

PET 阻燃技术的研究进展

顾军渭 张广成 史学涛 项士新 李 颖 张 翠

(西北工业大学应用化学系,西安 710072)

摘要 综述了近年来国内外添加型阻燃剂和结构型阻燃剂阻燃 PET 的最新研究进展,通过对两种阻燃技术及阻燃性能的比较,指出了 PET 阻燃技术的最新发展方向;总结了阻燃 PET 的阻燃性能测试方法,并对阻燃 PET 的品种、性能特点作了简单的介绍。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 阻燃剂 阻燃技术

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是1953年由美国Du Pont公司最早实现工业化的线性热塑性聚合物。PET在较宽的温度范围内能够保持优良的物理性能和力学性能,它的耐疲劳性、耐摩擦性优良,耐老化性优异,电绝缘性突出,对大多数有机溶剂和无机酸稳定,而且生产能耗低,加工性良好,因而一直被广泛用于塑料包装瓶、薄膜及合成纤维等^[1~4]。

目前PET用作工程塑料的发展势头良好,其应用领域基本上集中在电子电气、汽车及仪器仪表等工业,如在电子工业中用于制造要求耐热、电绝缘、力学强度高的零件;在汽车工业中用于制造质轻、耐冲击、耐摩擦的零件;在仪表工业中用于制造照相机外壳、仪表外壳、各种配件等。上述行业对零配件的安全性能尤其是阻燃性能的要求都较高,因此开发阻燃PET正日益成为PET材料的研究热点^[5,6]。

1 PET 的阻燃技术

和大多数阻燃高分子材料一样,当前PET阻燃材料主要是含有添加型阻燃剂的高分子材料,也有一小部分是含有反应型(结构型)阻燃剂的高分子材料。其中添加型阻燃剂阻燃的PET制备工艺简单,能够满足使用要求的阻燃剂品种多,但需要解决其分散性、相容性、界面性、持久性、毒性等问题;而采用结构型阻燃剂阻燃的PET具有相对的永久性,毒性较低,对被阻燃高聚物的性能影响也较小,但工艺相对复杂。

1.1 添加型阻燃剂阻燃 PET

添加型阻燃剂阻燃PET是在PET中添加阻燃剂,所用的阻燃剂与PET基本不发生化学反应,主要以物理方式分散于PET中而赋予PET阻燃性。在阻燃PET制备中,往往把阻燃剂按一定的配方制成母料,再与PET树脂共混。目前用于PET阻燃的添加型阻燃剂主要有卤系(溴系和氯系)、磷系和高分子三大类。

1.1.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂是有机阻燃剂中一个重要系列,由于其价格低廉、添加量少,且与高聚物材料的相容性和稳定性好,能保持阻燃制品原有的物化性能,是目前产量和用量最大的有机阻燃剂^[7]。

目前PET多用溴系阻燃剂阻燃。溴系阻燃剂的分解温度大多为200~300℃,与各种高聚物材料的分解温度相匹

配,因此能在最佳时刻于气相及凝聚相同时起到阻燃作用,添加量小,阻燃效果好,是目前应用最为广泛的阻燃剂^[8]。

在溴系阻燃剂中,十溴二苯醚(DBDPO)含溴量高,分解温度大于350℃,是一种纯度高、热稳定性极佳的溴化芳香族阻燃剂。但是自20世纪80年代以来,人们发现DBDPO的热解产物中含有多溴二苯并二恶烷(PBDD)和多溴二苯并呋(PBDF)两种有毒物质,其中后者具有强致癌作用,但关于这一问题的风险评估仍悬而未决,许多国家并没有采取措施加以限制。目前国内阻燃PET生产厂仍在广泛使用DBDPO为主要阻燃剂是基于成本的考虑。

随着安全和环保要求的提升,迫使国内外阻燃研究领域的科研人员积极寻找DBDPO的替代品。十溴二苯乙烷(Saytex 8010)是美国雅宝公司开发的专利产品,它是一种白色流散性粉末,含溴量为28%,熔点为350℃。该产品与DBDPO的分子量、热稳定性和含溴量相当。十溴二苯乙烷作为添加型阻燃剂被广泛地应用于PET、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的阻燃中。这种阻燃剂在使用过程中不会生成PBDD和PBDF,对环境不造成危害,因此不受欧洲Dioxin法案的限制^[9]。此外,它的耐热性、耐光性及不易渗析的特点都优于DBDPO,最可贵的是用其阻燃的塑料可以回收再利用,有利于环保,这是其它阻燃剂所无法比拟的。目前普遍认为十溴二苯乙烷是DBDPO最理想的替代品,它以其优良的性能在阻燃剂市场上颇具竞争力,是一种有广阔应用前景的阻燃剂,它在PET方面的应用也将越来越广泛^[10]。

此外,美国大湖公司开发的溴化苯乙烯均聚物阻燃剂(PBS-64HW)也具有热稳定性与色彩稳定性优异、不迁移、不喷霜、熔融可混、易加工等优点,正在逐渐被用于PET等热塑性聚酯的阻燃。

1.1.2 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是阻燃剂中最重要的一种。根据组成和结构的不同,磷系阻燃剂又分为无机、有机磷系阻燃剂两类。

有机磷系阻燃剂除了具有良好的阻燃效果外,兼有增塑剂、润滑剂的功效,所以主要用于塑料行业^[11]。有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯和磷盐等,其中应用最广的是磷

酸酯类阻燃剂。磷酸酯类阻燃剂来源丰富,品种多,价格低廉,是磷系阻燃剂的主要品种之一,被广泛应用于 PET 的阻燃。其典型品种有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三乙酯等。其中含溴三磷酸酯(TDBPPE)十分适用于阻燃 PET。TDBPPE 的特点是在同一分子内含有溴和磷,具有卤-磷协同效应,而且磷在 PET 中的阻燃效率甚高。用 TDBPPE 阻燃 PET 时,可以与 Sb_2O_3 并用,也可以单独使用。用 TDBPPE 阻燃 30% 玻纤增强 PET 时,铈酸钠与 TDBPPE 间存在对抗作用,可明显降低材料的氧指数及阻燃性。例如,用 15% TDBPPE 与 5% 铈酸钠阻燃 30% 玻纤增强 PET 时,材料的氧指数为 29.4%,UL 阻燃等级为 V-2 级(1.6 mm),燃烧时间为 5.1 s,但如果以 5% 的 TDBPPE 取代原配方中的 5% 铈酸钠,则材料的氧指数提高至 36.5%,阻燃性达 V-0 级,燃烧时间降为 0.1 s。对 PET 阻燃材料的氧指数而言,TDBPPE 的作用是显著的^[12]。

但是,作为添加型阻燃剂,磷酸酯均为液体,耐热性差,挥发性大,相容性差,且阻燃剂含磷量与阻燃效果大体成正比。因此开发具有耐热性和相容性好、易于使用等优点的固体高分子量的缩聚型磷酸酯成为磷系阻燃剂发展的必然^[13,14]。美国 Monsanto 公司^[15]开发的 Phosgard 2XC-20 就是一种非挥发性磷酸酯阻燃剂。此外,Stauffer 公司开发的 Fyrol 99^[16]为磷酸氯乙炔聚合物,也是一种高分子量的磷酸酯阻燃剂,具有低挥发性、耐水耐溶剂的特点,也被用于 PET 的阻燃。

马少君^[17]通过二氯磷酸苯酯和双酚 S 的溶液聚合合成了聚磷酸酯,可用于制备阻燃型 PET。研究表明,这种阻燃型 PET 的氧指数大于 28%,而未阻燃 PET 的氧指数则为 20%~22%。由于合成的聚磷酸酯阻燃剂的分解温度为 320℃,高于 PET 的合成、加工温度,故便于应用。今后磷酸酯类阻燃剂的研究和开发应用向热稳定性高、相容性好、分子量大的方向发展。随着塑料工业的迅速发展和人们阻燃意识的增强,磷系阻燃剂将有广阔的应用市场和发展前景。

红磷本身是一种很有效的无机阻燃剂。红磷阻燃 PET 的氧指数与红磷用量的平方根呈线性关系;阻燃 PET 的热分解产物中有磷酸酯,且红磷在 PET 中可形成热稳定性极佳的 P-O 键,在其表面形成酯交联,因而可抑制挥发性及低分子量裂解产物的生成,增大多环芳香族炭化层的生成速度,并可减少烟与有毒气体的释放。

1.1.3 高分子型阻燃剂

低分子溴系阻燃剂因易析出、易迁移、热稳定性差、不利于环保和持久性不佳等缺点而不能满足愈来愈高的阻燃要求,而高分子型阻燃剂因具有热稳定性好和不喷霜、不迁移等优点而深受用户青睐,成为人们研究开发阻燃剂的重点方向^[11]。高分子型阻燃剂相对分子量大、分解温度高,与 PET 基体的相容性好,在 PET 中分解产生 HBr 比较均匀,形成的 Br·可以夺取阻燃剂自身分子链上的氢,参与 PET 裂解过程中的交联反应而形成更多的交联产物,使最终残余物量增

大^[18,19]。

溴化环氧树脂(BEP)是近几年发展起来的一种新型高分子型阻燃剂,在国内外市场上日益受到重视。以前我国生产的 BEP 含溴量低、分子量小,仅作为绝缘灌封材料用于覆铜板行业。而最近研制成功的阻燃用 BEP 是含溴量高、分子量大的含溴环氧聚合物阻燃剂,为白色或近白色粉末,具有极好的熔体流动速率、较高的阻燃效率、优异的热稳定性和光稳定性,以及良好的物理力学性能和不起霜等优点,可用于 PET 的阻燃^[20]。

作为添加型高分子阻燃剂,溴代聚苯乙烯(BPS)具有良好的阻燃效果和热稳定性,可在 315℃下长期使用,是 PET、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、尼龙等工程用热塑性树脂的理想阻燃剂^[15]。同时,BPS 燃烧时不释放致癌物,是多溴二苯醚(PBDPO)类阻燃剂的代用品。A. M. D. Theodorus 等^[21]以高分子量 PET 为基体,用直径 10 μm、长 5 mm 的短玻璃纤维和活化处理过的滑石粉作增强剂,以 BPS 作阻燃剂,生产了导电性能较好、阻燃性能达 V-0 级、弯曲弹性模量大于 5 GPa 的 PET,可用作汽车继电器、变压器线圈等。

此外,PET 阻燃中应用最广泛的是苯氧端基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_4$)_n。如美国大湖公司推出的 BC-52 和 BC-58 就是该类阻燃剂的典型品种。这种阻燃剂能与 PET 熔融共混,加工流动性好、不析出,其阻燃效率仅次于 DBDPO 和十溴二苯乙烷,由于该阻燃剂与 PET 的相容性好,可赋予 PET 较高的阻燃效率、热稳定性和冲击性能,可用于 PET 的阻燃。

1.2 结构型阻燃剂阻燃 PET

结构型阻燃剂作为阻燃树脂的一个组分参与高聚物的合成反应,并成为高聚物分子链上的一个链节,显示出高阻燃性且无析出现象。在结构型阻燃剂中,含磷二元醇或三元醇可以用于阻燃 PET,但是已获得工业应用的这类阻燃剂很少,主要原因是其含磷量低、稳定性欠佳、合成时易齐聚化等。

用于阻燃 PET 的结构型阻燃剂中,苯基二羧苯基氧化膦(BCPPO)是极其典型的一种结构型阻燃剂。它不仅具有优异的阻燃性能,而且能使阻燃 PET 的许多性能得到改善。

BCPPO 为有机氧化膦类,热稳定性较高,其热分解温度在 350℃以上,最大分解速率对应的温度在 450℃以上;在 650℃时其分解残余物的量达 40%,具有较高的炭化作用。因此 BCPPO 作为 PET 的共聚阻燃单体在聚合温度下不会分解。此外,BCPPO 含有双官能团,能与乙二醇和对苯二甲酸共聚合成共聚阻燃 PET。由于有机磷阻燃元素无规地共聚在大分子链上,因而所得的阻燃 PET 具有永久的阻燃性能^[22]。

熊友情等^[23]合成的[(6-氧-6-氢-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸(DDP)是一种新型的共聚型阻燃剂。DDP 分子结构中的磷酸酯与联苯形成稳定的环

状结构,且处于侧链位置,具有良好的热稳定性和抗水解性,如果把它与 PET 共聚后,可以提高 PET 的阻燃性,克服阻燃 PET 易水解的缺点,并保持 PET 原有的加工性能,具有广阔的应用前景^[24]。

2 阻燃 PET 的评价方法

评价塑料材料阻燃性能的测试方法主要有氧指数测定法、水平及垂直燃烧测定法、锥形量热计法等^[25]。这些方法用来比较不同材料的相对阻燃性。而目前用于评价 PET 阻燃性的方法主要有极限氧指数法(LOI)、热重-动态热重法(TG-DTG)、锥形量热仪法(CONE)和垂直及水平燃烧测定法(UL)4种。

2.1 极限氧指数法(LOI)

氧指数可用于表征材料被点燃的难易程度,衡量材料的火灾危险性。ISO 4589(1996)、ASTM D2863 及 GB 2406-1980 都规定了 LOI 的标准测试方法。它是指在规定的试验条件下,试样在氧氮混合气流中,维持平稳燃烧(即进行有焰燃烧)所需的最低氧气浓度,以氧所占体积分数的数值表示,作为判断材料在空气中与火焰接触时燃烧的难易程度。一般认为,氧指数小于 7% 者属易燃材料,氧指数大于等于 7% 而小于 32% 者属可燃材料,氧指数大于 32% 者属难燃材料。因此人们通常依据 LOI 来评价材料阻燃性的优劣。江海红等^[26]研究了含卤磷酸酯、芳香族溴化物、含溴聚合物阻燃剂的添加量分别为 5%、10%、15% 时对 PET 阻燃性能的影响,通过氧指数法测得 PET 的极限氧指数明显提高,均在 27% 以上。

2.2 热重-动态热重法(TG-DTG)

在阻燃聚合物的研究中,常在惰性气体保护下利用 TG 来研究阻燃剂或阻燃材料的热降解行为,并以残余物质量的多少作为阻燃效果优劣的判断标准。TG 给出的残余物质量反映了阻燃材料化学反应成炭的多少。牛明军等^[27]利用 TG-DTG 法研究了不同配比阻燃 PET 在 N₂ 气氛下的热降解行为。结果发现,阻燃剂能显著减缓 PET 的分解速率,提高 PET 分解后形成的残余物的稳定性,使化学成炭质量得到改善;阻燃剂的加入使体系的成炭化学反应过程提前,显示出较好的协效作用,有利于残余物的稳定,提高其阻燃性能。

2.3 锥形量热仪法(CONE)

同极限氧指数法相比,锥形量热仪法(CONE)实验更加接近材料的实际燃烧情况,ISO 5660-1(1993)及 ASTM E1354(1990)规定的锥形量热仪法是目前采用最广泛的测定塑料燃烧热释放速度的方法。

锥形量热仪可用于测定材料的引燃时间(T_i)、质量损失速率、有效燃烧热(EHC)、烟密度等很多有关材料的阻燃性参数。应用该仪器对纯 PET、A-1(含 5% 溴化磷酸酯类阻燃剂的 PET)、B-1(含 5% 含溴聚合物阻燃剂的 PET)、C-1(含 5% 芳香族溴化物类阻燃剂的 PET)4 种试样进行了阻燃表征。表 1 为 4 种试样的 CONE 实验基本数据^[26]。由表 1

表 1 四种阻燃试样的 CONE 实验基本数据

试样	T_i/s	THE/kJ	HRR(峰值)/ kW·m ⁻²	HRR(平均)/ kW·m ⁻²	EHC(平均)/ MJ·kg ⁻¹	残炭量/ %
纯 PET	39	437.8	1 747.7	267.8	17.7	8.3
A-1	47	347.0	1 214.7	172.2	15.7	12.4
B-1	36	341.0	1 292.1	221.3	14.1	10.9
C-1	41	347.4	1 252.3	204.6	15.1	12.2

注:HRR—热释放速率;THE—热释放总量。

可看出,阻燃 PET 试样的 HRR 较未阻燃的试样显著降低,其中 A-1 试样最为明显,比纯 PET 约降低了 30%(按峰值计算);B-1 试样的 THE 较纯 PET 试样降低了 22%;A-1、C-1 试样也降低了约 20%,说明阻燃剂的加入使阻燃试样的火焰传播速度明显减慢,降低了材料燃烧的危险性;阻燃试样的 EHC 都比纯 PET 试样有所下降,表明阻燃体系在气相中对可燃性气体有抑制作用;A-1、C-1 试样的引燃时间比纯 PET 试样延长,其中 A-1 试样延长了 8 s,说明经阻燃处理后引燃的难度增加了。

2.4 垂直及水平燃烧测定法(UL)

UL94 可燃性测试是美国保险业研究室开发的方法,它是广泛使用和经常引用的塑料可燃性测试方法之一,用来初步评价被测塑料是否适合于某一特定应用场所。ANSI UL94、ISO 12992(1995)、GB 4609-1984 都规定了测定塑料可燃性的标准方法。

材料阻燃分类为 94HB 者一般采用水平燃烧测定方法,而分类为 94 V-0、V-1 及 V-2 者通常采用垂直燃烧测定方法。适用于塑料的 UL94 垂直燃烧实验,根据试样燃烧时间、熔滴是否引燃脱脂棉等结果,将阻燃分为 V-2、V-1、V-0.5-V4 个级别,其中 V-2 为最低阻燃级,5-V 为最高阻燃级。测定 UL 级别材料时一般按照表 2 所列条件评价材料的阻燃级别。

表 2 UL94 V-0、V-1、V-2 垂直燃烧测定判别指标

试样燃烧行为	阻燃级别		
	UL94 V-0	UL94 V-1	UL94 V-2
5 个试样 10 次点燃总有焰燃烧时间最大值/s	50	250	250
单个试样每次点燃后有焰燃烧时间最大值/s	10	30	30
单个试样第二次点燃后无焰燃烧时间最大值/s	30	50	60
有无熔滴及熔滴是否引燃脱脂棉	无	无	允许有 ¹⁾

注:1) 仅短时燃烧。

3 阻燃 PET 的品种及性能特点

阻燃增强 PET 具有阻燃、强度高、耐热性好等优点,其制品可在 200℃ 短时间使用,在 120~140℃ 长期使用,主要用于汽车接插件、电子电气元件、机械工业零部件等领域。目前市场上的阻燃 PET 品种及性能特点见表 3。

4 结语

自 G. A. Engeland 开创了以化学方法阻燃高聚物的先河

表 3 主要阻燃 PET 品种

生产厂家	商品名称	主要型号	性能特点
美国 Du Pont 公司	Selar	Rynite FR - 943	富有刚性 with 韧性、热稳定、电气级、阻燃 V - 0 级
美国 Eastman 公司	Kodapak	Ektar FBEG045	耐蠕变、富有刚性 with 韧性、拉伸强度好、耐热、阻燃 HB 级
美国 Allied 公司	Petra	130FR 230 - BK - 112	耐化学、尺寸稳定、电气级、阻燃 V - 0 级 黑色、尺寸稳定、富有刚性 with 韧性、低翘曲、阻燃 HB 级
美国 Comalloy 公司	Hiloy-Voloy	Hiloy444 Voloy462	高抗冲、拉伸强度好、阻燃 HB 级 高抗冲、拉伸强度好、阻燃 V - 0 级
美国通用电器公司	Valox	9530M	耐热、高流动、阻燃 V - 0 级
美国赫特斯公司	Impet	540	尺寸稳定、热稳定、电气级、阻燃 V - 0 级
日本 Thermofil 公司	The	E2 - 30FG - 7100	尺寸稳定、富有刚性 with 韧性、低收缩、高硬度、阻燃 HB 级

以来, 塑料阻燃技术得到迅速的发展。目前, 已有不少品种的阻燃 PET 得到了工业化生产和应用, 这在一定程度上解决了一些领域的需求问题。世界各地在竞相开发 PET 阻燃制品的同时, 现有的阻燃 PET 在实际应用中也暴露出不少问题: 如有的阻燃 PET 燃烧时会产生浓烟及有毒、有强烈腐蚀性气体; 有的阻燃 PET 虽有优良的阻燃、抑烟功能, 但是物理力学性能下降太多, 难以满足实际使用要求。随着人们安全意识和可持续发展理念的日益增强, 对阻燃 PET 的综合性能会有新的要求, 对 PET 阻燃技术也会提出更严峻的挑战。

参考文献

1 柯杨船. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3) : 88
2 项士新, 等. 合成树脂及塑料, 2004, 21(1) : 80
3 Lei Huang, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71: 279
4 张克惠, 等. 塑料材料学. 西安: 西北工业出版社, 2000. 120
5 Wang Lisheng, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69: 127
6 欧育湘, 等. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001. 231
7 Thallada Bhaskar, et al. J Anal Appl Pyrolysis, 2004, 71: 765
8 李响, 等. 塑料, 2003, 32(2) : 79

9 Kunihik T. J of polymer, 2000, 49(4) : 242
10 吴军容. 化工新型材料, 2004, 32(1) : 48
11 刘治国, 等. 河南化工, 2004(1) : 5
12 欧育湘. 实用阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2002. 321
13 贡长生, 等. 化工技术经济, 2002(2) : 9
14 Kirk-Othmer Encycl. Chem Technol. New York: Fourth Edition John Wiley & Sons, 1993. 976
15 孔令杰, 等. 河北化工, 2003(3) : 11
16 欧荣庆, 等. 阻燃材料与技术, 2004(1) : 14
17 马少君. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(2) : 26
18 阳范文, 等. 合成材料老化与应用, 2000(3) : 18
19 江海红, 等. 北京化工大学学报, 1998, 25(41) : 47
20 储九荣, 等. 化工进展, 1999(1) : 49
21 Theodorus A M D, et al. USP 5147920. 1992-09-15
22 黄金印. 武警学院学报, 1999, 15(2) : 25
23 熊友情, 等. 应用化工, 2003, 32(2) : 41
24 Toranosuke Saito, et al. USP 6107506. 2000-08-22
25 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用. 北京: 兵器工业出版社, 1997. 227
26 江海红, 等. 合成纤维, 2000, 29(2) : 33
27 牛明军, 等. 塑料工业, 2003, 31(6) : 41

ADVANCE IN STUDY OF FLAME RETARDANT PET TECHNOLOGY

Gu Junwei, Zhang Guangcheng, Shi Xuetao, Xiang Shixin, Li Ying, Zhang Cui

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi 'an 710072, China)

ABSTRACT The newest progress of studies on additive and structural flame retardant PET is reviewed. The development direction of PET flame retardant technology is indicated by comparing the two flame retardant technologies and product performances. The flame retardant performance testing methods of PET are summarized and the kind, performance and characteristic of flame retardant PET are simply described.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, flame retardant, flame retardant technology

德国开发出可模制的塑木材料

德国一研究小组开发出一种可像塑料那样模制成型的塑木材料, 可以用来模制成型地板、门窗、家具等, 还可以用来制造电视机、电脑外壳和汽车的车门、挡泥板等。他们将天然的纤维素与造纸厂作为废物丢弃的木质素混合, 使其形成颗粒状物, 然后将其置于高温高压下使纤维素和木质素紧密地结合在一起, 被加工成所需要的形状, 从而制得新型的模制塑木制品。这种可模制的塑木材料具有广泛的用途, 尤其是可以用来制造木料与金属件组合的产品。由于塑料和

金属的膨胀系数大于木材, 易导致木制部件的开裂, 而使用塑木材料制成的部件可避免开裂。(国信)

美国 PET 需求强劲价格上涨

据报道, 由于需求强劲及从亚洲进口量的减少使美国的聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 生产商继续在提高 PET 的价格。造成 PET 供应紧张的主要原因是需求的持续增加和来自亚洲进口量的减少。美国 2003 年从亚洲进口的 PET 为 27.5 万 t, 2004 年降至 17.5 万 t。而 2004 年 PET 的需求增加了 8% ~9%, 主要是瓶装水需求增加的缘故。(兴鹤)