

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.023

EBM的合成及其在PVC中热稳定性研究*

汪梅¹, 李梅¹, 夏建陵^{1,2}, 李守海¹, 杨雪娟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:以桐酸甲酯和苯乙酮为原料, 甲醇钠为催化剂, 经克莱森反应合成了桐油酰苯甲酰甲烷 (EBM)。通过傅立叶变换红外光谱仪和气质联用分析对 EBM 进行结构表征; 利用气相色谱定量, 探讨了物料配比、反应温度、反应时间、催化剂用量等因素对 EBM 收率的影响; 利用 $L_9(3^4)$ 正交试验确定了 EBM 的最佳合成条件: 桐酸甲酯与苯乙酮物质的量之比为 1.2 : 1, 反应温度 110℃, 催化剂用量为苯乙酮质量的 0.6%, 反应时间 4 h。通过刚果红试验和热老化烘箱法考察了 EBM 的添加量对 PVC 热稳定性的影响。结果表明, 加入适量 EBM 可有效改善 PVC 制品的初期着色性, 但并未提高其长期热稳定性。

关键词: 热稳定剂; 桐酸甲酯; 苯乙酮; 正交试验法**中图分类号:** TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0096-05

Study on Synthesis of Eleostearoyl-Benzoyl Methane and Its Thermal Stability Applied for PVC

Wang Mei¹, Li Mei¹, Xia Jianling^{1,2}, Li Shouhai¹, Yang Xuejuan¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration; Key Lab of Biomass Energy and Material of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Chinese Academy of Forestry, New Technology Laboratory of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Eleostearoyl-benzoyl methane (EBM) were prepared by claisen reaction of methyl eleostearate and hypnone as raw materials, using the sodium methoxide as catalyst. Its structure was confirmed by FTIR and GC-MS. The effect of material proportion, reaction temperature, reaction time and catalyst dosage on the yield of EBM was tested by gas chromatographic quantitative. The optimal reaction conditions indicated by $L_9(3^4)$ orthogonal experiment were as follows: $n(\text{methyl eleostearate}) : n(\text{hypnone}) = 1.2 : 1$, with 0.6% by weight of hypnone used as catalyst dosage, reaction temperature maintained at 110 °C for 4 h. Effect of contents of EBM on heat stability of PVC was tested by means of the Congo-red test and heat aging test methods. The results show that adding EBM can effectively improve the initial coloring of PVC, but its long-term thermal stability would not be improved.

Keywords: thermal stabilizer; methyl eleostearate; hypnone; orthogonal experiment

聚氯乙烯 (PVC) 树脂是一种应用广泛的热塑性塑料^[1-3]。由于 PVC 结构存在缺陷导致其热稳定性差, 必须通过添加热稳定剂改善 PVC 制品的外观质量, 同时提高制品的各项性能指标。钙锌热稳定剂是一种无毒、高效的 PVC 热稳定剂, 但易于造成制品“锌烧”, 因此在制品性能要求较高的场合受到限制。 β -二酮是一种优良的辅助热稳定剂, 能够与 PVC 进行烷基化反应迅速置换 PVC 加工期间生成的烯丙基氯, 使其共轭烯烃的分子链中断、变短, 起到良好的热稳定作用, 可有效改善 PVC 制品初期着色性, 防止“锌烧”现象发生。柴云等^[4-6]报道了通过克莱森反应以月桂酸甲酯和苯乙酮为原料合成分子中含 β -二酮的辅助热稳定剂来提高钙锌热稳定剂

的热稳定性。笔者利用桐酸甲酯与苯乙酮经克莱森反应合成了 β -二酮桐油酰苯甲酰甲烷 (EBM), 合成路线见图 1, 研究了 EBM 在 PVC 中的热稳定性。

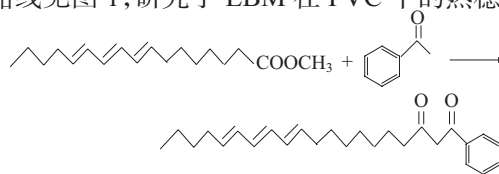


图1 EBM的合成路线图

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目 (2012BAD32B03), 中国林业科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (CAFYBB2012047)

联系人: 夏建陵, 研究员, 主要从事生物质资源的化学改性和应用研究与开发

收稿日期: 2013-08-06

1 实验部分

1.1 主要原材料

桐酸甲酯:皂化值 192.6 mg/g,按皂化值计算得相对分子质量为 291 g/mol,自制;

甲醇钠、桐酸基 C_{22} 三元酸钙 (TOTC):自制,制备方法参考文献 7;

硬脂酸锌 ($ZnSt_2$):工业级,常州嘉仁禾化学有限公司;

邻苯二甲酸二辛脂 (DOP):工业级,市售;

苯乙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲苯、甲醇、浓盐酸:分析纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

红外光谱 (FTIR) 仪: Magna-IR550 型,美国 Nicolet 公司;

气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 仪: Trace-DSQ 型,美国菲尼根公司;

气相色谱仪: SHIMADZU GC-2010 型,日本岛津公司;

老化试验箱: DHG-401AZ 型,上海三发科学仪器有限公司;

转矩流变仪: Polylab 型,德国 HAAKE 公司;

双滚筒开炼机: XH-401C 型,东莞市锡华检测仪器有限公司。

1.3 EBM 的制备

在四口烧瓶中加入一定量的甲醇和钠粒,制得新鲜甲醇钠;然后在氮气氛围下加入桐酸甲酯和甲苯溶剂,升温至一定温度下保持不变,匀速加入苯乙酮溶液,滴加结束后继续回流反应 1 h。在反应的过程中补充甲苯溶剂同时收集生成含甲醇的共沸物。反应结束后向四口瓶中的热缩液加入 20% 的皂酸溶液,使热缩液全部溶解,转移至 500 mL 的分液漏斗中,沉降分层,分出下层稀酸层后,再用蒸馏水洗涤油层三次,减压蒸馏脱除溶剂,分离提纯得到橙红色的粘稠液体^[4-6]。提纯后的产物 EBM 经 FTIR, GC-MS 进行结构鉴定。

1.4 性能测试

(1) FTIR 分析。

采用 KBr 压片法,在 FTIR 仪 500~3 700 cm^{-1} 范围内测定。

(2) GC-MS 分析。

采用 HP-5MS 型毛细管色谱柱 (0.25 mm×30 mm×0.25 μm),气化室温度 250 $^{\circ}C$;柱温采用程

序升温:初温 80 $^{\circ}C$,保持 1 min,以升温速率 5 $^{\circ}C/min$ 升温至 280 $^{\circ}C$,然后保持 10 min。采用面积归一化法对色谱图进行分析,计算出产物的收率^[8]。

1.5 EBM 在 PVC 中的热稳定性评价

PVC 试片的制备:取 PVC 50 g、DOP 20 g、TOTC/ $ZnSt_2$ 1.5 g、辅助热稳定剂 0~0.3 g 高速搅拌混合均匀,于控温在 160 $^{\circ}C$ 、转速 40 r/min 的转矩流变仪上塑炼成凝胶状,供热稳定性实验用。

(1) 刚果红法。

按 GB/T 2917.1-2002 于 185 $^{\circ}C$ 下进行静态热稳定性测试。

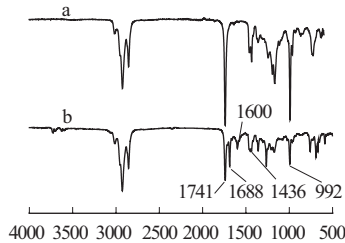
(2) 热老化烘箱法。

按 GB/T 9349-2002,将制得的 PVC 试片置于 185 $^{\circ}C$ 烘箱中,每隔 10 min 取样,观察颜色变化以评价热稳定性。每组试样平行测试三次,如果试片变色情况存在明显差异,重新制样测定。

2 结果与讨论

2.1 EBM 的 FTIR 谱图

图 2 为桐酸甲酯、提纯后的 EBM 的 FTIR 图。由图 2 可知,EBM 分子链酯基中 $C=O$ 的伸缩特征吸收峰由 a 中的 1 741 cm^{-1} 降低为 1 739 cm^{-1} ,并且吸收峰变弱;1 688 cm^{-1} 处出现了 β -二酮中 $C=O$ 和 β -二酮烯醇中 $C-O$ 的吸收峰;1 600 cm^{-1} 处是 β -二酮烯醇中 $C=C$ 的振动吸收峰;759 cm^{-1} 和 691 cm^{-1} 是单取代苯环的特征吸收峰;2 927 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 分别是亚甲基 $C-H$ 的不对称和对称伸缩振动吸收峰,或是羰基之间的亚甲基- CH_2 的特征吸收峰。



a—桐酸甲酯; b—提纯后的 EBM
图 2 EBM 的 FTIR 谱图

2.2 GC-MS 谱图分析

为了进一步确认,采用 GC-MS 对提纯产物进行定性分析,质谱图如图 3 所示。本实验合成的 EBM 的分子量为 380,图 3 中碎片峰代表的碎片分别为 GC-MS(m/z): 380 $[M-e]^+$, 147 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2]^+$,

105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2]^+$, 69 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2]^+$ 。结合红外光谱和质谱分析

结果,确认产物中有 EBM。

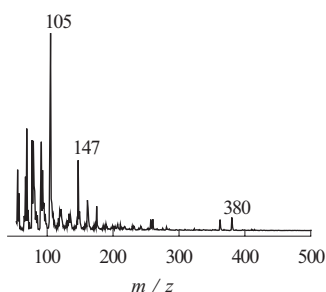


图3 EBM的质谱图

图4为提纯后产物的GC-MS谱图。由图4可知,提纯后的产物主要是目标产物EBM和少许未反应的甲酯。

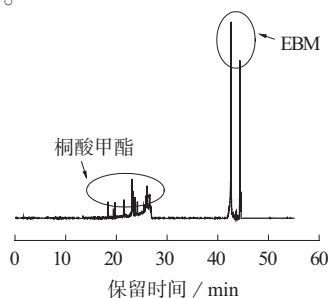


图4 提纯后产物的GC-MS谱图

2.3 制备EBM最佳反应条件的选择

(1) 反应物物质的量比对收率的影响。

以自制的甲醇钠为催化剂,在一定的回流温度下反应3 h,考察反应物桐酸甲酯与苯乙酮的物质的量比对产物收率的影响,结果见表1。

表1 $n(\text{桐酸甲酯}) : n(\text{苯乙酮})$ 对产物收率的影响

$n(\text{桐酸甲酯}) : n(\text{苯乙酮})$	产物收率 / %
1.0 : 1	42.3
1.1 : 1	53.7
1.2 : 1	68.2
1.3 : 1	56.8
1.4 : 1	51.4

由表1可知,产物收率随着桐酸甲酯与苯乙酮物质的量比的增加先增大后减小。当两者的物质的量比为1.2 : 1时,收率最高。这是因为催化剂甲醇钠首先与苯乙酮反应产生碳负离子,然后碳负离子与桐酸甲酯的酯基反应生成桐油酰苯甲酰甲烷。因此,为使苯乙酮尽量反应完,桐酸甲酯应过量;但是加入过多的桐酸甲酯时,会有部分酯发生自身缩合副反应,所以选桐酸甲酯与苯乙酮最佳物质的量比为1.2 : 1。

(2) 反应温度对收率的影响。

以甲醇钠为催化剂,反应物桐酸甲酯与苯乙酮的物质的量比为1.2 : 1,在不同的反应温度下反应

3 h,考察反应温度对收率的影响,结果见表2。

表2 反应温度对收率的影响

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	产物收率 / %
80	42.2
90	54.4
100	63.1
105	68.2
110	58.9

结果表明,当反应温度为105 $^{\circ}\text{C}$,产物收率最大。这是因为当温度偏低时,反应不完全;当温度过高时,易发生可逆反应,产率下降。

(3) 反应时间对收率的影响。

以甲醇钠为催化剂,反应物桐酸甲酯与苯乙酮的物质的量比为1.2 : 1,在一定的反应温度下反应,考察反应时间对产物收率的影响,结果见表3。由表3可以看出,反应2 h时不能完全反应;当反应时间为3 h时,产物收率达到最高68.6%;超过3 h后,收率随着反应时间的延长而减小,这主要是因为酮和酯的自身缩合副反应随着时间的增加在不断提高,导致副产物的量也随之增加。但反应时间的变化引起的产率变化程度较小,说明反应时间对产率影响较小。

表3 反应时间对收率的影响

反应时间 / h	产物收率 / %
2	48.6
3	68.6
4	68.2
5	66.9
6	63.8

(4) 催化剂用量对收率的影响。

β -二酮的合成一般需要碱性催化剂,如醇钠、氢化钠、氢化钾、三苯基甲基钠,但是综合考虑来源及价格,选择以自制的新鲜甲醇钠为本实验的催化剂。以甲醇钠为催化剂,反应物桐酸甲酯与苯乙酮的物质的量比为1.2 : 1,在一定的反应温度下反应,考察甲醇钠的用量对产物收率的影响,结果见表4。

表4 催化剂甲醇钠用量对收率的影响

甲醇钠用量 ^① / %	产物收率 / %
0.3	37.6
0.4	45.3
0.5	53.9
0.6	68.2
0.7	48.5

注: ①相对于苯乙酮的质量分数。

由表4可以看出,在其它反应条件相同情况下,收率最大时,甲醇钠的用量是苯乙酮质量的0.6%,低于0.6%时反应没有充分进行,高于0.6%时收率

也不再提高,而且会造成催化剂浪费,增加了后处理负担。

(5) 最佳实验条件的确定。

将甲苯溶剂和甲醇钠催化剂加入到烧瓶中,然后加入桐酸甲酯并加热,在回流状态下,滴加苯乙酮并控制滴加速度使烧瓶内处于微沸状态,待回流一段时间后减压蒸馏回收一定量的甲醇和甲苯混合液。因克莱森反应是可逆反应,所以整个反应需考虑以下四个因素:桐酸甲酯和苯乙酮物质的量比(A),反应温度(B),反应时间(C)和催化剂用量(D)。为了确定最佳反应条件,采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验(见表5、表6),考察各因素对反应收率的影响。

表5 实验设计的 $L_9(3^4)$ 表

水平	因素			
	A	$B/^\circ\text{C}$	C/h	$D^{①}/\%$
水平1	1.1:1	100	3	0.5
水平2	1.2:1	105	4	0.6
水平3	1.3:1	110	5	0.7

注:①相对于苯乙酮的质量分数。

表6 正交实验结果

编号	A	$B/^\circ\text{C}$	C/h	D/g	产物收率/%
1	A_1	B_1	C_1	D_1	50.2
2	A_1	B_2	C_2	D_2	51.7
3	A_1	B_3	C_3	D_3	52.5
4	A_2	B_1	C_2	D_3	58.1
5	A_2	B_2	C_3	D_1	53.1
6	A_2	B_3	C_1	D_2	58.9
7	A_3	B_1	C_3	D_2	56.1
8	A_3	B_2	C_1	D_3	51.2
9	A_3	B_3	C_2	D_1	55.6
K_1	154.4	164.4	160.3	158.9	
K_2	170.1	156	165.4	166.7	
K_3	162.9	167	161.7	161.8	
R_j	5.2	3.7	1.7	2.6	

注: K_1, K_2, K_3 分别为各因素的1,2,3水平的刚果红时间的总和; R_j 为极差。

由表6的极差分析可知,四因素对产物收率的影响程度为: $A > B > D > C$,因此可以确定最佳反应条件为: $A_2B_3D_2C_2$,即桐酸甲酯和苯乙酮的物质的量比为1.2:1,反应温度110 $^\circ\text{C}$,催化剂用量

为苯乙酮质量的0.6%,反应时间4 h。根据最佳反应条件做重复试验,进一步验证最佳实验条件的可行性,结果见表7。由表7可知,产物收率可达到75.6%。

表7 最佳反应条件下的实验结果

项目	实验号				平均值
	1	2	3	4	
产物量/g	2.95	2.80	2.85	2.90	2.88
收率/%	77.6	73.4	75.0	76.3	75.6

2.4 EBM在PVC中的辅助热稳定性

有关专利表明,由脂肪酸甲酯制备 β -二酮,少量未反应的甲酯对热稳定性并无不良影响且能够充当润滑剂改善制品的加工^[9]。将提纯后的产物(EBM及未反应的桐酸甲酯)通过组成含量分析,考察EBM作为辅助热稳定剂对50 g PVC/20 g DOP/1.5 g TOTC-ZnSt₂体系热稳定性影响,结果见图5和表8。结合图5、表8可知,TOTC-ZnSt₂复合热稳定剂与EBM之间存在明显的协同效应,EBM的加入大大提高了体系的热稳定性;其中,EBM的协同作用主要体现在对初期着色有明显的抑制作用,加大其含量有利于改善初期着色,但是并未提高长期热稳定性;当在50 g PVC/20 g DOP/1.5 g TOTC-ZnSt₂体系中加入0.3 g EBM时,TBM与TOTC/ZnSt₂的协同热稳定作用达到最佳。

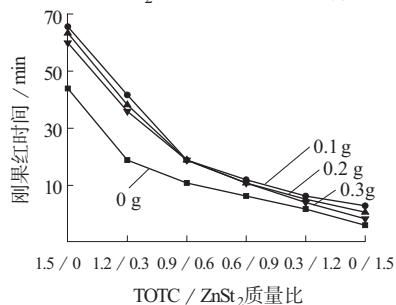


图5 EBM含量对PVC热稳定性的影响(刚果红法,185 $^\circ\text{C}$)

3 结论

(1) 以桐酸甲酯和苯乙酮为原料,采用克莱森反应合成了EBM。以FTIR和GC-MS对产物进

表8 EBM含量对PVC热稳定性的影响(热老化烘箱法,185 $^\circ\text{C}$)

TOTC/ZnSt ₂ 质量比	β -二酮 用量/g	热老化时间/min									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1.5/0	0.1	无色	黄色	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	黑色
	0.2	无色	黄色	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	红棕	黑色
	0.3	无色	微黄	黄色	黄色	红棕	红棕	红棕*	黑色		
1.2/0.3	0.1	无色	浅黄	黄色	红棕	黑色					
	0.2	无色	微黄	黄	黄棕*	黑色					
	0.3	无色	微黄	浅黄	黄色	黄棕*	黑色				

注:*有斑点,基础配方PVC 50.0 g, DOP 20.0 g, TOTC/ZnSt₂ 1.5 g。

行定性分析,通过气相色谱面积归一化法对产物进行定量分析,确定了EBM的收率。

(2) 以甲苯为溶剂,甲醇钠为催化剂,利用 $L_9(3^4)$ 正交试验完成了EBM反应条件的优化,EBM收率最佳时的反应条件为:桐酸甲酯和苯乙酮的物质的量比为1.2:1,反应温度110℃,催化剂用量为苯乙酮质量的0.6%,反应时间4 h,在最佳合成条件下,EBM的收率可达到75.6%。

(3) 在50 g PVC / 20 g DOP / 1.5 g TOTC-ZnSt₂体系中,加入适量EBM有利于改善初期着色,但是并未提高PVC的长期热稳定性。

参考文献

- [1] 威尔克斯 C. E., 萨默斯 J. W., 丹尼尔斯 C. A. 聚氯乙烯手册. 乔辉, 丁筠, 盛平厚等译. 北京: 化学工业出版社, 2008: 76-136.
Wilkes C. E., Summers J. W., Daniels C. A. PVC Handbook. Qiao Hui, Ding Jun, Sheng Pinghou, et al. translate. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 76-136.
- [2] 钟世云, 许乾慰, 完公善. 聚合物降解与稳定化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 19-29.
Zhong Shiyun, Xu Qianwei, Wan Gongshan. Polymer degradation and stabilization [M]. Bei Jing: Chemical Industry Press, 2002: 19-29.
- [3] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂 [M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 265-364.
Shanxi Province chemical industry research institute. Plastic and rubber processing Aids [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 265-364.
- [4] 柴云, 景中建, 张普玉. 月桂酰苯甲酰甲烷的合成及其对聚氯乙烯辅助热稳定剂性能的研究 [J]. 精细石油化工, 2008, 25(6): 8-10.
Chai Yun, Jing Zhongjian, Zhang Puyu. Synthesis of lauroyl-benzoyl methylene and its application as poly(vinyl chloride) auxiliary [J]. Speciality Petrochemicals, 2008, 25(6): 8-10.
- [5] 江欣, 杨立滨, 杨铭. 二苯甲酰甲烷的合成及其性质研究 [J]. 佳木斯大学学报, 2008, 28(1): 117-119.
Jiang Xin, Yang Libin, Yang Ming. A Study on the synthesis and characteristics of dibenzoylmethane [J]. Journal of Jiamusi University, 2008, 28(1): 117-119.
- [6] 郑林萍, 张普玉, 于丽. 聚氯乙烯辅助热稳定剂 β -二酮的合成及应用 [J]. 河南大学学报, 2006, 36(3): 51-57.
Zheng Linping, Zhang Puyu, Yu Li. Synthesis and application of β -diketone as PVC auxiliary heat stabilizer [J]. Journal of Henan University, 2006, 36 (3): 51-57.
- [7] 汪梅, 李梅, 杨雪娟, 等. 桐油基三元酸钙制备及对PVC热稳定性的研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(12): 92-96.
Wang Mei, Li Mei, Yang Xuejuan, et al. Synthesis of calcium carboxylate of tung oil triacid and study on its thermal stability for PVC [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12): 92-96.
- [8] 彭霞. β -二酮的合成及其铜萃取性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011: 18-19.
Peng Xia. Synthesis of β -diketone and study on its extraction for copper [D]. Changsha: Central South University, 2011: 18-19.
- [9] 亨里尔 F., 盖伊 M., 穆 G. 以 β -二酮和乙酰丙酮化合物为基用于含氯聚合物的组合物: 中国, 96110473.2 [P]. 1997-03-26.
Lear F, Guy M, Jose G. β -diketone and diacetone used for chlorine polymer composite: CN96110473.2 [P]. 1997-03-26.

英国央行计划2016年发行塑料货币

英国中央银行——英格兰银行10日说,该行计划在2016年发行塑料货币,目前正在社会上征求公众意见并开展各种推介活动。

英格兰银行说,向公众征求意见阶段将于今年11月15日结束,如果一切顺利,央行将于12月正式宣布发行塑料货币。央行计划在2016年首先发行印有丘吉尔头像的5英镑塑料货币,之后发行10英镑塑料货币。塑料货币将比现在的纸币小一些,更方便使用者放在钱包中。

由于之前英国社会上一直有批评意见,认为目前英国货币上的人物男多女少,所以10英镑塑料货币计划采用《傲慢与偏见》作者简·奥斯汀的头像。

目前发行的英镑纸币是使用棉麻纤维制造的,一张5英镑纸币的“寿命”大概只有一年。英国央行说,新型的塑料货币有更好的防污防潮性,其耐用性要比目前的纸币高2.5倍,而且它还具有更复杂的防伪技术。

英国央行对推出塑料货币计划已考虑很长时间,研究人员花费了3年时间研究纸币换成塑料货币可能产生的影响,主要是研究那些已使用塑料货币国家和地区在这方面的经验。目前,世界上有约20个国家和地区推出塑料货币。

据介绍,塑料货币也叫有机聚合物货币,由特殊的聚酯塑料化纤材质印刷制造而成。相比纸质货币,塑料货币材质本身就具有防伪特征,而且更加清洁、耐磨损,也不易浸水损坏,不易因为折叠而产生褶皱,使用寿命大大延长,回收方便。
(中国聚合物网)

欧洲产业联盟呼吁将废弃食物转化为塑料原料

近日,欧洲产业联盟发起了一项名为“废弃食物二次利用”的活动。该活动旨在加大废弃食物如油料、动物胶等二次利用的宣传力度。该联盟表示,废弃食物,尤其是食用油料,是宝贵的塑料原料,经过特殊加工后,可被用于塑料生产。地沟油虽对人体有害,确是极好的塑料原料。为支持该活动,欧洲食品行业生产巨头Food Drink Europe联合其它食品生产公司共同签属了一份宣言书,希望通过努力于2020年底实现将欧洲食品废弃物数量降低50%的目标。

将食物垃圾变废为宝是一项具有挑战性的任务。除需相关行业自律外,还需广大市民的积极配合。因此,欧洲产业联盟向民众发出呼吁,鼓励他们养成垃圾分类处理的好习惯。据悉,未来几年,欧洲废弃食物除被用来喂养动物外,将大量运往塑料加工厂,实现其二次利用价值。(工程塑料网)