

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.027

化学法再生差别化 PET 纤维的研究进展

洪玉洁¹, 徐煜东², 占海华^{2,6}, 戚栋明^{1,2}, 王鑫⁴, 傅玉成⁴, 王旗³, 马金星⁵, 赵德方⁶, 房涛荣³

[1. 浙江理工大学, 杭州 310000; 2. 现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江绍兴 312000;

3. 浙江雅琪诺装饰材料有限公司; 浙江绍兴 312000; 4. 浙江佳宝聚酯有限公司, 浙江绍兴 312000;

5. 绍兴水乡纺织科技有限公司, 浙江绍兴 312000; 6. 绍兴文理学院, 浙江绍兴 312000]

摘要: 综述了化学法再生差别化聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维的研究成果,回顾了PET纤维的发展历史,介绍了废旧PET制品的化学回收方法及再生差别化PET纤维的研究现状,着重阐述了国内废旧PET制品产业回收利用情况相较于国外的优劣势,分析了化学再生回收技术目前主流几种方法的优缺点,总结了再生超细纤维、再生功能性纤维、再生仿真纤维、再生异形纤维等再生差别化纤维的研究现状。最后,对未来化学法再生差别化PET纤维的发展进行了展望。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯废弃物; 化学法回收; 聚对苯二甲酸乙二酯产业; 循环再生; 差别化纤维

中图分类号: TQ342+21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0186-08

Research progress of chemical regeneration of differentiated PET fibers

HONG Yujie¹, XU Yudong², ZHAN Haihua^{2,6}, QI Dongming^{1,2}, WANG Xin⁴, FU Yucheng⁴, WANG Qi³, MA Jinxing⁵,ZHAO Defang⁶, FANG Taorong³

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310000, China; 2. Modern Textile Technology Innovation Center (Jianhu Laboratory),

Shaoxing 312000, China; 3. Zhejiang Yajinuo Decoration Material Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;

4. Zhejiang Jiabao Polyester Co., Ltd., Shaoxing 312000, China; 5. Shaoxing Shui Heung Textile Technology Co., Ltd.,

Shaoxing 312000, China; 6. Shaoxing University, Shaoxing 312000, China.)

Abstract: The research achievements of chemical recycling of differential ethylene terephthalate (PET) fiber were reviewed, the development history of PET fiber was reviewed, the chemical recycling methods of waste PET products and the research status of recycled differential PET fiber were introduced, and the advantages and disadvantages of domestic waste PET products industry recycling compared with foreign countries were focused. The advantages and disadvantages of several mainstream methods of chemical recycling technology were analyzed, and the research status of regenerative differential fibers such as regenerative microfiber, regenerative functional fiber, regenerative simulation fiber and regenerative profiled fiber were summarized. Finally, the future development of chemical regeneration of differential PET fiber was prospected.

Keywords: waste polyethylene terephthalate; chemical recovery; polyethylene terephthalate industry; cyclic regeneration; differential fiber

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)合成树脂凭借其优良性能,在经济社会各个领域的生产加工中得到广泛应用。随着社会的快速发展,PET合成树脂类产品的使用量逐年增加,更新换代愈加频繁,从而引发了PET类废弃物的处置问题^[1]。根据调查数据显示,我国每年将产生2万亿t的PET制品废

弃物,但回收再利用率却不到1%,且大部分废旧PET制品依然以填埋或焚烧等简单方式处理,造成环境污染和资源浪费的问题。因此,推动废旧PET制品的循环再利用对缓解上述问题具有极大的意义。笔者对化学法再生差别化PET纤维展开综述,就PET纤维的发展历史、废弃PET制品的国内外

基金项目: 绍兴市产业关键技术攻关计划项目(2023B41002),柯桥区产业关键技术攻关计划项目(2023JBGS113),现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室)科研专项资金资助项目(CXZX2023003HD),现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室)科研专项资金资助项目(CXZX2023003HD)

通信作者: 房涛荣,高级工程师,研究方向为纺织纤维材料、纺织品面料组织结构设计和纺织品生产制造

收稿日期: 2024-05-27

引用格式: 洪玉洁,徐煜东,占海华,等.化学法再生差别化PET纤维的研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(7):186-193.

HONG Yujie, XU Yudong, ZHAN Haihua, et al. Research progress of chemical regeneration of differentiated PET fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 186-193.

回收利用现状、废弃PET制品的化学回收方法和再生差别化PET纤维的研究现状及发展趋势进行概述。

1 PET纤维的发展现状

PET纤维是由对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)通过酯化缩聚而成的化学合成纤维,是当前化学合成纤维的第一大品种,其商品名为涤纶。PET纤维首次研发于1941年,被命名为特丽纶,由英国的J. Rex Whinfield和J. T. Dicksonx研制^[2]。1953年美国杜邦公司将开发的商业化PET纤维命名为达可纶。随着高分子科学、有机合成和工业的进步,PET纤维在全球各地迅速发展,产量逐渐超越聚丙烯腈纤维和聚酰胺纤维,跃居化学纤维第一大品种^[3],被开发出具有不同特性的实用性PET纤维。近年来,PET纤维工业发展迅速,废弃PET制品导致的污染问题愈发严重,并被全球各国重视。

1.1 国外发展现状

西方国家自20世纪80年代起,已经开始对废弃PET制品的循环利用技术进行研究,以达到保护环境及生态的目的。废弃PET制品回收再利用在德国、美国、日本的工艺链发展已相对成熟,现在已具有一定的商业规模^[4],国外PET回收再利用现状见表1。其中,欧洲规模最大的再生PET纤维企业是Wellman International公司,位于美国北爱尔兰,每年可产生8.5万t再生纤维,每个月平均可回收约1.35亿个PET瓶,近几年来,该公司在应用市场方面进行了划分,开发了三大系列、十八个品牌产品。

表1 国外PET纤维回收再利用现状

Tab. 1 Current situation of PET fiber recycling abroad

Nation	Company	Related products/processes
USA	Wellman Company	Recycled fibre
USA	E. I. Du Pont Company	Waste PET textile recycling system
Japan	Teijin Corporation	Ecological recycling system
Germany	Ecolog Recycling Company	Trademark "Ecolog" series clothing

1.2 国内发展现状

我国再生PET纤维产业在江浙、广东、福建等地发展,其中江浙地区的产能约占全国总产能的五分之四。虽然我国再生涤纶产能增长较快,但国内再生涤纶对进口原料的依赖程度仍然较高,废弃涤纶的技术水平、回收利用率、再生产品档次较低,截止到2022年,我国已进口废弃PET瓶料219万t,进口依存度为18.39%。

我国的PET纤维产业中,江苏芮邦科技有限公司是再生涤纶长丝行业龙头企业,再生纤维年产能达25万t,该公司还重点研发如超细旦、异形等再生差别化涤纶长丝;主营再生原液着色涤纶长丝的福建百川资源再生科技有限公司,以无水着色纺织品开发为主。江苏赛维尔新材料科技有限公司主营再生PET切片。作为行业领先的废旧聚酯化学法循环再生龙头企业,浙江佳人新材料有限公司目前拥有3万t再生产品年产能和4万t年废旧纺织品回收处理能力。

再生PET纤维的发展既能节约资源,又能缓解治污压力。而且,对于保障国家资源的安全,促进实现“碳达峰”和

“碳中和”的目标,推动发展绿色低碳的道路,都具有十分重要的意义。同时,亦能满足新时代下习近平总书记提出的新质生产力发展要求^[5]。

2 废旧PET制品的化学法再生回收技术

PTA和EG是原生PET合成树脂的原材料,两者均来自于石油,而石油属于不可再生资源。因此,为了减轻纺织领域对石油行业的依赖,发展再生PET纺织品能够在源头上减少能源的消耗、控制环境的恶化。循环回收PET制品的方式主要有物理再生和化学再生^[6]。

物理再生是将废弃材料经过挑拣、清洗等工序后,直接进行熔融纺丝,回收工艺较简洁,该方法虽然处理成本低廉,但是所制得的再生产品含有大量杂质,产品的力学性能变差,可应用的领域受限,大多进行降级使用^[7]。而化学再生是利用化学试剂将高分子化合物通过解聚转化成低聚物或单体,经分离提纯等工序后,再进行聚合和熔融纺丝,最后研制出新的产品^[8-9],所得产品的性能与物理再生产品相比大幅提高,具有产物纯度高、回收率高、产品附加值高、功能性强^[10]及可实现闭式循环等优点,但是其成本更高^[11]。化学法再生技术包括传统的水解法、醇解法、氨解/胺解法以及新型降解法。水解法的反应时间较短,但是在酸碱性环境条件下会导致腐蚀性废液副产物的产生,在中性条件下产物对苯二甲酸(TPA)较难提纯;醇解法所制得的产品回收率高,易于工业化生产,但是成本也相对较高;氨解/胺解法制备的产品附加值高、反应条件温和,但是对能源的消耗大,且反应时间长;新型降解法反应速率高于普通降解、所得副产物少且对环境友好,但是对设备要求严格,成本高。目前,二元醇醇解法是当前应用最广的方法,其商业价值最高。

2.1 水解法

水解法包括酸性、碱性和中性水解法,PET分子中的酯键在高温高压的条件下,断裂生成PTA和EG,酸性和碱性水解法得到的产物纯度较高,其中,高度污染的PET废弃物可使用碱性水解的方法,但是降解过程中会有大量废液产生,对后续产品的回收和设备的维护增加难度。而中性水解法绿色环保、无污染物生成、设备不存在腐蚀现象,但存在产品纯度低的问题。Achilias等^[12]发现反应温度为90℃,硫酸的质量分数为83%时,PET的降解率最高,达到99.9%。Shah等^[13]研究了乙酸锌催化剂对PET水解反应的影响,结果表明在乙酸锌催化下反应速率提高20%,但反应产物的纯度降低。Rollick^[14]发现在PET水解过程中加入季氨碱或活性表面活性剂,能增加反应速率。Benzaria等^[15]将废旧PET和氢氧化钠固体装入挤压装置,通过优化实验工艺,设定温度为100~200℃,开发出无水碱性PET解聚工艺。Mohsin等^[16]对PET进行碱性水解,将甲醇和二甲基硫酸钠作为溶剂,以微波照射的方式,最终PET降解的时间为5min。

2.2 醇解法

目前最流行的醇解方法是多元醇的降解反应,如1,4-丁二醇与丙三醇等^[4]。甲醇醇解过程操作简便,醇解产物为对

苯二甲酸二甲酯和EG,反应中的醇解剂可重复使用,且产物质量较高^[17]。现已有杜邦公司成熟的商业化解聚方法,此方法采用连续低压气相甲醇,醇解生成对苯二甲酸二甲酯(DMT)和EG。通过EG醇解后反应得到对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)生成物,该工艺技术路线成熟,已实现安全高效的连续生产^[18]。但醇解法存在一系列缺陷,如产物提纯难、反应副产品多及其应用领域受一定的局限等。宋婧^[19]通过研究分析废旧PET制品的原料种类、催化剂种类和不同醇解的反应条件,实现废旧PET制品的高效醇解,最后达到98%的醇解率。Goje等^[20]设定反应温度为270℃,设定PET和水的质量比为1:6等实验条件下,开发出一个PET降解率将近100%的工艺。孙琮皓等^[21]将醇解和水解的方法结合,优化反应条件,反应温度设定为170~180℃,反应时间设定为60~75 min,适当的物料配比等,实现废旧PET快速分解并且得到的目标产物纯度较高。卓强^[22]在弱碱环境中,优化反应条件,反应温度设定在170~180℃,对聚酯进行醇解,且反应过程中的EG可以重复使用。席国喜等^[23]对废弃聚酯的醇解条件进行研究,当EG与PET质量比为2:1、温度在196~198℃、时间控制在3~3.5 h时,醇解效果最佳。申立新^[24]利用异辛醇降解废弃PET,在异辛醇和PET物质的量比设为2.5:1、反应温度为215~220℃等最佳条件下,得到的对苯二甲酸二辛酯(DOTP)纯度达90%。

2.3 氨解/胺解法

氨解/胺解法是以乙醇胺、乙二胺等有机胺或氨水、氨气等无机氨对PET制品进行降解处理,使其解聚得到相应的产物,该解聚物可用于合成一些高附加值的产品。Tawfik等^[25]研究了乙醇胺对废弃PET的胺解过程,以二丁基氧化锡为催化剂,反应温度设定为190℃,最终获得收率为62%的双对苯二甲酰胺。Shukla等^[26]以废旧PET瓶片为原料,利用3-氨基-1-丙醇进行胺解反应,最后与癸酸缩合,生成增塑剂双对苯二甲酸二癸酸酯。Leng等^[27]利用乙醇胺对废弃PET进行胺解,生成PET衍生助剂,与废橡胶一起加入沥青中,有效提升了沥青路面的性能。

2.4 新型降解法

新型降解法包括超临界流体法、离子液体催化降解法与微波辅助降解法等。

超临界流体法^[28]是流体在临界温度和压力以上的状态下,发生降解反应。对于缩聚型高分子材料可使用超临界甲醇进行缩聚处理,实现其单体的回收利用,且反应过程不需使用催化剂、降解速度快、反应所得副产物少。虽然超临界水解法产率较普通水解法高、速率快,但该反应在设施方面的需求更严格,不易实现工业化生产。Ju等^[29]在离子液体对PET的微观降解方面展开实验,研究发现阴离子在PET降解过程中有重要作用,阳离子在PET羰基的氧原子处相互作用较强烈。日本神户制钢公司将废弃PET瓶作为原料,利用超临界水对其进行水解。首先将废弃PET瓶进行加热熔融,然后在反应釜中将熔融的PET树脂与水一起进行水解反应,最

后在室温下将水解产物PTA和EG分离。在水解过程中,为了提高回收率,Kobe Steel公司水解时的时间和温度分别为6 min和350℃,得到PTA的回收浓度接近99%^[30]。Genta等^[31]研究了超临界甲醇对PET的解聚途径及动力学,结果显示PET的解聚过程是连续的,以对苯二甲酸单羟乙酯(MHET)为中间体,最终解聚成EG和DMT。Yamamoto等^[32]控制反应温度为350℃,气压为10~54 MPa的条件下,利用超临界水对PET降解,得到的产物PET和PTA收率达到99%,但由于EG高温易分解,收率较低。Sako等^[33]对超临界甲醇解聚PET展开实验,研究了压力与产物纯度的关系,并验证了超临界甲醇的分解速率高于常规甲醇醇解。Kim等^[34]研究发现PET在超临界甲醇中的解聚反应与温度有关,DMT的转化率与温度成正比,当温度为310℃时,DMT的收率达97.7%,且当甲醇浓度控制在0.08 g/cm³时,PET的降解较彻底。Liu等^[35]使用响应面法,对超临界甲醇降解PET的过程进行建模分析,通过优化实验条件,当甲醇与PET的质量比为6:1、反应时间为112 min、反应温度为298℃时,DMT产率达到99.79%。

离子液体催化降解法是以离子液体为催化剂进行的降解反应。离子液体由离子组成,是一种环境友好型试剂,在化学反应中广泛应用,其具有性能可控和良好的热稳定性等特点。Wang等^[36]于2009年在PET降解实验中使用等离子液体法,并发现离子液体可在反应中重复使用。但是离子液体价格较高,可重复利用性较差。

微波辅助降解法是以微波作为能量源,在其产生大热能时,活化极性键,降低反应活化能,从而推动解聚反应的发生。Ikenaga等^[37]采用微波辅助加热的方式对PET进行水解,实验发现微波照射具有松弛作用,增强了水在降解过程中的扩散,使PET的降解速率快于常规降解速率。

3 化学法再生差别化PET纤维的研究现状

差别化纤维是对原有纤维进行物理或化学的改性处理,使其宏观结构、物理和化学性能与常规化学合成纤维有显著差异^[38]。发展差别化纤维具有产品的附加值高、技术含量高、生产规模大、品种更新速度快等优点,且在舒适性、功用性等方面优于普通纤维。

化学法再生差别化学纤维主要有聚酰胺纤维(PA6)、聚丙烯(PP)纤维^[39]和PET纤维等几大类纤维,其中应用最广的是PET纤维。PET纤维大分子链主结构由酯键组成,除两端醇羟基外,并无其他极性基团。因此,可以通过破坏酯键达到降解的可能性。化学法再生技术通过破坏PET纤维分子中酯键,从而解聚成单体,再通过缩聚形成PET切片,最后将该切片应用于后道的纺丝工序^[40]。再生PET纤维化学法纺丝技术可实现对废弃纤维、瓶片料的回收利用,最终得到高品质产品,可增加再生PET纤维产品的功能化、高值化,在产业上,化学法纺丝技术具备较大的优势。

化学法再生PET纤维纺丝技术按聚合工艺不同一般可分为两种: BHET法和DMT法。BHET法是将废弃PET解聚

所得的BHET熔融后,直接聚合进行纺丝^[41]。DMT法是先將废弃PET进行降解反应,将所得BHET与羟基甲烷反应得到含杂较高的DMT,提纯制得精DMT后,与EG进行酯交换反应缩聚成PET聚酯,再进入纺丝工序^[42]。DMT法相比于BHET法,生成的PET树脂含杂质率大大降低,纤维的可纺性明显提高。但是反应的流程长、较复杂,制得的再生PET纤维性能不及原生PET纤维,两者间存在差异^[43]。

PET纤维的物理改性方法主要包括喷丝板特殊孔型设计、复合假捻变形技术等,形成再生超细PET纤维、再生超仿真和再生异形PET纤维等;化学改性方法主要包括接枝改性、共聚改性和化学后处理改性等,形成再生特殊功能PET纤维。因化学法再生差别化学纤维独特的性能和环保优势,被广泛应用于以下领域。(1)服装纺织品:再生PET差别化纤维制成的服装具有良好的舒适性、透气性和易染色性等,深受消费者喜爱;(2)家纺产品:如床上用品、窗帘、沙发布等,再生PET差别化纤维可提供柔软、耐磨、易打理的特性;(3)产业用纺织品:如过滤材料、绝缘材料、包装材料等,再生PET差别化纤维具有较高的强度和耐磨性,可满足各种工程需求。

3.1 再生超细纤维

超细纤维通常定义为单丝细度小于1dtex以下,由于其极细的细度,因此具有较好柔软滑爽触感,兼具天然纤维和合成纤维的优点^[44]。超细PET纤维的单丝细度小、弹性好、纱线蓬松柔软,具有细腻轻薄的手感^[45],织物表面存在凹凸结构,有良好的吸湿透气性及保暖性^[46]。由超细纤维织成的织物表面形状呈均匀、紧凑、柔软且高弹的细微绒团,因此与普通棉织物相比,有极强的吸水、去污功能,且不易产生纤毛脱落等问题。

郭洪等^[47]针对普通PET纤维吸湿性差、易褶皱等问题,采用化学法循环再生PET全消光切片,优化切片干燥、纺丝、卷绕等各环节工艺参数,侧吹风速度控制在0.3~0.4 m/s,缓冷温度控制在295℃左右,生产出高质量的15 dtex/12 f再生全消光FDY丝。余新健^[48]以浙江佳人新材料有限公司的化学法循环再生PET半光切片作为原料,通过纺丝设备的适应性改造及纺丝温度、卷绕速度等工艺参数的优化,生产出再生涤纶超细且55 dtex/144 f预取向丝(POY),该产品外观无毛丝,关键两项物理指标的断裂强度和断裂伸长率都较好,给市场增添了再生涤纶超细且产品。郭桥生等^[49]采用经固相缩聚技术生产的PET瓶级切片为原料,研究再生超细且纤维纺丝技术及后纺复合牵伸网络技术,生产出环保再生仿毛PET长丝。Choi等^[50]以化学法回收PET纤维为原料通过非织造熔喷工艺制备超细纤维,得到产品的拉伸应力和拉伸弹性模量随着热定型温度的升高而逐渐增大,耐磨强度在200℃的热定型温度以上有较大改善,热定型温度高于化学回收和原始PET纤维的熔融温度,纤维之间发生了热黏合。产品外观轻微泛黄,其物理指标与原生PET纤维大体接近。日本帝人公司^[51]目前已经开发出迭代产品Nanofront[®]超细

PET纤维,通过化学法再生PET原料制成的纳米纤维可获得与原生原料制成纤维相同的功能。

3.2 再生功能性纤维

再生功能性纤维主要有抗菌、防霉、除异味、抗静电、抗紫外、阻燃、三防等功能^[52],分为生物医疗用功能纤维、防护性功能纤维、智能纤维等^[53]。现阶段,工艺稳定的再生PET纤维产品在功能性纺织品方面比原生纤维更有优势^[7]。

牛方^[54]以有色瓶片为原料,使用在线添加色母粒的方式,开发出原液着色的再生PET长丝以及阻燃牵伸丝和改性阳离子预取向丝等差别化再生聚酯等长丝品种。方叶青等^[55]以回收PET瓶为原料,加工成长丝级的瓶片后制得再生多孔十字截面功能长丝,织得的面料具有透气性好、舒适、凉爽等功能。孙海波等^[56]采用生物基石墨烯共聚改性/高效分散方法进行熔融共混纺丝,开发出生物基石墨烯改性再生PET纤维。该产品具有良好的力学性能、抗菌性能、远红外性能等特点且原料环保可再生^[57]。王玉晓等^[58]采用造粒增黏改性的方法处理回收的PET,得到的阻燃PET纤维由熔融纺丝制得,并应用于生产针刺阻燃地毯。施文东等^[59]开发出一种铜离子抗菌再生PET纤维,该纤维具有较好的抑菌率且耐水洗性能强。姜帅帅^[60]通过再生PET和阻燃剂的适当配比,生产出具有阻燃性的再生PET纤维,并加入其他纳米无机粒子以改变其物理性能和抗熔滴性能,该产品具有优异的阻燃性能与抗熔滴性能。张晨^[61]通过对阻燃剂FRC-1引入纳米氢氧化镁进行优化,制备出阻燃抑烟再生PET织物,且该织物与原布具有相同的物理性能与手感。朱公羽^[62]以再生纱线并交替设置珍珠纤维为表层,以碳纤维与阻燃涤纶编织为中层,以聚氨酯纤维为内层,开发出一款环保高强、阻燃抗菌的沙发布。刘志阳^[63]采用EG醇解-甲醇酯交换技术对废旧PET进行回收利用,将阻燃剂2-羧乙基苯基次膦酸与DMT以共聚方式制备本征型阻燃再生PET切片,测得纤维的断裂强度为3.58 cN/dtex、断裂伸长率为28.81%、线密度为83.38 dtex、条干不均率为1.14%和沸水收缩率为9.05%。在空气中,阻燃PET纤维阻燃时间须小于等于2 s,且无熔滴产生,具有优良的阻燃性能。Guo等^[64]利用氯化亚锡对再生DMT和EG进行催化反应,通过采用共缩聚法,成功制得离子液体改性再生PET纤维,该纤维不仅拥有优异的亲水性能和热稳定性能,还具有较好的抗菌性能。胡园超^[65]以再生BHET为原料,间苯二甲酸-5-磺酸钠(SIPM)为第三单体,按一定条件通过化学反应聚合形成阳离子可染涤纶(CDP),通过添加不同比例的SIPM,样品的染色深度会随之改变,并随添加比例提高,相应提高了染色深度,且再生PET中较高的二甘醇含量能够促使CDP常压可染色。冯淑芹等^[66]以废旧PET为原料,以纳基蒙脱土(NaMMT)对废旧PET分子链进行修饰,通过原位聚合和熔融纺丝工艺制得改性再生PET纤维,改性纤维与常规纤维相比具有较好的力学性能、较低的玻璃化转变温度和熔点,添加0.5%的改性剂使得纤维的力学性能最好,断裂伸长率达到23.5%,断裂强度达到4.73 cN/

dtex,上染率高,染色深度深。冯淑芹等^[67]以化学法再生PET为原料,将EG-炭黑色浆预分散后,进行原位聚合,随着炭黑含量的增多,化学法再生黑色PET纤维的着色力提高,炭黑粒径越小,再生PET黑丝的断裂强度较高,达到3.8 cN/dtex以上,符合对于民用再生涤纶细旦长丝的力学性能指标。史利梅^[68]以再生PET切片为原料,调整纺丝温度和拉伸温度等,优化工艺条件,生产出断裂强度为6.1 cN/dtex的优等再生PET短纤维。王学林等^[69]设置再生涤纶丝及氨纶丝于纬纱内部,开发出一款由面料主体、经纱、纬纱、高强度纤维层和面料防护层构成的循环再生高蓬松弹性、双抗柔糯超仿毛面料,该产品有较好的穿着舒适度和防护能力。钱军等^[70]通过优化改造立卧双釜熔体过滤器、立卧双釜调质调黏工艺、纺丝工艺及后处理工艺等,研究设置反应温度260℃等最佳醇解条件,生产出无瑕点、超柔软的再生复合涤纶短纤维。王旭东^[71]针对窗帘布不易清洁、布料无法回收问题,通过在基布表面增加一层光触媒涂层,底部增加弹性面料层及环保面料层,生产出一款超悬垂、超柔软、清洗便捷、环保的再生涤纶混纺提花窗帘布。孟继承等^[72]以再生阳离子可染PET切片为原料,优化纺丝、牵伸工艺,制备出一种色泽鲜艳、吸色率高、深染性好、耐日光度和变褪色牢度好、仿毛感强、染浴pH值变化适应性高的再生阳离子可染PET纤维。

3.3 再生仿真纤维

仿真纤维是模仿天然纤维的感观、形态结构和性能的一类化学纤维,一般包括仿毛纤维、仿棉纤维、仿麻纤维和仿真丝纤维等。再生仿真纤维既从外观、舒适性等方面与天然纤维相似,又增加了环保性、功能性。

张渤^[30]以废旧PET瓶为原料,醇解得到BHET后引入单体发生聚合反应,得到改性共聚酯,再将PET与废聚合瓶切片进行共混中空纺丝,制备出性能优异的“超仿棉”纤维。罗辉^[2]通过优化PET的合成路线,制备出系列高黏度的PET共聚酯切片,将其纺制出仿棉PET长丝,该产品的柔软性能优良。袁玉林等^[73]针对再生仿真丝纱线抗菌性、抗紫外线、舒适度等不佳的问题,通过设置天丝纤维层、光触媒层、纳米纤维层、纤维素纤维层和氨纶纤维层,提升了纱线上述问题及织物的透气性能。魏筱^[74]通过在纱线主体上设置阻燃层、防辐射层、抗皱层、抗菌层,增加透气孔及弹性件等,提高了纱线的强度、质量、弹性、耐光性,开发出一款再生涤纶环保纱仿真丝面料。陈海林^[75]通过在面料内部交织再生层,在表面平织环保层等,开发出一款再生涤纶环保纱仿真丝面料。施硕锋^[76]以再生涤纶仿真丝为布带原料,通过增加锁孔扣、腰带扣等,开发出一款再生涤纶仿真丝腰带。沈佳平^[77]通过在涤纶面料一侧设置抗撕裂层和阻燃层,另一侧设置弹性内撑层和耐磨层,提高了面料的强度和稳定性,开发出一款绿色低碳再生仿真丝PET面料。段建国等^[78]以回收PET瓶片为原料,熔融过滤后采用高速纺丝工艺,制得仿真丝三叶异形POY长丝。

3.4 再生异形纤维

异形纤维主要是指截面具有不规则结构,包括三角形、橘瓣形、C形、三叶形等不同形状^[79]。跟普通纤维相比,异形纤维具有以下优点:光学效果好,尤其是三角纤维,因“闪光效应”^[80]而散发出丝滑光泽;较大的表面积增加了纤维的覆盖性;增强纤维间的抱合力、纤维的透气性和纤维的蓬松性;抗抽丝性能优于圆形纤维,抗起毛、起球能力提高。超细扁平异形纤维产品做成面料后具有手感好、质地轻、风格清新等特点。

马义忠等^[79]采用再生PET瓶片为原料,使用环风冷却和水雾喷冷却相结合的冷却方式,设定参数为3.8~4.0 m/s的水雾喷速,小于等于30℃的水温,通过干燥、熔融喷丝、冷却、拉伸定型等工艺,制得的异形纤维与菱形镜相似,具有多面的反光效果。卢传顺等^[81]针对裙子腰部收紧透气性差的问题,开发出一款由导湿层和透气层相互连接的泡泡凉爽再生PET面料,且该再生涤纶异形纤维表面具有的长条槽,提高了面料的柔软透气性。程强等^[82]将使用化学法循环再生技术制备得到的再生PET切片作为原料,选用合适的喷丝板、冷却方式等,研究设置风速为0.9 m/s,卷绕速度为4 700~4 900 m/min,制得一款新型再生仿羊毛PET纤维。方婷等^[83]以回收的PET瓶片和PET切片为原料,熔融后纺得中空再生PET纤维,通过与盐酸共热制得高回潮再生PET纤维长丝,提高了再生PET纤维的吸湿性。杨世滨等^[84]以再生细旦PET纤维和再生异形截面PET纤维为原料,研究最佳的织机和纱线的配制,设置组织结构为6F一个循环的双面网眼结构,优化织造工艺、染整工艺及染料助剂,生产出具有优异亲水速干性能的针织面料。方叶青等^[55]将废旧PET进行醇解重聚后,采用三级过滤深度净化技术除杂,优化瓶片干燥、瓶片熔融和醇解、PET特性黏度均化等工艺技术,生产出FDY异形截面长丝。占海华等^[85]以167 dtex/48f化学再生五波浪一字型截面抗静电涤纶半预取向丝(MOY)为原料,通过对后加工加弹设备的定制化改造,在罗拉和一罗拉处增加拨丝装置,形成颈细拉伸效果,开发出111 dtex/48f再生涤纶假捻变形丝(DTY),DTY经后道织造染色后具有呈紧斑和蓬松的竹节、深浅不一的多色效果,具有良好的抗静电性能。郝克倩^[86]采用化学法再生技术,通过喷丝板结构的精确设计,制得三角形和三叶形等截面的再生PET纤维,再生纤维进行织造后,所得面料光泽度较常规圆形好,面料物理性能优异。

4 结语

着重阐述了PET纤维的国内外发展现状、目前废旧PET制品化学法再生回收技术研究现状、再生差别化PET纤维的研究现状等三个方面综合分析废旧PET制品再生的产业链发展情况,明晰行业的优势和存在的问题以及未来的发展趋势。

(1)阐述了PET纤维的国内外发展现状,德国、美国等发达国家在废弃PET制品循环再利用工艺链发展相对成熟,且已具备一定的商业规模。但我国对于PET类废弃物再利用的产业链尚不完善,依然存在大量的PET类废弃物无法资源

化利用,目前浙江佳人新材料有限公司作为行业领先的化学法循环再生聚酯企业开启了国内再生PET纤维行业的新纪元。

(2)分析了目前废旧PET制品化学法再生回收技术研究现状,主要有水解法、醇解法、氨/胺解法、新型降解法等,目前商业化的回收方式主要是利用废旧PET纺织品醇解酯交换技术对下游再生PET类材料进行醇解制备,实现了对废旧PET纺织品的高价值回收。

(3)阐明了再生差别化PET纤维的研究现状,结合目前对纤维多功能、高质感、超时尚特性的需求,着重综述了再生超细纤维、再生功能性纤维、再生仿真纤维、再生异形纤维等差别化纤维的研究现状与发展趋势,在综合利用废旧PET纤维的基础上实现PET纤维的高效再生回收及进一步提高产品附加值。

废旧PET制品高值化循环再利用对环境保护和资源利用具有极大意义,虽然化学法再生技术难度大、成本高,但在政策扶持、技术创新和消费者需求的多重助推下,再生PET材料行业将会迎来更为广阔的市场前景和发展机遇。化学法再生PET差别化纤维作为一种环保、高技术的纤维材料,正逐步成为纺织行业的新宠,在未来的发展中不断创新,为人类的生活带来更多的好处。

参考文献

- [1] 张玉,等.高分子材料科学与工程,2023,39(10):182-190.
ZHANG Yu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2023,39(10):182-190.
- [2] 罗辉.基于仿棉共聚酯纤维的制备及其结构性能研究[D].上海:东华大学,2014.
LUO Hui. Study on the preparation and structural properties of cotton-like copolyester fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [3] 郭大生,等.聚酯纤维科学与工程[M].北京:中国纺织出版社,2001.
GUO Dasheng, et al. Polyester fiber science and engineering[M]. Beijing:China Textile Press, 2001.
- [4] 金芳羽,等.塑料,2022,51(4):136-141,145.
JIN Fangyu, et al. Plastics, 2022,51(4):136-141, 145.
- [5] 刘姗姗,等.合成纤维,2023,52(8):7-11,22.
LIU Shanshan, et al. Synthetic Fiber, 2023,52(8):7-11, 22.
- [6] 官军,等.山东化工,2022,51(10):89-91.
GUAN Jun, et al. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(10): 89-91.
- [7] 许之浩,等.高科技纤维与应用,2023,48(1):73-75.
XU Zhihao, et al. Hi tech Fiber Application, 2023,48(1):73-75.
- [8] 范一诺,等.中国纺织,2018(10):134-136.
FAN Yinu, et al. China Textiles, 2018(10):134-136.
- [9] 柯景鑫.瓶片再生聚酯共混改性纺丝及纤维性能[D].上海:东华大学,2023.
KE Jingxin. Bottle flake recycled polyester blend modified spinning and fiber properties[D]. Shanghai:Donghua University, 2023.
- [10] 王冰.涤纶循环再生不是梦[N].中国纺织报,2023-8-28(4).
WANG Bing. Polyester recycling is not a dream[N]. China Textile News, 2023-8-28(4).
- [11] MICHAEL T Z, et al. Environmental Science & Technology, 2017, 51(13):7 476-7 485.
- [12] ACHILIAS D S, et al. Water Air Soil Pollut Focus, 2004, 4: 385-396.
- [13] SHAH R V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125 (5):3 666-3 675.
- [14] ROLLICK K L. Process for recovering dicarboxylic acid with reduced impurities from polyester polymer:WO9510499[P].1995-06-23.
- [15] BENZARIA J, et al. Process for recovery of alkali metal or alkali earth metal terephthalate and alkylene glycol from alkylene polyterephthalates:EP0597751[P].1994-04-12.
- [16] MOHSIN M A, et al. Catalysis in Industry, 2018, 10(1):41-48.
- [17] 马玉刚.化工进展,2000,1(8):32-35.
MA Yugang. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 1 (8):32-35.
- [18] 曾正,等.东华大学学报,2020,46(1):53-59.
ZENG Zheng, et al. Journal of Donghua University, 2020, 46(1): 53-59.
- [19] 宋婧.废弃PET的再生资源化产物结构与性能研究[D].西安:西安理工大学,2018.
SONG Jing. Study on structure and properties of recycled products of waste PET[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.
- [20] GOJE A S, et al. Polym Plast Tech Eng, 2004, 43(4):1 093-1 113.
- [21] 孙琮皓,等. Journal of Central South University, 2018, 25(3): 543-549.
SUN Conghao, et al. Journal of Central South University, 2018, 25 (3):543-549.
- [22] 卓强.醇碱水解法解聚废旧聚酯瓶的工艺研究[D].长沙:中南大学,2012.
ZHUO Qiang. Study on the process of depolymerization of waste polyester bottle by alcohol alkali hydrolysis[D]. Changsha:Central South University, 2012.
- [23] 席国喜,等.环境科学研究,2004,17(5):38-40.
XI Guoxi, et al. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5): 38-40.
- [24] 申立新.沈阳化工学院学报,2001,15(2):96-99.
SHEN Lixin. Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology, 2001, 15(2):96-99.
- [25] TAWFIK M E, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95 (2):187-194.
- [26] SHUKLA S R, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2017, 23(2):152-160.
- [27] LENG Z, et al. Journal of Cleaner Production, 2018, 180:682-688.

- [28] 曹维良,等.北京化工大学学报,1999,26(4):73-74.
CAO Weiliang, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1999, 26(4):73-74.
- [29] JU Z Y, et al. RSC Advances, 2018, 8 (15):8 209-8 219.
- [30] 张渤.利用废弃聚酯瓶制备新型超仿棉纤维材料的研究[D].大连:大连工业大学,2016.
ZHANG Bo. Study on the preparation of new superimitated cotton fiber materials from waste polyester bottles[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2016.
- [31] GENTA M, et al. Ind Eng Chem Res, 2005, 44:3 894-3 900.
- [32] YAMAMOTO S, et al. Kobelco Technol Rev, 1997, 20:52-55.
- [33] SAKO T, et al. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997, 30(2):342-346.
- [34] KIM B K, et al. Appl Polym Sci, 2001, 81:2 102-2 108.
- [35] LIU Q L, et al. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 535-541.
- [36] WANG H, et al. Green Chemistry, 2009, 11(10):1 568-1 575.
- [37] IKENAGA K, et al. Procedia Engineering, 2016, 148:314-318.
- [38] 魏艳红,等.纺织学报,2019,40(11):13-19.
WEI Yanhong, et al. Journal of Textile Research, 2019, 40(11): 13-19.
- [39] 李德利,等.纺织科学研究,2019,30(8):72-74.
LI Deli, et al. Textile Science Research, 2019, 30(8):72-74.
- [40] 刘荣清.纺织器材,2018,45(2):51-57.
LIU Rongqing. Textile Equipment, 2018, 45(2):51-57.
- [41] 郝克倩,等.山东纺织科技,2022,63(3):12-16.
HAO Keqian, et al. Shandong Textile Science and Technology, 2022, 63(3):12-16.
- [42] MOTTERSHEAD B, et al. Composites Science and Technology, 2007, 67(10):2 150-2 159.
- [43] ANTONAKOU E V, et al. Polymer Degradation And Stability, 2014, 110:482-491.
- [44] 鲁朝阳.炼油与化工,2011,22(2):47-48.
LU Chaoyang. Oil Refining and Chemical Industry, 2011, 22(2): 47-48.
- [45] 孟君.合成树脂及塑料,2023,40(5):83-86.
MENG Jun. Synthetic Resins and Plastics, 2023, 40(5):83-86.
- [46] 林平发,等.化纤与纺织技术,2014,43(1):28-31.
LIN Pingfa, et al. Chemical Fiber and Textile Technology, 2014, 43(1):28-31.
- [47] 郭洪,等.高科技纤维与应用,2023(4):85-88.
GUO Hong, et al. Hi tech Fiber Application, 2023(4):85-88.
- [48] 余新建.纺织科学研究,2008(4):76-77.
YU Xinjian. Textile Science Research, 2008(4):76-77.
- [49] 郭桥生,等.丝绸,2015,52(9):11-15.
GUO Qiaosheng, et al. Silk, 2015, 52(9):11-15.
- [50] CHOI Y J, et al. Textile Research Journal, 2019, 89(4):498-509.
- [51] 钱伯章.聚酯工业,2021,34(4):20-20.
QIAN Bozhang. Polyester Industry, 2021, 34(4):20-20.
- [52] 赵海洋.纳米氧化物对纯棉织物抗皱整理效果影响规律的研究[D].天津:天津工业大学,2007.
ZHAO Haiyang. Study on the effect of nano-oxide on anti-wrinkle finishing effect of pure cotton fabric[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2007.
- [53] 汪丽霞,等.聚酯工业,2017,30(3):1-7.
WANG Lixia, et al. Polyester Industry, 2017, 30(3):1-7.
- [54] 牛方.中国纺织,2022(3):62-63.
NIU Fang. China Textile, 2022(3):62-63.
- [55] 方叶青,等.化工设计通讯,2019,45(7):57-58.
FANG Yeqing, et al. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(7):57-58.
- [56] 孙海波,等.棉纺织技术,2019,47(12):6-8.
SUN Haibo, et al. Cotton Textile Technology, 2019, 47(12):6-8.
- [57] 汪浩祥,等.化纤与纺织技术,2023,52(5):7-9.
WANG Haoxiang, et al. Chemical Fiber and Textile Technology, 2023, 52(5):7-9.
- [58] 王玉晓,等.东华大学学报,2018,44(2):182-187,217.
WANG Yuxiao, et al. Journal of Donghua University, 2018, 44(2): 182-187, 217.
- [59] 施文东,等.一种铜离子抗菌再生聚酯纤维的加工方法:2020111041595A[P].2020-04-21.
SHI Wendong, et al. A processing method for copper ion antibacterial recycled polyester fiber:2020111041595A[P]. 2020-04-21.
- [60] 姜帅帅.阻燃性再生聚酯纤维的开发[D].上海:东华大学,2014.
JIANG Shuaishuai. Development of flame retardant recycled polyester fiber[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [61] 张晨.再生聚酯织物的阻燃整理[D].苏州:苏州大学,2022.
ZHANG Chen. Flame retardant finishing of recycled polyester fabric[D]. Suzhou:Soochow University, 2022.
- [62] 朱公羽.一种高强环保沙发布:U217671546[P].2022-10-28.
ZHU Gongyu. A kind of high strength environmental protection sand released:U217671546[P].2022-10-28.
- [63] 刘志阳.废旧聚酯纺织品的再生 DMT 制备阻燃聚酯纤维的研究[D].杭州:浙江理工大学,2023.
LIU Zhiyang. Study on preparation of flame retardant polyester fiber from recycled polyester textile[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2023.
- [64] GUO N, et al. Polymer Bulletin, 2013, 70(11):3 031-3 040.
- [65] 胡园超.废聚酯醇解制备阳离子染料可染再生聚酯[D].杭州:浙江理工大学,2019.
HU Yuanchao. Preparation of recycled polyester with cationic dye by alcoholysis of waste polyester[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [66] 冯淑芹,等.合成纤维工业,2022,45(3):31-35.
FENG Shuqin, et al. Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(3):31-35.
- [67] 冯淑芹,等.合成纤维工业,2022,45(2):31-34.
FENG Shuqin, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(2): 31-34.

- [68] 史利梅.合成纤维工业,2024,47(1):33-38.
SHI Limei. China Synthetic Fiber Industry, 2024, 47(1):33-38.
- [69] 王学林,等.循环再生高蓬松弹性、双抗柔糯超仿毛面料:U215203850 [P].2021-12-17.
WANG Xuelin, et al. Recycled high fluffy elastic, double resistant soft waxy ultra-wool-like fabric:U215203850 [P].2021-12-17.
- [70] 钱军,等.合成纤维,2016,45(6):17-24.
QIAN Jun, et al. Synthetic Fiber in China, 2016, 45(6):17-24.
- [71] 王旭东.一种超柔高悬垂再生涤纶混纺提花窗帘布:U2022215751246 [P]. 2022-02-08.
WANG Xudong. A kind of super soft high overhang recycled polyester blended jacquard curtain fabric:U2022215751246 [P].2022-02-08.
- [72] 孟继承,等.高科技纤维与应用,2021,46(1):28-36.
MENG Jicheng, et al. Hi tech Fiber Application, 2021, 46(1):28-36.
- [73] 袁玉林,等.一种再生涤纶环保纱仿真丝纱线:U2020211367880 [P].2020-08-28.
YUAN Yulin, et al. A kind of recycled polyester environmental protection yarn imitation silk yarn: U2020211367880 [P]. 2020-08-28.
- [74] 魏筱.一种再生涤纶环保纱仿真丝面料:U2019208452454 [P].2019-02-01.
WEI Xiao. A kind of recycled polyester environmental protection yarn imitation silk fabric:U2019208452454 [P].2019-02-01.
- [75] 陈海林.一种再生涤纶环保纱仿真丝面料:U214000828 [P].2021-08-20.
CHEN Hailin. A kind of recycled polyester environmental protection yarn imitation silk fabric:U214000828 [P].2021-08-20.
- [76] 施硕锋.一种再生涤纶仿真丝腰带:U210809429 [P].2020-06-23.
SHI Shuofeng. A kind of recycled polyester imitation silk belt: U210809429 [P].2020-06-23.
- [77] 沈佳平.一种环保再生仿真丝涤纶面料:U212603879 [P].2021-02-26.
SHEN Jiaping. An environmentally friendly recycled polyester fabric:U212603879 [P].2021-02-26.
- [78] 段建国,等.利用回收PET瓶片料生产三叶异形POY长丝的方法:103194809A[P].2013-07-10.
DUAN Jianguo, et al. Method of producing three-leaf shaped POY filament from recycled PET bottle flake: 103194809A [P].2013-07-10.
- [79] 马义忠,等.一种再生粗旦异形涤纶短纤维的生产方法:102094250A[P].2011-06-15.
MA Yizhong, et al. A production method for regenerated coarse denier profiled polyester staple fiber: 102094250A [P].2011-06-15.
- [80] 魏赛男,等.毛纺科技,2005,33(11):43-46.
WEI Sainan, et al. Wool Spinning Technology, 2005, 33(11):43-46.
- [81] 卢传顺,等.泡泡凉爽再生聚酯面料:U218084506 [P].2022-12-20.
LU Chuanshun, et al. Bubble cool recycled polyester fabric: U218084506[P].2022-12-20.
- [82] 程强,等.高科技纤维与应用,2023,48(2):80-83.
CHENG Qiang, et al. Hi tech Fiber Application, 2023, 48(2):80-83.
- [83] 方婷,等.一种高吸湿再生PET纤维长丝制备工艺:110670159A [P].2020-01-10.
FANG Ting, et al. A preparation process of high hygroscopic recycled PET fiber filament; 110670159A[P].2020-01-10.
- [84] 杨世滨,等.针织工业,2022(5):40-42.
YANG Shibin, et al. Knitting Industry, 2022(5):40-42.
- [85] 占海华,等.合成纤维工业,2021,44(1):11-16.
ZHAN Haihua, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2021, 44(1):11-16.
- [86] 郝克倩.再生聚酯长丝及其面料的开发[D].上海:东华大学,2019.
HAO Keqian. Development of recycled polyester filament and its fabric[D]. Shanghai:Donghua University, 2019.