

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.004

MCPA6 / 埃洛石纳米管复合材料性能研究^{*}

李跃,陶磊,曹小玉,刘可,李圆圆,储贻健,肖茹

(东华大学材料科学与工程学院,纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要:以氢氧化钠为催化剂, *N*-乙酰己内酰胺为活化剂,原位聚合制备 MCPA6 / 埃洛石纳米管 (MCPA6 / HNT) 复合材料,并利用凝胶渗透色谱、场发射扫描电子显微镜、差示扫描量热、热重分析和力学性能测试等方法研究 HNT 用量对复合材料结构和性能的影响。结果表明, HNT 的引入使得 PA6 的分子量下降,分子量分布变宽;经硅烷偶联剂 (KH-550) 处理后的 HNT 能均匀分布在 MCPA6 中,且与基体具有较好的界面性能; HNT 可以明显提高复合材料的结晶速率、结晶度以及分解温度;随着 HNT 含量增加,体系的拉伸强度和缺口冲击强度呈先增大后减小的趋势,而断裂伸长率逐渐下降,当 HNT 含量为 1.5% 时, MCPA6 / HNT 的综合力学性能最佳,拉伸强度和缺口冲击强度分别较 MCPA6 提高 21.3% 和 14.9%。

关键词: 浇铸 PA6; 埃洛石纳米管; 原位聚合; 纳米复合材料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0016-05

Study on Properties of Monomer Casting Polyamide 6 / Halloysite Nanotube Composites

Li Yue, Tao Lei, Cao Xiaoyu, Liu Ke, Li Yuanyuan, Chu Yijian, Xiao Ru

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,
DongHua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Monomer casting polyamide 6 (MCPA6) / halloysite nanotube (HNT) composites were prepared via in situ polymerization with sodium hydroxide as catalyst and *N*-acetylcaprolactam as activator. The effects of HNT content on structure and properties of composites were studied by means of gel permeation chromatography, field emission scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and mechanical properties test. The results indicate that the decreased relative molecular weight and broaden molecular weight distribution are caused by incorporation of HNT. HNT treated by silane coupling agent (KH550) is homogeneously dispersed in MCPA6 matrix and exhibit good interface performance with MCPA6. The crystallization rate, degree of crystallinity and decomposition temperature are improved due to the addition of HNT. With the increase of HNT content, the tensile strength and notched impact strength increase firstly and then decrease, whereas the elongation at break decrease gradually. When the the content of HNT come up to 1.5%, MCPA6 / HNT composites achieve the best comprehensive properties, the tensile strength and notched impact strength are increased by 21.3% and 14.9 % separately compared with MCPA6.

Keywords : monomer casting polyamide 6 ; halloysite nanotube ; in situ polymerization ; nanocomposite

浇铸聚酰胺 6 (MCPA6) 是己内酰胺活性料在低于 PA6 熔点的温度下反应固化成型得到的一种新型工程材料,具有耐磨、耐疲劳、自润滑、耐化学药品、绝缘等特性,但低温及干态下韧性差和对缺口冲击的敏感性,使其难以抵抗裂纹的扩展。MCPA6 的强度、刚度与金属相比还有一定差距,这在一定程度上限制了 MCPA6 的应用^[1-2]。因此 MCPA6 的增强增韧改性一直是 PA6 研究领域的热点。

近年来,纳米材料得到了快速发展,滑石粉、蒙脱土、二氧化硅、氧化石墨烯、碳纳米管等纳米无机粒子在聚合物的改性中得到广泛应用^[3-7]。埃洛石是一种具有中空管状结构的天然纳米粘土材料,与碳纳米管具有相似的结构形态。埃洛石纳米管

(HNT) 的片层是由内层的铝氧八面体及外层的硅氧四面体晶格错位卷曲而成,管的内外壁以及管的端面上存在羟基^[8],为通过对其表面进行修饰而提高与聚合物的相容性提供了条件。同时由于 HNT 来源丰富、价格低廉,在制备聚合物纳米复合材料领域具有广阔的应用前景^[9]。

笔者采用阴离子聚合方法原位制备 MCPA6 / HNT 复合材料,并研究 MCPA6 / HNT 复合材料的分子量及其分布、微观结构、结晶和熔融性能、热稳

^{*} 国家自然科学基金项目 (21374015), 国家科技支撑计划项目 (2013BAE01B03)

联系人: 肖茹,教授,主要从事纤维材料功能化和高性能化研究

收稿日期: 2016-01-22

定性及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业级,德国巴斯夫公司;

氢氧化钠:化学纯,平湖化工试剂厂;

N-乙酰己内酰胺:分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550):化学纯,阿拉丁试剂公司;

HNT:工业级, Sigma-Aldrich 公司。

1.2 主要设备及仪器

集热式搅拌器:DF-101S 型,金坛市科析仪器有限公司;

超声波清洗机:SK250 型,上海科导超声仪器有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC570 型,英国 Polymer Laboratories 公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SU8010 型,日本日立公司;

万能材料试验机:WDW2 型,长春科新实验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20 型,美国 TA 公司;

热失重(TG)仪:TG029F1 型,德国耐驰公司。

1.3 MCPA6 / HNT 复合材料的制备

第一步,将占 HNT 质量分数 1% 的 KH550 滴入盛有 30 mL 去离子水与乙醇的混合溶液的三口烧瓶,振荡混合均匀;称取不同配比(0.5%, 1%, 1.5%, 2% 及 2.5%) 的 HNT 置于烧瓶中,水浴超声 30 min,再称取一定量己内酰胺加入混合液中,搅拌直至溶解,超声 2 h 形成均匀的悬浊液。

第二步,开启搅拌,将上述己内酰胺混合液加热至 130℃,常压蒸馏,除去大部分乙醇和水,开启真空泵,脱水 30 min,解除真空,加入 0.8% (占己内酰胺摩尔分数) 催化剂氢氧化钠,继续抽真空 30 min,加入 0.4% 的活化剂 *N*-乙酰己内酰胺,将混合溶液立即注入预热至 180℃ 的模具中,恒温反应 30 min,冷却至室温后脱模取样,即得 MCPA6 / HNT 复合材料。

1.4 性能测试

分子量及其分布:采用 GPC 测试 MCPA6 及其复合材料分子量及分布,线性 HFIP 色谱柱,以聚甲基丙烯酸甲酯为标样,溶剂为六氟异丙醇,样品浓度为 1 mg/mL。

微观形貌:采用 FESEM 观察样品淬断面形貌。

结晶和熔融:采用 DSC 对试样进行熔融结晶分析,以 30℃ / min 升温速率升温至 250℃,恒温 5 min 以消除热历史;再以 10℃ / min 的速率降温;最后以 10℃ / min 升温至 250℃。MCPA6 及 MCPA6 / HNT 复合材料的结晶度计算公式如下:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^* \times 100\% \quad (1)$$

其中, ΔH_m 为 PA6 结晶试样的熔融焓, ΔH_m^* 为 PA6 完全结晶试样的熔融焓,其值为 190 J / g^[10]。

热稳定性:采用 TG 仪在氮气气氛下以 15℃ / min 的升温速率从室温升温至 650℃进行测试。

拉伸性能:按 GB / T 1040-2006 进行测试。

缺口冲击强度:按 GB / T 1843-2008 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 分子量及分子量分布

图 1 为 MCPA6 及 MCPA6 / HNT 复合材料的 GPC 曲线,分子量及其分布数据列于表 1。

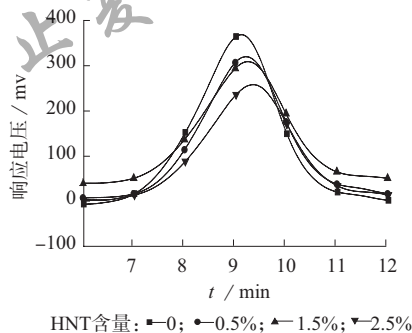


图 1 MCPA6 和 MCPA6 / HNT 复合材料的 GPC 曲线

表 1 MCPA6 和 MCPA6 / HNT 复合材料的 M_n 、 M_w 和分子量分布 D

项目	PA6	PA6 / 0.5%HNT	PA6 / 1.5%HNT	PA6 / 2.5%HNT
$M_n \times 10^4 / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	3.99	3.45	3.40	3.11
$M_w \times 10^4 / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	12.69	11.65	11.35	10.97
$D (M_w / M_n)$	3.18	3.38	3.34	3.53

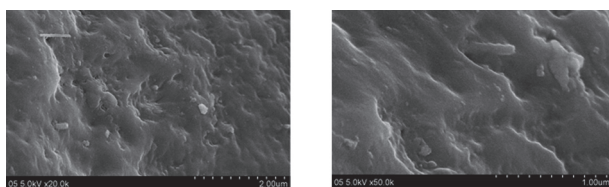
注: M_n 为数均分子量, M_w 为重均分子量, D 为分子量分布。

各样品曲线都呈一条无肩单峰,谱图中聚合物的峰随着 HNT 含量增加向右移动,说明 PA6 分子淋洗出的时间变长。从表 1 可以看出,阴离子聚合得到的 PA6 及其复合材料分子量大, M_w 在 10 万以上, M_n 和 M_w 都随 HNT 含量的增加而降低,且分子量分布变宽,这是由于 HNT 对己内酰胺阴离子聚合具有阻碍作用,产物中的低聚物及未参与反应的单体含量增加,导致分子量下降,分子量分布变宽。

2.2 微观形貌

图 2 为 MCPA6 / HNT 复合材料淬断面的 FESEM 图,图 2b($\times 50\,000$ 倍) 为图 2a($\times 20\,000$ 倍)

的局部放大图像。由图 2a 可以看出,当 HNT 的含量为 1.5% 时, HNT 在 PA6 中分散比较均匀,未出现明显的团聚现象,断裂面凹凸不平。从图 2b 可以看出,管状的 HNT 可以嵌在 PA6 基体中,极少有拔出现象,两相界面结合较为紧密,这是由于 HNT 表面的硅烷偶联剂分子链与 PA6 分子链间存在氢键作用,改善了 HNT 与 PA6 基体的相容性。

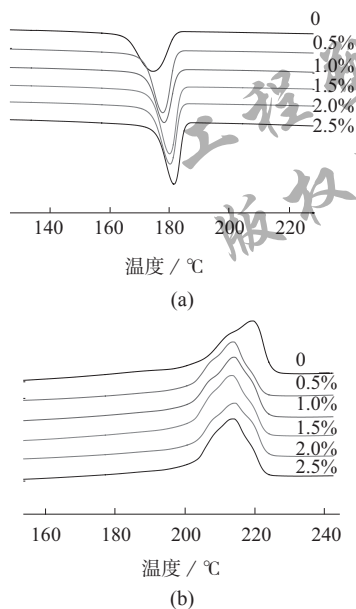


(a) (b)
放大倍数: a— $\times 20\,000$; b— $\times 50\,000$

图 2 MCPA6/HNT 复合材料的淬断面 FESEM 图

2.3 结晶和熔融行为

图 3 为 MCPA6 和 MCPA6/HNT(不同质量分数)的降温结晶和升温熔融曲线,相关数据列于表 2 中。



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 3 MCPA6 及 MCPA6/HNT 复合材料的结晶和熔融曲线

表 2 MCPA6 和 MCPA6/HNT 复合材料的结晶和熔融性能

项目	HNT 含量 / %					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
结晶温度 / $^{\circ}\text{C}$	177.2	180.4	180.8	182.0	182.8	184.0
熔融温度 / $^{\circ}\text{C}$	220.4	214.7	215.0	214.5	215.2	214.9
结晶度 / %	22.7	24.1	24.2	24.5	26.1	25.7

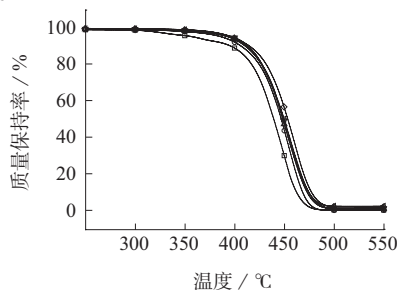
从图 3a 结晶曲线可以看出,所有试样的结晶峰均呈现单一放热峰, MCPA6 的结晶峰宽而平缓,随着 HNT 含量增加, MCPA6/HNT 复合材料的结

晶峰逐渐变得窄而尖锐,结晶温度区间缩小,说明 HNT 可以提高 PA6 的结晶速率。结合表 2 可知,复合材料的结晶温度随着 HNT 的含量增加而升高,这可能是由于 HNT 在 PA6 中起到异相成核作用,使其在较高温度下实现晶核生长。复合材料的结晶度随着 HNT 含量的升高先增大后减小,当 HNT 含量为 2% 时,结晶度达到最大值,而后略有降低,这是由于 HNT 对 PA6 结晶的诱导和阻碍作用在不同阶段的竞争结果, HNT 可起到成核剂的作用,少量的 HNT 在 PA6 中分散性好而形成无数微小的成核点,加速 PA6 分子链段在此处沉积与排列,促使结晶度增大;当 HNT 含量继续升高, HNT 与 PA6 基体发生强烈的界面作用使分子链运动受限制,而且颗粒团聚使成核中心数目减少,此时 HNT 对 PA6 分子链的阻碍作用大于成核作用,导致结晶度下降^[11]。

从图 3b 熔融曲线可以看出, MCPA6 及其复合材料的熔融峰较宽,其中包含着 α 和 γ 两种主要晶型的熔融过程, α 和 γ 晶型熔融峰的位置分别位于 210°C 和 220°C 左右^[12-13]。HNT 的引入使得 PA6 的熔点降低,但与添加量的关系不大, MCPA6/HNT 复合材料的熔点保持在 215°C 左右,这说明 HNT 的存在促进了 γ 晶型的生成,使得主熔融峰温度降低。

2.4 热稳定性

图 4 是 MCPA6 及其复合材料在氮气气氛下测得的 TG 曲线。表 3 给出了样品失重率为 5% 和分解速率最大时对应的温度 ($T_{5\%}$, $T_{\max}$) 及样品的质量保持率。



HNT 含量: $\square$ —0; $\circ$ —0.5%; $\triangle$ —1%; ∇ —1.5%; $\diamond$ —2%; $\leftarrow$ —2.5%

图 4 MCPA6 及 MCPA6/HNT 复合材料的 TG 曲线

表 3 MCPA6 及 MCPA6/HNT 复合材料的 TG 性能

项目	HNT 含量 / %					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$T_{5\%} / ^{\circ}\text{C}$	361.3	388.5	395.8	399.5	398.6	397.3
$T_{\max} / ^{\circ}\text{C}$	445.0	452.6	452.9	455.0	458.4	455.1
质量保持率 / %	0.25	0.63	1.19	1.56	2.30	2.59

从图 4 中可以看出, MCPA6/HNT 复合材料的 TG 曲线相对于 MCPA6 向高温区方向移动。通

常将质量损失 5% 时的温度 $T_{5\%}$ 作为聚合物的热起始分解温度。由表 3 可知, HNT 的引入显著提高了 PA6 的起始分解温度, 当 HNT 含量为 1.5% 时, MCPA6/HNT 的分解温度比 MCPA6 提高 38.2℃。这一方面是由于在 HNT 含量不高时, 均匀分散的纳米粒子能与 PA6 有较大面积的接触, 有利于与更多的 PA6 分子链相互作用, 而且 HNT 表面的偶联剂小分子增强了两相之间的相互作用, 这种相互作用使得 PA6 分子链的活动性下降, PA6 分子链在受热发生断裂时需要克服更大的能垒^[14]。另一方面, 聚合物的热裂解始于分子链的断裂和自由基的形成。HNT 具有较大的比表面积, 使其具有较强的吸附作用, 在 MCPA6 热裂解过程中可以捕捉更多的自由基, 以减缓热降解效应。当 HNT 含量过高而产生团聚时, 不利于以上作用的发挥, 所以分解温度略有降低。MCPA6 分解速率最大时的温度 $T_{\max}$ 较 PA6 提高幅度不大, 说明 HNT 对 PA6 分解的阻碍作用只在分解前期较为明显。随着 HNT 含量的增加, 复合材料的质量保持率也相应升高, 反映了 HNT 在 PA6 基体中分布比较均匀。

2.5 拉伸性能

图 5 为 HNT 含量对 MCPA6/HNT 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率的影响曲线。

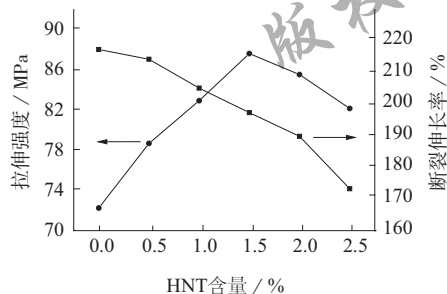


图 5 HNT 含量对 MCPA6/HNT 复合材料拉伸性能的影响

由图 5 可知, MCPA6/HNT 体系的拉伸强度随着 HNT 含量的增加先增大后减小, 当 HNT 含量为 1.5% 时, 拉伸强度为 87.62 MPa, 较 MCPA6 提高了 21.3%。这可能是由于 HNT 经硅烷偶联剂处理后可在 PA6 基体中均匀分散, 其表面的活性基团与 PA6 分子链产生强烈的相互作用, 具有较大长径比的 HNT 阻碍了分子链的滑移, 在分子链脱附过程中会吸收很多的能量。此外, HNT 的引入提高了 PA6 基体的结晶度, 晶区的 PA6 分子链间具有氢键作用, 当氢键受到破坏时需要吸收额外的能量, 因此拉伸强度提高^[1]。但 HNT 用量过多会导致团聚程度提高, 在 PA6 基体中形成缺陷, 以致拉伸性能下

降, 所以当 HNT 含量超过 1.5% 时, 拉伸强度出现下降趋势。MCPA6/HNT 的断裂伸长率随着 HNT 含量的升高逐渐下降, HNT 的引入提高了复合材料的刚性, 使得断裂伸长率减小^[15-16]。

2.6 冲击性能

图 6 为 HNT 含量对 MCPA6/HNT 复合材料缺口冲击强度的影响曲线。

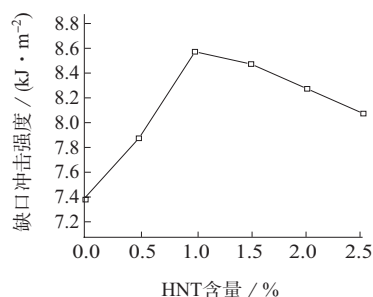


图 6 HNT 含量对 MCPA6/HNT 复合材料缺口冲击强度的影响

由图 6 可以看出, 随着 HNT 含量的增加, HNT 复合材料的冲击强度先增大后减小。当 HNT 含量为 1% 时, 复合材料缺口冲击强度达到 8.6 kJ/m², 较 MCPA6 提高 16.2%, 当 HNT 含量为 1.5% 时, 缺口冲击强度较 MCPA6 提高 14.9%。这是由于少量的 HNT 经表面有机化处理, 与 PA6 基体具有较好的界面相容性, 使载荷能够通过基体有效的传递到 HNT, HNT 通过在基体间形成桥接和引发形成大量微裂纹而起到增韧作用^[17]。随后 HNT 含量增加, 冲击强度反而下降, 可能由于高含量的 HNT 容易发生团聚, 内部作用力较弱的团聚体在外力作用下形成应力集中点, 造成冲击韧性下降^[18]。其次, 随着无机刚性粒子 HNT 含量提高, PA6 结晶度增大, 体系表现出一定的脆性。

3 结论

(1) 采用阴离子聚合法制备 MCPA6/HNT 复合材料。管状的 HNT 在基体中可均匀分布, 且与基体具有较好的界面相容性, 但导致 PA6 基体的分子量略有下降, 分子量分布宽化。

(2) MCPA6/HNT 复合材料的热分解温度、拉伸强度和缺口冲击强度随着 HNT 含量的增加呈先增大后减小的趋势, 而断裂伸长率逐渐减小; 当 HNT 含量为 1.5% 时, 材料的综合力学性能最佳, 起始分解温度较 MCPA6 提高 38.2℃, 拉伸强度和缺口冲击强度较 MCPA6 分别提高 21.3% 和 14.9%。

参考文献

- [1] 陈绮虹, 林轩, 周红军. 超韧耐磨 MC 尼龙的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7): 15-17.

- Chen Qihong, Lin Xuan, Zhou Hongjun. Synthesis and properties of ultra-tough and wear-resistant MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):15-17.
- [2] 黄明越,王静,宦重阳,等. 反应挤出 PA6/SEBS 原位合金的制备与表征[J]. 塑料工业, 2013(3):30-34.
Huang Mingyue, Wang Jing, Huan Chongyang, et al. Preparation and characterization of PA6/SEBS in-situ blends prepared[J]. China Plastics Industry, 2013(3):30-34.
- [3] Yousfi M, Livi S, Dumas A, et al. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: thermal and mechanical properties[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 403:29-42.
- [4] Shu Zhu, Han Keqing, Zhang Sen, et al. Simultaneously boosting toughness and tensile strength for polyamide 6 / montmorillonite nanocomposite by a pressure-induced flow field[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2014, 53(10):1 601-1 608.
- [5] Xu Qijie, Chen Fangfei, Li Xiaohong, et al. The effect of surface functional groups of nanosilica on the properties of polyamide 6 / SiO₂ nanocomposite[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2013, 15(3):20-24.
- [6] Liu Yan, Chen Zhenming, Yang Guisheng. Synthesis and characterization of polyamide-6 / graphite oxide nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(4):882-888.
- [7] Caamaño C, Grady B, Resasco D E. Influence of nanotube characteristics on electrical and thermal properties of MWCNT / polyamide 6,6 composites prepared by melt mixing[J]. Carbon, 2012, 50(10):3 694-3 707.
- [8] Joussein E, Petit S, Churchman J, et al. Halloysite clay minerals—a review[J]. Clay Minerals, 2005, 40(4):383-426.
- [9] 张中杰,卢昶雨. 埃洛石纳米管的改性及其在水处理中的应用[J]. 应用化工, 2013, 42(2):325-327.
Zhang Zhongjie, Lu Changyu. Modification of halloysite nanotubes and the application in water treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(2):325-327.
- [10] Cartledge H C Y, Baillie C A. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon / glass composite part I The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(20):5 099-5 111.
- [11] 史建设. 凹凸棒石表面改性及其在尼龙 6 中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
Shi Jianshe. Surface modification of attapulgite and the application in nylon 6[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [12] Zhang Cailiang, Zhang Tao, Feng Lianfang. In situ control of co-continuous phase morphology for PS / PS-co-TMI / PA6 blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(6):39 972.
- [13] Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(14):3 945-3 961.
- [14] 王峥,潘庆华,李江,等. 尼龙 6 / 氯化锂复合材料的性能研究[J]. 杭州师范大学学报: 自然科学版, 2013(3):197-201.
Wang Zheng, Pan Qinghua, Li Jiang, et al. On the properties of PA6 / LiCl composites[J]. Journal of Hangzhou Normal University : Natural Science Edition, 2013(3):197-201.
- [15] Wilkinson A N, Man Z, Stanford J L, et al. Tensile properties of melt intercalated polyamide 6-Montmorillonite nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15):3 360-3 368.
- [16] Tjong S C, Bao S P. Fracture toughness of high density polyethylene / SEBS-g-MA / montmorillonite nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(2):314-323.
- [17] 刘聪,贾志欣. 埃洛石纳米管对 PVC/CPE 复合材料性能的影响[J]. 广东化工, 2013, 40(24):1-2.
Liu Cong, Jia Zhixin. Preparation and properties of polyvinyl chloride / modified halloysite nanotubes nanocomposites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(24):1-2.
- [18] Rusu G, Rusu E. Anionic nylon 6 / zinc composite materials: Evaluation of thermal and mechanical behavior[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2010, 15(8):509-523.

美研发形状记忆聚合物,可支撑千倍自身质量

美国纽约罗切斯特大学的研究人员研发出一款新型的具有“形状记忆”的聚合物,可在拉伸或压缩后保持新形状,直到接触人体体热或 35℃ 及以上的任何温度,将会恢复其初始形状。该聚合物可支撑质量是其自身质量的 1 000 倍。

据报道,研究主导者化学工程教授米奇·安塔马顿(Mitch Anthamatten)发表声明称:“我们研发的新型‘形状记忆聚合物’就像一根橡皮筋,它既可以被拉伸或压缩成新的形状,又能维持该新形状,但是仅仅一次触摸又可以使它恢复到初始形状。”

他还说:“调整触发温度是研发过程的一部分,我们还设计这些材料来储存大量的弹性能量,使它们在形状恢复的过

程中能进行更多的机械工作。”据悉,收缩后,该聚合物可以举起一个质量相当于其自身质量 1 000 倍的物体。

据悉,安塔马顿认为,该“形状记忆聚合物”能在医学界发挥多种用途,包括制造人造皮肤和体热辅助医疗器,该聚合物有可被用于制作自动合身的服装,在时尚界引发一场革命。(中塑在线)

科莱恩将在沙特新建色母粒工厂

科莱恩宣布将在沙特阿拉伯的延布市(Yanbu)修建一座色母粒生产工厂,专注生产白色母粒。新的工厂属于科莱恩色母粒沙特拉伯公司,该公司为科莱恩和沙特最大的工业集团之一罗瓦德国家塑料公司的合资企业。新工厂占地约 38 000 m²,将于 2017 年上半年开工运营。(中国聚合物网)