

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017100421005

毛/涤混纺织物的分离降解工艺

尚晓玥, 麻文效, 张晓峰

(内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010800)

摘要: 采用乙二醇与乙二胺对毛/涤混织物中的涤纶分离降解工艺进行了研究,在不损伤羊毛纤维的条件下,经分离可使羊毛纤维得以回收。通过对处理温度、处理时间以及溶剂与混纺织物的配比等影响因素的探讨,并对降解产物进行了红外检测、氨基酸成分分析和纤维断裂强度的测定。实验结果表明:采用乙二醇降解毛/涤混织物中的涤纶,在95℃条件下,处理50 min时效果最佳,混纺织物的降解率为78%;采用乙二胺在65℃、用量为混织物10倍,的条件下处理360 min后,混纺织物可降解85%,但该工艺条件成本较高。

关键词: 混纺织物; 降解工艺; 涤纶; 羊毛

中图分类号: TS 192.9 文献标志码: A

Separation and degradation process of wool/polyester blended fabric

SHANG Xiaoyue, MA Wenxiao, ZHANG Xiaofeng

(College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology,
Hohhot, Inner Mongolia 010800, China)

Abstract: The separation and degradation process of polyester in wool/polyester blended fabric was studied by using ethylene glycol and ethylenediamine. Without damage, the wool can be separated and recycled. The influencing factors (reaction temperature, treatment time and the ratio of solvent and blended fabric, etc.) were discussed and the degradation products composition was analyzed, the content of amino acid and the breaking strength of the fiber were determined. The experimental results show that the optimum conditions for degradation of wool/polyester blended fabric is 50℃ for 50 min, the degradation rate is 78%. Ethylenediamine was used to treat the blended fabric at 65℃, with dosage of 10 times the amount of blended fabrics and treated for 360 min, the degradation rate was 85%.

Keywords: blended fabric; degradation process; polyester; wool

毛/涤混织物兼有羊毛与涤纶的特性,表现出防皱耐磨、吸湿透气、易洗快干、呢面挺括和不缩水等优点^[1],广受消费者的青睐。随着毛/涤混纺产品需求量的增多,其废弃物也随之加大,以原料的形式使废旧纤维制品再生利用^[2],既解决了环境污染问题,又能节约资源,降低成本。对于混纺废弃物的回收,纤维分离是关键^[3]。目前,有研究采用离子液体^[4]溶解法和醇解法^[5]对涤/棉混纺织物进行分离降解,发现溶解的棉纤维可转变成固态纯纤维素,而涤纶醇解物可聚合制得再生聚酯。目前国内外报道较多的是涤/棉混纺织物的降解回收,而对毛/涤

混纺纤维的降解研究则鲜见报道。

本文采用乙二醇和乙二胺降解法对毛/涤混纺织物进行处理,分离后进行固体纤维量测定以确定降解率。羊毛大分子经傅里叶红外光谱(FT-IR)分析、氨基酸成分测定和纤维强度测定比较了降解处理对其的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验中毛/涤混纺原料的配比为60/40(羊毛/涤纶),由上海雅运纺织化工股份有限公司提供,处理过程中,乙二醇(天津市北联精细化学品开发有限公司)和乙二胺(上海麦克林生化科技有限公司)作为降解剂,醋酸锌(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)作为催化剂。

收稿日期: 2017-11-08

第一作者简介: 尚晓玥, 硕士生, 主要研究方向为纺织化学与染整工程。通信作者: 麻文效, E-mail: 1649396631@qq.com。

1.2 实验方法

1.2.1 乙二醇降解

称量适量乙二醇(EG)和醋酸锌,加入三口瓶中,放在磁力加热搅拌器内,接入温度感应器、蛇形冷凝管,放入转子,并逐渐升高温度。当醋酸锌达到熔点熔融后,将0.5 g毛/涤混纺

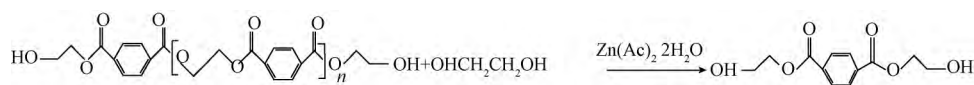


图1 乙二醇降解反应式

1.2.2 乙二胺降解

将一定质量配比的乙二胺与毛/涤混纺织物投入烧瓶中,加热至胺液温度达到沸点,记录时间。随着氨解反应的进行,瓶内酰胺逐渐增多,沸点提高,直到反应结束(织物部分消失,并保持不变状态),

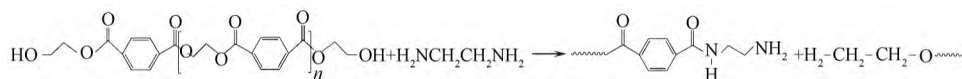


图2 乙二胺降解反应式

1.3 检测方法

1.3.1 降解率的测定

将毛/涤混纺织物等质量选择,经乙二醇或乙二胺处理后,过滤出未溶解的固体纤维,将其在100℃烘干2 h,最后称量,通过式(1)计算混纺织物的降解率 X 。

$$X = (m_0 - m) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为降解前织物中涤纶的质量, g; m 为降解后未降解固体的质量, g。

1.3.2 红外光谱测定

涤纶降解产物的测试采用KBr压片法,应用IR-affinity-1型傅里叶红外光谱仪测定,波数范围为4 000~500 cm^{-1} 。纤维的检测采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法(ATR-FTIR),全反射棱镜为ZnSe棱镜(45°)^[6],扫描范围为4 000~700 cm^{-1} ,扫描次数为200,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.3.3 氨基酸成分测定

通过对乙二醇和乙二胺处理后的未降解产物进行分离提取,得到固态纤维。将其与羊毛原样分别利用日本日立公司835-50型全自动氨基酸分析仪作氨基酸成分测定。

1.3.4 纤维断裂强度的测定

依据GB/T 14344—2008《化学纤维长丝拉伸性能试验方法》,对乙二胺处理后的未降解产物过滤、干燥,得到的固态纤维以及纯毛纤维,使用YG065型电子织物强力实验仪,进行强力测试。

织物放入三口瓶内,继续加热并打开磁力搅拌器,使温度维持在一定范围内。随着温度逐渐上升,三口烧瓶内毛/涤混纺织物逐渐溶解,当一部分固体消失且其他固体保持不变后,即反应停止。将未溶解的固体进行收集并干燥。其反应原理见图1。

记录温度,倒出溶液,测试其在一定温度下的动力黏度变化情况。最后将未溶解的固体进行收集、烘干,并检测其成分及受损程度。聚酯的氨解反应机制如图2所示,反应将生成酯化对苯二甲酰乙二胺(PETA)与乙二醇酯的低聚物。

2 实验结果与分析

2.1 降解产物的红外波谱分析

2.1.1 乙二醇降解

毛/涤混纺织物经乙二醇处理后,对分离提取的固态纤维进行红外分析,结果如图3所示。

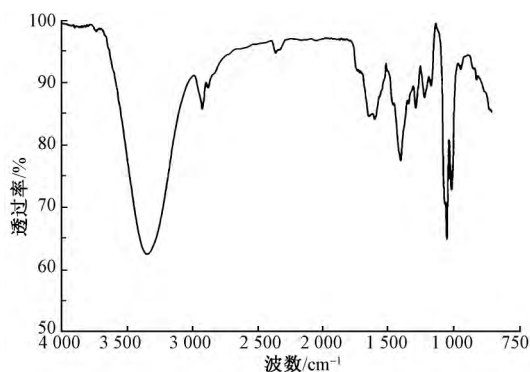


图3 未降解纤维的红外光谱图

从图3可以得出,1 310 cm^{-1} 处的吸收峰代表酰胺Ⅲ带,为N—H弯曲振动和C—N伸缩振动峰;3 030 cm^{-1} 处的吸收峰为羊毛分子中的—C—H基伸缩振动峰;1 680 cm^{-1} 处峰值代表—C=O基伸缩振动峰;800~750 cm^{-1} 处峰值代表羊毛分子中的酰胺键中C—N的伸缩振动峰;1 720 cm^{-1} 处吸收峰表明存在酯键。该谱图与羊毛的红外光谱图基本一致,可以说明未溶解固体为羊毛纤维。

乙二醇法降解产物理论上为对苯二甲酸双羟乙

二酯(BHET) 其红外光谱如图4所示。

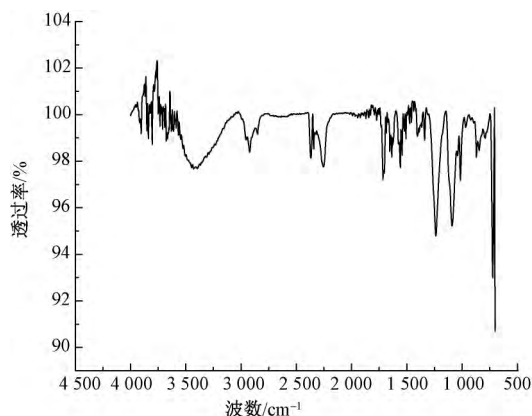


图4 对苯二甲酸双羟乙二酯红外光谱图

2 900 cm^{-1} 处的吸收峰代表苯环上的碳氢基团, 1 475 cm^{-1} 处的吸收峰代表芳环中的碳碳双键基团, 由此表明此产物中有苯环的存在; 在 1 792 cm^{-1} 处有 1 个吸收峰, 说明芳基上取代类型属于对位取代。1 075 cm^{-1} 处峰值代表酯键中的 —C—O 基团, 1 715 cm^{-1} 处存在的峰值代表酯基的特征吸收峰。3 375 cm^{-1} 处的吸收峰代表羟基。通过红外光谱分析, 说明乙二醇将涤纶降解, 得到的降解物为对苯二甲酸双羟乙二酯。

2.1.2 乙二胺降解

毛/涤混纺织物经乙二胺处理后, 对于未降解的纤维经过红外测试, 其红外光谱图与图3的特征差别不大(未显示), 表明羊毛纤维受降解影响不大。

另外, 分离后的液态物经提纯后, 经 KBr 压片, 红外光谱图如图5所示。

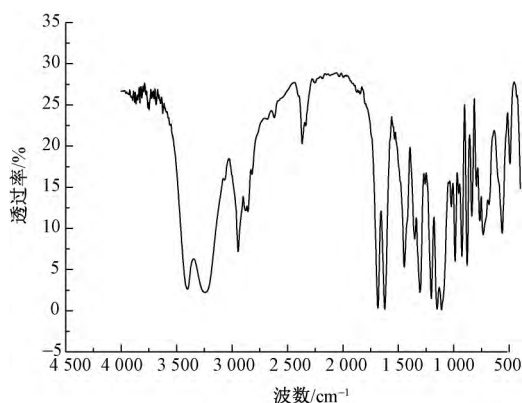


图5 对苯二甲酰乙二胺红外光谱图

可以发现, 3 412 cm^{-1} 处的吸收峰代表酰胺 AN—H 的伸缩振动峰。1 640 cm^{-1} 处的吸收峰表示 C=O 双键的伸缩振动峰; 1 498、1 280 cm^{-1} 处的吸收峰表示 N—H 的弯曲振动和 C—N 的伸缩振动峰; 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰代表芳环中的碳碳双键伸缩振动峰, 3 030 cm^{-1} 处的吸收峰代表苯环上的 —C—H 基伸缩振动峰, 由此表明产物中有苯环

的存在; 1 720 cm^{-1} 处吸收峰表明存在酯键; 800 cm^{-1} 处左右峰值表示芳基的对位取代, 这些峰值均归属于酯化对苯二甲酰乙二胺的特征, 说明乙二胺将涤纶降解, 得到的降解物为对苯二甲酰乙二胺的低聚物。

2.2 未降解产物的氨基酸成分测定

2.2.1 乙二醇降解

毛/涤混纺织物经乙二醇处理后, 可能会对羊毛氨基酸的成分含量产生不同的影响^[7], 因此, 对分离提取固态纤维以及羊毛原样进行氨基酸成分的测定, 通过氨基酸成分分析, 比较降解对羊毛的影响, 乙二醇降解处理后剩余物的氨基酸含量见图6。

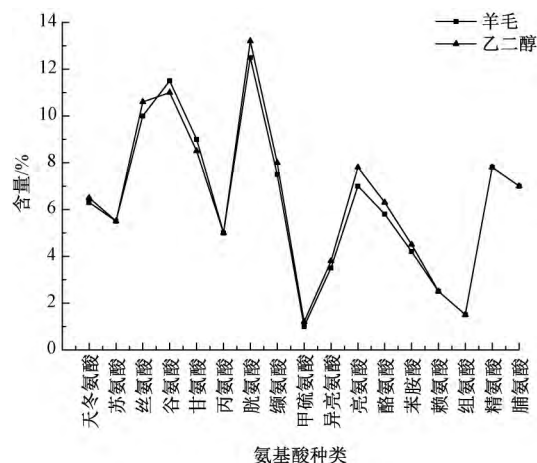


图6 醇解法未降解产物与羊毛的氨基酸成分

从图6可以看出, 经过乙二醇降解后得到的未降解固体, 与羊毛的氨基酸成分基本一致, 说明降解对羊毛的影响较小。

2.2.2 乙二胺降解

毛/涤混纺织物经乙二胺处理后, 对分离提取固态纤维以及羊毛原样进行氨基酸成分的测定, 通过分析比较降解对羊毛的影响, 剩余的氨基酸含量见图7。

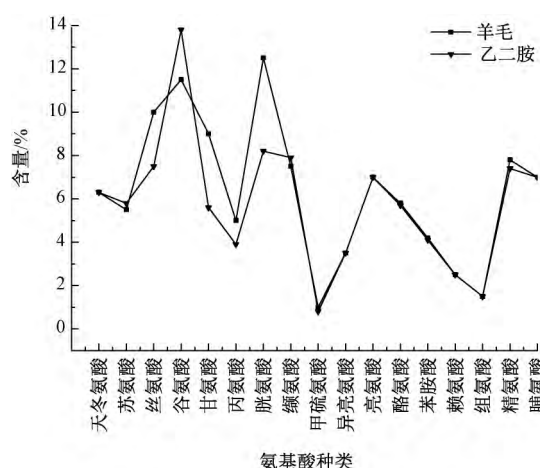


图7 胺解法未降解产物与羊毛的氨基酸成分比较

可以看出,未降解产物和羊毛的谷氨酸、胱氨酸含量差距较大,丝氨酸、甘氨酸和丙氨酸的成分也存在一定程度的降低,这可能是因为乙二胺降解中,羊毛部分发生碱水解,有一定的损伤,所以氨基酸成分发生改变。

2.3 毛/涤混纺织物中涤纶降解的影响因素

2.3.1 乙二醇降解

毛/涤混纺织物经乙二醇进行降解处理,对反应温度、反应时间的影响进行了分析。前期实验发现,乙二醇与毛/涤混纺织物的配比为40:1,乙酸锌质量分数为10% (相对于涤纶质量) 时降解效果较好^[8]。

2.3.1.1 降解时间对降解率的影响

在涤纶布为0.5 g、乙二醇用量控制在毛/涤混纺量的30~40倍、8%乙酸锌作为催化剂的条件下,以30 min为间隔,通过测定产物的降解率来确定适宜的降解时间。

图8示出织物降解率与处理时间的关系。随着时间延长至50 min,降解率迅速上升且趋势明显,达到86%,这是由于容器内分子处于较活跃状态,相互接触几率较大,致使反应充分进行;继续延长时间,降解率反而下降,原因为反应时间过长,降解物有部分又重新聚合。实验表明,50 min是降解毛/涤混纺织物中涤纶的最适降解时间。

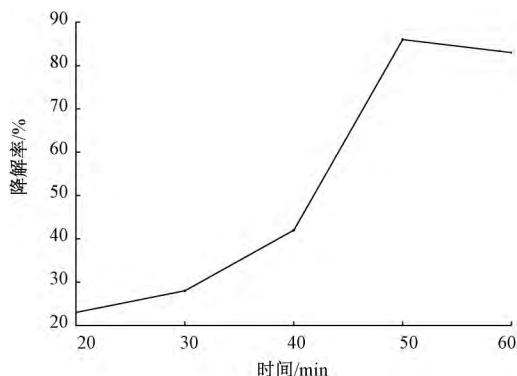


图8 降解时间对降解率的影响

2.3.1.2 降解温度对降解率的影响

在涤纶布为0.5 g、乙二醇用量控制在毛/涤混纺量的30~40倍、8%乙酸锌作为催化剂、降解时间为50 min的条件下,分析降解温度对降解率的影响,结果如图9所示。

很明显,随着温度升高,降解率上升,95℃时降解率达到78%,这是因为醇解毛/涤混纺织物中涤纶属于吸热过程,温度逐渐升高使乙二醇与乙酸锌更易于生成络合物^[9],同时与涤纶分子接触机会也相应变大,促进毛/涤混纺织物中涤纶降解;继续升温至乙二醇沸点,降解率反而有所降低。因为温度

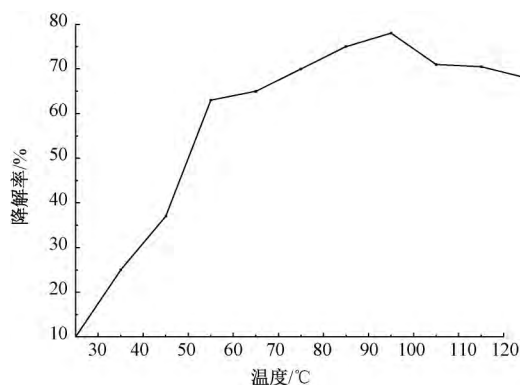


图9 降解温度对降解率的影响

过高,会导致乙二醇发生脱水等副反应,致使降解液泛黄,影响降解率。实验表明,95℃是降解混纺织物中涤纶的最适降解温度。

2.3.2 乙二胺降解

毛/涤混纺织物经乙二胺进行降解处理,对织物与乙二胺的质量配比、反应温度的影响进行了分析。

2.3.2.1 质量对比对分离效果的影响

考虑毛纤维会随着碱性变大而发生碱水解,所以本文实验既要测量涤纶纤维氨解的氨解液动力黏度,也要测量在相同处理条件下毛纤维的减量率^[10],其配比不同对降解毛/涤混纺织物的影响如表1所示。

表1 不同质量对比对过滤的影响

$m(\text{乙二胺})$: $m(\text{毛/涤混纺织物})$	动力黏度/cp	过滤难易程度	毛减量率/%
20:1	16	极易	30
15:1	35	容易	17
10:1	73	容易	5
5:1	600	极难	4

可以看出,乙二胺与毛/涤混纺织物的质量配比越高,则其氨解液的动力黏度就越低,越方便过滤,同时毛纤维的减量率也会不断上升,致使毛纤维的损伤程度加剧。由于乙二胺的使用量越多,其原料浪费越严重,成本越高,故选择乙二胺与毛/涤混纺织物的质量配比为10:1进行分离。

2.3.2.2 反应温度对降解的影响

毛/涤混纺织物氨解分离实验中,产生涤纶纤维降解和毛纤维碱水解,而温度对2种反应都有一定的影响。逐渐增加温度,考察对降解的影响,结果如表2所示。

可见总体上涤纶氨解速率和毛纤维减量速率都会随着温度的升高而增加,但是当温度为65℃时,毛纤维的减量率反而比60℃低,这可能是因为反应时间越长,毛纤维的减量率越高,毛纤维就越容易受

到损伤,因此 65 °C 为最佳反应温度。

表2 温度对降解的影响

温度/°C	涤纶完全氨解的时间/min	毛减量率/%
60	495	15
65	351	5
70	280	16
80	210	21
90	100	25

2.3.2.3 乙二醇对毛纤维的影响

在毛/涤混纺织物和乙二醇的质量配比为 10:1 的乙二醇溶液中,温度 65 °C,保温 351 min 的条件下,考察乙二醇对羊毛纤维强力的影响,结果如表 3 所示。

表3 乙二醇处理前后毛纤维的机械性能对比

样品	断裂强度/ (cN·tex ⁻¹)	断裂强力 CV 值/%	断裂伸长 率/%	线密度/ tex
未处理纱线	24.3	20.6	50.6	25.1
乙二醇处理纱线	23.1	19.6	49.8	24.4

由表 3 可知,经乙二醇处理的毛/涤混纺织物的毛纤维,物理力学性能有不同程度的损伤,可能会影响羊毛纤维的再利用。

3 结 论

采用乙二醇和乙二醇对毛/涤混纺织物进行处理,经红外光谱法进行检测分析,并测定了氨基酸成分和纤维的断裂强度。实验发现,乙二醇在 95 °C、配比为混纺织物的 40 倍、乙酸锌质量分数为 10%

时,降解 50 min 后混纺织物的降解率为 78%。在乙二醇 65 °C、用量为混纺织物 10 倍质量的条件下经 360 min 处理后,混纺织物的降解率为 85%,且降解时间较长,降解液用量较大,因此,从经济以及环保角度比较,乙二醇降解法更佳。

参考文献:

- [1] 魏玉娟. 纺织化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] LV Lihua, ZHAO Yuping, JIANG Zhen. Methods to separate polyester/wool blended fabric [J]. *Advanced Materials Research* 2012, 518-523: 3408-3411.
- [3] 周文聪, 张贤, 张铁江, 等. 废旧纤维回收技术及原理[J]. *纺织科技进展* 2010(6): 18-22.
- [4] 荣真, 陈响, 唐世君, 等. 离子液体溶解法分离废弃涤棉混纺织物[J]. *纺织学报* 2012, 33(8): 24-29.
- [5] 李现顺, 甘顺华, 岳阳, 等. 废涤棉纺织品分离回收再生技术研究[J]. *聚酯工业* 2015, 28(6): 16-19.
- [6] López-Fonseca R, Duque-Ingunza I, de Rivas B, et al. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts [J]. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95: 1022-1028.
- [7] 张子恒. 微波法在离子液体制备及催化降解 PET 聚酯回收对苯二甲酸上的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- [8] 张晓峰, 麻文效, 孙佳琪. 涤纶降解工艺的对比研究[J]. *毛纺科技* 2017, 45(5): 43-49.
- [9] 张美坚, 刘百坚. 聚合物研究方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [10] 孙艳丽. 羊毛角蛋白溶液制备的方法研究与应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2013.