将向不同方向聚集,悬挂在滴管口的液滴变形为锥形,形成泰勒锥^[2]。当外加电压达到一定值时,溶液分子受到的电场力大于表面张力,一根细液体流将会从泰勒锥向阴极板喷射而出。液体流从滴管口喷出后,Reneker 等认为,其在电场的作用下向阴极板的方向是加速运动^[3]。在加速的初始阶段,液体流不断延长并保持直线轨迹。当液体流延长至一定距离后,液体流中的聚合物溶液将发生力学松弛。发生力学松弛的液体流的长度与外加电场的大小成正比。而一旦发生力学松弛,液体流带电荷的不同部分尤其是表面的相互作用将导致液体流的不稳定,使液体流发生分裂或做非直线的螺旋运动。

收稿日期:2003-12-26;修回日期:2004-05-11

基金项目:国家杰出青年基金资助项目(29925411)

作者简介:吴晓辉(1979-)男,硕士生;黄勇(1954-)男,博士,研究员,博士生导师,主要从事纤维素及其衍生物液晶态、纤维素复合材料和以纤维素材料为基质的可生物降解材料领域的研究,通讯联系人,010-68597350, yhuang@cashq.ac.cn。

电场纺丝过程比较复杂,很难进行一些理论上的分析,只能借助一些假设来减少困难。Bognitzki 等认为电场纺丝过程中一个不可少的要素是流体的紊乱^[4],也即快速摆动的液体喷射流。用已知的流体性质和操作条件术语做线性紊乱分析来描述液体流的行为,他们认为其中存在 2 种相互竞争的因素: Rayleigh 模式和轴对称模式。

通常使用的单电极纺丝装置得到的纤维呈无纺布形态。为了使纤维有序排列,Jaeger 等设计了双阳极的纺丝装置^[5]。与通常使用的纺丝装置相比,他们在液体流飞向阴极板的路线上增加一个连接另外一高压静电场发生器的金属环。增加了这个电极以后,电力线在空间的分布比较均匀,这种装置考虑到了多电极的电力线在空间的分布。他们认为这样的好处是:避免了在喷丝口处由于电场分布不均匀而造成的尖端放电以及可以在空间上产生更加均匀的电场分布。

Deitzel 也采用类似的装置^[6],得到了排列方向较为一致的纤维,并初步证明了经过高压静电场得到的纤维具有一定的取向。并且大大缩小了在阴极板上收集到纤维的聚集面积。然而这种方法仍不能得到比较规整的纤维。

与此同时,Matthews 等在使用电场纺丝方法制备不同类型胶原蛋白(从牛皮肤和胎盘制得的 I 型和 III 型)纤维时^[7],通过改变收集辊的转速可以收集

到近似平行的纤维,此时转速为 1.5 m/s,纺丝速率为 5 mL/s。

2 纤维形态

电场纺丝得到的纤维大部分以无纺布的形式存在。在不同条件下可以观察到以不同状态存在的纤维,包括连珠状、带状、蘑菇状以及光滑纤维。

连珠状纤维是电场纺丝时常见的一种纤维形态。在溶液黏度较小或者纺丝时极板间距离较小情况下,都有可能出现连珠状纤维。同时从大量报道可看出,纤维直径最小的部分也出现在这些地方。

Fong 等对聚环氧乙烷(PEO)溶液进行静电纺丝过程中出现连珠状纤维的现象进行了系统研究^[8]。在其他条件不变的情况下,溶液的黏度增加使连珠出现的密度减小,而节点的形状则逐渐从圆球形变成纺锥型。他们认为溶液黏度、液体流携带的静电荷、表面张力等因素在这些珠状纤维的形成过程中起主要作用。原因主要是表面张力使液体表面积尽量小,即使液体流变成球型,而由于液体流所带相同电荷的相互作用,会使液体流的表面积尽可能增加,后者会减少珠状而且使液体流变更细,而溶液自身黏度则尽量使液体流保持原状或减慢液体流形变的速度,因此就可以形成珠状纤维。加入 NaCl 后会增加电荷密度,有利于光滑纤维的形成。

Megelski 等也在研究 PEO/H₂O 体系时报道了同

(上接第 22 页)

应结晶法无须针状碳酸钙晶种,较佳反应温度降低约 20℃,反应时间约为其他方法的 1/18,添加剂用量约为其他方法的 5%~15%,产品直径能够达到 80~250 nm 的微细程度。

表 1 合成晶须碳酸钙典型方法的比较

	日本典型 方法	国内其他 典型方法	超重力反应 结晶法
添加剂	MgCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂ 或 H ₃ PO ₄
MgCl ₂ 用量/(mol·L ⁻¹)	≥0.375	≥0.400	0.020~0.060
较佳反应温度/℃	80~85	80~85	55~75
反应时间/min	180	180	10
晶须短轴直径/μm	0.5~2.0	2~3	0.08~0.20
晶须长径比	20~40	15~20	2~20

参考文献

[1] 李树尘,陈长勇,许基清.材料工艺学[M].北京:化学工业出版社,2000.

- [2] Kojima Y, Sado A, Yasue T, *et al.* [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100: 1145 - 1153.
- [3] Ota Yoshi, Inui Saburo, Iwashita Tetsushi, *et al.* [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996, 104(3): 190 - 193
- [4] Arai Y, Yasue T. [J]. Gypsum & Lime, 1988, 216: 3 - 25.
- [5] Tanaka H, Horiuchi H, Ohkubo T. [J]. Gypsum & Lime, 1988, 216: 60 - 67.
- [6] Ota Y, Inui S, Iwashita T, *et al.* [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(7): 1983 - 1984.
- [7] Suda S I, Ichikawa S, Wada N, [J]. 无机マテリアル/Inorganic Materials, 1999, 6(9): 354 - 360
- [8] Yun Chan Kang, Jin Park, Seung Bin Park. [J]. Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers (in Korean), 1997, 35(2): 319 - 323.
- [9] 刘庆峰,王苗,尚文宇,等. [J]. 无机盐工业, 2000, 32(3): 11 - 12.
- [10] 谢英惠,何予基,王桂云,等. [J]. 化工科技, 2000, 8(6): 13 - 14.
- [11] 曹有名,于德梅, [J]. 化工新型材料, 2001, 29(7): 33 - 35.
- [12] 朱万诚,王玉红,陈建峰. [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 560 - 564.
- [13] 朱万诚,陈建峰,王玉红. [J]. 曲阜师范大学学报, 2003, 29(4): 77. ■

样的结果^[9],他们指出这些节点直径较大(几微米),而节点间的纤维直径较小,只有几十纳米,纤维表面高度有序。当溶剂换成氯仿后,这些纤维会消失,直径变大。

对于光滑纤维来讲,这正是我们所期待的产物,其直径大小与直径分布以及表面形态对于电场纺丝得到纤维的用途有直接的联系。Huang等采用合成的弹性拟蛋白缩氨酸聚合物作为纺丝原料^[10],发现操作参数影响纤维直径和纤维的具体形态,直径为200 nm至3 μm ,对无纺布的详细图像分析可以发现,单根纤维的取向是无规的,直径分布呈单峰分布。

在纺丝的各个参数中,电场强度有很重要的作用。当电场强度保持一定时,Buchko等认为纤维的形态结构和极板与电极间的距离有关^[11],其截面可以从平板状变化到圆形,增加电场强度等效于传统纺丝方法中增加进料量。纺丝前后结晶度并未发生明显变化。Zong等的工作也表明^[12],纤维直径和微观结构与操作参数(黏度、场强、进料速率、离子)有关。在这几个因素中,作者认为聚合物浓度和离子浓度影响比较大。差示扫描量热分析和X射线衍射图谱的结果表明,电场纺丝得到的纤维是完全不结晶但高度取向的,与溶液浇铸膜相比,其玻璃化转变温度要低。纤维的直径与电压成正比,加入离子以后会改变纤维的结构和形态。

纤维在形成过程中由于种种原因,会在表面形成微孔,对此,Dzenis等认为纤维表面的多孔结构可以扩大这些材料的使用范围^[13]。他们还发现纤维直径与溶液的浓度成正比,表面微孔呈圆形或者是椭圆形,孔的深度为50~75 nm。当浓度达到一定值时将全部成为圆孔,电压升高,纤维直径减小,表面的微孔数目变多,极板间距离减小对于纤维直径影响不大,进样速率增加,微孔尺寸变大。在纺丝过程中还观察到连珠纤维的形成与电压、极距、进样速率有关。在整个过程中,溶剂起非常重要的作用,其挥发性能的好坏在孔的形成中起关键作用。

从上面的研究情况可以看出,纤维的表面形态和很多因素有关,在电场力作用下,纤维取向度会有一定程度的提高。溶液性质和具体的操作参数都可能对纤维的纺丝结果产生重要影响,因此可以通过控制外部条件和溶液性质的办法在一定程度上控制纤维的微观形态。

3 聚合物体系

近年来,人们对不同的聚合物体系进行了研究,

发现在合适条件下很多聚合物都可以进行电场纺丝,以此来制备纤维,如表1所示。已经研究的聚合物体系范围涵盖了通用塑料、功能材料、天然产物等很大的范围,从某种程度上来讲,只要有一定分子质量聚合物能形成溶液,并且溶液满足一定的要求,例如黏度、挥发性、表面张力等,就可以进行电场纺丝。

表1 各种聚合物体系

聚合物	文献	聚合物	文献
聚氨酯脲	[14]	聚内酯	[23]
蛋白质纤维	[11]	聚环氧乙烷和聚苯胺	[24]
聚丙烯腈	[15]	聚丙交酯与聚乙烯吡咯烷酮	[25]
脱氧核糖核酸	[16]	家蚕丝和聚环氧乙烷	[26]
聚酯	[17]	氯化聚乙烯与聚乳酸	[28]
聚丙烯酸	[18]	乙基氧乙基纤维素	[29]
聚苯并咪唑	[19]	聚环氧乙烷	[8]
聚乙二醇酸	[20]	拟蛋白缩氨酸	[10]
尼龙-6	[21]	聚乳酸	[12]
聚酰胺	[22]	胶原蛋白	[7]

4 电场纺丝过程

在电场纺丝中,外加电场的存在,使得聚合物溶液在纺丝过程中产生电流,电流的大小不仅和电压有关,而且与溶液的性质密切相关。由于PEO/H₂O体系有比较好的可纺丝性,因此很多关于电场纺丝过程的研究工作采用该体系来进行。Doshi等对不同浓度PEO/H₂O体系进行纺丝研究^[30]。在试验中发现纺丝开始时的电压与纺丝停止时的电压随浓度的增加而增加。液体流的直径在距离喷丝口约1 mm的地方就减小了1个数量级,但是随后会逐渐趋向于恒定。电压进一步升高,液体流开始变得不稳定会形成多重液体流,并且液体流会发生剧烈的摆动。

Shin也使用PEO/H₂O和甘油作为原料研究电场纺丝^[31],通过高速摄影和对电压/电流的测量后认为,对于纺丝过程中的描述可以使用电场强度和体系的流动速率来描述,电流虽然重要,但并不是纺丝过程中一个独立的变化量。由于电流是由于流体带电而产生的,一次电流的大小不仅依赖电导率等流体性质还依赖电极的几何外形,不同的几何外形可以导致喷丝口局部的电场分布发生变化。

Reneker等使用高速摄影机观察到在电场纺丝过程中由于弯曲紊乱会导致聚内酯液体流在不同的环上相互接触黏合^[23],这些接触会限制液体流的径

向扩张,结果会形成一个类似于花环的东西,从外表上看呈绒毛状,这些花环的弯曲路径可能是电场驱动下的弯曲紊乱所致,这与单一液体流时发生的弯曲紊乱类似。

5 纺丝纤维的应用

由于电场纺丝制得的纤维直径比较小,因而有比较大的比表面积,这使得纤维在过滤材料、复合增强材料、组织工程等方面有广泛的应用前景。

由于电场纺丝纤维的比表面积大,很适合作为过滤材料使用。Gibson 等认为,首先该纤维对于水蒸气流动阻挡比较小^[33],与传统方法制得的纤维对水蒸气的渗透率有 1~2 个数量级差别;其次,由于纤维直径小,与气体自由运动行程相差不大,可以有效阻挡微米级的气溶胶颗粒通过;同时气体在膜两侧流动的变化可以反映出纤维结构上的改变。试验还表明气体对流受纤维间张开的微孔的影响比较大。Hajra 将压缩空气过滤使用的压缩过滤体中加入用聚酰亚胺制得的纳米纤维^[22],来研究玻璃纤维过滤体的性质。加入使用常规方法制得的纤维后,悬浮颗粒的凝聚效率有一定的下降,这主要是由于这些纤维减小了玻璃纤维的有效作用面积,加入电场纺丝的纤维后,分离效率会大大提高,这归因于纳米纤维捕捉气溶胶微粒有效面积的增加。

同样由于比表面积大的原因,电场纺丝纤维作为增强材料也有广阔的应用前景。电场纺丝得到的聚苯并咪唑(PBI)纤维增强环氧树脂和橡胶的结果表明^[21],在环氧树脂中用质量分数为 15% 的电场纺丝得到的 PBI 纤维比质量分数为 17% 的 PBI 短纤有较高的模量,电场纺丝得到的 PBI 纤维截断后,用来增强丁苯橡胶,结果这些橡胶的杨氏模量和撕裂强度也比纯的丁苯橡胶高。

在医用材料方面,Kenawy 等将氯化聚乙烯、聚乳酸以及它们按照质量比为 1:1 共混后得到的混合物融解在氯仿中^[28],并且加入 5% 的盐酸四环素来研究四环素的释放规律。结果发现氯化聚乙烯和氯化聚乙烯与聚乳酸的混合物可以在 5 天内将药物缓慢释放,作者认为利用电场纺丝的方法来制备缓释药物可以有效避免对热敏性药物的破坏,并可以避免药物在刚开始就急剧释放。

Norris 等研究了掺混 10-樟脑磺酸的聚苯胺(PAn.HCSA)的电场纺丝制得的无纺布的导电情况^[24],用四点法测定溶液浇铸膜和无纺布的电导率后,发现无纺布的电导率比较低,作者认为这是由于

无纺布的多孔性引起的。可以通过加入 PEO 的量来改变无纺布的电导率。

另外一个比较有趣的应用是利用选择性去除来制备纤维短管。Hou 等使用电场纺丝法制得聚乳酸纤维模板^[27],然后用气相沉积法将聚对二甲苯沉积到纤维表面,再使用高温分解除去聚乳酸纤维后就可以制得直径为几十纳米的聚二甲苯纤维。同时 Boland 等使用聚丙交酯和聚乙烯吡咯烷酮共混作原料进行电场纺丝^[25],在纤维形成过程中发生相分离,下一步用特定的溶剂洗去其中的一种形成特定表面布局和多孔性结构。

6 存在的问题

目前电场纺丝还存在着很多亟待解决的问题,直接影响着电场纺丝的实际应用。归纳起来主要是以下几点:

(1) 电场纺丝的效率较低。由于能进行纺丝的溶液有很大的黏度和表面张力,因此需要用比较大的电场力来克服。通常条件下纺丝速率在 mL/min 级别。同时却又很难采取像常规纺丝方法所使用的多个喷口的办法来提高纺丝效率,因为这会在喷口间产生很大的干扰,使得电场纺丝的进行受到影响。

(2) 环保问题。除了少部分通用塑料和水溶性聚合物以外,大部分电场纺丝需使用有机溶剂。同时由于电场纺丝的特殊性,溶剂的回收有一定困难。如何使用合适的纺丝体系来减少环境问题是一个必须解决的问题。

(3) 过程的可控性。虽然可以通过改变外界条件和溶液性质在一定程度上改变直径分布,但总的来讲电场纺丝得到的纤维直径大小和直径分布不能像用常规方法得到的纤维那样具有可控性。

总之,随着人们对电场纺丝研究的不断深入,电场纺丝这一新奇的纺丝工艺会逐渐从实验室走向实用,并逐渐进入人们的生活中。

参考文献

- [1] Fomhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads[P]. US 1975504, 1934-10-02.
- [2] Taylor G I. [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1964, 280: 383-397.
- [3] Reneker D H, Yarin A L, Fong Hao, et al. [J]. J Applied Phys, 2000, 87(9): 4531-4547.
- [4] Bognitzki M, Ferse T, M Steinhart, et al. [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(6): 982-989.
- [5] Jaeger R, Bershoef M M, Battle C M. [J]. Macromol Symp, 1998, 127

- (2):141-150.
- [6] Deitzel M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K, *et al.* [J]. *Polymer*, 2001, 42 (19):8163-8170.
- [7] Matthews J A, Wnek G E, Simpson D G, *et al.* [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(2):232-238.
- [8] Fong H, Chun I, Reneker D H. [J]. *Polymer*, 1999, 40(16):4585-4592.
- [9] Megelski S, Stephens J S, Chase D B. [J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (22):8456-8466.
- [10] Huang L, McMillan R A. [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(8):2989-2997.
- [11] Buchko C J. [J]. *Polymer*, 1999, 40(26):7397-7407.
- [12] Zong X, Kim K, Fang D, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43(16):4403-4412.
- [13] Dzenis Y A. [J]. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 1996, 3 (1-3):403-408.
- [14] Demir M M, Yilgor I, Yilgor E, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43(11):3303-3309.
- [15] 张锡玮, 夏禾, 徐级钢, 等. [J]. *塑料*, 2000, (2):16-19.
- [16] Fang X, Reneker D H. [J]. *J Macromol Sci Phys B*, 1997, 36(2):169-173.
- [17] Kim J S, Lee D S. [J]. *Polymer Journal*, 2000, 32(7):616-618.
- [18] Wang X, Drew C, Lee S H, *et al.* [J]. *Nanoletters*, 2002, 2(11):1273-1275.
- [19] Sang K J, Reneker D H. [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39(5):849-854.
- [20] Lu J Y, Norman C, Abboud K A, *et al.* [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2001, 4(9):459-461.
- [21] Fong Hao, Liu Weidong, Wang Chyi-Shan, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43 (3):775-780.
- [22] Hajra M G, Mehta K, Chase G G. [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 30(1):79-88.
- [23] Reneker D H, Kataphinan W, Theron A, *et al.* [J]. *Polymer*, 2002, 43 (25):6785-6794.
- [24] Norris I D, Shaker M M, Frank K, *et al.* [J]. *Synthetic Metals*, 2000, 114(1):109-114.
- [25] Boland E D, Wnek G E, Simpson D G, *et al.* *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2001, 38(12):1231-1243.
- [26] Jin H J, Fridrikh S V, Rutledge G C, *et al.* [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(6):1233-1239.
- [27] Hou H, Jun Z, Reuning A, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(7):2429-2431.
- [28] Kenawy E R, Bowlin G L, Mansfield K, *et al.* [J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, 81(1):57-64.
- [29] Zhao S, Wu X, Wang L, Huang Y. [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(1):242-246.
- [30] Doshi J, Reneker D. [J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35(1):151-160.
- [31] Shin Y M, Hohman M M, Brenner M P, *et al.* [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(8):1149-1151.
- [32] Deitzel J M. [J]. *Polymer*, 2001, 42(1):261-272.
- [33] Gibson P, Schreuder-Gibson H, Rivin D. [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 187/188:469-481.

上海申银机械厂

上海上银机械制造有限公司

主要产品:SYW系列双轴卧式混合机;SYZ系列直筒式混合机;SYG系列鼓式混合机;JM系列不锈钢胶体磨;SFJ系列万能粉碎机;SYLS螺旋送料机;VSH系列双螺旋锥形混合机

电 话:021-69591888 56080777 66610615

温州市新矿粉体机械有限公司

主要产品:2GDMZ-400双筒式、2MZS-3双筒式、MZ-840单筒式、3MZ-30叁筒式、2MZ-800双筒式、MZ-200单筒式振动磨

电 话:0577-86119282
013806878541

华东中药工程(集团)公司

江苏省无锡市南泉制药设备有限公司

主要产品:ZJG型高效节能内加热搅拌真空干燥器;YZG圆筒式真空干燥器;不锈钢反应锅;多能提取罐;酒精蒸馏装置;圆筒干燥器等

电 话:0510-5952786 013906173348

浙江丰利粉碎设备有限公司

主要产品:CWJ超微粉碎机;CWM超级涡流磨;HWV旋风磨;QWJ气流涡旋微粉机;MTM冲击式粉碎机;HTC高效涡轮超微分级机;JTM微粉碎机;立式砂磨机;WDJ涡轮式粉碎机;DW对滚式粗碎机;JSJ齿式细碎机;精细胶粉生产线;SVM强力切碎机等

电 话:0575-3105888 3185888 3100888