

前处理对再生聚酯织物表面低聚物的影响

张 龙^a, 智海辉^a, 郑今欢^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 针对再生聚酯纤维中的低聚物对染整后道加工及产品质量将产生不良影响这一问题, 探讨前处理温度、不同类型表面活性剂及低聚物去除剂对织物表面低聚物质量分数的影响, 并对织物表面低聚物的主要成分进行了初步分析, 绘制了表面低聚物紫外吸收标准曲线。研究表明: 再生聚酯织物表面低聚物的主要成分为环状低聚物, 其质量分数达 0.352% 以上; 处理温度为 120℃ 时, 织物表面低聚物去除效果较好, 且在此温度下, 复配表面活性剂 T-80 : SDBS 对表面低聚物的去除率为 68.190%, 而低聚物去除剂 DM 可将表面低聚物去除率提高到 73.491%。因此, 在前处理过程中使用合适的表面活性剂和低聚物去除剂可有效降低织物表面低聚物质量分数。

关键词: 再生聚酯织物; 前处理; 表面活性剂; 低聚物

中图分类号: TS190.5 **文献标志码:** A

0 引 言

近年来, 我国聚酯行业发展较为迅速, 随之而来的涤纶废丝、废旧纺织品、废弃包装材料及聚酯瓶片等聚酯废料不断产生, 这些废弃聚酯材料对环境污染也越来越严重。另一方面, 聚酯纤维的原生材料价格随着纺织业的发展也不断上涨^[1], 且市场竞争也较为激烈, 在此趋势下, 再生聚酯纤维产业应运而生。通常将聚酯废料回收利用后再生产的纤维定义为再生聚酯纤维, 其应用范围已扩大到服装、家纺、非织造布等领域^[2]。聚酯废料的循环利用可降低聚酯产品的生产成本, 形成聚酯废物—再生聚酯产品良性循环体系。

再生聚酯商标布也属于再生聚酯产品之一, 主要通过退浆、热定型和轧光等过程, 加工制成再生聚酯商标布, 但在轧光过程中会有较多低聚物析出, 严重影响商标布印刷效果^[3]。去除织物表面低聚物的方法很多^[4-6], 其中在前处理溶液中使用合适助剂增溶或分散低聚物也是较为有效的去除方法^[7-9]。本

文在对织物表面低聚物的主要成分进行初步分析的基础上, 探讨不同前处理温度、不同类型表面活性剂及低聚物去除剂对织物表面低聚物质量分数的影响, 为制定有效降低再生聚酯商标织物表面低聚物的前处理工艺提供依据。

1 实 验

1.1 实验材料

原材料: 再生聚酯织物(规格: 经纬密度为 79 根/cm×29 根/cm, 湖州新利商标织带股份有限公司, 退浆后)。

主要助剂: 十二烷基磺酸钠(昆山市年沙助剂厂), 十二烷基硫酸钠(上海诺泰化工有限公司), 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 脂肪酸甲酯磺酸钠(MES, 上海金山经纬化工有限公司), 分散剂 NNO(阿拉丁试剂有限公司), 吐温 T-60(聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯, 上海凯必特化工有限公司), 油酸山梨醇酯(阿拉丁试剂有限公司), 吐温 T-80(聚氧乙烯(20)山梨醇酐脂

收稿日期: 2014-10-08

基金项目: “生态染整及污染控制”浙江省重点创新团队(2012R10038-08)

作者简介: 张 龙(1987—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 主要从事生态染整技术及染整污染控制方面的研究。

通信作者: 郑今欢, E-mail: hzzjh1968@163.com

肪酸酯,天津市永大化学试剂有限公司),平平加 O (湖北兴银河化工有限公司),AEO-9(脂肪醇聚氧乙烯醚,江苏海安石油化工厂),TX-10(烷基酚聚氧乙烯醚,浙江传化股份有限公司),HK-2039(低聚物去除剂,宁波华科助剂有限公司),DM(低聚物去除剂,阿拉丁试剂有限公司),以上均为工业级。

1.2 实验设备及仪器

DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),DF-101S 集热式磁力搅拌器(金坛市晶玻实验仪器厂),TU-1950 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),Vltra55 热场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte 公司)。

1.3 实验方法

再生聚酯织物助剂处理工艺:在不同温度下,将经过常规退浆的聚酯织物在低聚物去除剂质量浓度为 3 g/L,浴比为 1:50 下处理 30 min,并在清水中洗涤后,置于温度为 70℃烘箱中烘干,待用。

表面低聚物提取:精确称取 5.00 g 剪碎的聚酯织物,并浸渍于 80 mL 三氯甲烷溶剂中,室温下高速搅拌 20 min,然后取出过滤,溶剂蒸馏回收,并将蒸馏后得到的固体置于烘箱中,烘干待用^[10]。

1.4 测试方法

1.4.1 表面低聚物紫外光谱及标准曲线绘制

紫外光谱分析:将表面低聚物用三氯甲烷氯溶解配成 1 g/L 溶液,采用 TU-1950 双光束紫外可见分光光度计,检测其最大吸收波长,并在最大吸收波长 λ_{\max} 下绘制表面低聚物紫外光谱标准曲线。

标准曲线绘制:准确称取表面低聚物 0.004 g 加入 40 mL 三氯甲烷溶剂,配成浓度为 0.1 g/L 的标准溶液,并用移液管移取 2.00、4.00、6.00、8.00 mL 置于 10 mL 容量瓶,分别加入三氯甲烷稀释至刻度,配成不同浓度梯度的标准溶液,0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 g/L,在 λ_{\max} 下分别测试各浓度下的吸光度,根据浓度梯度及相对应吸光度绘制表面低聚物定量分析标准曲线。

1.4.2 表面低聚物质量分数计算

采用高速搅拌的方法,将 2.00 g 剪碎再生聚酯织物置于 40 mL 三氯甲烷溶剂中,室温高速搅拌 20 min,然后取出过滤,滤饼用相同溶剂冲洗,滤液稀释到相同体积,并通过紫外光谱测试 λ_{\max} 下吸光

度,然后根据下式计算表面低聚物质量分数:

$$W = \frac{AV}{KM} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W 为低聚物质量分数;A 为吸光度;V 为滤液体积,L;K 为消光系数;M 为样品质量,g。

1.4.3 表面低聚物去除率

在不同表面活性剂及低聚物去除剂处理下,分析织物表面低聚物含量变化及去除效果优劣,可用低聚物去除率表示,具体如下:

$$Z = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:Z 为低聚物去除率;W₁ 为空白样表面低聚物质量分数;W₂ 为处理后样品表面低聚物质量分数。

2 结果与讨论

2.1 表面低聚物的紫外光谱分析及标准曲线绘制

将表面低聚物用三氯甲烷进行溶解,并通过紫外光谱测其最大吸收波长,在 λ_{\max} 下绘制标准曲线,其结果如图 1、图 2 所示:

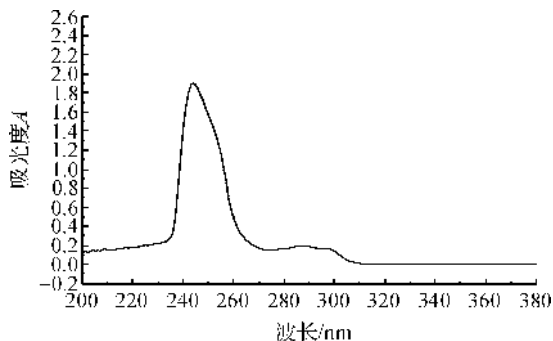


图 1 表面低聚物的紫外吸收光谱曲线(溶剂-三氯甲烷)

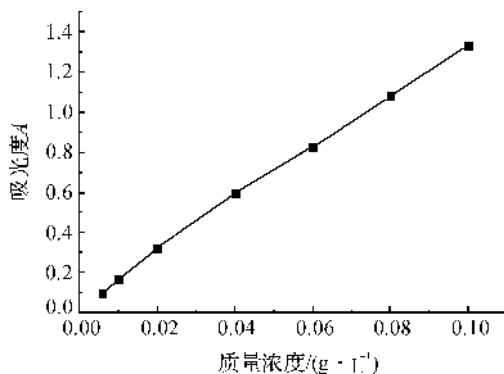


图 2 表面低聚物的紫外吸收标准曲线

从图 1 可以看出,表面低聚物在 248 nm 附近出现最大吸收峰,在 288 nm 左右出现较小的吸收峰,而聚酯纤维紫外吸收峰在 269 nm 附近,可能是因为表面低聚物中存在的环状低聚物对紫外光的吸收

产生一定影响,且环状结构对称性较好,相对极性较小,使得紫外最大吸收波长向低波方向移动,查阅相关文献^[11]知,三元环状低聚物的最大紫外吸收波长也在 251 nm 附近,因此可判断表面低聚物的主要成分为环状低聚物。图 2 为 λ_{\max} 在 248 nm 下的紫外吸收标准曲线,从图 2 中可以看出,在质量浓度低于 0.1 g/L 时,表面低聚物的浓度与吸光度呈现较好的线性关系,符合朗伯比尔定律,因此可为表面低聚物定量分析提供相应的理论依据。

2.2 表面活性剂对织物表面低聚物含量的影响

根据织物表面低聚物的化学结构,选择具有苯环或聚氧乙烯醚结构的一系列非离子、阴离子表面活性剂,按照 1.3 工艺条件探究在不同温度下各类不同结构的表面活性剂处理对织物表面低聚物含量的影响,其结果如表 1 所示。

表 1 表面活性剂对表面低聚物质量分数和低聚物去除率的影响

表面活性剂	98℃		120℃	
	W/%	Z/%	W/%	Z/%
空白样品	0.352		0.547	
十二烷基磺酸钠	0.323	8.239	0.487	10.969
十二烷基硫酸钠	0.285	19.034	0.411	24.863
SDBS	0.278	21.023	0.398	27.239
MES	0.280	20.455	0.401	26.691
分散剂 NNO	0.331	5.966	0.508	7.130
T-60	0.258	26.704	0.338	38.208
油酸山梨醇酯	0.282	19.886	0.410	25.046
T-80	0.243	30.966	0.298	45.521
平平加 O	0.300	14.773	0.437	20.109
AEO-9	0.249	29.261	0.316	42.230
TX-10	0.256	27.273	0.320	41.500

从表 1 可以看出,前处理过程中表面活性剂的使用可明显降低织物表面低聚物质量分数,相应的低聚物去除率明显提高,且在同一温度下多数非离子表面活性剂去除低聚物的效果明显优于阴离子表面活性剂,其中非离子表面活性剂 T-80 在 120℃ 下低聚物去除率达 45.521%,而阴离子表面活性剂中以 SDBS 和 MES 的去除效果最好。所用表面活性剂对表面低聚物有较好的去除效果的原因,在溶液中表面活性剂的疏水部分易吸附在低聚物颗粒上,降低表面能,在机械作用下易从织物表面脱落;具有聚氧乙烯醚结构的非离子表面活性剂在水溶液中易形成胶束,可增加低聚物在

溶液中的溶解度,而阴离子表面活性剂由于亲水端存在负电荷,使表面低聚物颗粒带同种电荷,产生静电斥力,利于表面低聚物的分散,但由于其亲水基团的存在阻止了胶束的形成,因此去除效果相对较差。而阴离子表面活性剂中 SDBS 本身的苯环结构与表面低聚物化学结构相似,因此对织物表面低聚物的去除效果优于其它阴离子表面活性剂和部分非离子表面活性剂。

从表 1 还可看出,在温度为 120℃ 下更有利于表面低聚物的去除,其原因为表面活性剂的增溶能力随温度的提高而增强,且对于部分浊点相对较高的非离子表面活性剂来说,在处理温度临近其浊点时,其去除低聚物的能力也有所增大。综上所述,所用表面活性剂对降低织物表面低聚物质量分数具有一定的作用。

2.3 复配表面活性剂对表面低聚物含量的影响

在上述研究基础上,选择有效降低织物表面低聚物质量分数的阴离子表面活性剂 SDBS,并分别与非离子表面活性剂 T-60、TX-10、AEO-9、T-80 进行复配,探讨非离子与阴离子在不同配比下对表面低聚物含量的影响,确定最佳配比,以提高非离子与阴离子的协同效应^[12],其结果如下表 2 所示。

表 2 表面活性剂复配对表面低聚物质量分数的影响

表面活性剂复配物	W/%		
	1 : 1	2 : 1	3 : 1
T-60 : SDBS	0.226	0.213	0.205
TX-10 : SDBS	0.215	0.195	0.176
AEO-9 : SDBS	0.208	0.209	0.193
T-80 : SDBS	0.192	0.187	0.180

注:未经低聚物处理织物表面低聚物质量分数为 0.352% (处理温度为 98℃)。

从表 2 可以看出,复配表面活性剂去除织物表面低聚物的效果优于单一表面活性剂,且配比为 3 : 1 的 TX-10 : SDBS 和 T-80 : SDBS 复配表面活性剂的去除效果较好,相应低聚物去除率可达到 50% 左右,但从环保的角度考虑,确定配比为 3 : 1 的 T-80 : SDBS 为最佳复配表面活性剂。复配表面活性剂可有效降低表面低聚物含量的原因为:非离子表面活性剂在浓度较低下易形成胶束,可增加表面低聚物在溶液中的溶解度,而少量的阴离子表面活性剂可增溶到胶束的内部,使得胶束带同种电荷,

产生的静电斥力增强了非离子表面活性剂胶团的稳定性,可使其浊点得到提高^[13],增强了表面低聚物在溶液中增溶分散能力。因此,合理复配表面活性剂能更有效地减少织物表面低聚物质量分数。

2.4 低聚物去除剂对表面低聚物含量影响

为了分析比较自制复配表面活性剂和低聚物去除剂对织物表面低聚物去除效果的优劣,探究了不同温度、助剂量为 3 g/L 的复配表面活性剂(T-80 : SDBS 3 : 1)与商用低聚物去除剂(HK-2039、DM)处理对织物表面低聚物含量变化的影响,其结果如表 3 所示。

表 3 低聚物去除剂对表面低聚物质量分数和低聚物去除率影响

助剂	98℃		120℃	
	W/%	Z/%	W/%	Z/%
空白样品	0.352		0.547	
T-80 : SDBS	0.180	48.863	0.175	68.190
HK-2039	0.228	35.227	0.204	62.705
DM	0.161	54.261	0.145	73.491

从表 3 中可以看出,三种助剂都可有效降低织物表面低聚物质量分数,而低聚物去除剂 DM 去除低聚物的效果优于 T-80 : SDBS 及 HK-2039,且温度为 98℃ 时,处理后织物表面低聚物去除率达 54.261%,而在 120℃ 较高温度下,其表面低聚物去除率可增加到 73.491%。因此,前处理过程中加入合理的复配表面活性剂或低聚物去除剂可大幅度降低织物表面低聚物质量分数。

2.5 助剂处理后表面低聚物的分布情况

在扫描电镜下观察经不同类型表面活性剂和低聚物去除剂处理前后织物表面低聚物的分布情况,其结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,经助剂处理前后织物表面低聚物分布情况明显不同,处理前样品表面沉积较多低聚物颗粒,且分布不均匀,经非离子表面活性剂 T-80、复配表面活性剂 T-80 : SDBS 及低聚物去除剂 DM 处理后织物表面低聚物颗粒分布较少,且低聚物去除剂 DM 的作用效果最佳,对比(b)、(c)两图可以得出,复配表面活性剂的作用效果强于单一表面活性剂的作用效果。综上所述,前处理过程中助剂的使用可有效增溶或分散溶液中的低聚物,可大幅度降低织物表面低聚物质量分数。

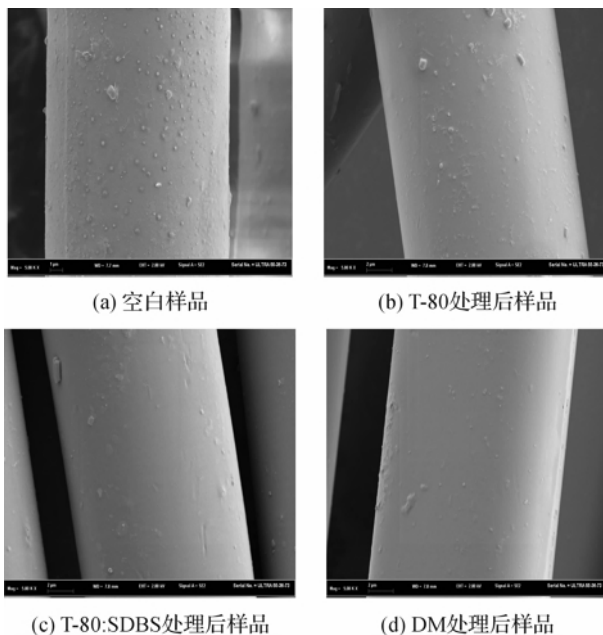


图 3 不同助剂处理后织物表面低聚物的分布情况

3 结 论

a) 单一表面活性剂去除低聚物时,具有苯环或聚氧乙烯醚结构的非离子表面活性剂去除效果优于多数阴离子表面活性剂,且在温度为 120℃ 下 T-80 的表面低聚物去除率达 45.521%,阴离子表面活性剂以 SDBS 和 MES 的去除效果较好,可将表面低聚物去除率提高 27% 左右。

b) 复配表面活性剂相对单一表面活性剂可有效增溶或分散溶液中表面低聚物,可大幅度降低织物表面低聚物质量分数,且不同配比下复配表面活性剂的作用效果相差很大,最终确定配比为 3 : 1 的 T-80 : SDBS 为最佳复配表面活性剂。

c) 通过 SEM 对织物表面低聚物的分布情况进行观察发现,经助剂 T-80、T-80 : SDBS 及低聚物去除剂 DM 处理后织物表面较光滑,相对低聚物颗粒分布较少,且低聚物去除剂 DM 的去除效果最佳。

参考文献:

- [1] 史元元,陈衍夏,施亦东,等. 聚酯回收料的再资源化及其纺织产品的开发[J]. 纺织科技进展, 2008(1): 29-31.
- [2] 谭亦武,王建平,王玉萍,等. 再生聚酯: 原料、技术、市场与应用[J]. 纺织导报, 2012(2): 23-39.
- [3] 张 龙,智海辉,郑今欢. 再生聚酯织物中低聚物的结构表征[J]. 纺织学报, 2015, 34(4): 25-30.

- [4] 郑 敏, 宋心远. 聚酯纤维高温高压染色的低聚物问题及其控制[J]. 上海纺织科技, 2002, 30(1): 37-39.
- [5] 廉志军, 潘菊芳, 江 渊, 等. 筒子纱染色涤纶纤维表面杂质及对策[J]. 纺织学报, 2010, 31(6): 90-94.
- [6] 郑 敏, 宋心远. 聚酯纤维染整加工中低聚物问题的研究[J]. 染料与染色, 2006, 42(4): 49-52.
- [7] 郑 敏, 宋心远. 聚酯纤维高温高压染色中助剂和染料对表面低聚物含量的影响[J]. 染料与染色, 2003, 40(3): 152-153.
- [8] 张炜栋, 季 莉, 黄 旭. 低聚物去除剂的应用及效果测试[J]. 南通职业大学学报, 2008, 21(3): 80-82.
- [9] 郑 敏, 宋心远, 汪艳玲. 染色助剂对聚酯纤维表面低聚物含量的影响[J]. 印染助剂, 2002, 19(3): 27-30.
- [10] 郑 敏. 聚酯纤维染整加工中低聚物问题的研究[D]. 上海: 东华大学, 2003: 17-18.
- [11] 张新忠, 陈彦模, 张 瑜, 等. PET 切片低聚物的萃取工艺及其表征[J]. 合成技术及应用, 2009, 24(1): 1-4.
- [12] 钱国砥, 桂玉梅. 表面活性剂复配原理及其在纺织印染工业中的应用[J]. 日用化学工业, 1999, (2): 19-25.
- [13] 陈荣圻. 表面活性剂化学与应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990, 32-40.

Influence of Pretreatment on Surface Oligomers of Recycled Polyester Fabric

ZHANG Long^a, ZHI Hai-hui^a, ZHENG Jin-huan^{a,b}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education of China; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Oligomers in recycled polyester fiber will impose adverse effects on the dyeing and finishing and product quality. In allusion to this problem, this paper discussed effects of pretreatment temperature, different types of surfactants and oligomer inhibitor auxiliary on the mass fraction of surface oligomer, preliminarily analyzed main components of oligomer ion the surface of fabrics and drew uv absorption standard curve of surface oligomers. The results show that the main components of the surface oligomers of recycled polyester fiber is cyclic oligomer, and its mass fraction is up to 0.352%; the removal effect of the surface oligomers is good under the temperature of 120°C; under such temperature, the oligomer removal rate of the compound surfactant T-80 : SDBS is 68.190%, and the oligomer removal rate of oligomer inhibitor DM increases to 73.491%. Therefore, the application of oligomer remover and suitable surfactants during pretreatment process can effectively reduce the mass fraction of the surface of the fabric.

Key words: recycled polyester fabric; pretreatment; surfactant; oligomer

(责任编辑: 许惠儿)