

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.024

酶解木质素液化降解制备酚醛树脂用酚类化合物的研究^{*}

周静¹, 胡立红^{1,2}, 周永红¹, 薄采颖¹, 梁兵川¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要:以草酸为催化剂、苯酚为液化剂对酶解木质素(EHL)进行液化降解,制备可以部分代替苯酚用于合成酚醛树脂(PF)的EHL液化产物。采用凝胶渗透色谱法、傅立叶变换红外光谱法、高效液相色谱法及气相色谱-质谱联用仪研究了液化产物的结构和分子量变化情况,并探讨了EHL与苯酚的物质的量之比、反应温度、反应时间、催化剂用量等对液化产物分子量的影响,最后初步探讨了EHL液化产物在PF合成中的应用情况。结果表明,EHL在液化降解过程中其分子发生化学键的断裂使得分子量减小,同时生成一系列酚类及烷基化合物;EHL及其液化产物与部分苯酚发生反应,降低了游离苯酚的含量;以液化产物分子量为指标,得到了初步优化的液化降解条件:EHL与苯酚的物质的量之比为1:2,反应温度为135℃,反应时间为2 h,催化剂的用量为苯酚质量的4%,此时制备的液化产物具有较小的分子量,可提供较多的反应活性点;在此优化条件下,当EHL液化产物替代量为苯酚质量的20%时,由其合成的PF的性能与传统热塑性PF相当。

关键词:酶解木质素;催化;液化;降解;热塑性酚醛树脂

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0101-06

Liquefied Degradation of Enzymatic Hydrolysis Lignin for Preparing Phenolic Compound used to Synthesize Phenolic Resin

Zhou Jing¹, Hu Lihong^{1,2}, Zhou Yonghong¹, Bo Caiying¹, Liang Bingchuan¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The liquefied degradation of enzymatic hydrolysis lignin (EHL) was done by using oxalic acid as catalyst and phenol as liquefaction agent, then the EHL liquefaction products used for replacing phenol partially to synthesize thermoplastic phenolic resin (PF) were prepared. The change conditions of the structure and molecular weight of the liquefaction products were studied through GPC, FTIR, HPLC and GC-MS and the effects of molar ratio of EHL and phenol, reaction temperature, reaction time and the catalyst content on the molecular weight of the liquefaction products were studied, at last, the application of the liquefaction products on the synthesis of PF was investigated preliminarily. The results show that the chemical bond fracture in EHL molecules occurs and the molecular weight decreases in the process of liquefied degradation, meanwhile, a series of phenolic compounds and alkyl compounds were generated. The content of free phenol decreases due to EHL and its liquefaction products reacting with phenol. The optimization process conditions of liquefied degradation are as follows: the molar ratio of EHL and phenol is 1:2, the reaction temperature is 135 °C, the reaction time is 2 h and the catalyst content is 4% of phenol mass. Under the optimization process conditions, the liquefaction products have minor molecular weight and can provide more reactivity, meanwhile, when the replacement content of the liquefaction products is 20% of phenol mass, the performances of PF synthesized by the liquefaction products are equal with traditional thermoplastic PF.

Keywords: EHL; catalytic; liquefaction; degradation; thermoplastic phenolic resin

随着石油石化资源的日益减少,化工材料产品将趋于多元化发展。生物质是储量丰富的可再生资源,将其通过化学加工的方法,转化成可以制备高分子材料的化学资源是一个重要的发展趋势。木质素是生物质的重要化学成分之一,木质素液化正是为

了高效利用木质素而发展起来的一门新兴技术。通过液化的木质素可以更好地用于合成胶粘剂、泡沫

^{*} 国家 863 计划项目(2013AA050703)

联系人:周永红,研究员,主要从事生物质化学转化与应用研究

收稿日期:2013-11-26

塑料^[1]等新型高分子材料。酶解木质素(EHL)是生物质发酵制备燃料乙醇的过程中产生的一种新型木质素^[2-3]。

国内外学者对 EHL 的研究有很多, Jin Yanqiao 等^[4]利用 EHL 部分替代苯酚和甲醛反应合成酚醛树脂(PF)胶粘剂,并研究了 EHL 替代率对胶黏剂 pH 值、游离酚含量、游离醛含量及胶黏剂的粘结强度等性能的影响。Lü Qiufeng 等^[5]将 EHL 与氨基酸[甘氨酸(Gly)、胱氨酸(Cys)]进行 Mannich 接枝共聚反应,制得具有生物吸附能力的新型吸附剂 EHL-Gly 和 EHL-Cys。He Zhiwei 等^[6-7]用 EHL 与苯胺(PANI)反应制得 PANI/EHL,研究发现, PANI/EHL 对 Au(III) 离子有很好的吸附能力。Zhou Xiaoyan 等^[8]研究了如何利用 EHL 制备环境友好型复合材料,采用等离子体处理的方法对 EHL 进行改性,以提高 EHL 在复合材料中的替代率和材料的性能。Xu Mingyang 等^[9]将 EHL 与甲醛、三乙烯四胺(TETA)通过 Mannich 反应制得 EHL 乳化剂(EHLA),研究了反应温度、反应时间等因素变化对乳化剂各项性能的影响。

但是,对 EHL 的研究通常是直接将其参与共聚或者共混,由于分子量大、反应活性低,限制了 EHL 的替代量,为了达到高效利用 EHL 的目的,笔者采用催化液化的方法,将 EHL 变成小分子化合物,提高反应活性,增加替代量。并采用对设备腐蚀小的有机弱酸草酸作为催化剂、苯酚作为液化剂对 EHL 进行催化液化,液化产物可以直接参与热塑性 PF 的制备。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

EHL: 山东龙力生物科技股份有限公司;

草酸、氯仿: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

苯酚: 分析纯, 南京化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

集热式磁力搅拌器: DF-I 型, 上海维诚仪器有限公司;

电子天平: 上海浦春计量仪器有限公司;

旋转蒸发仪: RE-52AA 型, 上海亚荣生化仪器厂;

真空干燥箱: 上海一恒科学仪器有限公司;

循环水式真空泵: SHZ-D 型, 南京科尔仪器设备有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: Waters 1515GPC 型, 美国 Waters 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS 10 IR 型, 美国 Nicolet 公司;

高效液相色谱(HPLC)仪: LC-20A 型, 日本 Shimadzu 公司;

气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪: Agilent 7890/5975N 型, 美国 Agilent 公司。

1.3 EHL 液化产物的制备

将熔融的苯酚和催化剂草酸加至 100 mL 三口烧瓶中, 加热至 95℃, 待草酸完全溶解后, 加入 EHL, 恒温反应一定时间后停止。采用单因素实验对 EHL 与苯酚的质量比(以固液比表示, 下同)、反应温度、反应时间和催化剂占苯酚质量的百分数(以催化剂用量表示, 下同)等因素进行优化, 所设定的各因素的参数如表 1 所示。

表 1 液化降解反应条件

因 素	参 数			
固液比	1:1	1:2	1:3	1:4
反应温度/℃	95	115	135	155
反应时间/h	1.0	1.5	2.0	2.5
催化剂用量/%	4	5	6	7

1.4 EHL 液化产物的分离

液化降解前的 EHL 在氯仿中几乎不溶解, 而液化降解后的产物有一部分溶解。为了便于分析液化降解效果, 将液化降解后的 EHL 液化产物分离为两部分进行分析, 即不溶于氯仿的液化产物和溶于氯仿的液化产物。EHL 液化产物中不溶解的部分说明其分子结构变化较小, 在一定程度上仍然是一种大分子, 因此对这一部分采用 GPC 和 FTIR 从宏观上分析其分子量和结构的变化情况; 溶解部分是被降解后产生的小分子及游离苯酚, 通过 HPLC 和 GC-MS 对其主要化学成分进行分析, 并推测苯酚在液化过程中的作用。

EHL 液化产物的分离方法如下: 将液化后的混合物冷却至室温, 加入氯仿稀释后抽滤, 用氯仿洗涤至滤滴无色, 滤渣于 50℃干燥恒重后得到不溶于氯仿的产物; 向滤液中加入蒸馏水, 混合后置于分液漏斗中, 静置分层, 下层为氯仿相, 上层为水相, 将氯仿相减压抽滤除去氯仿得到溶于氯仿的产物。

1.5 EHL 基 PF 的制备

将 EHL 液化产物降温至 70℃, 加入甲醛和部分苯酚(整个体系的酚、醛基团物质的量之比为 1:0.85, 液化产物的替代量为苯酚质量的 20%), 在

95℃下反应 2 h,减压蒸馏,制得 EHL 基 PF。

1.6 仪器分析与性能表征

(1) GPC 分析。

由于 EHL 在四氢呋喃中的溶解度小,所以为了提高分子量测量的准确度,采用 W. G. Glasser 等^[10]的方法对 EHL 进行乙酰化处理,然后再采用 GPC 仪对其及不溶于氯仿的液化产物进行测试。其中,HR1 和 HR2 Styragel 色谱柱 2 根串联(300 mm × 718 mm),流动相为四氢呋喃。将乙酰化 EHL 及其不溶于氯仿的液化产物溶解在四氢呋喃中,聚苯乙烯作为标样计算其相对分子量及其分布。检测器温度和柱温为 35℃;流速 1 mL/min;进样量 25 μL;检测器为示差折光检测器。

(2) FTIR 分析。

采用 FTIR 仪对 EHL 及其不溶于氯仿的液化产物进行分析,采用衰减全反射法、金刚石晶体,波数范围 400~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16 次。

(3) HPLC 分析。

采用 HPLC 仪对溶于氯仿的液化产物进行分析,进样量为 20 μL,色谱柱中流动相甲醇/水体积比为 1/3,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 254 nm。

(4) GC-MS 分析。

采用 GC-MS 仪检测氯仿溶解部分的组成成分。采用 HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.05 μm × 0.32 mm)、WSC 气相色谱工作站和氢离子火焰检测器。分析条件为 50℃(2 min)~200℃(5 min),升温速率 10℃/min,进样口 270℃,离子室 270℃,N₂为载气,流速 30 mL/min,进样量 0.1 μL。质谱接口温度 270℃,离子源温度 220℃,四级杆温度 100℃,质谱扫描范围 30~500 amu,分流进样,分流比 30:1,柱头压 103.4 kPa,进样量 0.1 μL。

2 结果与讨论

2.1 不溶于氯仿的液化产物分析与测试

(1) 分子量分析。

液化产物分子量及其分布是重要的液化产物结构参数,对液化产物的物理化学性质有着显著的影响。图 1 和图 2 为乙酰化 EHL 及不溶于氯仿的液化产物的 GPC 曲线图(图 2 的液化产物是在固液比、反应温度、反应时间和催化剂用量分别为 1:2,135℃,2 h 和 4% 的条件下制备的)。由图 1 和图 2 可以计算出, EHL 液化降解后,峰值分子量

由 5 742 降到 1 750,分子量变小说明在液化过程中有键的断裂,使得原来的 EHL 大分子变成相对较小的分子,增加可以参与 PF 合成反应的活性位点,从而提高利用率。另外,液化产物的分散系数(M_w/M_n)也减小。通过计算可知, EHL 的分散系数为 2.3,而不溶于氯仿的液化产物的分散系数为 1.6。

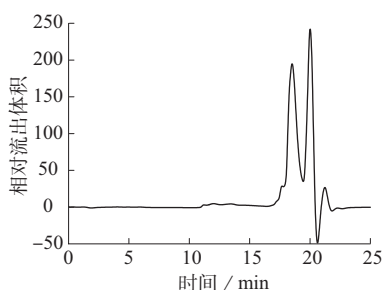


图 1 乙酰化 EHL 的 GPC 曲线

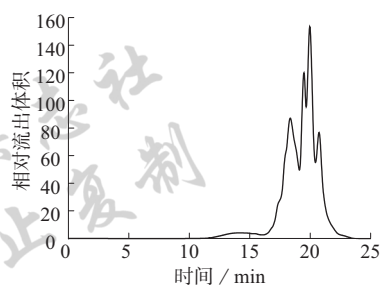


图 2 不溶于氯仿的液化产物的 GPC 曲线

图 3 为固液比对液化产物分子量的影响(反应温度、反应时间和催化剂用量分别固定为 135℃, 2 h 和 4%)。从图 3 可以看出,固液比为 1:1 时,液化产物分子量最小,虽然理论上较小的分子量可以使其具有更多的活性位点,但此时液化产物的黏度很大,故反而不利于其之后参与 PF 的合成反应,另外其与固液比为 1:2 时的分子量相差不大,故综合考虑固液比以 1:2 较为合适。

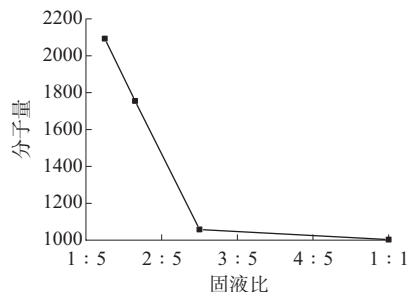


图 3 固液比对液化产物分子量的影响

图 4 为反应温度对 EHL 液化产物分子量的影响(固液比、反应时间和催化剂用量分别固定为 1:2,2 h 和 4%)。从图 4 可以看出,随着反应温度的升高,液化产物的分子量不断减小,当温度达到 135℃后,液化产物的分子量的变化很小,为了减少能耗,可认为反应温度在 135℃较为合适。

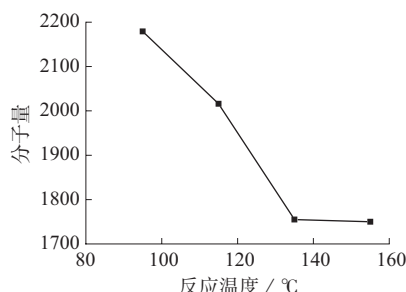


图4 反应温度对液化产物分子量的影响

图5为反应时间对EHL液化产物分子量的影响(固液比、反应温度和催化剂用量分别固定为1:2, 135℃和4%)。从图5可以看出,当液化反应时间为2 h时,液化产物分子量最小,故液化时间选为2 h较为合适。

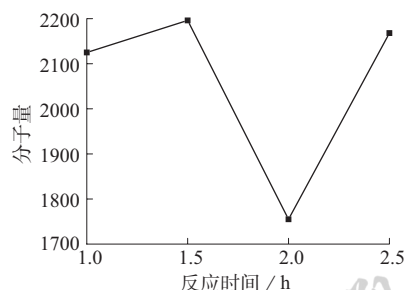


图5 反应时间对液化产物分子量的影响

图6为催化剂用量对EHL液化产物分子量的影响(固液比、反应温度和反应时间分别固定为1:2, 135℃和2 h)。从图6可以看出,当催化剂用量为5%时,液化产物分子量反而有所提升,此后随着催化剂用量的增加,分子量不断减小,当催化剂用量为6%时,液化产物分子量与催化剂用量为4%时的相差不大,本着节约成本的原则,认为催化剂的用量为4%时较为合适。

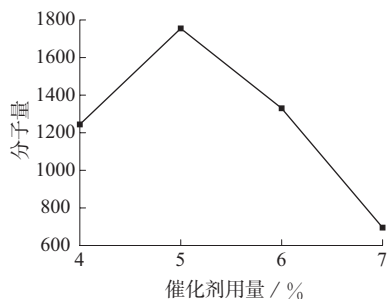


图6 催化剂用量对液化产物分子量的影响

(2) FTIR 分析

图7为EHL及不溶于氯仿的液化产物在最优液化降解条件下的FTIR谱图。相应的特征峰及其归属如表2所示。

从图7和表2可以看出,该部分液化产物保留了木质素的主要结构单元,例如,3365 cm⁻¹处的羟

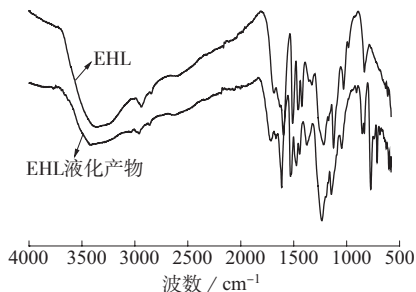


图7 EHL及不溶于氯仿的液化产物的FTIR谱图

表2 特征峰及其归属

吸收峰位置 / cm ⁻¹		主要归属
EHL	液化产物	
3365	3398	—OH 伸缩振动
2938	2938	C—H, —CH ₂ , —CH ₃ 伸缩振动
1685	1695	C=O 伸缩振动, 非共轭酮、羰基、酯基化合物
	1646	芳香核伸缩振动、C=O 伸缩振动
1596	1593	C=O 伸缩振动和芳香族骨架振动
1510	1510	芳香核振动
1459	1454	甲基或亚甲基的 C—H 弯曲振动
1422	1423	芳香核骨架振动与 C—H 面内弯曲振动
1328	1358	紫丁香基
1216	1214	C—C, C—O, C=O 伸缩振动
1123	1124	紫丁香核 C—H 面内弯曲
1029	1026	芳香族 C—H 面内弯曲振动, 伯醇中的 C—O 弯曲, C=O 振动
982	886	苯环取代
832	832	苯环对位取代
	752	苯环邻位取代
	691	苯环取代

基, 1328 cm⁻¹处的紫丁香基等。另外, 液化产物在752 cm⁻¹处出现强吸收峰, 该吸收峰表示苯环邻位取代^[11], 因此推测部分苯酚与未降解的EHL和该部分液化产物发生了反应。夏春等^[12]的研究表明高邻位热塑性PF中752 cm⁻¹处有该吸收峰, 这说明苯酚与木质素的反应对之后合成热塑性PF有利。

2.2 溶于氯仿的液化产物分析与测试

(1) 游离苯酚检测。

根据固液比算出反应前混合物中的苯酚含量, 并利用HPLC测试不同固液比下液化降解后溶于氯仿的液化产物中的游离苯酚含量, 结果如表3所示。

由表3可以看出, 该部分液化产物中的游离苯酚含量较液化降解反应前有所减少, 这说明苯酚不仅起到液化剂和稳定剂的作用, 也能够与EHL发生反应, 使液化产物带有结合酚, 为之后的酚醛缩合反应提供更多活性点。该结果验证了上述的FTIR分析结果, 也与郑志峰等^[13]对苯酚在液化过程中的作用研究结果是一致的。另外, 可以发现, 当固液比为1:2时, 游离苯酚含量的降低幅度最大, 说明此时苯酚与EHL的反应程度最高。

表3 固液比对液化产物中游离苯酚含量的影响

固液比	反应前混合物中苯酚 质量分数/%	液化产物中游离苯酚 质量分数/%
1:1	50	47.3
1:2	67	58.6
1:3	75	70.1
1:4	80	78.9

(2) GC-MS 分析。

溶于氯仿的主要是苯酚和液化产生的小分子物质,如 4,4'-亚乙烯联苯酚、二茂铁等化合物。表 4 为溶于氯仿的液化产物的 GC-MS 分析结果。由表 4 可以看出,占峰面积 97.69% 的主要成分是苯酚,而在 HPLC 测试结果中苯酚所占的比例要比这小得多,原因可能是 EHL 结构的复杂性,导致小分子仍然有一部分不能被气化,在结果中体现不出来。但是从表 4 可以看出,液化产物中除了有苯酚外还有新的酚类化合物和芳香族化合物,隋鑫金等^[14]也发现在木质素的液化过程中有 C—C 键的断裂,导致木素结构中脂肪族侧链与苯环的分离而产生一系列酚类及烷类化合物。

表4 液化产物中各化合物分布

峰	出峰时间/min	峰面积/%	谱库对照
1	8.254	97.69	苯酚
2	22.181	0.78	4,4'-亚乙烯联苯酚
3	23.125	0.04	4,4'-亚乙烯联苯酚
4	23.160	0.01	4,4'-亚乙烯联苯酚
5	23.411	0.47	二茂铁
6	25.694	1.00	环葵硅烷

2.3 EHL 液化产物制备热塑性 PF 的研究

表 5 示出在优化的液化降解条件下 EHL 液化产物替代 20% 的苯酚时 EHL 基 PF 与传统热塑性 PF 的合成工艺性和性能对比。由表 5 可以看出,在其它条件相同的情况下, EHL 基 PF 的得率、聚合速度、流淌度和软化点与传统热塑性 PF 相当,因此 EHL 液化产物可以达到制备模塑料用热塑性 PF 的要求。

表5 EHL 基 PF 与传统 PF 的合成工艺性和性能对比

树脂	得率/%	聚合速度/s	流淌度/mm	软化点/℃
传统 PF	81.7	113	59.0	95.4
EHL 基 PF	85.1	105	59.5	98.0

3 结论

(1) 采用有机弱酸草酸为催化剂、苯酚为液化剂对 EHL 进行液化降解,其液化产物可以直接部分替代苯酚参与热塑性 PF 的制备。

(2) EHL 在液化降解过程中其分子发生化学键的断裂,使得分子量减小,并生产一系列酚类及烷类化合物。同时, EHL 及其液化降解产物与苯酚发生了反应,降低了游离苯酚的含量。

(3) 以液化产物分子量为指标,根据单因素实验得到了初步优化的液化降解条件: EHL 与苯酚物质的量之比为 1:2,反应温度为 135℃,反应时间为 2 h,催化剂用量为苯酚质量的 4%。此液化降解条件下液化产物的分子量相对较小,可提供较多的反应活性点。

(4) 在 EHL 液化产物替代量为苯酚质量的 20% 的条件下, EHL 基 PF 的合成工艺性和软化点与传统热塑性 PF 相当,表明 EHL 液化产物可以替代部分苯酚参与热塑性 PF 的合成。

参考文献

- [1] 吴强林,方红霞,丁运生,等. 木质素基酚醛树脂泡沫塑料的结构与性能研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(11):69-73.
Wu Qianglin, Fang Hongxia, Ding Yunsheng, et al. Structure and properties of lignin based phenolic foam[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(11):69-73.
- [2] 汪爱兵,王响,洪虹,等. 酶解木质素的制备及其在聚氯乙烯改性中的应用[J]. 聚氯乙烯,2012,40(12):23-26.
Wang Aibing, Wang Xiang, Hong Hong, et al. Preparation of enzymatic hydrolysis lignin and its application in PVC modification[J]. Polyvinyl Chloride,2012,40(12):23-26.
- [3] 刘晓玲,程贤魁. 酶解木质素的分离与结构研究[J]. 纤维素科学与技术,2007,15(3):41-46.
Liu Xiaoling, Cheng Xiansu. Study on separation and structure of enzymatic hydrolysis lignin[J]. Journal of Cellulose Science and Technology,2007,15(3):41-46.
- [4] Jin Yanqiao, Cheng Xiansu, Zheng Zuanbin. Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin[J]. Bioresource Technology,2010,101(6):2046-2048.
- [5] Lü Qiufeng, Huang Zhenkun, Liu Bin, et al. Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids[J]. Bioresource Technology, 2012,104:111-118.
- [6] He Zhiwei, Lü Qiufeng, Zhang Jiayin. Facile preparation of hierarchical polyaniline-lignin composite with a reactive silver-ion adsorbability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2012,4(1):369-374.
- [7] He Zhiwei, He Lihong, Yang Jun, et al. Removal and recovery of Au(III) from aqueous solution using a low cost lignin-based biosorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2013,52(11):4103-4108.
- [8] Zhou Xiaoyan, Zheng Fei, Lv Chenglong. Properties of formaldehyde-free environmentally friendly lignocellulosic composites made from poplar fibres and oxygen-plasma-treated enzymatic hydrolysis lignin[J]. Composites:Part B,2013,53:369-375.

- [9] Xu Mingyang, Xie Yao, Jin Yanqiao, et al. Study on synthesis of enzymatic hydrolysis lignin modified amine as an asphalt emulsifier[C] // 2011 international conference on remote sensing, environment and transportation engineering. New York:IEEE, 2011:5 394-5 396.
- [10] Glasser W G, Jain R K. Lignin derivatives.I.Alkanoates[J].Holzforschung, 1993, 47(3):225-233.
- [11] 李荣启, 李远才, 张浩然, 等. 壳法用热塑性酚醛树脂的不同合成工艺对聚合速度和软化点的影响 [J]. 热加工工艺, 2003(5):8-12.
- Li Rongqi, Li Yuancai, Zhang Haoran, et al. The influence of different synthetic procedures of novolac for shell process on gelation speed and softing point[J]. Hot Working Technology, 2003(5):8-12.
- [12] 夏春, 李远才, 刘洋. 高邻位热塑性酚醛树脂的微波合成装置及实践 [J]. 造型材料, 2004(4):1-3.
- Xia Chun, Li Yuancai, Liu Yang. Synthesis device and practice for high-ortho novolac resins under microwave irradiation[J]. Foundry Engineering, 2004(4):1-3.
- [13] 郑志峰, 邹局春, 马天旗, 等. 核桃壳酸性液化过程中苯酚作用的研究 [C] // 2006 全国博士生学术论坛论文集. 北京: 北京林业大学, 2006:1 762-1 767.
- Zheng Zhifeng, Zou Juchun, Ma Tianqi, et al. Study on the role of phenol in liquefaction of walnut shell in acid[C] // Proceeding of 2006 Doctoral Forum of China. Beijing:Beijing Forestry University, 2006:1 762-1 767.
- [14] 隋鑫金, 武书彬. 蔗渣碱木素液化制备酚类化合物 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2011, 39(1):1-6.
- Sui Xinjin, Wu Shubin. Production of phenolic chemicals via liquefaction of alkali lignin from bagasse[J]. Journal of South China University of Technology:National Science Edition, 2011, 39(1):1-6.

2014 年 1 月份塑料市场点评

2014 年 1 月份, 美元指数冲高回落, 国际货币基金组织上调全球经济增长预期, 欧洲央行管委诺沃特尼日内也表示欧洲央行上调欧元区经济增长预期概率较大。乐观情绪在市场蔓延, 避险需求减弱。国内央行近日也通过逆回购向市场大量注资, 缓解了流动性紧张的局面。不过目前市场仍缺乏明确指引, 且临近岁末, 市场整体清淡, 商品弱势调整的格局还将持续。表 1 示出 2014 年 1 月份塑料市场涨跌榜。

表 1 2014 年 1 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	13 800	12 750	-7.6
拉丝级 PP	11 750	11 150	-5.11
注塑级 PP	11 900	11 450	-3.78
注塑级 PE-HD	11 900	11 800	-0.84
拉丝级 PE-HD	12 100	11 850	-2.07
薄膜级 PE-LLD	11 900	11 550	-2.94
电石法 5 型 PVC	6 278	6 214	-1.02
ABS	14 350	14 300	-0.35
PS	12 800	12 600	-1.56
PA66	23 150	23 150	0
PMMA CM205	16 600	16 400	-1.2
PA6	19 500	19 550	+0.26
PC1100	17 100	17 100	0
POM M90	9 700	9 700	0
PET	9 500	9 100	-4.21

1 PVC

PVC 供应充裕、需求平淡, 进入 1 月份 PVC 生产企业及贸易商积极让利出货, 国内 PVC 市场依旧延续阴跌行情。月中开始下游企业进入春节长假前的集中备货状态, PVC 生产企业及贸易商积极抓住机会降价出货, 整体交投尚可, PVC 价格创新低。月底, 下游备货完毕大部分停工放假, PVC 经销商报价也陆续企稳, 进入观望交付订单状态, 市场交投转淡, 节日气氛渐浓。卓创统计数据显示, 截止 1 月 22

日, 电石法 PVC 均价 6 214 元 /t, 环比下跌 1.57%, 较去年同期跌 2.23%。

2 聚烯烃

月初, 聚烯烃生产企业按照惯例小幅拉涨支撑市场, 市场价格短暂跟涨。中下旬, 聚烯烃市场开始呈现连续下滑态势。往年, 春节前终端工厂备货带动的传统聚烯烃原料活跃的交易性行情, 随着备货力度一年比一年差, 春节前聚烯烃原料基本成为跌势为主的市场行情。目前, 聚烯烃下游企业已经陆续放假, 随着春节的临近, 影响幅度和范围将日益扩大。

3 PA66

本月国内 PA66 市场持稳整理为主。2013 年国内工程塑料市场整体走低, PA66 方面延续弱势行情。元旦归来, 市场基本面缺乏利好提振。国内厂家装置多正常生产, 中间商对后市信心不足, 轻库存操作为主。本月中旬, 正值春节前集中备货期, 然而由于今年市场形势不佳, 终端用户自身订单不足, 加上盈利能力减弱, 备货积极性不高。听闻仅少数大型改性企业备货量较高, 中小型工厂依旧刚需采购, 市场成交量未出现大规模增长。国产料价格维持 23 000 ~ 23 300 元 /t。随着春节气氛渐浓, 下旬市场交投减缓。目前下游备货已基本结束, 场内成交冷清, 华东市场国产料报盘在 23 000 ~ 23 500 元 /t, 实盘趋向低端。下月市场正值春节假期, 交易日减少, 加之春节期间厂家库存将有所增加, 预计 PA66 下月市场利空主导, 价格或稳中趋弱。(卓创资讯)

大商所聚丙烯期货交易获利

中国证监会近日正式批复了大连商品交易所聚丙烯期货交易, 要求大商所统筹安排、精心组织、加强沟通协调, 完善监管制度和风险防范措施, 制定应对预案, 确保聚丙烯期货的顺利推出和平稳运行。合约具体挂牌时间将根据准备工作的进展和市场形势发展最后确定。(中色网)