

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.022

回收 PET 增韧改性研究进展^{*}

林新土¹, 张华集¹, 黄巧玲¹, 周为明¹, 陈庆华²

(1. 福建师范大学材料科学与工程学院, 福州 350007; 2. 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007)

摘要: 针对回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (r-PET) 存在的结晶速度慢、成型周期长、冲击性能差等缺陷, 综述了采用弹性体、合金化、核壳聚合物、工程塑料、扩链剂等方法增韧改性 r-PET 的研究进展。r-PET 增韧改性的研究方向是实现 r-PET 的强韧化。

关键词: 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯; 弹性体; 合金化; 扩链剂; 增韧改性

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0100-05

Research Progress on Toughening Modification of Recycled PET

Lin Xintu¹, Zhang Huajun¹, Huang Qiaoling¹, Zhou Weiming¹, Chen Qinghua²

(1. College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: According to dominant drawbacks such as low crystallization rate, long processing time and poor notched impact strength of recycled poly(ethylene terephthalate)(r-PET), the research progress on the methods for toughening modification of r-PET including elastomer toughening, alloying toughening, core-shell structure polymer toughening, engineering plastics toughening and chain extender toughening was reviewed. The toughening modification research trend of r-PET is toughening r-PET with higher strength.

Keywords: recycled poly(ethylene terephthalate); elastomer; alloying; chain extender; toughening modification

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种线型热塑性工程塑料, 其分子结构规整, 易于取向和结晶, 重复单元中含有刚性苯环和极性酯基, 分子链中的酯基和苯环形成共轭体系, 使分子的刚性增大。PET 具有优良的化学稳定性、耐磨性、耐热性和电绝缘性等特性, 尤其是透明性好、绝缘性佳和较高的性价比, 广泛应用于包装瓶、薄膜、合成纤维、电器等领域。随着食品、饮料行业的快速发展, PET 瓶已成为矿泉水、碳酸饮料、果汁、茶饮料的首选包装^[1]。由于 PET 瓶大部分为一次性使用制品, 废弃后造成了资源浪费和环境污染。因此, 世界各国纷纷对废弃 PET 进行回收利用, 但由于回收 PET (简称 r-PET) 在加工过程中, 易于发生水解、热解等作用, 导致 r-PET 发生分子链断裂^[2], 特性粘度降低、脆性增大, 制品成型加工过程中存在结晶速度过慢、成型周期长、冲击性能差等缺陷, 制约了 r-PET 的应用。目前, 大多数只能用于生产聚酯短纤维, 如地毯纤维、填充纤维、枕头填充物和低端服装等, 附加值偏低, 且市场需求量已日趋饱和。因此, 将 r-PET 进行增韧改性或合金化改性, 提高 r-PET 的结晶速度和冲击强度, 缩短成型周期, 从而提高 r-PET 的加工性能和使用性能, 是实现 r-PET 高值化回收利用的技术关键。

笔者综述了当前文献报道的 r-PET 增韧改性方法和研

究进展, 并对 r-PET 的增韧改性进行了展望。

1 弹性体增韧改性

聚合物作为结构材料使用时, 材料的强度和韧性是两个重要的力学性能指标, 因而聚合物的增韧改性一直是高分子科学领域中一个重要的研究课题。而弹性体由于具有良好的韧性而被广泛应用于聚合物的增韧改性^[3-6]。

甘晓平等^[7]在 r-PET 中加入乙烯-辛烯共聚物 (POE), 以丙烯酸接枝低密度聚乙烯 (LDPE-g-AA) 为增容剂, 制备了 r-PET/POE/LDPE-g-AA 复合材料。结果发现, 加入 POE, r-PET/POE 复合材料的断裂伸长率及缺口冲击强度明显提高; 当 LDPE-g-AA 的质量分数为 2.0% 时, 复合材料的结晶温度升高, 结晶速度加快, 与纯 r-PET 相比, 缺口冲击强度提高 249.3%, 断裂伸长率提高 17.2 倍, 柔韧性大幅度提高。

N. Kunimune 等^[8]利用乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E-GMA) 对 r-PET 进行增韧改性, 研究了不同螺杆转速对共

^{*} 福建省科技计划项目 (2012H6005)

联系人: 林新土, 硕士, 主要从事废旧塑料的高质化回收利用研究

收稿日期: 2012-11-15

混体系性能的影响。结果发现,随着 E-GMA 用量的增加, r-PET 的缺口冲击强度逐渐增加,当 E-GMA 的质量分数为 13.5% 时,共混物的缺口冲击强度为 23.5 kJ/m^2 ,与纯 r-PET 的缺口冲击强度相比,提高了 20 多倍,达到了高韧性;通过对共混物的相形态研究发现,随着螺杆转速的增加, E-GMA 在基体 r-PET 中均匀分散。

O. M. Jazani 等^[9]自主制备了马来酸酐接枝丁苯橡胶 (SBR-g-MAH),并用于增韧改性 r-PET 瓶片。研究了 SBR-g-MAH 的用量和马来酸酐 (MAH) 的接枝率对 r-PET 性能的影响。研究表明,与丁苯橡胶 (SBR) 相比,接枝 MAH 后的 SBR 在基体 r-PET 中的分散性更好,界面结合更牢固,与 SBR 相比, SBR-g-MAH 对 r-PET 的增韧效果更加明显,当 SBR-g-MAH 用量为 15 份时, PET/SBR-g-MAH 的缺口冲击强度达到最大值,与纯 r-PET 相比,提高了 201.39%。

张华集等^[10]采用动态硫化热塑性弹性体 (TPV) 增韧 r-PET,并用聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) 进行增容,考察了 TPV 和 PP-g-MAH 对 r-PET 的增韧和增容作用。研究发现, TPV 和 PP-g-MAH 的加入都可以提高 r-PET 的缺口冲击强度,当 TPV 的质量分数为 9.95% 时,共混物的缺口冲击强度较纯 r-PET 提高了 36.90%,结晶温度提高了 2.82°C 。而 PP-g-MAH 的加入提高了共混体系的相容性,进一步提高了共混体系的力学性能,与纯 r-PET 相比,当 PP-g-MAH 的质量分数为 1.8% 时, r-PET/TPV/PP-g-MAH 共混体系的缺口冲击强度提高了 47.02%,断裂伸长率提高了 129.06%。

Zhang Yue 等^[11]研究了热塑性弹性体苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 对 r-PET 的增韧情况。结果表明, SEBS 对 r-PET 具有显著的增韧效果,随着 SEBS 用量的增加,共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率显著增加,当 SEBS 的质量分数为 30% 时,共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率达到最大值,分别为 17.9 kJ/m^2 和 358.3%,与纯 r-PET 相比,共混体系的缺口冲击强度提高了 280.85%,断裂伸长率提高了 183.47%;研究还发现, SEBS 与 r-PET 的相容性不好,当 SEBS 的质量分数为 30% 时,共混体系形成了共连续结构,从而发生了从应变软化到应变硬化的转变。

2 合金化增韧改性

聚烯烃 (PO) 原料丰富,价格低,品种多,具有优异的物理和化学性能,采用 PO 增韧 r-PET,其性价比较高。但是,由于 r-PET 和 PO 的极性差别大,两者相容性差,采用简单的共混方式易发生相分离,很难达到理想的共混效果。因此,需对共混体系进行增容。通常于共混体系中加入带有反应性官能团的第三组分作为增容剂,经过增容改性后制得 r-PET/PO 合金材料。

2.1 聚乙烯 (PE) 增韧改性

张华集等^[12]以茂金属线型低密度聚乙烯 (mLLDPE) 为增韧剂,马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 为增容剂,制备了 r-PET/mLLDPE/POE-g-MAH 复合材料,并对其性能进行了研究。结果表明,复合材料的缺口冲击强度随着 POE-g-MAH 用量的增加而逐渐增大,当 POE-g-MAH 的质量分数为 5% 时,分散相 mLLDPE 嵌入 r-PET 基体中,相界面模糊,界面粘结力增强,与纯 r-PET 相比,缺口冲击强度提高了 216.6%,断裂伸长率提高了 14.54 倍,显著地提高了 r-PET 的韧性。同时 mLLDPE 的加入也使 r-PET 的结晶温度得到提高。

Zhang Hongsheng 等^[13]比较了 SEBS 和马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS-g-MAH) 两种增容剂对 r-PET/LLDPE 合金性能的影响。研究发现,两种增容剂对 r-PET/LLDPE 合金均有增容效果,使合金的缺口冲击强度和断裂伸长率得到提高,但 SEBS-g-MAH 比 SEBS 的增容效果更加明显。

Zhang Yue 等^[14]采用低温固相挤出技术,研究了 SEBS 增容的 r-PET/LLDPE 合金的相态结构和力学性能。结果表明,加入 SEBS 后,合金的形态结构变得更加稳定和均衡,加入质量分数为 10% 的 SEBS 后,分散相发生从球形到纤维状结构的转变;而加入质量分数为 20% 的 SEBS 后,不仅使 r-PET 和 LLDPE 的相容性得到明显提高,而且改善了 PET 的结晶性能,同时也使合金的缺口冲击强度较未加 SEBS 时提高了 93.2%。说明加入适量的 SEBS 可以有效地提高共合金的力学性能。

赵庆等^[15]自制了马来酸酐接枝高密度聚乙烯 (HDPE-g-MAH),并用于增韧 r-PET 饮料瓶片,研究了 HDPE-g-MAH 对 r-PET 力学性能和微观形态的影响。结果表明,经过官能化后的 HDPE 对 r-PET 具有显著的增韧效果,当 HDPE-g-MAH 的质量分数为 20% 时, r-PET/HDPE-g-MAH 的综合力学性能最佳;与相同质量分数的 HDPE 相比, r-PET/HDPE-g-MAH 的力学性能更好,分散相粒径分布更均匀。这可能是因为 HDPE-g-MAH 中的酐基与 r-PET 的端羟基在熔融挤出过程中发生了化学反应,生成的嵌段产物增加了相界面的作用力,提高了分散相的分散性。

Zhang Hongsheng 等^[16]采用低温固相挤出技术,以马来酸酐接枝 LLDPE (LLDPE-g-MAH) 为增韧剂,增韧 r-PET。研究发现, LLDPE-g-MAH 对 r-PET 力学性能的影响很大,当 LLDPE-g-MAH 的质量分数为 30% 时,共混物的缺口冲击强度由纯 r-PET 的 4.73 kJ/m^2 提高到 10.84 kJ/m^2 ,断裂伸长率提高了 228.73%;红外分析表明, LLDPE-g-MAH 在熔融过程中与 r-PET 发生了反应,提高了共混物的相容性。

Lei Yong 等^[17]研究了马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH),SEBS和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)对r-PET和回收高密度聚乙烯(r-HDPE)合金性能的影响。结果表明,SEBS可以提高r-PET/r-HDPE合金的缺口冲击强度;PE-g-MAH的加入改善了r-PET/r-HDPE合金的相容性,使合金的缺口冲击强度进一步提高。经过SEBS增韧后,对于质量比为30:70的r-PET/r-HDPE合金,加入质量分数为2%的PE-g-MAH后,分散相PET的粒径显著减小,合金的缺口冲击强度较未增容前提高了2倍;而对于质量比为70:30的r-PET/r-HDPE合金,加入MDI后,合金的缺口冲击强度、拉伸强度等都得到提高。

Zhang Yue 等^[18]研究了在增容剂SEBS-g-MAH存在下,LLDPE,mLLDPE及低密度聚乙烯(LDPE)对r-PET性能的影响。结果表明,共混物的性能很大程度上取决于SEBS-g-MAH的烯烃部分与PE之间的相容性,r-PET/LDPE共混物呈现出较高的冲击强度和断裂伸长率,mLLDPE和LLDPE对r-PET的增韧效果不如LDPE好,这是因为在SEBS-g-MAH存在下,LDPE在基体中呈现出良好的分散性,界面层厚度较大,界面结合牢固,受载荷时可以较好地传递应力。

2.2 聚丙烯(PP)增韧改性

H. Inoya 等^[19]研究了增容剂SEBS对r-PET/PP共混物的增容效果。结果表明,随着PP用量的增加,r-PET/PP共混物的缺口冲击强度逐渐增加;对于质量比为95:5和90:10的r-PET/PP共混物,加入1份SEBS增容后,其无缺口冲击强度分别提高了1.7倍和0.3倍,随后继续增加SEBS,r-PET/PP共混物的试样冲不断。

H. Inoya 等^[20]还研究了不同分子量的PP对r-PET/PP共混物性能的影响。结果表明,未添加增容剂时,含低分子量PP的r-PET/PP(质量比为95:5)共混物的无缺口冲击强度最大;添加增容剂后,不同分子量PP的r-PET/PP共混物的无缺口冲击样条都冲不断;而添加高分子量的PP,共混物呈现较高的刚性,但却降低了共混物的模量,这是因为基体r-PET和分散相PP之间的界面作用比共混物中各组分固有的性质对材料刚性的影响更大;通过扫描电子显微镜观察发现,低分子量PP在基体中粒径较小,分散性更好。

赵庆等^[21]首先利用反应挤出技术将无规共聚聚丙烯(PPR)官能化,制成马来酸酐接枝无规共聚聚丙烯共聚物(PPR-g-MAH),再将其用于增韧r-PET,研究了r-PET/PPR-g-MAH合金的力学性能和微观形态结构。结果发现,在r-PET中加入PPR-g-MAH可以大幅度提高合金的冲击强度和拉伸强度,当PPR-g-MAH的质量分数为10%时,合金的力学性能最佳;微观结构分析表明,与PPR相比,PPR-g-

MAH能进一步提高合金的相界面作用力,使分散相分散更均匀。

3 核壳聚合物增韧改性

核壳聚合物是指由两种或两种以上单体,通过种子乳液聚合而获得的一类聚合物复合粒子^[22]。它分为软核硬壳型和硬核软壳型。用于增韧改性的核壳粒子属于前者。可以根据实际需要,对核壳聚合物的表面功能特征、粒径及其分布以及化学结构和组成等进行修饰,因而被广为应用。研究发现,核壳聚合物可以对聚合物材料同时实现增强和增韧,被广泛用作各种高分子材料的增韧剂和抗冲改性剂^[23-26]。常用的核壳聚合物有:甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)等。

邱明敏^[27]采用核壳聚合物MBS增韧r-PET,研究结果表明,MBS对r-PET具有一定的增韧作用,当MBS的质量分数为15%时,共混材料的缺口冲击强度达到最大值,与纯r-PET相比,提高了72.78%。

4 工程塑料增韧改性

用高韧性热塑性工程塑料共混改性r-PET,在提高r-PET韧性的同时可以保持相当的强度和弹性模量,改性后共混体系的综合性能优异。对于r-PET与此类工程塑料的共混体系,采用简单的二元共混,很难达到理想的增韧效果,解决的方法是选择合适的第三组分作为增容剂,如加入含反应性官能团的增容剂等,经过增容后的共混体系可获得较好的韧性。此类共混体系主要有r-PET/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(r-PET/ABS)、r-PET/聚碳酸酯(PC)、r-PET/聚酰胺(PA)等。

刘丽娟等^[28]以甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚苯乙烯(PS-g-GMA)为增容剂,研究了r-PET/ABS共混体系的性能,结果表明,相对于纯r-PET,经ABS增韧后,r-PET的缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了54.0%和47.2%,结晶温度升高了31.22℃,结晶速度明显加快;增容剂PS-g-GMA的加入改善了r-PET/ABS共混体系两相界面的结合力,起到了良好的增韧效果,与纯r-PET相比,当PS-g-GMA的质量分数为1%时,r-PET/ABS/PS-g-GMA共混体系的缺口冲击强度提高了72.5%,断裂伸长率提高了71.7%。

Wang Hai 等^[29]采用自制的马来酸酐接枝ABS(ABS-g-MAH)为增容剂,研究了r-PET/ABS共混体系的相容性和流变性能。研究发现,ABS-g-MAH对r-PET/ABS共混体系具有较好的增容效果。相形态结构及流变性能分析表明,当r-PET与ABS的质量比为75:25时,r-PET/ABS共混体系发生了相反转;当ABS-g-MAH的质量分数为1%时,r-PET/ABS(质量比为85:15)共混体系的力学性能最佳。

张旭等^[30]采用反应型挤出机研究了在乙酸铈催化作

用下,PC 对 r-PET 性能的影响。结果表明,乙酸铈的加入提高了 r-PET 和 PC 之间的酯交换反应程度,产物分子量增大;当乙酸铈的质量分数为 0.045% 时,r-PET/PC 共混体系的力学性能随 PC 用量的增加有明显提高,当 PC 质量分数为 30% 时,与纯 r-PET 相比,共混体系的拉伸断裂应力提高了 1.5 倍,简支梁无缺口冲击强度提高了 4.7 倍,达到了用 PC 增韧 r-PET 的目的。

Peng Yong 等^[31]采用低温固相挤出方法,在 r-PET/PC 共混体系中加入乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (PTW),研究发现,未加 PTW 时,r-PET/PC 共混体系的冲击强度仅为 8.3 kJ/m²,而加入 PTW 后,共混体系的冲击强度提高到 23.11 kJ/m²,共混体系的韧性得到明显提高。这是因为 PTW 中的环氧基团可与 r-PET 和 PC 中的端基发生反应,提高了共混体系的相容性。

戚嵘嵘等^[32]以自制的恶唑啉类共聚物 (OZ) 为增容剂,制备了 r-PET/PA66 复合材料,研究了增容剂 OZ 用量对 r-PET/PA66 复合材料力学性能、形态结构和流变性能等的影响。结果表明,增容剂 OZ 的加入可以改善复合材料的相容性,当 PA66 的质量分数为 60%、增容剂 OZ 的质量分数为 5% 时,复合材料的缺口冲击强度最高,综合性能与纯 PA66 相当。

R. Jeziorska 等^[33]以 LLDPE-g-MAH 为增容剂,研究了 r-PET/PA6 共混体系的性能。结果发现,加入增容剂 LLDPE-g-MAH 后,共混体系的韧性和界面粘结力均明显提高,当 LLDPE-g-MAH 的质量分数为 10% 时,增容效果最好,共混体系的拉伸强度由未加 LLDPE-g-MAH 时的 16 MPa 提高到 54 MPa,缺口冲击强度比原来提高了 700%。

5 扩链剂增韧改性

郭卫红等^[34]采用低温固相挤出反应技术,研究了扩链剂 MDI 对 r-PET/PC/SEBS(其质量比为 72:20:8)共混体系性能的影响。研究发现,MDI 的加入起到了增容的效果,当 MDI 的质量分数由 0.7% 提高到 0.9% 时,共混体系的缺口冲击强度迅速提高,达到 57.65 kJ/m²,成为一种“超韧性”材料。这是因为一方面 MDI 可以与 PET 和 PC 反应,提高体系的分子量;另一方面,MDI 又可与 PET 的羧基、羟基和 PC 的羟基反应生成共聚物,提高体系的相容性。

Tang Xianwen 等^[35]研究了扩链剂 MDI 对 r-PET/PC 共混物性能的影响。结果表明,扩链剂的加入不仅提高了共混物的分子量,而且改善了共混物间的相容性。随着 MDI 的加入,共混物的缺口冲击强度得到提高,当 MDI 的质量分数为 0.9% 时,共混物的缺口冲击强度达到 70.5 kJ/m²,与纯 r-PET 的 17.3 kJ/m² 相比,提高了 307.51%,增韧效果显著。

傅明连等^[36]制备了 r-PET/LLDPE 复合材料,采用均苯四甲酸酐 (PMDA) 对 r-PET 进行扩链,探讨了扩链剂用量对复合材料力学性能的影响。研究发现,PMDA 可以较大幅度地提高复合材料的特性粘度,其最佳质量分数为 0.4%。当 PMDA 的质量分数小于 0.1% 时,扩链剂用量的增加对复合材料的力学性能贡献不大;当 PMDA 的质量分数为 0.1%~0.3% 时,复合材料的力学性能急剧上升。这是因为在此阶段,PMDA 与 r-PET 发生偶联反应,聚合物的分子量明显增大。

Zhang Yue 等^[37]使用同向双螺杆挤出机系统研究了扩链剂聚亚甲基二苯二异氰酸酯 (PMDI) 对 r-PET/LLDPE/SEBS-g-MAH(质量比为 72:18:10)共混体系的结晶性能、相态结构、热性能和力学性能的影响。结果表明,PMDI 的加入不仅降低了 PET 的结晶度,而且使得共混体系的微观结构也发生了显著的变化,同时共混体系的力学性能也得到明显的改善,当 PMDI 的质量分数为 1.1% 时,共混体系的缺口冲击强度显著提高,与未添加 PMDI 相比,提高了 120%。这主要是因为 PET 结晶度的降低导致的。

6 结语

尽管近年来国内外研究人员采用弹性体、合金化、核壳聚合物、工程塑料、扩链剂等增韧改性 r-PET 做了大量的研究,但就目前增韧效果而言,效果最好的仍然是采用弹性体增韧改性,而采用弹性体增韧改性 r-PET,虽可有效提高共混物的韧性,但却使其拉伸强度和弹性模量等大幅度降低;而采用刚性热塑性树脂(如聚烯烃、热塑性工程塑料)增韧改性 r-PET,虽可以较好地保持材料的强度,但对 r-PET 的缺口冲击强度提高有限。因此,为了更好地利用 r-PET,实现资源的高质化回收再利用,开展 r-PET 的增韧增强研究将是今后研究的一个重要内容,同时,在提高 r-PET 性能时,提高其附加值,使其向高性能化、高功能化、高附加值化方向发展,拓宽其应用范围,具有重要的理论价值和实际意义。

参考文献

- [1] 李瑞芳. 广东化工, 2009, 36(7): 302-305.
Li Ruifang. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(7): 302-305.
- [2] Kiliaris P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(3): 1671-1678.
- [3] Liu YongJun, et al. Journal of Macromolecular, Part B: Physics, 2010, 49(4): 615-628.
- [4] Wang Kunyan, et al. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(3): 624-628.
- [5] Liang Jizhao. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20(3): 872-878.
- [6] 王瑞红, 等. 化学与黏合, 2012, 34(2): 29-32.
Wang Ruihong, et al. Chemistry and Adhesion, 2012, 34(2): 29-32.

- [7] 甘晓平,等. 工程塑料应用,2011,39(11):4-7.
Gan Xiaoping, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):4-7.
- [8] Kunimune N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(1):50-55.
- [9] Jazani O M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):1 615-1 623.
- [10] 张华集,等. 塑料科技,2012,40 (1):60-64.
Zhang Huaji, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40 (1):60-64.
- [11] Zhang Yue, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(4):647-653.
- [12] 张华集,等. 工程塑料应用,2010,38(12):4-7.
Zhang Huaji, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):4-7.
- [13] Zhang Hongsheng, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(8):3 662-3 670.
- [14] Zhang Yue, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2):1 187-1 194.
- [15] 赵庆,等. 现代塑料加工应用,2009,21(5):16-18.
Zhao Qing, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2009, 21(5):16-18.
- [16] Zhang Hongsheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6):3 546-3 553.
- [17] Lei Yong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(3):1 710-1 719.
- [18] Zhang Yue, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):1 851-1 858.
- [19] Inoya H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6):5 260-5 269.
- [20] Inoya H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5):3 947-3 955.
- [21] 赵庆,等. 中国塑料,2009,23(11):89-93.
Zhao Qing, et al. China Plastics, 2009, 23(11):89-93.
- [22] 钱军民,等. 中国塑料,2001,15(5):12-18.
Qian Junmin, et al. China Plastics, 2001, 15(5):12-18.
- [23] Wang Kunyan, et al. Polymer, 2009, 50(6):1 483-1 490.
- [24] 孙树林,等. 高分子材料科学与工程,2011,27(12):52-55.
Sun Shulin, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(12):52-55.
- [25] Zhang Huiliang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(s2):E550-E561.
- [26] 赵晨阳,等. 北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(5):86-89.
Zhao Chenyang, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science), 2011, 38(5):86-89.
- [27] 邱明敏. 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯的改性研究[D]. 扬州:扬州大学,2010.
Qiu Mingmin. Study on modification of recycled poly(ethylene terephthalate)[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010.
- [28] 刘丽娟,等. 塑料科技,2011,39(1):70-73.
Liu Lijuan, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(1):70-73.
- [29] Wang Hai, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(s1):E265-E271.
- [30] 张旭,等. 合成树脂及塑料,2009,26(1):23-26.
Zhang Xu, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2009, 26(1):23-26.
- [31] Peng Yong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(1):483-491.
- [32] 戚嵘嵘,等. 工程塑料应用,2006,34(10):4-6.
Qi Rongrong, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10):4-6.
- [33] Jeziorska R. Pigment & Resin Technology, 2006, 35(1):3-11.
- [34] 郭卫红,等. 高等学校化学学报,2007,28(11):2 200-2 204.
Guo Weihong, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(11):2 200-2 204.
- [35] Tang Xianwen, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4):2 602-2 607.
- [36] 傅明连,等. 高分子材料科学与工程,2011,27(7):129-132.
Fu Minglian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(7):129-132.
- [37] Zhang Yue, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(7):1 135-1 141.

化纤等四类企业可进口废塑料

不久前,环保部发布《进口废塑料环境保护管理规定》,按照规定,化纤等 4 类企业可以申请进口废塑料进行加工利用。这 4 类企业包括:一是以 PET 为原料的化纤类生产企业;二是塑料制品类生产企业(包括使用废塑料为原料的其它制品类企业);三是塑料再生造粒类企业(再生 PET 片生产企业除外);四是同一加工场地设备年生产能力不小于 3 万 t 的再生 PET 片生产企业(仅限于申请进口 PET 的废碎料及下脚料)。

规定指出,上述企业不包括超薄型(厚度低于 0.025 mm)塑料购物袋、超薄型(厚度低于 0.015 mm)塑料

袋生产企业,直接接触药品、饮料、食品以及食品添加剂的塑料制品生产企业。规定还要求加工利用企业需具备的一系列条件,包括符合相关管理办法的规定、近两年没有特定违法行为、近一年没有特定污染环境的行为、提交所在地设区的市级以上环境保护主管部门出具的考核表等。考核表过期的,应当重新考核并提交。考核表项目中需列出相关企业 1 年加工利用废塑料的能力不低于 5 000 t(以 PET 为原料的化纤类生产企业除外)。

考核项目对加工利用废塑料的设施、设备、场地及配套的废水、粉尘、噪音污染防治设施和措施还作出了具体要求。

(中聚网)