

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.031

# 聚对苯二甲酸乙二酯合金的研究进展

韩晓意<sup>1</sup>, 张胜<sup>1</sup>, 谷晓昱<sup>1</sup>, 辛菲<sup>2</sup>, 陈宇<sup>3</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048;

3. 北京华腾新材料股份有限公司, 北京 100084)

**摘要:** 概述了近些年聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的热塑性聚酯合金, 如 PET 与聚烯烃 (PO)、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 等的研究进展。叙述包括 PET, PO, PC, PTT, PBT 纯树脂和相应合金的性能优缺点以及近期关于此类合金相容性、酯交换反应、结晶性能和力学性能的研究进展, 并分析了研究过程中存在的问题。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二酯合金; 聚烯烃; 聚碳酸酯; 聚对苯二甲酸丙二酯; 聚对苯二甲酸丁二酯

**中图分类号:** TH145.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0136-05

## Research Progress of Alloy Based on PET

Han Xiaoyi<sup>1</sup>, Zhang Sheng<sup>1</sup>, Gu Xiaoyu<sup>1</sup>, Xin Fei<sup>2</sup>, Chen Yu<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. College of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 3. Beijing Huateng Material Co. Ltd., Beijing 100084, China)

**Abstract:** The thermoplastic polyester alloy based on polyethylene terephthalate (PET) were summarized, such as PET with polyolefin (PO), polycarbonate (PC), polytrimethylene terephthalate (PTT), polybutylene terephthalate (PBT). The advantages and disadvantages of PO, PC, PTT, PET, PBT and corresponding alloys based on PET were summarized. Meanwhile the recent research progress on the compatibility, the ester exchange reaction, crystallization performance and mechanical properties of the alloy were introduced. At last, the existing problems were analyzed in the research progress.

**Keywords:** polyethylene terephthalate alloy; polyolefin; polycarbonate; polytrimethylene terephthalate; polybutylene terephthalate

近年来,随着聚酯热塑性工程塑料应用范围的不断扩大,聚酯树脂的需求量也逐年提高,其中 PET, 聚碳酸酯 (PC) 等的需求量均以 5% 的年均速度增长<sup>[1]</sup>。单一树脂各自的缺陷使其应用范围受限。利用共混方法,将不同结构的聚酯制备成合金,提高综合性能,是聚酯工程塑料的改性技术手段之一。基于 PET 的 4 种聚酯合金成为近几年国内外的研究热点<sup>[2-6]</sup>。

### 1 PET/PO 合金

近年来,关于 PET 与聚烯烃 (PO) 熔融共混制备综合性能优良合金的报道很多。两者共混,具有明显的结构和性能互补优势。PET 可以提高 PO 的强度、模量及耐热性,降低 PO 对于氧气及水蒸气的渗透率<sup>[7]</sup>; PO 可以改善 PET 的加工、冲击性能以及耐环境应力开裂性能<sup>[8]</sup>。但是 PET 与 PO 极性差异较大,是典型的热力学不相容体系。选用合适的增容剂对其进行高效增容,以减少界面张力,增大相界面厚度及粘结强度,减小分散相相畴尺寸,才能保证合金兼具两者优势。文献中报道的有 PET 与聚丙烯 (PP)、高密度聚乙烯

(PE-HD)、线性低密度聚乙烯 (PE-LLD)、辛烯-乙烯共聚物 (POE)、乙烯-丙烯-二烯共聚物 (EPDM) 等的合金<sup>[9-11]</sup>。其中大多是研究增容剂加入以后对于 PET/PO 体系热性能、力学性能、加工流变性能、结晶性能以及结构形态的影响。

C. P. Papadopoulos 等<sup>[7]</sup>将质量分数为 15% 的 PP 接枝马来酸酐 (MAH)(PP-g-MAH), PE-LLD-g-MAH、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)-g-MAH 分别加入到 PET/PP(2/1) 体系中,熔融共混后比较其力学性能发现 SEBS-g-MAH 对于改善体系力学性能效果最好,拉伸强度较纯 PET/PP(14 MPa) 提高了 78.5%,优于其它两种增容剂产生的效果。之后又将 5% 的热塑性聚烯烃弹性体 (TPO) 加入到 PET/PP/PP-g-MAH 体系中发现其效果与 PET/PP/SEBS-g-MAH 相近。

Wang Chunguang 等<sup>[12]</sup>研究了 PET 对 PP 结晶性能的

联系人: 陈宇, 教授级高工, 主要从事塑料功能助剂的开发与合成以及高分子材料功能化研究

收稿日期: 2015-09-22

影响,认为 PET 结晶度的下降会导致 PP 中  $\beta$  晶型增加。

M. Kaci 等<sup>[13]</sup>和 Li Shucui 等<sup>[14]</sup>将乙烯-丁基丙烯酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物(EBAGMA)分别加入到 PET/PE-LLD, PET/PE-HD 中,发现 EBAGMA 中的环氧基团与 PET 的端羧基及羟基发生反应,提高了两相界面的作用力。其中在 PET/PE-LLD 体系中,5% 或者 10% 的 EBAGMA 可使合金体系的缺口冲击强度明显改善,最高可达 15 kJ/m<sup>2</sup>。

在 PET/PO 的合金研究中,MAH,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚合物是常用的增容剂,例如 PE-LLD-g-GMA, GMA-g-POE, PP-g-GMA, PE-LLD-g-MAH, POE-g-MAH, PP-g-MAH 等<sup>[15-17]</sup>。GMA 接枝的增容剂由于无副产物对于改善 PET/PO 的相容性有较好效果。

## 2 PET/PC 合金

PC, PET 各有优、劣势,共混制成 PET/PC 合金,不仅可以改善 PC 的不耐溶剂性以及加工性,降低 PC 成本,而且 PC 又可以改善 PET 的缺口冲击性能。PET/PC 合金是一种具有较大发展潜力的优良工程塑料合金<sup>[18]</sup>。自 20 世纪 80 年代出现 PET/PC 合金以来,研究者就 PET/PC 的结晶性能<sup>[19]</sup>、酯交换反应<sup>[20]</sup>、流变学性能<sup>[21-22]</sup>开展了深入的研究。研究结果存在较多差异,如相容性问题:PET/PC 在任何配比下都相容;或者不相容;或者某一配比为相容的分界线;仍有待于进一步研究明确。对于酯交换,研究结论也存在分歧。有研究认为 PC 的酯基连着苯环,位阻较大,基本不可能与 PET 发生酯-酯交换反应<sup>[23]</sup>;另一种研究则认为酯-酯交换反应较易发生。PET/PC 合金体系中的共聚物来源究竟是源于酯-酯交换,或是高温下的脱水缩合反应,还是聚酯端基与酯基的反应,各种反应的反应程度等仍然有待于系统的深入研究。

李迎春等<sup>[24]</sup>将质量分数 10% 的乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(PTW)加入到 PET/PC 合金中, PET, PC 相界面模糊,体系黏度增加,熔体流动速率下降,缺口冲击强度较 PET/PC 提高近 4 倍。

近年来,关于 PET/PC 合金的研究热点主要集中于高抗冲击性合金的研究<sup>[25-26]</sup>。由于采用测试标准不同,合金冲击性能结果相差较大,所以在以下论述中出现的数值仅是相应研究得出的冲击强度提高的百分数,而不列出具体的数值。

夏秀丽<sup>[4]</sup>通过简单的 PET/PC 的熔融共混发现, PET/PC(50/50)的缺口冲击强度较纯 PET 增加近 20 倍,较纯 PC 也增加近 20%。而在合金基础上加入兼有增韧和相容作用的助剂又可使 PET/PC 合金的缺口冲击强度大幅提升。常用的此类助剂有 PTW, 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、EPDM, POE, SEBS, SEBS-g-MAH, EPDM-g-GMA, POE-g-

GMA 等<sup>[26-27]</sup>。

宋治乾等<sup>[5]</sup>比较了 POE, POE-g-GMA 对 PET/PC(75/25)合金性能的影响。实验表明 15% 的 POE 及 POE-g-GMA 的用量可分别使 PET/PC(75/25)缺口冲击强度提高 100% 及 200%。

郭卫红<sup>[28]</sup>采用低温固相反应挤出制备了高韧性的 PET/PC(72/20)合金,在其体系中加入 SEBS 及二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),加工过程中 PC 与 PET 形成互穿网络结构同时反应性扩链剂 MDI 在 PET 相中发生交联反应,形成了次级网络结构。这些网络结构以及 SEBS 的存在,使合金材料的缺口冲击强度提高了近 300%。

PET/PC 合金在国外已经实现工业化生产,主要应用于汽车配件(防撞部件、门把手等);国内关于这类合金的研究处于起步阶段,较为成熟的商品化产品很少见。所以针对 PET/PC 合金的高性能化仍然需要较为深入的研究<sup>[29]</sup>。

## 3 PET/PTT 合金

聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)是 20 世纪 90 年代末才实现工业化生产的一种新型热塑性聚酯,同时具有 PET 的高性能和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的易加工性,且价格低廉<sup>[30]</sup>。将其与 PET 共混的目的是获得成本低、强度高、耐热性好等综合性能优良的合金材料<sup>[31-32]</sup>。近年来,关于 PET/PTT 的研究主要围绕相容性、冷结晶行为、熔融结晶行为以及结晶形态开展,对其力学性能的研究较少。

学者们对于熔融结晶的行为的研究都有一致的见解,均认为在降温过程中, PET/PTT 合金体系分步结晶,在体系开始结晶时对于 PET 已经有一定程度的过冷度,但是还未达到 PTT 的结晶温度,那么 PET 先结晶,随着温度的降低,其逐渐成为 PTT 的成核剂, PTT 开始在 PET 上生长<sup>[33-34]</sup>。对于 PET/PTT 合金中 PET, PTT 对彼此结晶性能的影响的研究结论却存在差异。Run Mingtao 等<sup>[30]</sup>在 194, 196, 198, 200, 202℃ 5 个不同的温度下分别对 PET/PTT 合金进行等温结晶处理,根据 Avrami 方程得出结晶速率常数 Zt 随结晶温度的升高而下降,但合金体系的 Zt 远高于纯 PTT,从而得出少量组分的加入可以提高另一组分的结晶速率。解芳等<sup>[35]</sup>在 205℃ 下对 PET/PTT 合金进行等温结晶处理,以 DSC 数据以及 Avrami 方程说明体系任意一组分含量的增加都会导致合金开始结晶的时间较纯组分延长,另一组分的加入都会对体系结晶产生阻碍作用。

学者们公认 PET/PTT 合金在无定形区具有良好的相容性。对不同比例的 PET/PTT 的差示扫描量热(DSC)曲线进行研究,其玻璃化转变温度( $T_g$ )均符合 FOX 公式,且挤出试样的扫描电子显微镜显示断面光滑,表明合金在无定形区具有良好的相容性<sup>[2]</sup>。肖雪春等<sup>[36]</sup>根据 B. Schneier 修正

公式计算出 PET/PTT 共混体系混合热  $\Delta H_m$ , 其值的范围在  $4.18 \times 10^{-3} \sim 41.8 \times 10^{-3} \text{ J/mol}$ , 表明 PET, PTT 热力学相容。

近阶段关于 PET/PTT 合金的研究偏向于基础理论, 实际应用的高性能的合金研究仍然有很大的拓展空间, 例如加入成核剂和结晶促进剂(纳米  $\text{SiO}_2$ 、碳纳米管、聚醚 1000 等)<sup>[37]</sup> 对于合金体系的刚性和韧性等力学性能的影响。

#### 4 PET/PBT 合金

20 世纪末, 针对 PET/PBT 合金的研究进入热潮<sup>[38-39]</sup>。热点的产生正是由于合金优越的性能以及成本优势。PBT, PET 由于结构相差不大使其有良好的相容性, 同时还可以优势互补, PET 降低成本, 提高合金强度和热变形温度; PBT 提高合金结晶速率, 缩短模塑时间及温度。纵观整个 PET/PBT 合金研究历程, 主要围绕几个方面进行: 相容性、结晶性、抑制酯交换、增韧增强改性。关于 PET/PBT 合金的阻燃改性技术报道并不多见。

部分学者认为<sup>[40-42]</sup> PET 与 PBT 质量比为 7:3 时力学性能优异, 并在此比例下进行了酯交换反应、结晶性能的研究, 也有学者认为 PET 与 PBT 质量比为 9:1 时合金性能最优<sup>[43]</sup>。所以在对确定合金最优配比时没有一个统一的标准。

PET/PBT 合金相容性的研究已经很成熟。研究结果表明, PET/PBT 合金仅有一个  $T_g$ , 在无定形区完全相容, 而 X 射线衍射测试结果表明, 体系未形成新的晶型, 在晶区是分别结晶的<sup>[44]</sup>。

PET/PBT 合金的酯交换反应的抑制、结晶性能及其高性能化仍然是近几年学者研究的重点。

已有研究表明, PET/PBT 合金体系中, PET 及 PBT 端羟基有助于两者之间发生酯交换反应, 所以抑制酯交换反应的关键就是控制体系中端羟基的含量。Wang Feng 等<sup>[45]</sup> 将 5% 的纯  $\text{SiO}_2$  以及硅烷偶联剂改性的  $\text{SiO}_2$  加入到 PET/PBT(7/3) 合金体系中, X 射线光电子能谱、傅立叶变换红外光谱结果显示,  $\text{SiO}_2$  表面的大量羟基与聚酯端羟基发生反应生成  $\text{—Si—O—}$  键, 最终由  $^{13}\text{C}$  核磁共振(NMR) 分析得出未改性  $\text{SiO}_2$  体系的酯交换程度为 5.6%, 其值最小, 抑制效果更为明显, 原因是由于改性的  $\text{SiO}_2$  表面活性羟基太少, 致使消耗的聚酯端羟基含量少, 酯交换程度高。

体系酯交换程度的表征方法主要是 DSC 以及  $^{13}\text{C}$  NMR<sup>[46]</sup>。DSC 为定性描述。体系酯交换会导致分子链变得不规整而难于结晶, 致使需要较高过冷度才可以结晶, 体系的结晶温度随酯交换程度的增加而降低<sup>[47]</sup>。 $^{13}\text{C}$  NMR 为定量描述。在碳谱中, PET, PBT 苯环上季碳原子的化学位移分别为 135.6, 135.9, 酯交换以后, 化学位移会出现两个新峰, 分别为 135.3, 136.1<sup>[48]</sup>。引用酯交换度 ( $Y$ ) 来定量表征体

系酯交换进行的程度。 $Y=I_z/I_j$ ; 式中,  $I_z$  为共聚物季碳原子的积分强度之和也即酯交换发生以后出现的两个新峰的面积之和,  $I_j$  为季碳原子的积分强度总和<sup>[39]</sup>。也可以根据 Yamadera 法计算共混物数均序列长度, 其值越短, 代表合金链段的无规度越大。

对于 PET/PBT 的结晶动力学, 学者们分别用 Avrami 法和 Jeziorny 法结合 DSC 测试对其进行了研究, 证实通过加入成核剂和结晶促进剂有利于体系结晶温度的提高以及结晶速率的加快<sup>[49]</sup>。例如有文献报道, 在体系中加入 3% 的乙烯-甲基丙烯酸钠盐离子聚合物(Surlyn 8920), 结晶温度降低  $1^\circ\text{C}$ , 力学性能提高<sup>[50]</sup>。也有学者研究, 在体系中加入一定量的成核母粒 Nu-2 或者滑石粉/成核剂 P250, 结晶温度降低  $5 \sim 15^\circ\text{C}$ <sup>[51]</sup>。

PET/PBT 合金高性能化研究主要集中在体系的增韧增强。曹宇飞等<sup>[52]</sup> 将 POE-g-GMA 用于 PET/PBT 的增韧改性, 结果表明, 加入 45%~20% 的 POE-g-GMA 后, 共混体系发生脆韧转变, 冲击强度最高可达  $890 \text{ J/m}$ , 实现超韧<sup>[53]</sup>。B. Klimkeit 等<sup>[54]</sup> 探究了 30% 的玻璃纤维与 PET/PBT 共混后疲劳损伤的机理, 最终证明了疲劳损伤机理并非是宏观上的裂纹增长, 而是基于材料的空间分布以及纤维末端经典的圆形裂纹。Lee Sang-Soo 等<sup>[55]</sup> 将  $\text{Ti-BaSO}_4$  填充到 PET/PBT 合金中, 最终提高合金的弯曲强度, 实验表明当其质量分数约为 1.2% 时, 合金的弯曲强度约为  $80 \text{ MPa}$ , 随着  $\text{Ti-BaSO}_4$  添加量的增加, 合金的弯曲强度会急剧下降。

PET/PBT 合金作为一种工程塑料, 主要应用于汽车领域。鉴于其未来可能在电子电器、机械工业和汽车零部件等领域有更广泛的应用, 关于 PET/PBT 合金的改性, 包括增强、增韧、阻燃仍将是研究的热点<sup>[56-58]</sup>。

#### 5 结语

PET 合金的种类还有很多, 如: PET 与聚酰胺 6、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、SEBS, EPDM 等。由于其合金品种的增加, 应用范围也不断扩大。所以开发新品种 PET 聚酯合金并保证一剂多效以提高合金体系的稳定性及低成本性仍然是学者们不断探索的难点。

#### 参考文献

- [1] 刘朝艳, 等. 塑料工业, 2014, 42(3): 1-41.  
Liu Zhaoan, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(3): 1-41.
- [2] 闰明涛, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7): 63-66.  
Run Mingtao, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(7): 63-66.
- [3] 王春广, 等. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52: 63-67.  
Wang Chunguang, et al. Journal of Zhongshan University: Natural Science Edition, 2013, 52: 63-67.

- [4] 夏秀丽. 聚酯工业, 2009, 22(1):26-28.  
Xia Xiuli. Polyester Industry, 2009, 22(1):26-28.
- [5] 宋治乾, 等. 塑料工业, 2014, 42(5):29-34.  
Song Zhiqian, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):29-34.
- [6] 王瑞元. PET/PBT 合金的制备及性能研究 [D]. 上海: 上海电力学院, 2014.  
Wang Ruiyuan. Study on the preparation and properties of PET / PBT alloy[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2014.
- [7] Papadopoulou C P, et al. Polymer, 2000, 41(7):2 543-2 555.
- [8] Chaudhari K, et al. Polymer International, 2003, 52(2):291-298.
- [9] Pracella M, et al. Macromolecular Symposia, 2003, 198(1):161-172.
- [10] Zhang Hongsheng, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(8):3 662-3 670.
- [11] Parkj G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(12):2 227-2 233.
- [12] Wang Chunguang, et al. Thermochimica Acta, 2013, 559:17-22.
- [13] Kaci M, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290(10):987-995.
- [14] Li Shucai, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(6):3 559-3 564.
- [15] 谭志勇, 等. 塑料工业, 2013, 41(11):95-99.  
Tan Zhiyong, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(11):95-99.
- [16] Asgari M, et al. Composites Part B:Engineering, 2012, 43:1 164-1 170.
- [17] 周红军, 等. 合成纤维工业, 2014, 37(5):11-14.  
Zhou Hongjun, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(5):11-14.
- [18] 刘裕红. 科技与企业, 2014(16):334.  
Liu Yuhong. Science Technology and Enterprises, 2014, (16):334.
- [19] Celli A, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205(18):2 486-2 495.
- [20] Zhang Guoying, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202(5):604-613.
- [21] 王延伟, 等. 塑料科技, 2014, 42(11):29-33.  
Wang Yanwei, et al. Plastic Science and Technology, 2014, 42(11):29-33.
- [22] Carrot C, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(6):693-706.
- [23] 杨始堃. 聚酯合金技术及应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.  
Yang Shikun. Technology and Application of Polyester Alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 2010.
- [24] 李迎春, 等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10):66-71.  
Li Yingchun, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(10):66-71.
- [25] Pesetskii S S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1):225-234.
- [26] 马星慧. 利用废旧回收饮料瓶 R-PET 与 PC 共混制备工程塑料的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2014.  
Ma Xinghui. Study on recycled poly(ethylene terephthalate) chips blend with polycarbonate modified engineering plastics[D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [27] 薛继荣. 聚对苯二甲酸乙二酯 / 聚碳酸酯共混合金的制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.  
Xue Jirong. Study on preparation and properties of poly(ethyleneterephthalate) / polycarbonate alloys[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [28] 郭卫红, 等. 高等学校化学学报, 2007, 28(11):2 200-2 204.  
Guo Weihong, et al. Chemistry Journal of Chinese Universities, 2007, 28(11):2 200-2 204.
- [29] 赫妮娜, 等. 工程塑料应用, 2007, 35(1):69-72.  
He Nina, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(1):69-72.
- [30] Run Mingtao, et al. Thermochimica Acta, 2009, 495(1):51-56.
- [31] 王立岩, 等. 中国塑料, 2011, 25(8):10-13.  
Wang Liyan, et al. China Plastics, 2011, 25(8):10-13.
- [32] Liang Hao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1):431-437.
- [33] Son J M, et al. Influence of confined geometry on the crystallization behavior in poly(ethyleneterephthalate)/poly(trimethyleneterephthalate) blends[C]. PMSE Di-vision of ACS Spring 2010, American Chemical Society, 2010.
- [34] Kim G, et al. European Polymer Journal, 2010, 46(8):1 696-1 704.
- [35] 解芳, 等. 塑料, 2010, 39(3):85-87.  
Xie Fang, et al. Plastics, 2010, 39(3):85-87.
- [36] 肖雪春, 等. 合成纤维, 2003, 32(6):22-25.  
Xiao Xuechun, et al. Synthetic Fiber in China, 2003, 32(6):22-25.
- [37] Xie Fang, et al. Advanced Engineering Materials III, 2013, 750-752:191-194.
- [38] Jacques B, et al. Macromolecules, 1996, 29(9):3 129-3 138.
- [39] 刘森林, 等. 合成纤维工业, 1999, 22(6):5-8.  
Liu Senlin, et al. China Synthetic Fiber Industry, 1999, 22(6):5-8.
- [40] Klimkeit B, et al. Materials Science and Engineering:A, 2011, 528(3):1 577-1 588.
- [41] 付学俊, 等. 塑料工业, 2012, 40(9):41-43.  
Fu Xuejun, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(9):41-43.
- [42] Liu Senlin, et al. European Polymer Journal, 2000, 36(10):2 159-2 165.
- [43] 曹宇飞, 等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11):137-140.  
Cao Yufei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(11):137-140.
- [44] 钟伟宏. 合成技术及应用, 1999, 14(2):1-5.  
Zhong Weihong. Synthetic Technology and Application, 1999, 14(2):1-5.

- [45] Wang Feng, et al. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8):1 397-1 404.
- [46] Kim J H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(1):159-168.
- [47] 雷彩红,等. 广东工业大学学报, 2009, 26(1):62-64.  
Lei Caihong, et al. Journal of Guangdong University of Technology, 2009, 26 (1):62-64.
- [48] Jacques B, et al. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(7):1 189-1 194.
- [49] 吴盾,等. 塑料工业, 2010, 38(5):55-58.  
Wu Dun, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(5):55-58.
- [50] 王瑞元,等. 塑料工业, 2014, 42(1):34-38.  
Wang Ruiyuan, et al. China Plastics Industry, 2014, 42 ( 1 ) : 34-38.
- [51] 金建,等. 中国塑料, 2008, 25(10):72-75.  
Jin Jian, et al. China Plastics, 2008, 25(10):72-75.
- [52] 曹宇飞,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11):137-140.  
Cao Yufei, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(11):137-140.
- [53] Guerrica-Echevarri' G A, et al. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(5):1 013-1 021.
- [54] Klimkeit B, et al. Materials Science and Engineering:A, 2011, 528(3):1 577-1 588.
- [55] Lee Sang-Soo, et al. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2001, 39(21):2 589-2 597.
- [56] Wook K M, et al. Polymer Composites, 2010, 31(6):1 020-1 027.
- [57] 付学俊,等. 塑料工业, 2012, 40(9):41-43.  
Fu Xuejun, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(9):41-43.
- [58] 陈静,等. 包装学报, 2013, 5(3):30-35.  
Chen Jing, et al. Packaging Journal, 2013, 5(3):30-35.

### 国内宽幅塑料包装制品生产线在河北新河投产

总投资 1 亿元的河北省新河县环保型塑料制品及塑料包装制品项目已投产。据介绍,该项目以可回收性再生塑料颗粒为原料,采用国内宽幅机电一体化拉幅流水线,生产工艺达到国内先进水平,其塑料包装制品最大宽度达 4.5 m,预计年产塑料包装产品 1.6 万 t。(中国聚合物网)

### 丙烯酸丁酯跌势放缓

近期国内丙烯酸丁酯市场成交量低位徘徊,价格跌势逐渐放缓。下游需求仍然疲弱,终端买家购买量不大,经销商库存压力逐渐释放,报价小幅下调。近期丙烯酸丁酯工厂货源存量有所下降,为市场心态提供了一定支撑,但商谈气氛不高仍将制约丙烯酸市场走势。

厂家方面,国内厂家开工一般,北方地区厂家出货偏弱,低端货源下调,主流报价在 6 100~6 600 元 /t,南方地区厂家库存增加,高端成交不佳,主流报价在 6 200~6 600 元 /t。

市场方面,华东地区市场交易气氛平淡,下游行业开工少,买家购买兴趣不高,市场供应比较充足,经销商信心不足,市场丙烯酸丁酯价格在 5 800~5 900 元 /t;华南地区市场缺少主动性商谈,现货存量较高,经销商销售缓慢,一级市场丙烯酸丁酯价格在 5 850~5 900 元 /t;华北地区市场交投气氛不旺,终端买家心态观望,采购意向不高,经销商出货一般,一级市场价格在 5 800~5 900 元 /t。(中国色母粒网)

### 中国塑机企业:五分之一处于亏损

中国塑料机械工业协会的最新数据显示:我国塑料机械企业今年前三季度的亏损面超过了 20%。

统计显示,该行业有 386 家规模以上企业(营业收入 2 000 万元或以上),比 2014 年同期的数据相比减少了 2.8%。其中,80 多家企业前三季度亏损,比去年同期增加了 5.3%。亏损面达到 20.7%,比去年提高了一个百分点。

前三季度的主营业务收入下跌了 3%,但第 3 季度的市场情况尤其严峻,主营业务收入下跌幅度达到了两位数。

进出口方面,今年前 9 个月的塑机出口金额增长了 4%,而进口金额骤降 20%,主要由于平均价格的大幅下降。

如果从数量来看,出口塑料机械的台数涨幅 75%,而进口机器数量基本持平。

具体种类上,我国今年前 9 个月进口了 4 708 台注塑机和 4 904 台 3D 打印机,同时出口了 16 828 台注塑机和 58 962 台 3D 打印机。

尽管从主要进口国的塑料机械进口数量基本有所增长,但从金额上看,或许因为欧元贬值,欧洲国家普遍出现大跌,德国下跌 32.5%,奥地利下跌 48.3%,法国下降 33.1%,意大利下降 28.9%。(中国色母粒网)

### 塑料生产商将目光投向可伸缩 PET 瓶

经过多番设计与研究,意大利西帕公司创造出一款 PET 饮水水瓶,不装水时可以折叠起来,缩小体积,便于回收。

擅长吹塑技术的西帕公司与多家客户进行合作,开发设计可自动折叠的一次性饮水水瓶,而且折叠效果需尽可能平整。

在饮水机上使用一次性 PET 瓶的趋势越来越流行,它们的质量只有 330 g,而可多次使用的传统型 PET 瓶质量达 650 g。这既节省了原料成本,又节省了运输成本。

瓶子常常叠得不规则,即使里面的水已经喝完了,自动折叠的时候仍会留下很多空间。

西帕采用了有限单元法(FEM)在电脑上进行分析,模拟折叠序列,寻找能够最好地满足客户需求的翘曲机理。

西帕 Dino Zanette 说道, FEM 分析加速了研究进度,减少了寻找正确的解决方案的试验次数。同时,这种分析方法还有助于判断自动折叠功能有效的最小质量。西帕尝试了不同的瓶子形状,方的圆的,进行测试和分析。

目前,这种无需外力就完全可自动折叠的容器已经投入量产。这使回收变得方便,不会像之前那么难以放入回收箱中。(工程塑料网)