

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.018

含氟基团对聚酰胺酰亚胺非等温结晶动力学的影响

王泽群, 柏至伟, 邵宁宁, 王艳宾, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 通过 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA) 和六氟二酐 (6FDA) 分别与 11-氨基十一烷酸反应, 合成了两种酰亚胺二酸单体, 再用合成的酰亚胺二酸单体按照不同配比和对苯二胺反应合成了 6FDA 物质的量分数 (在两种酰亚胺二酸单体中) 分别为 10% 和 25% 的含氟共聚酰胺酰亚胺 (PAI-F10 和 PAI-F25), 同时按照相同工艺合成了不含 6FDA 的共聚酰胺酰亚胺 (PAI-F0)。利用差示扫描量热仪测试了这 3 种聚合物的非等温结晶过程及其熔融行为, 发现 PAI-F10 的结晶能力最强, 其次为 PAI-F0, PAI-F25 的结晶现象不明显。采用 Jeziorny 法和 Mo 法分析了 PAI-F0 和 PAI-F10 的非等温结晶动力学, 发现在较低降温速率下, PAI-F10 生成晶体的能力更强, 结晶度更高。进一步利用 Kissinger 方程求得 PAI-F0 和 PAI-F10 结晶活化能, 发现 PAI-F10 具有更低的结晶活化能。以上研究结果表明含氟基团在低含量时可以促进聚酰胺酰亚胺的结晶能力, 而在高含量时却抑制了聚酰胺酰亚胺的结晶。

关键词: 含氟共聚酰胺酰亚胺; 非等温结晶动力学; 差示扫描量热法

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0090-06

Influence of Fluorinated Group on Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(amide imide)s

Wang Zequn, Bai Zhiwei, Shao Ningning, Wang Yanbin, Wang Biaobing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : Two novel diimide diacid monomers were synthesized via dehydration cyclization of 3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) with 11-aminoundecanoic acid, respectively. A series of fluorinated co-poly(amide imide)s with 10% or 25% 6FDA (mole fraction, in the two diimide diacid monomers) (PAI-F10 or PAI-F25) were synthesized from the as-synthesized diimide diacid monomers with different ratio and p-phenylenediamine, meanwhile, the co-poly(amide imide) without 6FDA (PAI-F0) was synthesized with the same synthesis technology. The nonisothermal crystallization and melting behavior of the three polymers were tested by differential scanning calorimetry, it is found that PAI-F10 has the best crystallizability, secondly for PAI-F0, and the crystallization phenomenon of PAI-F25 is not obvious. Nonisothermal crystallization kinetics of PAI-F0 and PAI-F10 were analyzed by the Jeziorny equation and Mo method, it indicates that under lower cooling rate, the crystal generation ability of PAI-F10 is better, and the crystallinity is higher. The crystallization activation energy (ΔE) of PAI-F0 and PAI-F10 were further calculated using Kissinger equation and the lower ΔE of PAI-F10 can be got. The results mentioned above show that the fluorinated groups can promote the crystallization ability at its low content, but inhibit the crystallization ability at its high content.

Keywords : fluorinated co-poly(amide imide) ; nonisothermal crystallization kinetics ; DSC

聚酰胺酰亚胺 (PAI) 集聚酰胺和聚酰亚胺的优异性能于一体, 保留了聚酰亚胺的力学性能和耐热性的同时, 还兼具了聚酰胺的加工性^[1-2], 广泛应用于航天、汽车及微电子行业^[3]。含氟 PAI 在 PAI 优良性能的基础上同时增强了疏水性、介电性、透光性和溶解性^[4-6], 使其凸显出更优良的性能, 其合成工艺及基本性质已有文献报道, 但非等温结晶动力学的研究尚属少见, 而在实际生产加工中, 大多工艺在非等温条件下完成, 因此有必要对其进行非等温结晶动力学研究。笔者采用共聚^[7]的方法在基于 3,

3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA) 的二酸单体中混入部分六氟二酐 (6FDA) 单体来合成 PAI, 从而引入含氟基团, 再通过非等温结晶动力学^[3,8-10]来研究氟的引入对于 PAI 结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

6FDA, ODPA : 分析纯, 常州阳光药业有限公司

联系人: 王标兵, 教授, 博导, 主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期: 2015-12-17

司;

11-氨基十一烷酸:工业级,重结晶提纯后使用,市售;

冰醋酸:分析纯,上海申博化工有限公司;

对苯二胺:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),吡啶(Py),亚磷酸三苯酯(TPP):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

无水氯化钙(CaCl_2),无水氯化锂(LiCl):分析纯,无锡亚盛化工有限公司;

无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数显恒温水浴锅:HH-1S型,金坛市杰瑞尔电器有限公司;

真空干燥箱:DHG-9036A型,上海圣欣科学仪器有限公司;

循环水式真空泵:SHZ型,巩义市予华仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000型,美国PE公司。

1.3 单体合成

将11-氨基十一烷酸(8.4548 g,42 mmol),6FDA(8.8848 g,20 mmol)和冰醋酸(25 mL)加入到100 mL三口烧瓶中,在 N_2 保护下117℃回流冷凝,机械搅拌5~7 h,冷却,旋蒸,盐酸盐析,得到产物,真空烘干得到含6FDA的酰亚胺二酸单体(DIDA)(DIDA-6FDA)。

以ODPA代替6FDA,采用相同工艺参数合成含ODPA的DIDA(DIDA-ODPA)。

DIDA-6FDA和DIDA-ODPA合成反应式如图1所示。

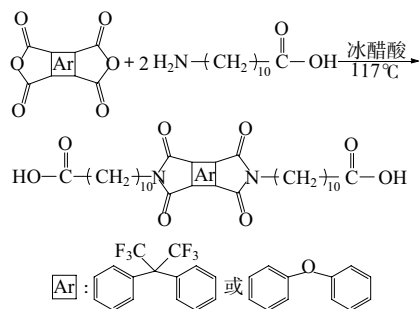


图1 DIDA-6FDA和DIDA-ODPA合成反应式

1.4 PAI及含氟共聚PAI合成

取3.6 mmol DIDA-ODPA,3.78 mmol 对苯二

胺,4.5 mL TPP,4 mL Py,10 mL NMP,2.5 g 无水 CaCl_2 和1.5 g 无水LiCl加入到100 mL三口烧瓶中,机械搅拌, N_2 环境下80~140℃反应10 h,合成产物用无水乙醇沉降,60℃热水清洗,真空干燥得不含氟的PAI(记为PAI-F0)。

取一定量的DIDA-6FDA和DIDA-ODPA(两种单体总量仍为3.6 mmol),采用相同工艺参数制备含氟共聚PAI,其中6FDA含量为DIDA-6FDA和DIDA-ODPA总物质的量的10%和25%,相应的含氟共聚PAI记为PAI-F10和PAI-F25。含氟共聚PAI的合成反应式如图2所示。

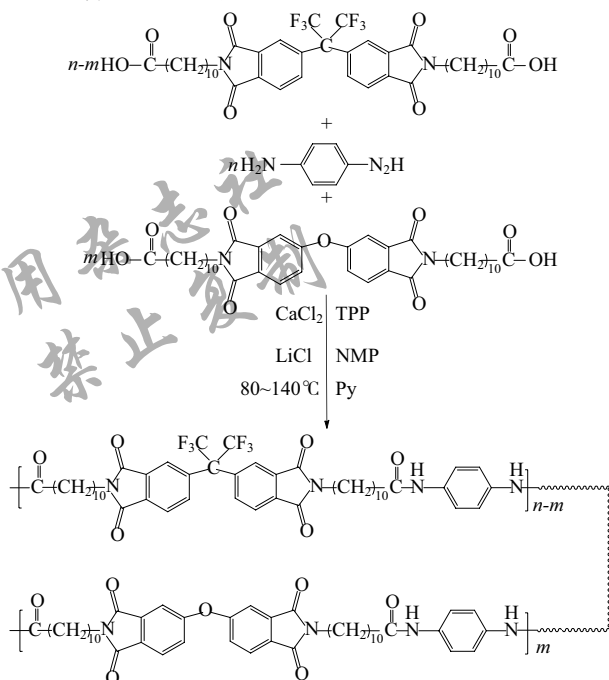


图2 含氟共聚PAI的合成反应式

1.5 测试与表征

采用DSC研究PAI,PAI-F10和PAI-F25的结晶过程:首先称取5~8 mg样品,先以100℃/min的速率升温至270℃,保温3 min,消除热历史,然后以2.5℃/min的速率降温至30℃,得到结晶曲线,后以20℃/min的速率升温至270℃,得到熔融曲线,保温1 min,重复之前降温、保温、升温过程(降温速率分别为2.5,5,10,20℃/min,升温速率为20℃/min)。

2 结果与讨论

2.1 不同降温速率下非等温结晶及熔融曲线

图3和图4分别为PAI-F0和PAI-F10的非等温结晶及熔融曲线。由图3a和图4a可以看出,随着降温速率的增大,结晶峰温度均向低温方向移动,且峰型逐渐变宽。这是由于在较低的降温速率下,体系的过冷度较低,聚合物的大分子链有充分的时间

间在较高温度下形成较为完善的晶体,结晶过程在较高温度下完成,且由于其结晶更为完善,所以结晶焓较高;相反,降温速率较快时,聚合物熔体分子链整齐排列形成晶体的速率跟不上温度下降的速率,结晶需要更低的温度,只能在低温段成核结晶,出现结晶滞后,同时结晶驱动力的增大提高了结晶速率,使结晶在低温区域内较快完成,从而使初始结晶及结晶峰的温度向低温移动,峰的形状逐渐变宽,结晶温度的范围变大^[10]。

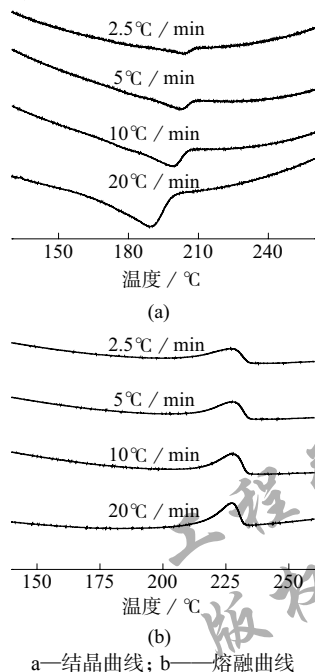


图3 PAI-F0在不同降温速率下的非等温结晶及熔融曲线

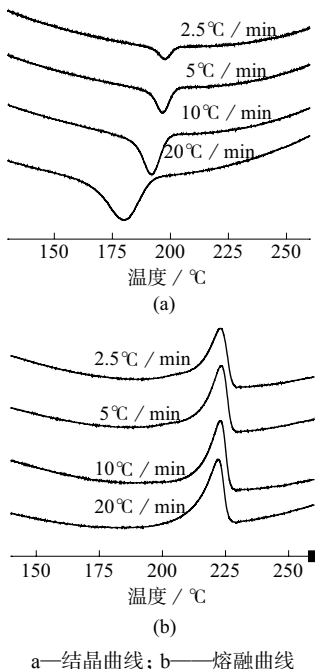


图4 PAI-F10在不同降温速率下的非等温结晶及熔融曲线

由图3b和图4b可以看出,随着降温速率增大,熔融峰有向低温方向移动的趋势,这是由于聚合物降温速率过快时,结晶速率快,结晶温度低,与在较高温度下缓慢形成的晶体相比,结晶相对不完善,晶体熔融温度也相对较低。

图5为PAI-F25的非等温结晶曲线,在图5中没有出现明显的结晶放热峰,可看出PAI-F25的结晶性能较差,远低于PAI-F0和PAI-F10,因此可视为非结晶聚合物,不再予以讨论。

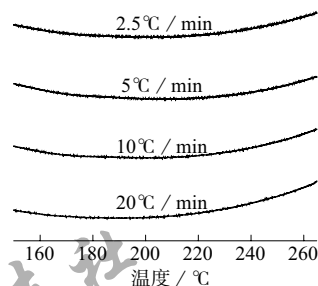


图5 PAI-F25在不同降温速率下的非等温结晶曲线

表1和表2为从图3和图4得到的PAI-F0与PAI-F10非等温结晶过程中的动力学参数。从表1和表2可以看出,PAI-F10在相同降温速率下的结晶放热焓均高于PAI-F0,由此可以看出,等质量的PAI-F10在结晶时放出的热量高于PAI-F0,且在相同降温速率下,前者的 X_p 高于后者,因而可以说明PAI-F10的结晶能力强于PAI-F0。

表1 PAI-F0非等温结晶过程中的动力学参数

$\Phi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	t_p / min	$\Delta H_c /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$X_p / \%$
2.5	211.81	191.17	204.43	2.956	-11.381 8	30.615
5	210.32	189.04	202.59	1.548	-9.958 9	36.228
10	209.38	181.50	199.65	0.975	-9.196 1	32.176
20	203.30	163.63	190.64	0.634	-8.582 3	36.176

注: Φ 为降温速率; T_0 为PAI的结晶初始温度; T_i 为PAI的结晶结束温度; T_p 为PAI的结晶峰值温度; t_p 为PAI的结晶峰温度对应的时间; ΔH_c 为PAI的结晶放热焓; X_p 为PAI的结晶峰温度对应的结晶度。

表2 PAI-F10非等温结晶过程中的动力学参数

$\Phi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_i / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	t_p / min	$\Delta H_c /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$X_p / \%$
2.5	207.46	188.91	197.75	3.888	-17.270 4	51.355
5	204.88	187.73	196.81	1.616	-15.476 1	50.002
10	202.47	179.25	192.28	1.021	-15.220 7	46.239
20	195.56	157.85	180.26	0.766	-10.593 1	46.143

2.2 Jeziorny法研究非等温结晶动力学

Avrami方程广泛应用于等温结晶动力学,其表现形式为:

$$1 - X(t) = \exp[-kt^n] \quad (1)$$

式(1)中 $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度; k 为常数; n 为Avrami指数。然而在非等温结晶动力学研究

过程中,应用此方程得到的参数物理意义并不明确,得到的 Avrami 指数 n 被称为表观 Avrami 指数。A. Jeziorny^[11] 认为,将非等温结晶过程看成等温结晶过程来处理,需要用降温速率来修正结晶速率常数:

$$1 - X(t) = \exp[Z_t t^n] \quad (2)$$

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\Phi} \quad (3)$$

式 (2) 和式 (3) 中 Φ 为降温速率; Z_t 为复合结晶速率常数; Z_c 为经降温速率修正后得到的表征非等温结晶过程的结晶速率常数。

对式 (2) 取对数后:

$$\lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_t \quad (4)$$

根据 Jeziorny 法以 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图,得到如图 6 所示的曲线。图 6 中曲线大致被分为初次结晶和二次结晶两个阶段^[12],两段曲线都具有良好的线性关系,由拟合曲线可得到表观 Avrami 指数、结晶速率常数和半结晶时间,如表 3 和表 4 所示。

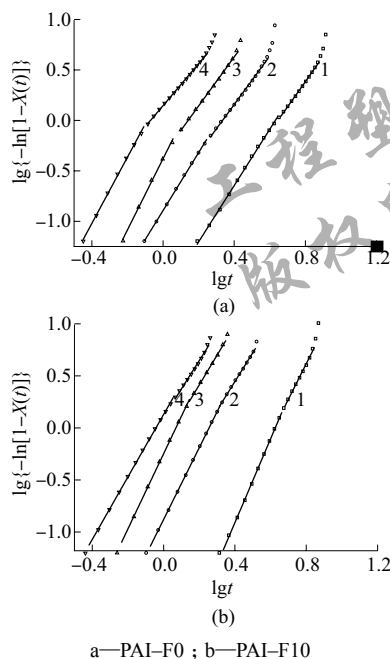


图 6 不同降温速率下 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 的拟合曲线

表 3 PAI-F0 的 Avrami 指数,结晶速率常数和半结晶时间

$\Phi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	初次结晶			二次结晶			$t_{1/2} /$ min
	n_1	Z_{t1}	Z_{c1}	n_2	Z_{t2}	Z_{c2}	
2.5	2.790	0.0173	0.1973	2.50	0.0242	0.2257	3.732
5	2.873	0.1279	0.6628	2.41	0.1570	0.6906	1.836
10	3.530	0.4177	0.9164	2.43	0.4550	0.9243	1.188
20	3.283	1.9616	1.0343	2.08	1.4012	1.0170	0.736

注: $t_{1/2}$ 为半结晶时间。

由表 3 和表 4 可以看出,非等温结晶速率常数 Z_c 随降温速率的增大而增大,半结晶时间随降温速

表 4 PAI-F10 的 Avrami 指数,结晶速率常数和半结晶时间

$\Phi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	初次结晶			二次结晶			$t_{1/2} /$ min
	n_1	Z_{t1}	Z_{c1}	n_2	Z_{t2}	Z_{c2}	
2.5	4.03	0.0030	0.0982	3.41	0.0077	0.1430	3.848
5	3.45	0.1319	0.6669	2.76	0.2197	0.7385	1.616
10	3.61	0.5647	0.9445	2.86	0.6942	0.9642	1.055
20	3.00	1.3470	1.0150	2.72	1.2691	1.0120	0.796

率的增大而减小,说明降温速率增大有利于加快结晶,但是此时分子链没有充足的时间堆砌而使结晶不完善,结晶能力下降。PAI-F0 和 PAI-F10 的 Z_c 和半结晶时间较为接近,表明两种聚合物的结晶速率相当。

由表 3 和表 4 还可看出,两个结晶阶段的表观 Avrami 指数略有不同,说明前后两个阶段的成核方式有一定差别,二次结晶的表观 Avrami 指数较初次结晶的小,这可能是因为晶体生长后期晶粒之间相互接触吞并,使晶体生长维度降低,从而造成上述现象。比较 PAI-F0 和 PAI-F10,在降温速率较低时,PAI-F10 的初次结晶表观 Avrami 指数高于 PAI-F0,可以理解为在降温速率较低时 PAI-F10 的晶体生长维度更大,生长的能力更强,其生成晶体的能力强于 PAI-F0。

2.3 Mo 法研究非等温结晶动力学

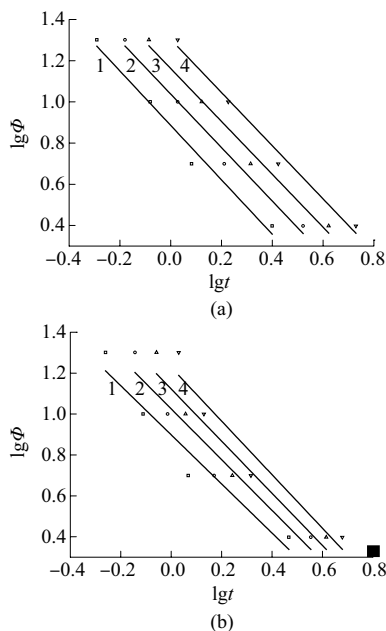
刘结平等^[13]将 Avrami 方程和 Ozawa 方程综合,来处理非等温结晶过程:

$$\lg Z_t + n \lg t = -m \lg \Phi + \lg k(T) \quad (5)$$

$$\lg \Phi = -\alpha \lg t + \lg F(T) \quad (6)$$

式 (5) 和式 (6) 中 $F(T) = [k(T)/Z_t]^{1/m}$ (其中, m 为 Ozawa 指数),其意义为单位时间内达到某一结晶度时需要选取的降温速率; $\alpha = n/m$ 。以 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 作图拟合,得到图 7 所示拟合曲线,根据其斜率及截距计算出 α 和 $F(T)$ 列于表 5 中。

从图 7 可以看出两种聚合物非等温结晶过程具有较好的线性关系,表明 Mo 法适用于本研究体系。由表 5 中得出的数据可看出, α 随着结晶度的变化几乎不变,这说明表观 Avrami 指数和 Ozawa 指数之间有一定的比例关系,根据表观 Avrami 指数可以获得物理意义明确的 Ozawa 指数。 $F(T)$ 值随着结晶度增大而增大,这表明在一定时间内,得到较高的结晶度需要更高的降温速率,进一步说明提高降温速率可以使晶体快速形成,即提高了结晶速率。同时,当相对结晶度为 60% 或 80% 时, PAI-F10 的 $F(T)$ 较 PAI-F0 的低,表明 PAI-F10 在较低降温速率下可达到更高的结晶度,即其生成晶体的能力更强。



a—PAI-F0; b—PAI-F10

相对结晶度: 1—20%; 2—40%; 3—60%; 4—80%

图7 不同相对结晶度下 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 的拟合曲线表5 不同相对结晶度下的 α 值和 $F(T)$

相对结晶度 / %	PAI-F0		PAI-F10	
	α	$F(T)$	α	$F(T)$
20	1.321 7	7.687 9	1.200 8	7.914 1
40	1.298 1	10.906 6	1.240 7	10.598 6
60	1.283 8	14.515 4	1.275 1	13.259 3
80	1.291 0	20.118 7	1.310 3	16.892 7

2.4 结晶活化能

为了进一步研究 PAI-F0 和 PAI-F10 的结晶能力,利用 Kissinger 公式计算 PAI 的结晶表观活化能:

$$d \ln(\Phi/T_p^2)/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (7)$$

式(7)中 ΔE 为结晶表观活化能, R 为气体常数。

对式(7)计算得:

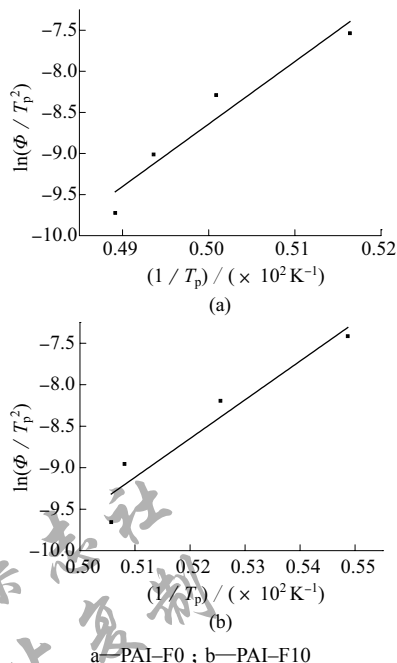
$$\ln(\Phi/T_p^2) = -\frac{\Delta E}{R} \times \frac{1}{T_p} + c \quad (8)$$

以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,得到图8,由此分别计算 PAI-F0 和 PAI-F10 的结晶表观活化能为 -632.11 kJ/mol 和 -388.10 kJ/mol 。根据高分子结晶理论,聚合物的结晶表观活化能包括高分子链迁移活化能和成核活化能,熔体降温结晶时,成核活化能为决定因素。相比较而言, PAI-F10 的成核活化能更低,具有更好的结晶能力。

2.5 现象分析

在 PAI-F0, PAI-F10 和 PAI-F25 这3种 PAI 中,含氟酸酐的含量逐渐递增,含氟基团具有较强的电负性,同时在 PAI 中会产生位阻,故理论上引入 6FDA 会降低 PAI 的结晶性能。但由上述分析可

知,3种 PAI 中结晶能力的高低排序为 PAI-F10 > PAI-F0 > PAI-F25。这可能是由于 ODPA 中的两个苯环会形成共轭,降低链柔性,对结晶造成阻碍,

图8 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的拟合曲线

而 6FDA 中的苯环之间由于有一 CF_3 的存在,打破了两个苯环之间的共轭,具有相对更好的链柔性,故引入 6FDA 之后,整体的链柔性会有所增加,从而有利于分子链的堆砌。然而另一方面,含氟基团 CF_3 会增加链与链之间的距离,降低链与链之间的相互作用,随着含氟量的增大,链之间的距离也随之变大,反而阻碍了链与链之间的堆砌,从而影响了 PAI 的结晶,这也解释了 PAI-F25 结晶能力相较于 PAI-F0 和 PAI-F10 大幅下降的原因。

3 结论

(1) DSC 分析结果表明, PAI-F0 和 PAI-F10 具有较高的结晶能力,而 PAI-F25 结晶现象不明显,结晶能力相对较差。在相同的降温速率下, PAI-F10 的结晶放热焓和结晶度高于 PAI-F0。

(2) Jeziorny 法和 Mo 法可较好地应用于计算 PAI-F0 和 PAI-F10 的非等温结晶动力学参数。Jeziorny 法和 Mo 法均表明在较低的降温速率下, PAI-F10 生成晶体的能力高于 PAI-F0。由 Kissinger 方程计算得到的结晶活化能表明 PAI-F10 成核活化能更低,更容易结晶。

(3) 适量含氟基团的引入可提高 PAI 的结晶能力,但当含氟基团含量较高时, PAI 的结晶能力相对较差。

参考文献

- [1] Yang Chin-Ping, Su Yu-Yang. Synthesis and properties of novel fluorinated poly(amide-imide)s from the 4,4'-bis(4-trimellitimid-2-trifluoromethylphenoxy) biphenyl and aromatic diamines[J]. Journal of Polymer Research, 2005, 12(1):17-22.
- [2] 杨云峰, 胡国胜. 含酰亚胺结构聚酰胺的合成研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(3):36-38.
Yang Yunfeng, Hu Guosheng. Study on synthesis of polyamide containing imide structure[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(3):36-38.
- [3] 王玮, 党国栋, 贾赫, 等. 一种典型半结晶型聚酰亚胺的非等温结晶动力学[J]. 高分子学报, 2011(11):1 273-1 277.
Wang Wei, Dang Guodong, Jia He, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of a typical semicrystalline polyimide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(11):1 273-1 277.
- [4] Li Qing, Xiong Haoran, Pang Long, et al. Synthesis and characterization of thermally stable, hydrophobic hyperbranched polyimides derived from a novel triamine[J]. High Perform Polym, 2015, 27(4):426-438.
- [5] Pandiyan S, Brown D, Neyertz S, et al. Carbon dioxide solubility in three fluorinated polyimides studied by molecular dynamics simulations[J]. Macromolecules, 2010, 43:2 605-2 621.
- [6] Meador M A B, McMillon E, Sandberg A, et al. Dielectric and other properties of polyimide aerogels containing fluorinated blocks[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(9):6 062-6 068.
- [7] Purushothaman R, Bilal I M. Development and characterization of homo, co and terpolyimides based on BPDA, BTDA, 6FDA and ODA with low dielectric constant[J]. J Polym Eng, 2014, 34(9):867-873.
- [8] 闵敏, 芦艾, 戴厚益, 等. 聚苯硫醚/玻璃微珠复合材料体系的相容性及非等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(1):59-64.
Min Min, Lu Ai, Dai Houyi, et al. Compatibility and non-isothermal crystallization kinetics of PPS/GB[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1):59-64.
- [9] 王学火, 孙朝阳, 吕珏, 等. PTT 的等温与非等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11):65-69.
Wang Xuehuo, Sun Chaoyang, Lü Jue, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of PTT[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):65-69.
- [10] Wang Dong, Gao Jungang. Melting, nonisothermal crystallization behavior and morphology of polypropylene / random ethylene-propylene copolymer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(3):670-678.
- [11] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1 142-1 144.
- [12] 高磊, 郭卫红. 含氟聚丙烯的微结构和性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
Gao Lei, Guo Weihong. The study on the microstructure and property of fluorinated polypropylene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [13] 刘结平, 莫志深. 聚合物结晶动力学[J]. 高分子通报, 1991(4): 199-207.
Liu Jieping, Mo Zhishen. Crystallization kinetics of polymers[J]. Polymer Bulletin, 1991(4):199-207.

2016 年一季度塑料制品出口存压力

海关最新统计数据 displays, 2015 年 12 月份我国塑料制品出口量为 94 万 t, 1~12 月为 973 万 t, 与 2014 年同期相比增加 2.3%。

分析师徐时楠表示, 2015 年, 全球经济表现乏力、复苏相对缓慢曲折, 而国内经济下行压力更是凸显, 因此外贸企业也将迎来新常态。2015 年, 我国出口机电产品 8.15 万亿元, 增长 1.2%, 占出口总值的 57.7%, 较上年提升 1.7%。同期, 纺织品、服装、箱包、鞋类、玩具、家具、塑料制品等 7 大类劳动密集型产品出口总值 2.93 万亿元, 下降 1.7%, 占出口总值的 20.7%。其中, 玩具、家具、箱包、塑料制品出口保持增长。

徐时楠表示, 我国塑料制品行业因下游应用广泛呈现出多种特征。2016 年将在澳大利亚举办国际塑料展会, 塑料和橡胶工业一直是澳大利亚经济重要的组成部分, 也为我国相关企业提供了广阔的贸易机会。一方面是我国的塑料机械, 一方面是我国的塑料制品生产, 塑料机械的发展为塑料制品行业提供加工装备, 两者相互促进, 带动发展。我国的塑料机械一直在澳大利亚占有比较明显的价格优势, 随着澳大利亚对于环保型塑料的需要, 各种高档塑料机械及相关制品的需求率也会大大升高。

当下, 我国塑料制品的外贸发展依然存在一些困难, 与欧盟、日本的双边贸易均在下降, 今年一季度我国的出口压力仍将较大。澳大利亚物产丰富, 经济相对发达, 购买力强, 但塑料工业稍显偏弱, 80% 的塑料制品依靠进口, 对于我国的塑料机械制造商和塑料制品生产企业来说, 无疑存在大量潜在的市场。

(国际商报)

北美塑料树脂市场 2015 回顾

2015 年北美聚丙烯 (PP) 企业表现较好, 但聚苯乙烯 (PS), 可发性 PS (EPS) 和聚氯乙烯 (PVC) 状态不佳。

PP 销售增长了 5.3% 至 780 万 t, 美国国内销售增长了 6.3%, 但出口下降了 23%。表现良好的 PP 市场包括注塑家用品, 片材和薄膜。

PS 销售略降 1.1% 至 200 万 t。仅仅在电子电器市场获得了微弱的 1.7% 增长, 但其它市场停滞或者大幅后退。食品包装仍然是最大的 PS 市场, 占 62%。EPS 销售未见增长, 出口也有衰退, 总销售为 43 万 t。

PVC 增长乏力, 因为美国房产建设并未带来建筑市场预期的高增长。建筑业占 PVC 销售的 62%。PVC 管道销售增长了 1%, 挤出门窗增长了 1.8%, 栅栏和阳台材料增长了 3.4%, 但房屋外壁板方面的销售下滑了 5.6%。(塑新网)