

文章编号: 1673-3851 (2012) 02-0155-05

回收瓶片聚酯 POY 与普通聚酯 POY 结构性能比较

倪丽芳, 张华鹏, 陈建勇

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 为了确定合理的后加工工艺, 要充分考虑 POY 的各种性能指标, 保证最终 DTY 的优良性能。文章采用差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)、声速取向测量仪、单纱强力仪等对回收瓶片聚酯 POY 与普通聚酯 POY 的结构性能进行表征和比较。结果表明, 回收瓶片聚酯 POY 与普通聚酯 POY 存在一定的差异: 与普通聚酯 POY 相比, 回收瓶片聚酯 POY 的结晶结构较差, 玻璃化温度、冷结晶温度、熔点、结晶度较低; 取向度较大; 断裂强度、断裂伸长率较高; 沸水收缩率较高, 尺寸稳定性差。

关键词: 沸水收缩率; 结晶度; 取向度; 回收瓶片聚酯 POY; 拉伸性能

中图分类号: TS102.5

文献标识码: A

0 引 言

聚酯瓶是目前使用量最大的塑料品种之一。目前我国非纤用聚酯的消费量达到 395 万 t, 瓶级聚酯消费量增加到 300 万 t。因此我国将面临着巨大的环境挑战。据统计, 回收 1 t 聚酯瓶, 就可节约 4 m³ 的填埋空间。同时, 近年来国际原油价格的不断上涨, 使得原生聚酯纤维生产企业生产成本进一步抬高, 企业利润微乎其微。而应用聚酯废料生产再生纤维技术门槛低、投入小、利润高, 越来越多的企业加入到聚酯废料再生行业。从回收料利用价值而言, 废聚酯瓶回收率可达 95% 以上。因此, 大力发展聚酯瓶片的回收利用技术对环境保护和聚酯行业的发展有着重要意义。

关于聚酯废料的回收利用, 国外从 20 世纪 60 年代就开始研究, 80 年代初, 工业发达国家就从保护生态环境出发, 开始研究利用废弃塑料制品进行纺丝或制成非织造布和产业用纺织品所需原料^[1]。目前, 国内聚酯再生行业主要是用其生产再生涤纶短纤, 可以用高洁净度废聚酯瓶片生产出三维卷曲中空纤维(3.3~16.7 dtex)、ES 纤维等产品; 东华

大学潘婉莲等用聚酯瓶片回收料试纺涤纶长丝, 研究确定了合适的纺丝工艺, 成功纺制了涤纶长丝^[2]。但是国内企业普遍不具备新产品开发能力, 科研投入几乎没有, 企业不是在考虑如何做大市场需求, 而是在想方设法用低价来抢占市场份额。在回收利用率、技术水平以及产品档次与国外还有相当差距, 再生纤维的品质亟待提高。

低弹丝(DTY)的最终性能不仅与预取向丝(POY)的后加工工艺有关, 而且很大程度上取决于 POY 原丝的内在质量^[3-4]。而回收瓶片与通常的聚酯切片之间存在许多差异: 废旧 PET 瓶在回收加工过程中易降解, 其分子链会发生断裂导致分子量大幅降低, 回收瓶片与普通聚酯切片的流动行为特性相差悬殊, 回收瓶片的特性粘度不均匀, 且熔点较低, 一般在 230~253℃ 之间, 而纤维级 PET 切片的熔点为 260℃。另外, 回收瓶片含有限制其使用的其它挥发性的有机污染物和颗粒状物^[5-8], 所以由瓶片所生产的预取向丝(POY)的性能跟普通 POY 有一定的差异。因此有必要在加工前测试回收瓶片聚酯 POY 的内在质量。

本文分别采用差示扫描量热仪(DSC)、X 射线

收稿日期: 2011-05-06

基金项目: 浙江省重大科技攻关(2009C03003)

作者简介: 倪丽芳(1987-), 女, 浙江嘉兴人, 硕士研究生, 主要研究纺织纤维及其制品的结构与性能。

通讯作者: 陈建勇, 电子邮箱: cjiy@zstu.edu.cn

衍射仪(XRD)、声速取向测量仪、单纱强力仪对回收瓶片聚酯 POY 与普通聚酯 POY 的结构性能进行表征和比较,为确定瓶片聚酯 POY 的后加工工艺提供理论依据。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

主要实验材料:试样 1—回收瓶片聚酯 POY (176 dtex/36f),试样 2—回收瓶片聚酯 POY(429 dtex/96f),试样 3—普通聚酯 POY(465 dtex/96f),浙江真心毛绒制品有限公司。

主要实验仪器:ARL-X'TRA 型 X 射线衍射仪(美国 Thermo Electron)、Pyris Diamond 型差示扫描量热仪(美国 Perkin Elmer)、SCY-III 型声速取向测量仪(上海东华凯利化纤高科技公司)、YG086 型电子缕纱测长仪(山东莱州电子仪器厂)、YG 061F 型电子单纱强力机(山东莱州电子仪器厂)。

1.2 XRD 测试

采用 ARL-X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)测试 3 种 POY 试样的结晶度与结晶颗粒大小。

测试条件:Cu K α 射线,管电压 45 kV,管电流 40 mA,扫描速率为 2°/min,记录范围 $2\theta=5\sim60^\circ$ 。

1.3 热性能测试

采用 Pyris Diamond 型差示扫描量热仪(DSC)对两类 POY 丝进行熔点、玻璃化温度、冷结晶温度、结晶度的测定和比较。

测试方法:所用试样剪碎,在标准铝样品皿中称重,加盖卷边,气氛为氮气,将试样以 20℃/min 的升温速度从 30℃ 升温到 300℃。其中试样 1 2.6 mg,试样 2 3.1 mg,试样 3 5.4 mg。

1.4 声速取向的测定

采用 SCY-III 型声速取向测量仪测定取向度,每个试样分别测试 5 次,测定每个试样在 20 cm 和 40 cm 处声音传播所需的时间,得到声速取向因子、声模量和声波传播速度^[9]。

1.5 力学性能测试

参照标准 GB/T 14344—2008《化学纤维:长丝拉伸性能试验方法》,采用山东莱州电子仪器公司的 YG 061F 型电子单纱强力机对试样的断裂强度、断裂伸长率等进行测定。

实验条件:隔距 250 mm,速度 1 000 m/min,温湿度分别为 20℃、65%,试验次数为 30 次,修正系数为 1。

1.6 沸水收缩率的测定

参照标准 GB/T 6505—2008《化学纤维:长丝热收缩率试验方法》,在规定条件下用沸水处理试样,测量处理前后试样长度的变化,计算其相对原试样长度的百分比,由此得到收缩率。每种试样测 20 次,沸煮处理 30 min,取其平均值。单纱沸煮前长度测量值为 L_1 ,沸煮后长度测量值为 L_2 ,计算沸水收缩率^[10]。

$$\text{沸水收缩率} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

利用计算机分峰法,获得纤维结晶度的同时获得很多结晶结构参数(如表观晶粒尺寸及分子链间距等),还可从分峰后的峰位参数推得晶型^[11-13]。用 Origin 进行分峰(分峰区域 $2\theta=6\sim36^\circ$),得各个峰的衍射积分强度和峰半宽值,计算结晶度,其公式如下:

$$X_c = \frac{\sum I_c}{\sum I_c + \sum I_a} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\sum I_c$ —结晶部分的总衍射积分强度, $\sum I_a$ —非晶部分的散射积分强度。

根据谢乐公式计算晶粒尺寸大小:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

式中: L —微晶粒的大小(nm), λ —X 射线的波长(0.154 nm), K —谢乐常数(0.89), β —衍射峰半高宽。

图 1 所示 3 种试样的 XRD 图谱中,都没有明显的结晶峰,这是因为 POY 结晶度很低,试样 1 和试样 2 主要是无定形结构,试样 3 有细小而分不开的

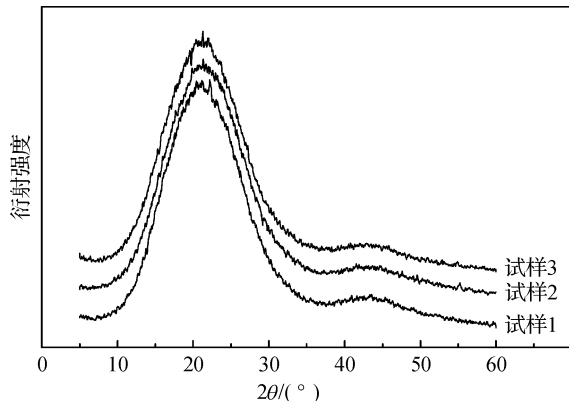


图 1 3 种试样的 XRD 衍射图

小峰,对试样 2 的图谱进行分峰后如图 2 所示,各个晶面结晶峰都较小,进一步说明 POY 丝没有形成很好的结晶结构。

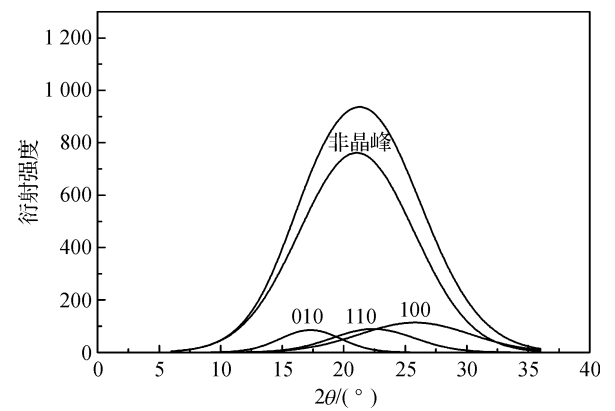


图 2 试样 2 分峰图

从表 1、表 2 可以看到,与普通聚酯 POY 相比,瓶片聚酯 POY 的结晶度较低,各个晶面的晶粒尺寸较小,表明回收瓶片聚酯 POY 的晶体结构没有普通聚酯 POY 的完善。

表 1 试样结晶度

试样	1	2	3
结晶度/%	20.4	22.2	27.4

表 2 试样晶体尺寸

试样	010 晶面尺寸	110 晶面尺寸	100 晶面尺寸
	/nm	/nm	/nm
1	1.37	1.01	0.76
2	1.47	1.03	0.80
3	2.05	1.17	0.92

2.2 热性能测试

高分子聚合物的玻璃化温度 T_g 、熔点 T_m 以及结晶度均可通过 DSC 曲线进行分析。测试结果见图 3 及表 3。

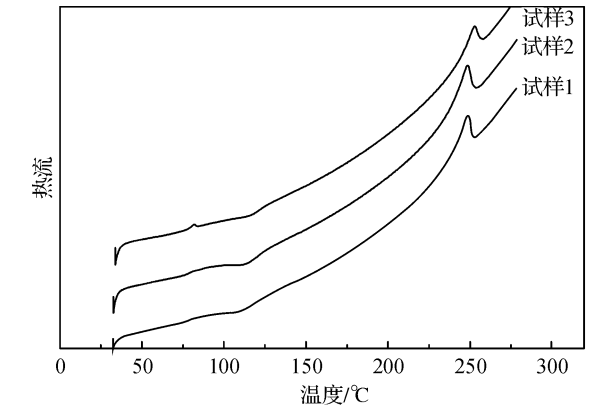


图 3 3 种试样的 DSC 图谱

由图 3 可以看出,3 个 POY 试样在玻璃化温度之后,熔融峰之前出现一个低温结晶峰,反映的是其

取向无定形的存在,在测定结晶度时,将这部分在测试过程产生的冷结晶热去除掉。结晶度的公式如下所示^[14-16]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{\Delta H_\infty} \times 100\% \tag{4}$$

式中: ΔH_m —POY 试样的熔融热, ΔH_c —冷结晶热, ΔH_∞ —完全结晶 POY 熔融热(125.6 J/g)。

表 3 DSC 相关参数

试样	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$X_c/\%$
1	72.22	110.8	-27.27	248.6	30.27	2.40
2	72.53	113.2	-23.59	247.9	27.27	2.90
3	80.31	115.9	-15.03	252.3	33.64	14.8

表 3 数据表明,与普通聚酯 POY 相比,回收瓶片聚酯 POY 的玻璃化温度、冷结晶温度、熔点都较低,其计算所得的结晶度也较低。

XRD、DSC 测试结果均表明,回收瓶片聚酯 POY 的结晶度较普通聚酯 POY 的低,在高速纺丝过程中,低结晶度对后加工性能和后加工带来较好的效果,因为在后加工过程中,POY 会受到一定的冷拉伸、热拉伸,而冷拉伸、热拉伸是与初级结构的某些破坏以及新结构的部分重建相联系的。初级结构愈完善,拉伸对原有结构的破坏也就愈大,新结构的形成也愈不完善,所以希望 POY 的结晶度小为好。

2.3 声速取向的测定

高聚物的非晶和结晶部分的整体取向排列可由声速法测得。纤维具有声学的各向异性,声波通过纤维的速度与纤维中高分子链的取向程度有关^[17-18],通过测定纤维轴向的传播速度可得纤维的取向因子如表 4 所示。

表 4 声速取向数据

试样	f_s	$C_u/(\text{km/s})$	$C/(\text{km/s})$	$E/(\text{cN/d})$
1	0.37	1.35	1.70	32.74
2	0.36	1.35	1.69	32.46
3	0.33	1.35	1.65	30.87

(f_s —声速取向因子, C_u —声波通过无规则取向纤维的速度, C —声波通过取向纤维的速度, E —声速模量。)

表 4 数据表明,与普通聚酯 POY 相比,回收瓶片聚酯 POY 的声速取向因子 f_s 、声模量 E 较高。取向度越高,纤维大分子间的超分子结构就越明显,结晶取向就越大,在后拉伸过程中,产生毛丝、断头的几率就越大。

2.4 POY 的力学性能

评价 POY 的力学性能的物理指标包括断裂强度、断裂强度变异系数、断裂伸长率、断裂伸长率变异系数等,实验采用 PC/YG 061F 型电子单纱强力

机对试样的断裂强度、断裂伸长率等进行了测定,结果见表 5。

从测试结果可以看出,与普通聚酯 POY 相比,回收瓶片聚酯 POY 的断裂强度较大,断裂伸长率较小。断裂强度较大,后加工的拉伸张力高,极易造成拉伸不匀和单丝断裂而产生毛丝;断裂伸长率较小,则纤维的自然拉伸倍数也低,拉伸性能不好,成品 DTY 的毛丝就多。这也与回收瓶片聚酯 POY 的取向度较高相一致,主要是由于取向度越高,就有较多的大分子来承受较大的断裂应力,而取向度低的纤维在拉伸过程中有机会伸长得到取向度较高的结构,因此取向度越低,受到拉伸就越好,伸长率就越高。另外,实验数据表明 3 个试样的断裂强度变异系数和断裂伸长率变异系数都小于 4.5,其不均匀率很小,属于优等品^[19]。

表 5 拉伸性能			
试样		断裂强度/(cN/tex)	断裂伸长率/%
1	平均值	27.9	123.2
	CV/%	2.87	2.88
2	平均值	24.2	122.6
	CV/%	2.00	2.27
3	平均值	19.1	132.0
	CV/%	3.75	2.97

2.5 沸水收缩率测定

沸水收缩率是反映长丝热定型程度和尺寸稳定性的指标,且与染色性能有关^[3]。表 6 示出了 3 种试样的沸水收缩率。

表 6 沸水收缩率			
试样	1	2	3
平均沸水收缩率/%	52	58.72	50.45
CV/%	4.75	6.33	4.65

由表 6 数据可知,3 种试样的沸水收缩率都很高,尺寸稳定性差,且与普通聚酯 POY 相比,回收瓶片聚酯 POY 的沸水收缩率高。这是由于 POY 的结晶度很低,收缩主要发生在非结晶区,结晶度越低,收缩率就越大;另外由于瓶片聚酯 POY 的取向度较普通聚酯 POY 的大,而纤维的收缩可以看作一个解取向的过程,因此取向度越大,沸水收缩率也越大^[20]。

3 结 论

a)回收瓶片聚酯 POY 的玻璃化温度、冷结晶温度、熔点、结晶度较普通聚酯 POY 低,说明回收瓶片聚酯 POY 的结晶结构没有普通聚酯 POY 的好;

b)回收瓶片聚酯 POY 的断裂强度、沸水收缩率比普通聚酯 POY 要高,而断裂伸长率较普通聚酯 POY 低,与回收瓶片聚酯 POY 的取向度较高相一致。

回收瓶片聚酯 POY 与普通聚酯 POY 之间存在差异,回收瓶片聚酯低弹丝的取向度较高,断裂强度较高,断裂伸长率较低,其剩余拉伸倍数就低,在后加工过程中的拉伸倍数、加工速度就应相应地低些,以减少毛丝断头;而回收瓶片聚酯低弹丝的结晶度很小,要使制得的 DTY 有较高的结晶度,可以适当提高第一热箱温度和定型超喂率,使丝条能在第一热箱中充分受热,使纤维的结晶更加完善。总之,在确定后加工工艺时,要充分考虑 POY 各种性能指标,注意工艺参数的合理设定,保证最终 DTY 的优良性能。

参考文献:

[1] 冷纯延,袁成侠. 聚酯瓶片纺再生短纤维技术[J]. 产业用纺织品,1996,2(4): 28-30.

[2] 潘婉莲,胡盼盼,刘兆峰,等. 用聚酯瓶片回收料试纺涤纶长丝[J]. 合成纤维工业,2001,31(9): 17-19.

[3] 李允成,徐兴华. 涤纶长丝生产[M]. 2 版. 北京:中国纺织出版社,1995.

[4] 韩 枫. 涤纶长丝的结构与性能研究[D]. 苏州:苏州大学,2006: 13-47.

[5] 何 威,段小武,张守运. 回收聚酯瓶片在普通纺丝设备上纺制再生长丝的技术探讨[J]. 合成纤维,2010,33(5): 32-34.

[6] 刘 峰,威 刚,闫光红,等. PET 瓶回收料的改性研究进展[J]. 塑料科技,2007,35(10): 108-111.

[7] Carta D, Cao G, Angeli C D. Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis[J]. ESPR-Environ Sci & Pollut Res, 2003, 10(6): 390-394.

[8] Glawion E. 从聚酯瓶片到短纤 [J]. 合成纤维,2009(10): 49.

[9] 王 赞,管新海. 高伸长改性涤纶形态与结构性能研究[J]. 合成技术及应用,2006,21(3): 4-7.

[10] 许晔峰. 关于涤纶长丝沸水收缩率试验方法探讨[J]. 中国纤检,2002(3): 25-27.

[11] 任夕娟,孟家明. PET 纤维结晶度测定的研究[J]. 合成技术及应用,1998(4): 1-6.

[12] 陈彦模,张 瑜,朱美芳. PET 纤维结晶度和晶粒大小的研究[J]. 中国纺织大学学报,1998(4): 1-6.

[13] 朱育平,陈 晓. 分峰计算结晶度的问题探讨[J]. 实验室研究与探索,2010,29(3): 41-43.

[14] 薛 元,汤成坦,颜志勇. 工业用涤纶长丝的结构与

- 性能[J]. 纺织学报, 2009(11): 33-36, 42.
- [15] 吴世臻, 杜莹华. 用 DSC 差示扫描热量法测定纤维结晶度的探讨[J]. 天津纺织工学院学报, 1995(3): 31-34.
- [16] 袁立强, 张会英. 聚酯纤维的热分析[J]. 国外纺织技术, 2000(3): 18-20.
- [17] 徐 强, 吴丝竹, 徐梁华, 等. 聚丙烯腈原丝取向结构和力学性能研究[J]. 合成纤维工业, 2004(5): 4-6.
- [18] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [19] 郭大生, 王文科. 聚酯纤维科学与工程[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001.
- [20] 王国栋, 姜培武, 于庆昌. 高收缩涤纶长丝性能研究[J]. 吉林工学院学报, 1991, 12(3): 13-16.

Structure and Properties Comparison of Recycling Bottle Flakes POY and Ordinary POY

NI Li-fang, ZHANG Hua-peng, CHEN Jian-yong

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction (XRD), sound velocimeter and single fiber tensile testers are used to analyze the structure and properties of recycling bottle flakes POY and ordinary POY. The results show that there are differences between recycling bottle flakes POY and ordinary POY: compared with ordinary POY, the crystal structure of recycling bottle flakes POY is worse, and T_g , T_c , T_m and crystallinity are lower; the orientation is higher; the breaking strength, breaking elongation are greater; the boiling water shrinkage rate are greater, and the dimensional stability is worse. While determining the post processing, various performance indicators and technological parameters of POY should be taken into consideration, so as to guarantee the ultimate good performance of DTY.

Key words: boiling water shrinkage rate; crystallinity; orientation; POY recycling bottle flakes; tensile properties

(责任编辑: 许惠儿)