

包装废聚对苯二甲酸乙二醇酯发泡及其应用研究进展

程有亮, 张盈拴

(西安理工大学 印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048)

摘要: **目的** 为包装废聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的回收和高值转化提供有效参考和依据。**方法** 通过梳理废 PET 来源, 对比分析不同 PET 发泡工艺方法及其利弊, 分析不同发泡剂的发泡效果, 并研究 PET 的发泡改性途径, 进而总结废 PET 发泡后的应用领域和发泡工艺的发展趋势。**结果** 近年来废 PET 发泡材料的研究已取得很大进展, 但发泡材料的性能优化仍需进一步探究。**结论** 大量相关文献证明了利用包装废 PET 制备发泡材料的可行性, 废 PET 发泡材料的研发符合循环发展的理念, 这为废 PET 的回收和高值转化提供了更多的有效途径, 具有广阔的发展前景。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 回收; 发泡工艺; 发泡剂

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)19-0112-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.015

Research Progress on Foaming of Packaging Waste Polyethylene Terephthalate and Their Applications

CHENG You-liang, ZHANG Ying-shuan

(Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: The work aims to provide an effective reference pathway and basis for the recycling and high-value conversion of packaging waste polyethylene terephthalate (PET). By summarizing the sources of waste PET, comparing and analyzing different PET foaming process methods and their advantages and disadvantages, analyzing the foaming effect of different foaming agents, and studying the modification methods of PET foaming, the application fields of foam materials derived from waste PET and the development trend of foaming process were summarized. The researches on foam materials derived from waste PET have made great progress in recent years, but the performance optimization of foams still needs to be further explored. A large amount of relevant literature prove the feasibility preparing foaming materials with packaging waste PET. The development of waste PET based foaming materials is in line with the concept of recycling development. It provides more effective ways for recycling and high-value conversion of waste PET, and has a broad development prospect.

KEY WORDS: polyethylene terephthalate; recycling; foaming process; foaming agent

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 是一种半结晶热塑性聚酯, 常用于制造纤维, 并用来生产织物、片材, 以及制造食品包装和非包装应用中的多层材料^[1]。利用对苯二甲酸 (TPA)

和乙二醇 (EG) 逐步缩聚, 可合成 PET。PET 的物理化学性质稳定, PET 包装制品具有高阻隔、高透明度和低密度等特点, 且回收再利用性良好, 在饮用水包装中占有重要地位^[2]。

收稿日期: 2023-02-26

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2020GXLH-Z-031); 西安市碑林区科技计划 (GX2248)

PET 自然降解困难, 随着 PET 的广泛使用, 对废弃 PET 的资源化利用日益受到重视。PET 的回收可分为 4 类: 消费前工业回收、机械回收、化学回收和能量回收^[3]。机械回收不会使材料的化学结构发生变化, 且性能损失较少, 回收工艺较简单, 从时间、成本和对环境的影响来看, 机械回收是目前解决废弃 PET 最有效的方法^[4]。发泡 PET 是以 PET 为原料, 利用物理处理方法制成。废 PET 通过发泡后可降低材料的密度, 同时具有耐热、隔热、稳定、力学性能好等特点, 且 PET 发泡材料可完全回收再发泡, 符合可持续发展思路^[5]。特别是近年来医疗包装所带来的废弃 PET 明显增多, 将其回收转化为 PET 泡沫材料, 可应用到其他领域。这种处理废 PET 的途径可大大减少环境污染, 综述这方面的研究可为废 PET 的回收及高值转化提供有效参考。

1 废 PET 的来源

PET 除被广泛应用于矿泉水瓶、饮料瓶、泡菜瓶等包装用瓶外, 还被大量制成纤维、衣服等^[6-8], PET 的产量已达到塑料总产量的 18%^[9]。英国饮料行业统计结果显示, PET 包装占据了水、碳酸饮料等饮料行业市场份额的 67%。2021 年, 在美国小瓶包装饮料中, PET 瓶的份额达到 44.7%^[10]。据统计, 大概每分钟会产生几十万个废 PET 瓶, 预计这个数据在 20 年内将翻番^[11]。另外, 近年来织物废料的年产量已超 4 000 万 t, 其中废 PET 织物占据很大比例^[12]。

针对废 PET 的来源, 目前已有多个国家制定了废弃 PET 回收的相关政策。在欧洲, 目前每年约有 30% 的废塑料被集中回收处理, 以减少焚烧和填埋处理的比例^[13]。早在 2020 年, 英国就宣布 2022 年将对一次性塑料征税, 鼓励厂家使用多用途塑料产品来减少塑料产生的污染^[14]。目前, 全球收集的 PET 瓶总量中有 53% 正在中国进行处理, 用于生产再生纤维材料^[15]。废 PET 已经形成巨大规模, 只有一小部分被回收利用, 因此对废 PET 的高效回收研究刻不容缓。

2 PET 发泡工艺类别及特点

根据发泡原理可将 PET 发泡工艺分为连续挤出发泡、釜压发泡、模压发泡等^[16-17]。值得注意的是, 与全新 PET 制备的发泡材料相比, 采用废 PET 重复加热会发生链式断裂或形态变化, 导致其力学性能降低, 使得制备的发泡材料的抗压、抗拉等性能相对较低。另外, 废 PET 中含有其他杂质, 如着色剂、灰尘或其他添加剂等, 在发泡后, 所得泡沫材料的力学性能、泡孔密度、表面清洁度等也会受到负面影响。为了克服废 PET 在发泡时的不利因素, 可对废 PET 进行合理的扩链改性, 使得废 PET 发泡材料具有优

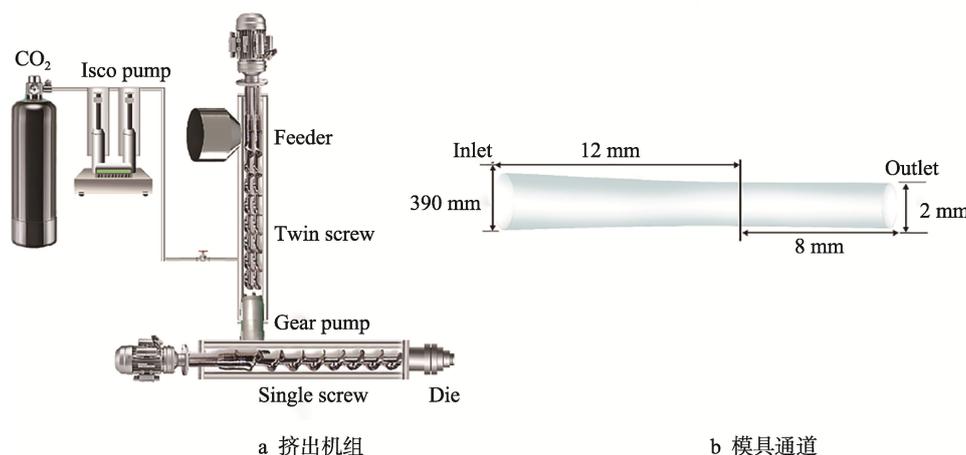
异的物理性能^[18]。废 PET 与全新料在发泡工艺的选择上无区别, 可根据发泡材料的生产数量、厚度等对发泡工艺进行选择。

2.1 连续挤出发泡工艺

连续挤出发泡工艺是将塑料与发泡剂放入挤出机内混合, 物料从机头挤出时因压力的降低, 使得发泡剂产生的气体快速膨胀, 从而实现发泡^[19]。连续挤出发泡可持续化生产, 通过改变机头, 可以生产出管材、异型材、板材、片材等多种泡沫塑料^[20]。采用连续挤出工艺生产的发泡材料的性能稳定, 一般无须添加溶剂, 产品的处理方法简单, 是当前泡沫塑料工业生产的主流方法。连续挤出发泡工艺对于工业化大批量生产 PET 发泡材料有着显著的优势, 但是该方法也存在不足: 在较高温度下(大于 250 °C), 由于 PET 树脂的熔化温度很低, 因此熔体中的气泡在经历了强烈的拉伸和剪切变形后, 很容易出现泡孔坍塌现象; PET 树脂在加工温度 260~290 °C 下, 易发生降解; PET 树脂的结晶速度较慢, 结晶不完全, 同时也会产生冷结晶, 在发泡过程中会产生气泡核和结晶成核。

在发泡前, 所有材料均需真空干燥 6 h^[21]。在基质干燥脱水后, 将其与添加剂在配备有静态混合器的双螺杆挤出机中混合。在挤出过程中, 将处理好的 PET 与发泡剂混合后加入单螺杆挤出机中。机筒温度的设定主要考虑发泡剂的分解温度和发泡体系其他组分的熔融温度。螺杆转速会影响机头压力和熔体在挤出机中的滞留时间, 螺杆转速为 30、40 r/min 时, 泡沫会呈现出细密均匀的泡孔结构^[22]。也可采用两级串联挤出发泡系统对 PET 样品进行发泡, 其串联系统由双螺杆挤出机和单螺杆挤出机组成。该挤出发泡系统的结构示意图如图 1 所示^[23]。第 1 台挤出机为双螺杆, 长径比 (L/D) 为 44:1。第 2 台挤出机为冷却单螺杆, L/D 为 20:1。在该发泡系统中, PET 与 CO₂ 的混合物在模具出口处因压力的快速降低而发生起泡行为。

Bocz 等^[24]以 PET 瓶为基质材料, 将 Joncryl ADR 4468 (一种多功能环氧树脂基苯丙烯低聚物) 作为扩链剂 (CE), 以 Exolit OP 1240 (三烷基次磷酸铝) 为阻燃添加剂, 并将天然蒙脱石 (MMT) 用作纳米填料和成核剂, 利用挤出原理制备 PET 泡沫。研究发现, 加入扩链剂后, 通过对碎片链的交联来提高 r-PET 的熔体强度, 从而实现更高的膨胀率。Bocz 等^[25]以瓶级 PET 回收料为起始原料, 加入质量分数为 0.7% 的扩链剂 (苯丙腈低聚物多功能环氧化物), 制备了适合挤出发泡的原料。加入质量分数为 1% 的滑石粉, 作为成核剂它对泡沫成核和 PET 结晶有着明显作用, 可使泡沫变得更加均匀。Yao 等^[23]开发了一种结合 CFD 计算和气泡增长策略, 以模拟 PET 在 SC-CO₂ 环境中挤出发泡的气泡生长过程, 采用有限

图1 挤出发泡系统示意图^[23]Fig.1 Schematic diagram of extruded foam system^[23]

元方法分析了 PET 熔体在模具通道中的流动条件, 研究表明初始熔体应力的引入可以有效抑制气泡的快速生长, 减小气泡的尺寸。

2.2 模压发泡工艺

模压发泡工艺是将聚合物、发泡剂、增塑剂、增韧剂等混合在一起, 然后在平板硫化仪上进行热压发泡, 从而制得发泡材料。模压发泡工艺的发泡温度在 PET 结晶温度和熔融温度之间, 它能够很好地解决 PET 在较高温下因熔体强度较低导致的泡孔塌陷问题^[18]。该方法具有工艺简便、对设备要求较低、加工效率高等优点, 适用于生产泡孔直径为 40~100 μm 的 PET 超薄发泡片材^[26]。然而, 国内针对模压发泡 PET 的研究较少, 在发泡模具及配套设备的研制上进展缓慢。

PET 的模压发泡工艺通常将 PET 与低密度聚乙烯 (LDPE) 混合, 以制备发泡材料。将发泡剂在双辊磨机中混合, 作为 PET 发泡的气源, 将 PET 片材与 LDPE 混合后放置在模具中, 并装入液压热压机。通常采用的实验条件: 饱和时间为 5 min, 饱和压力为 20 MPa, 上板温度约为 187 °C, 下板温度约为 197 °C^[27]。当达到发泡温度时, 施加压力会使发泡剂迅速分解, 从而产生大量气体, 使得 PET 片材在固定的饱和时间内饱和。一旦达到所需的饱和时间和其他条件, 压力立即释放, 迅速从热压机中取出模具。然后卸下模具, 在室温、30 s 内将其淬火, 脱模后就得到微孔 PET 泡沫^[28]。

Guan 等^[29]采用低密度聚乙烯 (LDPE) 作为基质, 以偶氮双甲酰胺 (AC) 为发泡剂, 以过氧化二异丙苯 (DCP) 为 LDPE 基质的交联剂, 对 PET 施加压力、调控温度, 从而制备出微孔 PET 片材。研究发现, 饱和时间、饱和压力和 PET 片厚度对泡孔直径和密度有着显著影响。Chen 等^[30]利用超临界 CO₂ 技术, 采用模压发泡工艺制备了微孔 PET 片材。研究表明,

该方法制备的 PET 泡沫的最大膨胀比在 30 以上, 在发泡过程中环境温度降低约 57 °C, 改变了 PET 的黏弹性。通过分析 PET 的发泡行为后发现, 较小尺寸的泡孔和较薄的泡孔壁使制备的微孔片材的压缩模量是挤出发泡 PET 样品的 2 倍。

2.3 釜压发泡工艺

釜压发泡工艺又称间歇发泡工艺。釜压发泡工艺是在一定的压力、温度、饱和时间等条件下, 将发泡试样和发泡剂放入高压釜内, 使发泡剂在聚合物中充分溶解, 然后通过降压或加热等方法获得发泡材料, 主要用于生产 PET 微孔泡沫^[31]。釜压发泡工艺的优点是可精确调节发泡过程的参数, 便于分析单个变量对泡沫性能的影响, 主要缺点是生产效率低下、生产周期长, 不适合工业化 PET 泡沫的生产^[16]。由于釜压发泡的调节精度较高, 可精准调控发泡工艺参数, 因此适合在实验室中针对单一变量对发泡效果进行研究。

间歇发泡在高压釜中进行。首先将圆柱形样品 (长度为 20 mm, 直径为 2 mm) 放入高压釜中, 将高压釜内部抽真空后, 加热至 280 °C, 并注入 CO₂, 使釜内压力保持在 15 MPa。系统在 280 °C 和 15 MPa 下保持 10 min, 以确保样品完全熔化。之后将高压釜以约 2 °C/min 的速率冷却至发泡温度 (240~270 °C), 并在该发泡温度下保持 30 min。在整个过程中, 将压力保持在 15 MPa。最后, 快速打开高压釜, 取出泡沫样品^[32]。

Jiang 等^[33]将乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (Surlyn) 和均苯四甲酸二酐 (PMDA) 作为扩链剂, 采用结晶诱导法对扩链后的 PET 进行釜压发泡。结果表明, 在加入 Surlyn 后, 晶体的成核性能得到提高, 在 247 °C 下制备出孔密度为 10⁹ 个/cm³ 的微孔 PET 泡沫。Xia 等^[34]采用超临界 CO₂ 作为物理发泡剂, 利用间歇发泡法制备了 PET 发泡材料。研究发现, PET

在增加分子链长度后制备的泡沫的直径均在 15~37 μm 之间, 且泡孔密度为 $6.2 \times 10^8 \sim 1.6 \times 10^9$ 个/ cm^3 , 膨胀比在 10 以上。王文博等^[35]将均苯四甲酸酐作为扩链剂, 并添加乙烯-辛烯共聚物 (POE) 和纳米 SiO_2 对 PET 进行增韧处理, 以超临界 CO_2 为发泡剂, 进行釜压发泡。结果表明, 纳米 SiO_2 和 POE 对 PET 均有增韧效果, 冲击强度随着纳米 SiO_2 的加入得到明显提升, 泡孔的尺寸也减小, 使得样品的泡孔密度在加入纳米 SiO_2 后达到 9.61×10^7 个/ cm^3 。

3 主要发泡剂种类及效果

在 高 分 子 发 泡 中, 气 体 通 常 来 自 发 泡 剂, 按 发 泡 的 机 理 将 发 泡 剂 分 为 2 类: 物 理 发 泡 剂 和 化 学 发 泡 剂^[36]。在 发 泡 时, 化 学 发 泡 剂 自 身 会 发 生 化 学 反 应, 并 分 解 为 气 体 (CO_2 、 N_2 或 NH_3), 从 而 使 聚 合 物 发 泡^[37]。物 理 发 泡 剂 能 够 溶 于 基 质 中, 通 过 改 变 其 物 理 状 态, 在 基 体 中 产 生 大 量 的 气 体, 从 而 使 聚 合 物 成 为 泡 沫。物 理 发 泡 剂 可 以 使 泡 沫 结 构 更 加 均 匀、密 度 更 低^[38]。化 学 发 泡 剂 包 括 偶 氮 二 甲 酰 胺 (ADC)、对 甲 苯 磺 酰 肼 (TSH)、碳 酸 氢 钠 (SBC) 和 碳 酸 锌 (ZnCO_3) 等^[39-40], 其 中 ADC 被 认 为 是 最 有 效 的 化 学 发 泡 剂。化 学 发 泡 过 程 的 示 意 图 如 图 2 所 示^[36]。化 学 发 泡 可 以 在 普 通 挤 出 机 上 进 行, 其 不 足 在 于 生 产 的 泡 沫 存 在 化 学 物 质 残 留, 导 致 化 学 污 染, 不 可 用 于 食 品 或 医 药 领 域; 化 学 发 泡 主 要 为 放 热 反 应, 会 导 致 温 度 升 高、发 泡 条 件 改 变, 使 得 泡 沫 的 最 终 结 构 难 以 调 控^[41]。

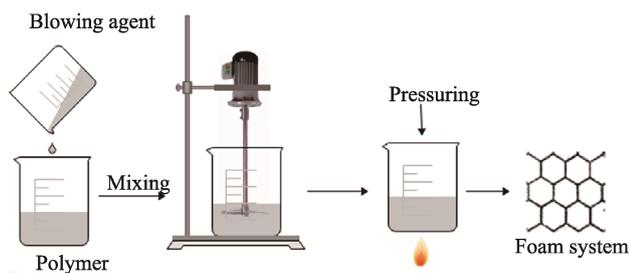


图 2 化学发泡过程示意图^[36]
Fig.2 Schematic diagram of chemical foaming^[36]

物 理 发 泡 剂 包 括 超 临 界 流 体 (SCF), 通 过 相 变 可 以 迅 速 膨 胀, 具 有 很 高 的 发 泡 效 率, 且 不 会 对 泡 沫 样 品 造 成 污 染, 热 稳 定 性 好^[42]。超 临 界 流 体 发 泡 具 有 独 特 的 优 点, 如 SC-CO_2 、 SC-N_2 发 泡 体 系 具 有 无 毒、无 残 留 物、化 学 性 质 稳 定 等 特 点。另 外, 超 临 界 流 体 性 能 的 可 调 性 较 高, 这 为 聚 合 物 与 超 临 界 流 体 之 间 的 相 互 作 用 提 供 了 机 会, 使 得 SC-CO_2 、 SC-N_2 成 为 物 理 发 泡 剂 的 最 佳 选 择^[43]。使 用 物 理 发 泡 剂 通 常 需 要 特 殊 的 储 存、处 理 和 加 工 设 备, 会 相 应 增 加 制 备 成 本。采 用 超 临 界 流 体 作 为 物 理 发 泡 剂 的 发 泡 过 程 有 2 个 基 本 步 骤: 在 压 力 下 将 气 体 吸 附 或 溶 解 在 聚 合 物 基 质 中, 形 成 聚 合 物/气 体 溶 液; 压 力 的 降 低 或 温 度 的 升 高 使 得 气 体 过 饱 和, 促 使 气 泡 成 核 和 生 长^[44]。超 临 界 流 体 的 发 泡 示 意 图 如 图 3 所 示^[45]。在 制 备 PET 发 泡 材 料 时, 应 考 虑 发 泡 材 料 的 应 用 场 景, 若 用 于 食 品 或 医 药, 则 不 适 宜 采 用 化 学 发 泡 剂 (存 在 化 学 物 质 残 留 问 题)。由 于 化 学 发 泡 剂 的 成 本 相 对 较 低, 因 此 对 于 非 食 品、医 药 的 工 业 化 生 产 有 着 显 著 优 势。废 PET 与 全 新 PET 在 发 泡 剂 的 选 择 上 并 无 差 别, 但 因 化 学 发 泡 剂 存 在 化 学 残 留, 易 导 致 发 泡 材 料 受 到 污 染, 因 此 为 了 更 好 地 保 证 PET 发 泡 材 料 的 回 收 利 用, 物 理 发 泡 剂 无 疑 是 较 佳 的 选 择。

化 学 发 泡 剂 和 物 理 发 泡 剂 均 广 泛 应 用 于 PET 的 发 泡 中。Ge 等^[46]以 CO_2 为 发 泡 剂, 对 PET 进 行 挤 出 发 泡, 并 对 PET 发 泡 过 程 中 气 泡 壁 形 状 的 演 变 进 行 了 定 量 模 拟。研 究 发 现, 应 变 硬 化 和 快 速 松 弛 可 以 更 好 地 保 持 气 泡 壁 的 均 匀 性, 而 且 初 始 气 泡 壁 的 形 状 对 气 泡 壁 的 均 匀 性 有 着 较 大 影 响。韦 良 强 等^[47]使 用 超 临 界 二 氧 化 碳 作 为 物 理 发 泡 剂, 并 引 入 等 规 聚 丙 烯 (iPP), 探 究 PET 的 原 位 微 纤 化 对 iPP/PET 复 合 材 料 发 泡 性 能 的 影 响, 利 用 SEM 分 析 泡 孔 的 内 部 结 构。结 果 表 明, iPP/PET 原 位 微 纤 复 合 材 料 的 泡 孔 相 较 于 纯 iPP 发 泡 材 料 更 稳 定、更 致 密、更 均 匀。Ronkay 等^[48]使 用 Tracel IM 3170 MS 放 热 剂 和 Tracel IM 7200 吸 热 剂 制 备 了 PET 泡 沫。研 究 发 现, 随 着 模 具 温 度 的 升 高, 吸 热 发 泡 剂 样 品 的 孔 隙 率 降 低, 放 热 发 泡 剂 的 孔 隙 率 增 加; 采 用 放 热 发 泡 剂 制 备 样 品 的 结 晶 比 增 大, 采 用 吸 热 发 泡 剂 制 备 样 品 的 结 晶 比 降 低。

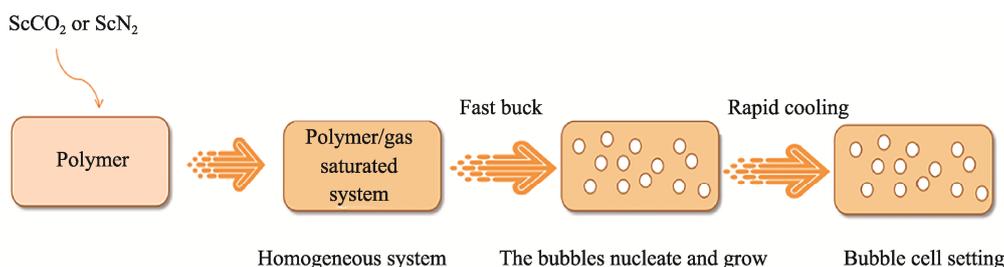


图 3 超临界流体发泡示意图^[45]
Fig.3 Schematic diagram of supercritical fluid foaming^[45]

4 PET 发泡改性

4.1 扩链改性

采用聚合物发泡时,所用基材应具有较高的熔体强度,以防止泡孔在泡沫稳定形成过程中塌陷,从而保持良好的泡沫结构^[49]。由于 PET 分子链中存在刚性苯环和短的柔性链段,其熔体强度较差且结晶速率较慢,因此在发泡过程中出现了许多问题^[50]。通过化学改性提高 PET 的熔体强度是回收废 PET 材料发泡的必要条件,通过加入扩链剂可达到此目的。扩链剂是一种含有至少 2 个官能团的添加剂,这些官能团可以与大分子链段的基团发生反应,产生新的共价键,形成具有高分子量和可回收的聚合物^[51],提高了 PET 发泡的可行性。

添加少量的扩链剂可以有效提高 PET 的分子量,且 PET 的力学性能和热稳定性也会随着扩链剂的加入得到改善。形成泡沫结构 PET 材料的特性黏度(IV)极限值应大于 0.08 L/g,对于低密度泡沫,要求 IV 值大于 0.095 L/g^[52]。废 PET 的 IV 值和熔体强度都低于相同的全新料 PET,废 PET 的 IV 值一般为 0.04~0.08 L/g^[25],与形成泡沫形态的最低 IV 值存在一定差距。由此可见,有必要在废 PET 发泡时加入扩链剂,从而提升废 PET 发泡材料的性能。全新料的 PET 可根据其本身的 IV 值来决定在发泡时是否加入扩链剂。在废 PET 中常含有的几种聚合物杂质(PVC、PS、EVOH、PP)会延迟 PET 链长的恢复^[18],导致 PET 在扩链改性后可能达不到预期效果,从而影响废 PET 发泡材料的性能,因此在选择扩链剂时需满足高可用性、足够的热稳定性和无副产物的快速反应。多功能环氧树脂、双噁唑啉、二酐和二异氰酸酯等可作为扩链剂^[53-54],目前的研究表明,环氧化物或二酐基四官能团扩链剂对泡沫挤出更有效。

Wu 等^[55]通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合,合成了一系列环氧基团含量高的反应性共聚物 PGMS,并将其作为扩链剂。结果表明,链的延伸明显提高了 r-PET 的特性黏度,当扩链剂的质量分数由 0% 升至 1.5% 时,PET 挤出产物的特性黏度由 0.058 L/g 增至 0.086 L/g,提高了约 48%,证明不同质量的 r-PET 均可通过具有不同环氧基团的扩链剂进行改性,以提升特性黏度,并更好地用于制备发泡材料。郭亚峰等^[56]采用 PMDA(均苯四甲酸二酐)作为扩链剂,通过熔融改性制备了 PET 改性发泡材料,再使用 SC-CO₂ 作为物理发泡剂,对 PET 进行间歇式发泡。结果表明,与纯 PET 发泡材料相比,PET 改性发泡材料的泡孔结构和发泡倍率得到有效改善,在发泡温度为 264 °C、扩链剂的质量分数为 1.0% 时,发泡倍率为 21,泡孔直径和密度分别为 50 μm、2.83×10⁸ 个/cm³。陶宇等^[57]使用异氰酸酯和环氧树脂的混合物作为扩

链剂,对 PET 进行了扩链改性,然后使用 SC-N₂ 作为物理发泡剂,对扩链 PET 进行发泡。扩链 PET 的特性黏度相较于纯 PET 得到很大提升,当扩链剂的质量分数从 0% 增至 1.2% 时,PET 挤出材料的特性黏度从 0.078 L/g 升至 0.142 L/g,提升了约 82%,且黏均相对分子质量由 22 568 升到 44 857,纯 PET 泡沫的断裂面较光滑,未出现泡孔。当异氰酸酯与环氧树脂的质量分数之比为 1.0:1.2 时,发泡材料的泡孔尺寸较小、密度较大,表现出良好的泡沫形态。

4.2 阻燃改性

由于有机聚合物泡沫具有高燃烧性,其燃烧速度较快,且燃烧时会产生有毒气体,因此随着聚合物泡沫的广泛应用,可燃有机聚合物的防火安全性越来越受到重视。由此,在制备 PET 泡沫中需加入阻燃剂(FR),以减少火灾发生的可能性。加入 PET 泡沫中的阻燃剂须在 280 °C 下具备高稳定性,并且对熔体黏度无明显影响^[58],对阻燃剂的研究主要集中在无机和磷基 FR。对于无机 FR,为了获得更好的效果需使用高添加量,这会导致泡沫密度受到负面影响。为了获得轻质泡沫,采用磷基 FR 更适合^[58]。Szabo 等^[59]使用蓝色结晶 PET 再造粒作为基材,使用 ICH FI. Ret. 19104 作为阻燃剂,制备了具有阻燃效果的 PET 发泡材料。随着阻燃剂含量的增加,PET 发泡材料的抗拉强度由 25 MPa 降至 6 MPa,冲击强度由 2.2 kJ/m² 降至 1.6 kJ/m²,含有质量分数为 5% 和 10% 阻燃剂的样品的燃烧速率分别为 19.5、16.2 mm/min,适用于工业使用。Gooneie 等^[60]将 DOPO-PEPA(DP)作为阻燃添加剂加入 PET 中,通过模压发泡工艺制备了阻燃 PET 发泡材料,DP 在 PET 发泡过程中表现出良好的链间润滑效应。阻燃改性可推动高性能 PET 发泡材料的发展,并在回收过程中保持化学稳定性。

5 PET 泡沫的应用

PET 泡沫具有高化学稳定性、良好的缓冲减震性及可完全回收等特性,它在工业领域受到广泛关注,成为一种应用领域广泛、附加值高的产品。

5.1 风电领域

芯材是风电叶片的主要材料,PET 泡沫以其优异的力学性能逐渐代替 PVC 成为风电叶片芯材的主要材质。通过测试对比发现,PET 泡沫的体积密度为 104.85 kg/m³,PVA 泡沫的体积密度为 57.36 kg/m³,PET 的正面压缩模量为 100.62 MPa,PVA 泡沫的正面压缩模量为 68.23 MPa,其剪切模量分别为 32.25、31.56 MPa。由此可见,PET 泡沫的总体性能基本与 PVA 相当,甚至部分性能优于 PVA。在壳体结构的吸胶量测试中,PET 泡沫的吸胶量为 1.13 kg/m²,低于 PVA 泡沫(1.22 kg/m²),可减少树脂用量,从而

节约成本^[61]。瑞士 3A 复合公司开发出性能优异的 AIREXT 系列 PET 发泡芯板,并根据 NF-01 和 DIN5510 等防火性能要求,将其应用于风机叶片的腹板和壳体中^[62]。2018—2020 年,在世界范围内对 PET 结构芯材的需求量大约为 10^6 m^3 , 每年的需求量都在 $0.3 \times 10^6 \text{ m}^3$ 以上,而世界范围内 PET 结构芯材的产能仅有 $0.15 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{a}$,且我国的供应量仅有 $0.4 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{a}$,所以国内市场缺口较大^[5]。2020 年以来,PET 作为 PVA 泡沫的完美替代品,多数国内企业将 PET 发泡材料替代 PVA 泡沫应用于风电叶片芯材市场。2021 年 4 月,恰字新材料(江苏)有限公司的 $110 \text{ km}^3/\text{a}$ PET 泡沫芯材项目获批建设^[63]。

5.2 建筑领域

通过对 PET 发泡材料的进一步加工处理,可以制成表面光滑、力学性能优良、不吸水、不腐烂、不霉变的三明治夹心材料,其表面可与织物、金属片、薄膜复合,并可用回收料进行加工,这类产品可广泛应用于建筑行业^[5]。在建筑板材的应用中,板材的防火性能显得尤为重要。通过测试 EPS、PET 和软木附聚物夹芯板材的防火性能发现,芯材为 PET 的板材的热分解温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,软木附聚物的热分解温度为 $210 \text{ }^\circ\text{C}$,而 EPS 的热分解温度仅为 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将板材进行耐火等级分类,发泡 PET 板材为中等耐火性^[64]。Christen^[65]将 Joncry I ADR 4400 作为扩链剂,该分子中含有 15 个环氧基团,将超临界 N_2 作为发泡剂对回收的 PET 进行发泡处理。结果表明,PET 泡沫在建筑行业中作为隔音和隔热材料能发挥很好的作用。

5.3 汽车领域

将经过加工的 PET 泡沫作为车辆框架、内饰等,可减轻车辆的总质量,进而减少燃料消耗,也可增加车辆的总体回收率。使用 PET 作为芯板的复合板的单位弯曲刚度可达到 $7.1 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,抗弯强度为 18.4 MPa ,相较于常使用的蜂窝复合板,它有着明显优势^[66]。我国汽车年销售近 3 000 万辆,对于 PET 泡沫材料的需求量十分庞大。目前,梅赛德斯奔驰公司的几款车型已实现 PET 泡沫材料的大批量使用,国内多家企业也逐步引入该材料,以实现结构、强度与轻量化的深度融合^[5]。Jiang 等^[67]将再生 PET、再生碳纤维和亚麻纤维通过压缩成型,制备出完全可回收的三明治复合夹芯板材料。力学性能研究结果表明,将这种夹层复合材料作为卡车侧板材料,可在大风条件下保持优良特性。这类夹层复合材料有可能成为制造汽车行业向轻型、环保、低成本发展有力的推动因素之一。

5.4 其他领域

PET 泡沫的优良性能决定了 PET 泡沫可以在众多领域发挥良好作用。例如,PET 泡沫具有良好的力

学性能、阻燃性能等,可用于船体的内饰墙板或结构性材料,可制成液晶反射板应用于电子器材中,也可作为食品包装的缓冲材料等。

6 结语

采用回收的包装废 PET,经发泡制备 PET 发泡材料,可进一步提高废 PET 的利用率,减少塑料污染,且 PET 发泡材料在众多领域具有良好的应用前景。文中对比了目前 PET 发泡的主要工艺,分析了连续挤出、釜压和模压发泡等方法的优点和局限性。对于工业生产,连续挤出发泡工艺有着突出优势。另外,发泡剂对 PET 泡沫的形态有着重要影响,通过改性处理可以改善 PET 发泡材料的性能。利用包装废 PET 制备 PET 发泡材料目前还处于发展阶段,其市场缺口较大,如何在发泡速率更快的条件下制备出性能更稳定的 PET 发泡材料仍是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] MENDIBURU-VALOR E, MONDRAGON G, GONZÁLEZ N, et al. Valorization of Urban and Marine PET Waste by Optimized Chemical Recycling[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 184: 106413.
- [2] CHAPA-MARTÍNEZ C A, HINOJOSA-REYES L, HERNÁNDEZ-RAMÍREZ A, et al. An Evaluation of the Migration of Antimony from Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Used for Bottled Drinking Water[J]. Science of the Total Environment, 2016, 565: 511-518.
- [3] SINHA V, PATEL M R, PATEL J V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(1): 8-25.
- [4] WU Hao, LV Shao-yin, HE Yue, et al. The Study of the Thermomechanical Degradation and Mechanical Properties of PET Recycled by Industrial-Scale Elongational Processing[J]. Polymer Testing, 2019, 77: 105882.
- [5] 罗玮玮,陈柏存,傅华康,等.聚对苯二甲酸乙二醇酯发泡材料开发及应用进展[J].化工生产与技术, 2021, 27(6): 34-38.
- [6] LUO Yi-wei, CHEN Bai-cun, FU Hua-kang, et al. Development and Application of Polyethylene Terephthalate Foaming Materials[J]. Chemical Production and Technology, 2021, 27(6): 34-38.
- [6] GERASSIMIDOU S, LANSKA P, HAHLADAKIS J N, et al. Unpacking the Complexity of the PET Drink Bottles Value Chain: A Chemicals Perspective[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128410.
- [7] CHU Jian-wen, HU Xing-yun, KONG Ling-hao, et al. Dynamic Flow and Pollution of Antimony from Poly-

- thylene Terephthalate (PET) Fibers in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144643.
- [8] SCHWAMINGER S P, FEHN S, STEEGMÜLLER T, et al. Immobilization of PETase Enzymes on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for the Decomposition of Microplastic PET[J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(15): 4395-4399.
- [9] LENG Zhen, PADHAN R K, SREERAM A. Production of a Sustainable Paving Material through Chemical Recycling of Waste PET into Crumb Rubber Modified Asphalt[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 682-688.
- [10] BENYATHIAR P, KUMAR P, CARPENTER G, et al. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review[J]. *Polymers*, 2022, 14(12): 2366.
- [11] MAGNIER L, MUGGE R, SCHOORMANS J. Turning Ocean Garbage into Products-Consumers' Evaluations of Products Made of Recycled Ocean Plastic[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215: 84-98.
- [12] YU Xiao-ying, WANG Shu-hua, ZHANG Jie. Preparation of High Adsorption Performance Activated Carbon by Pyrolysis of Waste Polyester Fabric[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 5458-5466.
- [13] JOHANSEN M R, CHRISTENSEN T B, RAMOS T M, et al. A Review of the Plastic Value Chain from a Circular Economy Perspective[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 113975.
- [14] SYBERG K, NIELSEN M B, WESTERGAARD CLAUSEN L P, et al. Regulation of Plastic from a Circular Economy Perspective[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 29: 100462.
- [15] ZHANG Rui-rui, MA Xiao-tian, SHEN Xiao-xu, et al. PET Bottles Recycling in China: An LCA Coupled with LCC Case Study of Blanket Production Made of Waste PET Bottles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110062.
- [16] 陈志兵, 何继敏. PET 发泡成型研究进展[J]. *塑料科技*, 2010, 38(4): 100-104.
CHEN Zhi-bing, HE Ji-min. Research Progress on Foaming of PET[J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(4): 100-104.
- [17] COCCORULLO I, DI MAIO L, MONTESANO S, et al. Theoretical and Experimental Study of Foaming Process with Chain Extended Recycled PET[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(2): 84-96.
- [18] BROUWER M T, ALVARADO CHACON F, THODEN VAN VELZEN E U. Effect of Recycled Content and rPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part III: Modelling of Repetitive Recycling[J]. *Packaging Technology and Science*, 2020, 33(9): 373-383.
- [19] 康鹏, 金滢, 蔡涛, 等. PET 树脂发泡技术研究进展[J]. *塑料工业*, 2011, 39(3): 35-38.
KANG Peng, JIN Yan, CAI Tao, et al. Progress in Foaming Technology of PET Resin[J]. *China Plastics Industry*, 2011, 39(3): 35-38.
- [20] AWAJA F, PAVEL D. Recycling of PET[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(7): 1453-1477.
- [21] DI MAIO L, COCCORULLO I, MONTESANO S, et al. Chain Extension and Foaming of Recycled PET in Extrusion Equipment[J]. *Macromolecular Symposia*, 2005, 228(1): 185-200.
- [22] 陈志兵, 何继敏. PET 挤出发泡成型的工艺参数研究[J]. *塑料科技*, 2011, 39(10): 58-61.
CHEN Zhi-bing, HE Ji-min. Research on Technological Parameters of PET Extrusion Foaming[J]. *Plastics Science and Technology*, 2011, 39(10): 58-61.
- [23] YAO Shun, CHEN Yi-chong, LING Yi-jie, et al. Analysis of Bubble Growth in Supercritical CO₂ Extrusion Foaming Polyethylene Terephthalate Process Based on Dynamic Flow Simulation[J]. *Polymers*, 2021, 13(16): 2799.
- [24] BOCZ K, RONKAY F, VADAS D, et al. Flame Retardancy of PET Foams Manufactured from Bottle Waste[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(2): 217-228.
- [25] BOCZ K, RONKAY F, MOLNÁR B, et al. Recycled PET Foaming: Supercritical Carbon Dioxide Assisted Extrusion with Real-Time Quality Monitoring[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2021, 4(3): 178-186.
- [26] 刘少帅, 冉启迪, 黄建文, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的改性及其发泡材料的最新进展[J]. *中国塑料*, 2021, 35(12): 137-144.
LIU Shao-shuai, RAN Qi-di, HUANG Jian-wen, et al. Progress in Modification of Polyethylene Terephthalate and Its Foaming Materials[J]. *China Plastics*, 2021, 35(12): 137-144.
- [27] LI Y, XIANG B, LIU J, et al. Morphology and Qualitative Analysis of Mechanism of Microcellular PET by Compression Moulding[J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 26(8): 981-987.
- [28] RONG Guan, XIANG Bang-long, LI Ying-lin, et al. Mechanical Properties of Thin Microcellular PET Sheet[J]. *e-Polymers*, 2007, 7(1): 090.
- [29] GUAN Rong, XIANG Bang-long, XIAO Zhao-xin, et al.

- The Processing-Structure Relationships in Thin Microcellular PET Sheet Prepared by Compression Molding[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(5): 1022-1032.
- [30] CHEN Yi-chong, YAO Shun, LING Yi-jie, et al. Microcellular PETs with High Expansion Ratio Produced by Supercritical CO₂ Molding Compression Foaming Process and Their Mechanical Properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(3): 2101124.
- [31] LIU Xin, WEI Chuang, DENG Xue-qin, et al. Comparative Study on Foaming Process of Thermoplastic Polyester and Polyether Polyurethane with Supercritical CO₂ as Foaming Agent[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(5): 457-468.
- [32] YANG Zhao-ping, XIN Chun-ling, MUGHAL W, et al. High-Melt-Elasticity Poly(ethylene terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-Functional Epoxide for Foaming[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(8): 45805.
- [33] JIANG Can, HAN Shuo, CHEN Shi-hong, et al. Crystallization-Induced Microcellular Foaming Behaviors of Chain-Extended Polyethylene Terephthalate[J]. *Cellular Polymers*, 2020, 39(6): 223-237.
- [34] XIA T, XI Z, LIU T, et al. Melt Foamability of Reactive Extrusion-Modified Poly(ethylene terephthalate) with Pyromellitic Dianhydride Using Supercritical Carbon Dioxide as Blowing Agent[J]. *Polymer Engineering*, 2015, 55(7): 1528-1535.
- [35] 王文博, 王亚桥, 余克松, 等. 纳米二氧化硅/POE 协同增韧聚对苯二甲酸乙二醇酯及其发泡行为研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(5): 28-33.
- WANG Wen-bo, WANG Ya-qiao, YU Ke-song, et al. Study on Synergistic Effect and Foaming Behavior of PET Toughened with Nano-SiO₂/POE[J]. *China Plastics*, 2018, 32(5): 28-33.
- [36] JIN Fan-long, ZHAO Miao, PARK M, et al. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review[J]. *Polymers*, 2019, 11(6): 953.
- [37] 赵良知, 李兵. 泡沫塑料发泡剂的研究进展[J]. *塑料科技*, 2009, 37(3): 94-96.
- ZHAO Liang-zhi, LI Bing. Research Progress on Blowing Agent for Foaming Plastics[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(3): 94-96.
- [38] 唐伊文, 吕明福, 郭鹏, 等. 聚丙烯挤出物理发泡的研究进展[J]. *石油化工*, 2022, 51(5): 593-600.
- TANG Yi-wen, LYU Ming-fu, GUO Peng, et al. Research Progress of Physical Foaming of Polypropylene Extrusion[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(5): 593-600.
- [39] ONDER O. Preparation of Porous Polymeric Structures with Controlled Properties[D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2018: 44-58.
- [40] QUINN S. Chemical Blowing Agents: Providing Production, Economic and Physical Improvements to a Wide Range of Polymers[J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2001, 3(5): 16-21.
- [41] NAJAFI N, HEUZEY M C, CARREAU P J, et al. Rheological and Foaming Behavior of Linear and Branched Polylactides[J]. *Rheologica Acta*, 2014, 53(10): 779-790.
- [42] VILLAMIL JIMÉNEZ J A, LE MOIGNE N, BÉNÉZET J C, et al. Foaming of PLA Composites by Supercritical Fluid-Assisted Processes: A Review[J]. *Molecules*, 2020, 25(15): 3408.
- [43] DI MAIO E, KIRAN E. Foaming of Polymers with Supercritical Fluids and Perspectives on the Current Knowledge Gaps and Challenges[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 134: 157-166.
- [44] LI Bo, ZHAO Guo-qun, WANG Gui-long, et al. Biodegradable PLA/PBS Open-Cell Foam Fabricated by Supercritical CO₂ Foaming for Selective Oil-Adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117949.
- [45] ZHOU Yu-jin, TIAN Ying-rui, PENG Xiao-wei. Applications and Challenges of Supercritical Foaming Technology[J]. *Polymers*, 2023, 15(2): 402.
- [46] GE Yu-kai, LIU Tao. Numerical Simulation on Bubble Wall Shape Evolution and Uniformity in Poly(ethylene terephthalate) Foaming Process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116213.
- [47] 韦良强, 黄安荣, 孙静, 等. iPP/PET 原位微纤复合材料的超临界二氧化碳发泡行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(7): 66-71.
- WEI Liang-qiang, HUANG An-rong, SUN Jing, et al. Isotactic Polypropylene/Polyethylene Terephthalate in Situ Microfibrillar Composites Foams Using Supercritical CO₂[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(7): 66-71.
- [48] RONKAY F, MOLNAR B, DOGOSSY G. The Effect of Mold Temperature on Chemical Foaming of Injection Molded Recycled Polyethylene-Terephthalate[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 651: 65-72.
- [49] BOCZ K, MOLNÁR B, MAROSI G, et al. Preparation of Low-Density Microcellular Foams from Recycled PET Modified by Solid State Polymerization and Chain Extension[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(2): 343-351.
- [50] YAO Shun, GUO Tian-hao, LIU Tao, et al. Good Extrusion

- sion Foaming Performance of Long-Chain branched PET Induced by Its Enhanced Crystallization Property[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(41): 49268.
- [51] MONTAVA-JORDA S, LASCANO D, QUILES-CARRILLO L, et al. Mechanical Recycling of Partially Bio-Based and Recycled Polyethylene Terephthalate Blends by Reactive Extrusion with Poly(styrene-co-glycidyl methacrylate)[J]. Polymers, 2020, 12(1): 174.
- [52] MATUANA L M, FARUK O, DIAZ C A. Cell Morphology of Extrusion Foamed Poly(lactic acid) Using Endothermic Chemical Foaming Agent[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23): 5947-5954.
- [53] LIU Yi-yang, WIRASAPUTRA A, JIANG Zhi-jie, et al. Fabrication of Improved Overall Properties of Poly(ethylene terephthalate) by Simultaneous Chain Extension and Crystallization Promotion[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(3): 1447-1454.
- [54] ZHENG Yan-ping, ZHU Pu-xin, CHENG Fei, et al. Preparation of Waterborne Elastic Polyesters by Chain Extension with Isophorone Diisocyanate as a Chain Extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(10): 48453.
- [55] WU Wen-jun, SUN Xiao-li, CHEN Qing-hua, et al. Recycled Poly(ethylene terephthalate) from Waste Textiles with Improved Thermal and Rheological Properties by Chain Extension[J]. Polymers, 2022, 14(3): 510.
- [56] 郭亚峰, 信春玲, 杨兆平, 等. PMDA扩链对PET流变性能及发泡性能的影响[J]. 塑料, 2015, 44(6): 45-48.
- GUO Ya-feng, XIN Chun-ling, YANG Zhao-ping, et al. Foaming Performance and Rheological Properties of Chain Extended Polyethylene Terephthalates with PMDA[J]. Plastics, 2015, 44(6): 45-48.
- [57] 陶宇, 吕春霞, 陆红霞, 等. 扩链PET超临界N₂发泡行为研究[J]. 现代塑料加工应用, 2022, 34(4): 9-11.
- TAO Yu, LYU Chun-xia, LU Hong-xia, et al. Study on Foaming Behavior of Chain-Extended PET in Supercritical N₂[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2022, 34(4): 9-11.
- [58] BETHKE C, GOEDDERZ D, WEBER L, et al. Improving the Flame-Retardant Property of Bottle-Grade PET Foam Made by Reactive Foam Extrusion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(35): 49042.
- [59] SZABÓ V A, DOGOSSY G. Flame Retardancy of Recycled PET Foam[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 903(1): 012048.
- [60] GOONEIE A, SIMONETTI P, SALMEIA K A, et al. Enhanced PET Processing with Organophosphorus Additive: Flame Retardant Products with Added-Value for Recycling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 160: 218-228.
- [61] 刘艳霞, 仇艳龙, 杨忠, 等. 风电叶片用芯材PET的性能研究[J]. 天津科技, 2020, 47(7): 27-29.
- LIU Yan-xia, QIU Yan-long, YANG Zhong, et al. Study on Properties of PET Core Material for Wind Turbine Blades[J]. Tianjin Science & Technology, 2020, 47(7): 27-29.
- [62] 汪鹏, 王海珍, 刘宝锋, 等. PET泡沫的性能评估及其在风机叶片上的应用探讨[J]. 玻璃钢/复合材料, 2016(7): 60-62.
- WANG Peng, WANG Hai-zhen, LIU Bao-feng, et al. The Evaluation of Pet Foam Properties and Study on Its Application Prospects in Wind Turbine Blades[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2016(7): 60-62.
- [63] 潘丽, 刘甜甜, 武海涛, 等. PET发泡材料产业发展趋势与技术进展及市场现状[J]. 中氮肥, 2022(3): 5-8.
- PAN Li, LIU Tian-tian, WU Hai-tao, et al. Development Trend, Technical Progress and Market Status of PET Foam Material Industry[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2022(3): 5-8.
- [64] PEREIRA D, GAGO A, PROENÇA J, et al. Fire Performance of Sandwich Wall Assemblies[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 93: 123-131.
- [65] CHRISTEN S. Upcycling Opaque PET by Reactive Processing: Characterization of 5 mm Thick Microcellular Foams of Recycled PET Injected with MuCell Technology: Universitat Politècnica de Catalunya[D]. Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya, 2022: 8-14.
- [66] 杨雪龙, 任清平, 涂元春, 等. 一种新型复合板材在厢式货车领域的应用[J]. 专用汽车, 2021(2): 66-70.
- YANG Xue-long, REN Qing-ping, TU Yuan-chun, et al. Application of a New Composite Plate in the Field of van[J]. Special Purpose Vehicle, 2021(2): 66-70.
- [67] JIANG Qi-hong, CHEN Gui-yong, KUMAR A, et al. Sustainable Sandwich Composites Manufactured from Recycled Carbon Fibers, Flax Fibers/PP Skins, and Recycled PET Core[J]. Journal of Composites Science, 2020, 5(1): 2.