http://pmse.scu.edu.cn

基于再生对苯二甲酸二甲酯制备阻燃聚酯纤维

吕维扬[1,2]，刘志阳[1]，官 军[3]，陈林江[3]，孙亚龙[3]，王秀华[1]，姚玉元[1,2]

(1.浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室，浙江 杭州 310018；
2. 浙江省现代纺织技术创新中心，浙江 绍兴 312000；3. 浙江佳人新材料有限公司，浙江 绍兴 312000)

摘要：文中以再生对苯二甲酸二甲酯(r-DMT)和乙二醇(EG)为原料、以2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)为阻燃剂，采取共聚合的策略合成了阻燃再生聚对苯二甲酸乙二醇酯(rFR-PET)切片，并通过熔融纺丝技术制备了83 dtex/36 f规格的阻燃再生聚酯纤维。研究发现，CEPPA的引入使得聚酯的缩聚变得困难，阻燃再生PET相较于未改性的再生PET端羧基含量增大、二甘醇含量降低、亮度L值下降、黄蓝色度b值增大、热稳定性和结晶性下降。通过极限氧指数(LOI)测试和垂直燃烧性能(UL-94)分析得知，再生PET经阻燃改性后，LOI值由22.1%提高至32.7%，UL-94垂直燃烧等级从V-2级提升至V-0级，阻燃性能大幅提升。阻燃再生PET切片可纺性优异，通过熔融纺丝工艺制备的纤维具有良好的力学性能。为利用r-DMT开发下游高值化再生聚酯材料提供了有益参考。

关键词：废旧聚酯纺织品；乙二醇醇解；甲醇酯交换；再生对苯二甲酸二甲酯；阻燃再生聚酯纤维
中图分类号：TQ342^{+}.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)02-0020-12

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维强度高、化学稳定性好，被广泛应用于纺织服装、汽车内饰等领域[1]。近年来，随着聚酯纤维年产量不断上升，废旧聚酯纺织品的储存量持续增长，造成了严重的资源浪费和固废污染问题。针对废旧聚酯纺织品的回收利用，化学法再生相较于传统物理法回收更符合当前可持续发展的要求，是实现废旧聚酯高品质循环再生的有效途径[2]。其中，乙二醇醇解法反应条件温和、工艺流程较短，醇解产物经过酯交换反应能够制备出易于提纯的再生对苯二甲酸二甲酯(r-DMT)[3]，相较于其他化学回收方法，具有更大的产品升值空间，是工业中制备高品质再生聚酯(r-PET)材料最具发展前景的工艺路线[4]。然而，目前通过醇解-酯交换获得的r-DMT主要用于制备常规r-PET切片及纤维，其他功能化再生聚酯材料却鲜有报道，醇解-酯交换技术的潜在优势未能有效发挥。

随着聚酯产业链飞速发展以及社会生活水平的不断提升，常规的聚酯纤维材料已经难以满足人们日益丰富的实际需求。然而，受限于PET纤维自身的化学结构和燃烧特性，其极限氧指数(LOI)仅为21%左右，属于易燃材料，极大地限制了其在安全防护服、家居纺织品等领域的应用[5]。因此，制备阻燃型再生聚酯材料具有重要的研究意义。目前，针对聚酯的阻燃改性主要有共混法和共聚法。相较于共混法，共聚法在使用少量阻燃剂时便可实现明显、持久的阻燃效果，近年来受到了研究者们的广泛关注。磷系阻燃剂2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)具有低毒、少烟及热稳定性较好等优点，是聚酯常用的阻燃改性剂。值得注意的是，化学法回收获得的再生单体的纯度直接影响到阻燃再生PET的性能，针对成分复杂、来源广泛的废旧PET纤维，目前普遍采用的乙二醇醇解技术难以获得无色、高纯度的再生单体，无法制备性能优异的阻燃再生PET。与之相比，醇解-酯交换技术能得到易于提纯的r-DMT，是制备

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0041
收稿日期：2023-05-08
基金项目：浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2022C01197)；中国博士后科学基金(2022M722818)
通讯联系人：姚玉元，主要从事差别化、功能性纤维新材料的开发，E-mail: yyy0571@126.com

高品质阻燃再生PET的理想原料。然而,以r-DMT为原料制备共聚型阻燃再生聚酯目前还未有报道。基于此,为拓宽r-DMT下游应用领域、有效提升再生聚酯材料的附加值,本文以r-DMT和乙二醇(EG)为原料,使用CEPPA为阻燃改性剂,采用共聚合的策略制备了阻燃再生聚酯切片(rFR-PET),通过特性黏度、色值、二甘醇含量、端羧基含量、端甲基含量分析了rFR-PET的基本物性指标,使用核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析、差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)研究了再生聚酯切片的化学结构、热性能,通过极限氧指数分析和垂直燃烧分析了再生聚酯的阻燃性能。在此基础上,采用熔融纺丝技术进一步制备了阻燃再生聚酯纤维长丝,考察了阻燃再生聚酯纤维的力学性能、热学性能、结晶性能等多种物性指标,以期为阻燃再生共聚酯纤维的实际开发和生产提供有益参考。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

废旧聚酯纺织品:由浙江佳人新材料有限公司提供,PET含量约95%;EG、醋酸锌($(CH_3COO)_2Zn$)、氢氧化钠(NaOH)、甲醇(CH_3OH)、邻苯二甲酸二丙酯(DPP)、苯酚(C_6H_5OH)、四氯乙烷(CCl_4)、三氯甲烷($CHCl_3$)、原生对苯二甲酸二甲酯(v-DMT,99.5%):均为分析纯级,购自阿拉丁试剂有限公司;2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA,99%)、醋酸锰($(CH_3COO)_2Mn$,99.5%)、三氧化二锑(Sb_2O_3,99.5%)、磷酸三甲酯(TMP,99%):均为工业级,购自中国石油化工集团公司;原生聚对苯二甲酸乙二醇酯(v-PET)切片:由浙江佳人新材料有限公司提供,特性黏度0.63 dL/g。

1.2　再生DMT的制备

将废旧聚酯原料、EG和$(CH_3COO)_2Zn$按照1:2:0.004的质量投料比加入连接有温度计、冷凝管、搅拌器及氮气的烧瓶中,开启冷凝水和氮气后,缓慢搅拌升温至196 ℃,设定反应时间为2 h。随后,将醇解产物、甲醇和NaOH按照1:3:0.003的质量投料比加入反应烧瓶中,在氮气保护作用下缓慢搅拌加热至65 ℃,反应2.5 h后冷却至室温,抽滤即得酯交换产物。最后,将酯交换产物和甲醇按照1:30的质量比加入至烧瓶中,搅拌升温至45 ℃,待粗DMT在甲醇中完全溶解后趁热过滤。为使共混溶液中的r-DMT充分析出,将热过滤后的溶液置于3~5 ℃的冰箱中,恒温结晶12 h后过滤、干燥,即可得到纯化后的r-DMT。

1.3　阻燃再生聚酯的制备

1.3.1　再生PET的制备:将r-DMT,EG和$(CH_3COO)_2Mn$按照1:0.6:0.02的质量投料比投入到酯交换反应釜中,控制釜温在230 ℃制备再生对苯二甲酸乙二醇酯(r-BHET),随后加入DMT质量0.2%的Sb_2O_3、0.08%的热稳定剂TMP,抽真空至100 Pa以下,在270~280 ℃的温度范围内反应160 min,通过缩聚反应制备再生PET。

1.3.2　阻燃再生PET的制备:将阻燃剂CEPPA和EG以1:2的质量比混合,搅拌升温至80 ℃得到澄清的阻燃改性剂。将改性剂加至上述酯交换反应釜中,升温至230 ℃,CEPPA和EG发生酯化反应生成CEPPA-EG,过程中不断抽出副产物H_2O。将r-BHET,CEPPA-EG,Sb_2O_3和TMP送入缩聚反应釜中,在低于100 Pa的真空度、260~270 ℃的温度范围内反应170 min,通过共聚合反应合成阻燃再生PET,反应结束后冷却、切粒、干燥得到rFR-PET切片。需指出,在缩聚过程中,rFR-PET较r-PET的特性黏度上升速率更低,说明CEPPA的引入会阻碍聚酯的合成。

1.4　阻燃再生聚酯纤维的制备

利用r-PET和rFR-PET切片为原料,通过熔融挤出、纺丝、冷却、上油、卷绕等步骤制备再生聚酯纤维。经过优化,r-PET纤维关键纺丝工艺参数为纺丝温度290 ℃,螺杆转速为45 r/min,侧吹风风速为0.5 m/s,第1牵伸辊转速为1982 m/min,第2牵伸辊转速为4852 m/min,卷绕速度为4785 m/min,牵伸比为2.6。rFR-PET纤维的关键纺丝工艺参数为纺丝温度270 ℃,螺杆转速为40 r/min,侧吹风风速为0.5 m/s,第1牵伸辊转速为1860 m/min,第2牵伸辊转速为4800 m/min,卷绕速度为4745 m/min,牵伸比为2.58。

1.5　测试与表征

1.5.1　高效气相色谱分析:使用日本岛津公司的GC-2014型气相色谱仪,采用内标标准曲线法测定DMT含量。选用DPP为内标物质、$CHCl_3$为溶剂,以

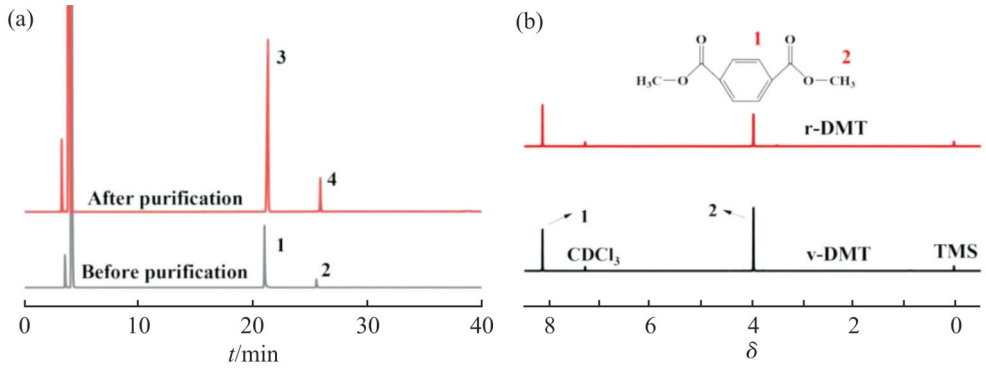


Fig. 1 (a) Gas chromatography curves of regenerated DMT before and after purification; (b) ^{1}H-NMR spectra of regenerated and virgin DMT

Tab. 1 Basic physical properties of different PET chips

Samples	Viscosity /(dL·g^{-1})	End carboxyl content/(mol·t^{-1})	End methyl content/(mol·t^{-1})	Diethylene glycol content/%	*L*	*b*
v-PET	0.63	22.9		0.67	86.2	5.3
r-PET	0.63	22.6	4.27	0.68	82.0	5.9
rFR-PET	0.61	25.8	5.77	0.53	59.1	7.1

峰面积定量。

1.5.2 核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)分析:使用瑞士BRUKER公司的ADVANCE-400MHz型核磁共振波谱仪对再生聚酯切片进行分析。使用氘代三氟乙酸(TFA-d6)为溶剂,利用四甲基硅烷(TMS)为内标物质。

1.5.3 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:使用美国Nicolet公司的Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪进行分析。测试的光谱从500 cm^{-1}扫描至4000 cm^{-1},采用KBr压片法,调整分辨率至4 cm^{-1},设定扫描次数为10。

1.5.4 差示扫描量热分析(DSC):使用瑞士梅特勒公司的DSC 1型差示扫描量热仪进行测试。以空坩埚为参比,控制氮气流速为30 mL/min,在10 K/min的升温速率下,从25 ℃升到280 ℃。

1.5.5 热重分析(TG):使用瑞士梅特勒公司的1/1100 SF型热重分析仪进行测试。控制氮气流速为30 mL/min,在10 K/min的升温速率下,从25 ℃升到700 ℃。

1.5.6 阻燃性能测试:按照国标GB/T2406—93《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》对再生聚酯的极限氧指数进行测试;根据国标GB2409—84《阻燃性能实验方法-垂直燃烧法》对再生聚酯的垂直燃烧等级进行测试。

1.5.7 场发射扫描电镜(SEM)分析:采用SIGMA HD型场发射扫描电子显微镜对再生聚酯的形貌进行观察,其中测试电压30 kV。

1.5.8 X射线光电子能谱分析:采用K-ALPHA+型能谱仪进行分析,射线光源使用能量为1486.6 eV的单色化铝靶,宽窄扫描的通能分别为160 eV和20 eV。

1.5.9 拉伸性能测试:利用上海新纤仪器有限公司的XL-2型纤维强力伸长仪对再生聚酯纤维进行拉伸试验。测试时,夹具间距500 mm, 温度(20±2) ℃,相对湿度65%±3%,拉伸速度10 cm/min。在上述测试条件下对同规格的纤维重复测试15次,记录其中断裂强度最小值为最终值。

1.5.10 流变性能分析:采用英国Rosand公司的HIZ型毛细管流变仪对再生聚酯切片的流变性能进行分析,设置测试温度为265 ℃,270 ℃和275 ℃,设置剪切速率为500~5000 s^{-1}, 选择测试的口模直径为0.5 mm。

1.5.11 二维广角X射线衍射2D-WAXD分析:采用德国Bruker公司的D8 Discover型二维X射线衍射仪分析纤维的结晶性能。

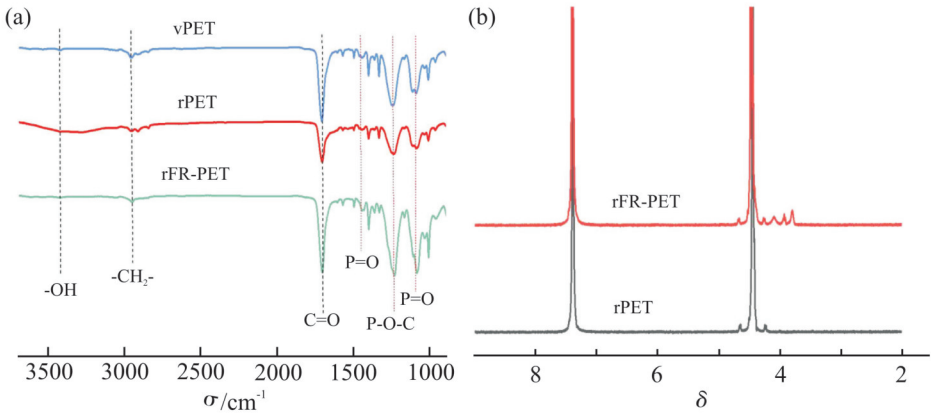


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of different PET chips; (b) ^{1}H-NMR spectra of different recycled PET chips

2　结果与讨论

2.1　再生DMT纯度分析

使用甲醇重结晶法对r-DMT进行提纯，利用气相色谱-内标法分析提纯前后r-DMT纯度的变化，结果如Fig.1(a)所示。由图可知，2种样品均在21 min和25 min附近的保留时间处出峰，分别对应样品中的r-DMT和内标物DPP。通过分析得知，经过甲醇重结晶法提纯后，r-DMT的纯度从78.8%上升至99.6%。通过核磁共振氢谱技术对比分析纯化后r-DMT和v-DMT的品质差异，结果如Fig.1(b)所示，r-DMT具有和v-DMT一致的^{1}H-NMR曲线。由此表明，通过醇解、酯交换技术和甲醇重结晶法成功制备了高纯度的r-DMT单体。

2.2　再生聚酯的基本物性分析

以r-DMT为原料制备了r-PET和rFR-PET切片，将其和原生PET切片(v-PET)的物性指标进行对比，结果如Tab.1所示。由表可知，r-PET和v-PET的各项物性指标基本相近，说明源于废旧聚酯纺织品的r-DMT能够制备出媲美原生石油材料的r-PET。此外，相较于未改性的r-PET，rFR-PET的黏度略有降低、端羧基含量增大，这是因为CEPPA上苯环结构的位阻效应阻碍了缩聚反应的进行，使得聚酯的合成变得困难，黏度难以提升，端羧基的含量变大[6]。由表还可得知，rFR-PET的二甘醇含量较未改性样品有所下降，这是由于酯化反应中CEPPA消耗了部分EG，使得聚合过程中二甘醇的生成量减少。亮度(L值)和黄蓝色度(b值)通常用来描述PET切片的外观特征，由表可知，rFR-PET相较于r-PET的L值下降、b值增大，出现轻微发黄发灰的现象，这主要是由于聚合过程中阻燃剂在高温条件下发生热降解、热氧化等副反应，从而生成有色杂质分子所致[7]。值得注意的是，2种再生聚酯均可以检测到端甲基含量，而以对苯二甲酸(PTA)为原料制备的v-PET内部不含端甲基结构。因此，端甲基的存在可用于鉴别聚酯材料是否以再生DMT为原料制备得到。

2.3　再生聚酯的化学结构分析

采用红外光谱和核磁共振氢谱对比分析2种再生聚酯与原生聚酯的化学结构，结果如Fig.2所示。由Fig.2(a)可知，2种再生聚酯具有和v-PET相似的FT-IR曲线，相较于未改性的r-PET，rFR-PET在1451 cm^{-1}和1091 cm^{-1}处的特征峰对应P＝O的伸缩振动，1248 cm^{-1}处与P—O—C的伸缩振动有关。由Fig.2(b)可知，r-PET及rFR-PET的^{1}H-NMR曲线在δ7.38处出现的信号峰为苯环上的氢质子峰，δ4.42处出现的信号峰对应于亚甲基的氢质子峰。此外，相较于r-PET，rFR-PET在δ3.5~4.5位置出现了多重峰，可归因于酯化及聚合过程中阻燃剂CEPPA的羧基与EG的羟基发生一系列反应后得到的亚甲基质子峰[8,9]。基于以上比对结果可以认为，阻燃剂CEPPA已通过共聚方式结合到聚酯的分子链中。

2.4　再生聚酯的热性能分析

使用差示扫描量热仪对v-PET及2种再生聚酯的热性能进行分析，结果如Fig.3(a)所示，原生和再生PET的熔点分别为252.8 ℃和252.5 ℃，而rFR-PET的熔点为243 ℃，相较于未改性r-PET的熔点呈明显下降趋势，并且在熔融过程中出现了显著的冷

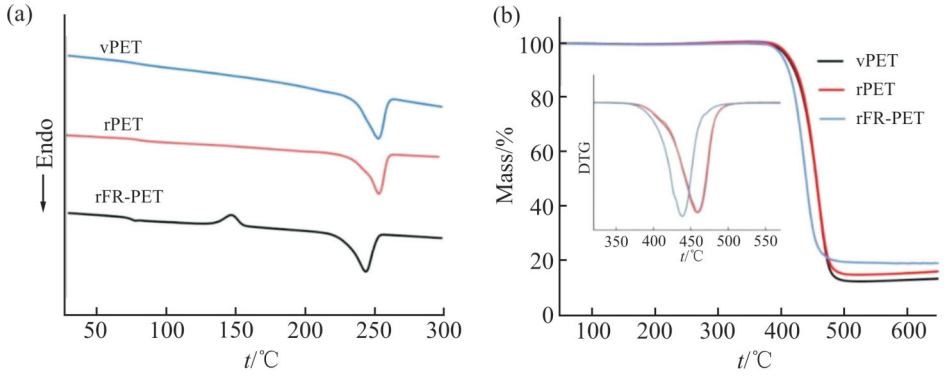


Fig. 3 (a) DSC heating curves of different PET chips; (b) thermogravimetric curves of different PET chips

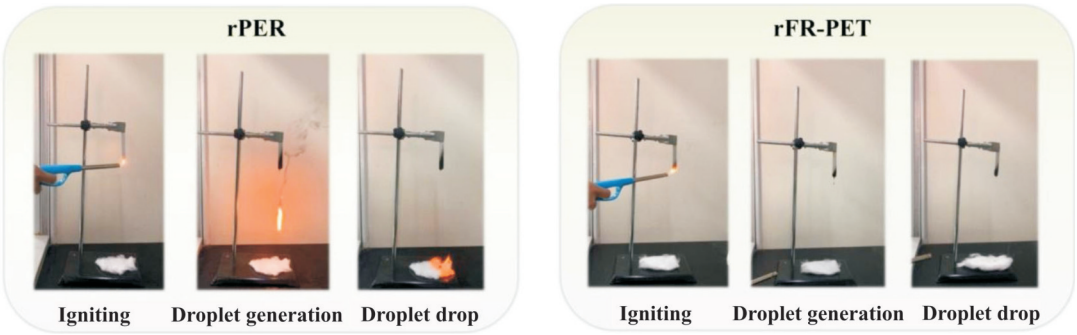


Fig. 4 Vertical combustion experiments for different PET samples

结晶峰。这是由于CEPPA的苯环结构破坏了聚酯分子链的规整性，分子链柔顺度上升，导致熔点降低[10]。此外，r-PET支化程度低，分子链对称且规整，与之相比，rFR-PET分子链中接入了含有苯环的CEPPA单体，这使得聚酯分子链的对称性和规整性下降，分子间排列的紧密度降低，聚酯分子链间距增大，链段在结晶过程中难以嵌入晶格，结晶变得困难，因此在熔融过程中出现显著的冷结晶峰。

Fig.3(b)为2种再生聚酯与原生PET的热重分析曲线，由图可知，r-PET和v-PET的初始分解温度为414.2 ℃和410.8 ℃，r-PET的热稳定性较v-PET略有增加，推测可能是由于以PTA法制备v-PET时，酯化产物一般是聚合度为3~5的低聚物，PET分子量分布较宽，而以再生DMT为原料制备的r-PET分子量分布较窄，热稳定性更好。此外，rFR-PET的初始分解温度和热失重50%时的温度均较r-PET有所下降，这是因为阻燃剂中的P—O，P—C键受热时易氧化断裂，使得PET主链段发生降解，导致聚酯热稳定性变差[11]。另外，rFR-PET在600 ℃时的残碳率为18.9%，明显高于r-PET和v-PET，这表明CEPPA的引入提升了rFR-PET的成炭效果。

2.5 再生聚酯的阻燃性能分析

通过极限氧指数分析和垂直燃烧实验研究再生聚酯切片的阻燃性能和燃烧行为[12]，结果如Tab.2所示。由表可知，普通r-PET的极限氧指数为22.1%，属于易燃材料。LOI高于27%的材料被认为是难燃材料，而rFR-PET的LOI值达到32.7%，属于难燃材料，充分表明CEPPA的引入极大提高了再生聚酯的阻燃性能。此外，通过观察记录2种材料的连续燃烧时间、是否点燃脱脂棉等情况，判断再生聚酯的阻燃等级，实验结果如Fig.4所示。未改性的r-PET材料在点燃后开始剧烈燃烧，燃烧过程产生较多熔滴，并伴有大量黑烟生成，掉落的熔滴即刻引燃脱脂棉。经阻燃改性的rFR-PET，第1次点燃后在较短的时间内自熄，过程中没有熔滴掉落，继续加热rFR-PET，发现样品难以被再次点燃，持续加热会产生大量熔滴，但是掉落的熔滴并未引燃脱脂棉，rPER和rFR-PET的垂直燃烧级别分别为V2和V0级，进一步表明CEPPA改性后的rFR-PET具有优异的阻燃性能。

2.6 再生聚酯的阻燃机理

Tab. 2 Vertical combustion results of different PET samples

Samples	LOI/%	UL-94 level	First burning		Second burning	
			Burning time/s	Melt drop /skim cotton is ignited	Burning time/s	Melt drop /skim cotton is ignited
r-PET	22.1	V-2	32	moderate /yes	11	serious / yes
rFR-PET	32.7	V-0	2	no/no	0	serious / no

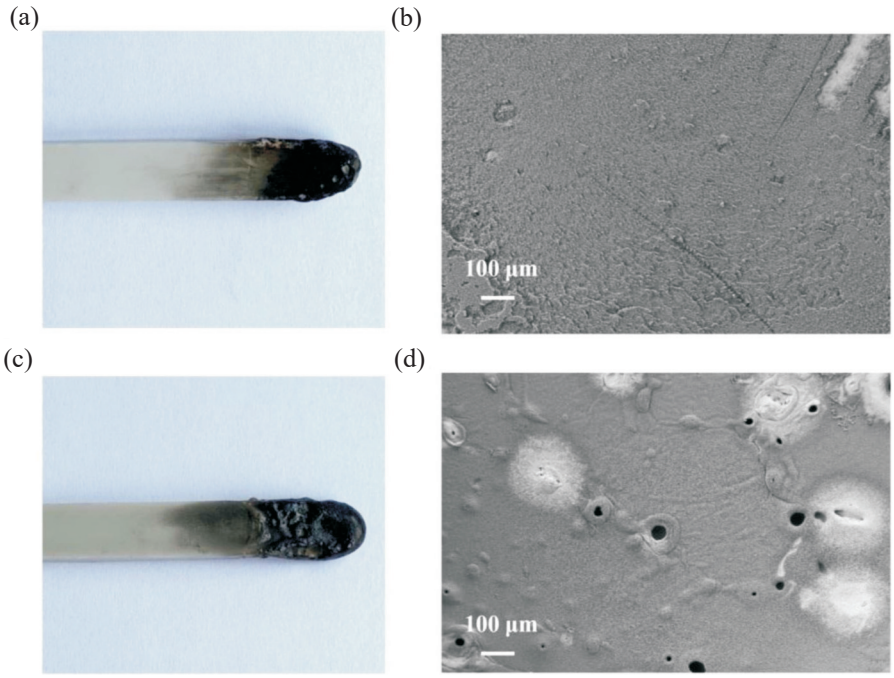


Fig. 5 (a) Photograph of r-PET after combustion; (b) SEM image of r-PET surface after combustion; (c) photograph of rFR-PET after combustion; (d) SEM image of rFR-PET surface after combustion

为探究rFR-PET的阻燃机理,通过扫描电镜对比rFR-PET和r-PET燃烧产物的表面形貌,结果如Fig.5所示。其中,Fig.5(a)和Fig.5(b)分别为r-PET燃烧后的实物图及燃烧产物的表面形貌图,Fig.5(c)和Fig.5(d)分别为rFR-PET燃烧后的实物图及燃烧产物的表面形貌图。由Fig.5(a)和Fig.5(c)可以看出,rFR-PET燃烧后表面生成了结构紧密、具有光泽感的残炭层。对比Fig.5(b)和Fig.5(d)可以看出,燃烧后的r-PET表面较为粗糙,并且存在大小不均的细小颗粒。与之相比,rFR-PET的表面更加致密、平整,燃烧后样品的表面不规则地分布着尺寸不同的孔隙。以上结果表明,CEPPA的引入能够更好的促进rFR-PET在燃烧时的成炭效果,这与2.4节中TG的分析结果一致。

通过X射线能谱仪进一步分析了2种样品在燃烧前后表面元素的变化情况,结果如Fig.6所示。其中,Fig.6(a)和Fig.6(c)分别为r-PET燃烧前、后的表面元素含量结果,Fig.6(b)和Fig.6(d)分别为rFR-PET燃烧前、后的表面元素含量结果。由图可知,r-PET在燃烧后碳元素含量明显增多,氧元素大幅降低,而磷元素基本没有变化。另外,未经燃烧的rFR-PET较r-PET表面磷元素明显增多,说明rFR-PET的分子链中引入了阻燃剂CEPPA。rFR-PET在燃烧后表面磷元素提升了4倍,而碳、氧元素较r-PET燃烧前后的变化程度较小。这是由于CEPPA受热会分解生成$PO_2^{\bullet}$,$PO_2^{\bullet}$与空气中$^{\bullet}OH$和$H^{\bullet}$等自由基结合生成H_3PO_4,高温下H_3PO_4会进一步脱水生成HPO_3,最终在rFR-PET表面生成致密且导热性较差的聚偏磷酸

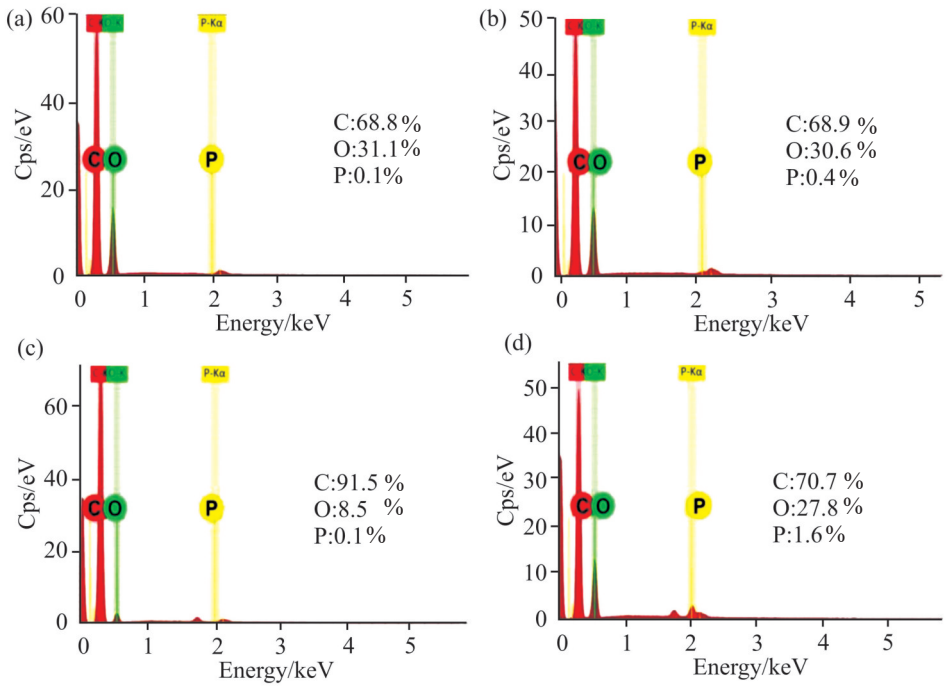


Fig. 6 EDS curves of (a) r-PET, (b) rFR-PET, (c) r-PET after combustion and (d) rFR-PET after combustion

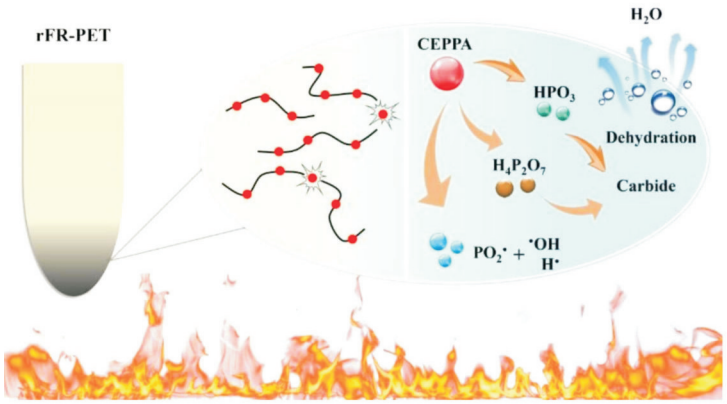


Fig. 7 Flame-retardant mechanism of the regenerated polyester

$((HPO_3)_n)$或焦磷酸($H_4P_2O_7$)类炭化层结构[13]。

基于以上分析可以推断，利用r-DMT制备的阻燃再生聚酯具有优异的阻燃性能，这主要得益于材料在燃烧过程中气相和凝聚相2种阻燃机理的协同作用，如Fig.7所示。CEPPA改性再生聚酯的阻燃过程主要表现为以下方式：(1) 燃烧过程中，阻燃聚酯内部的CEPPA受热分解生成了$PO_2^{\bullet}$等活性自由基，能够与支持燃烧链式反应的$^{\bullet}OH$和$H^{\bullet}$等自由基反应生成稳定的H_3PO_4，从而中断燃烧的链式反应；(2) 阻燃剂在燃烧过程中发生热降解反应，在聚酯表面生成了焦磷酸及聚偏磷酸等导热性较差的碳质残留物，隔绝了热氧交换通道，抑制燃烧反应的进行；(3) CEPPA分解生成的偏磷酸受热时会发生脱水炭化反应，释放的水分子带走了聚酯基体燃烧产生的热量，降低燃烧体系温度，并且加速聚酯的表面成炭，从而达到阻燃的效果。

2.7 再生聚酯的流变性能分析

为探究适宜的纺丝工艺条件，使用毛细管流变仪考察了不同温度和剪切速率(γ)下聚酯熔体的流动特性。Fig.8(a)为不同温度时rFR-PET熔体表观黏

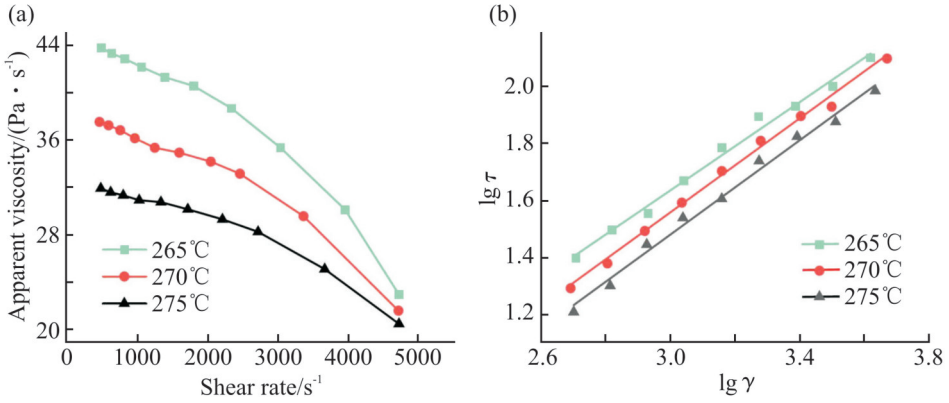


Fig. 8 (a) Relationship between shear rate and apparent viscosity of rFR-PET at different temperatures; (b) relationship between shear rate and shear stress of rFR-PET at different temperatures

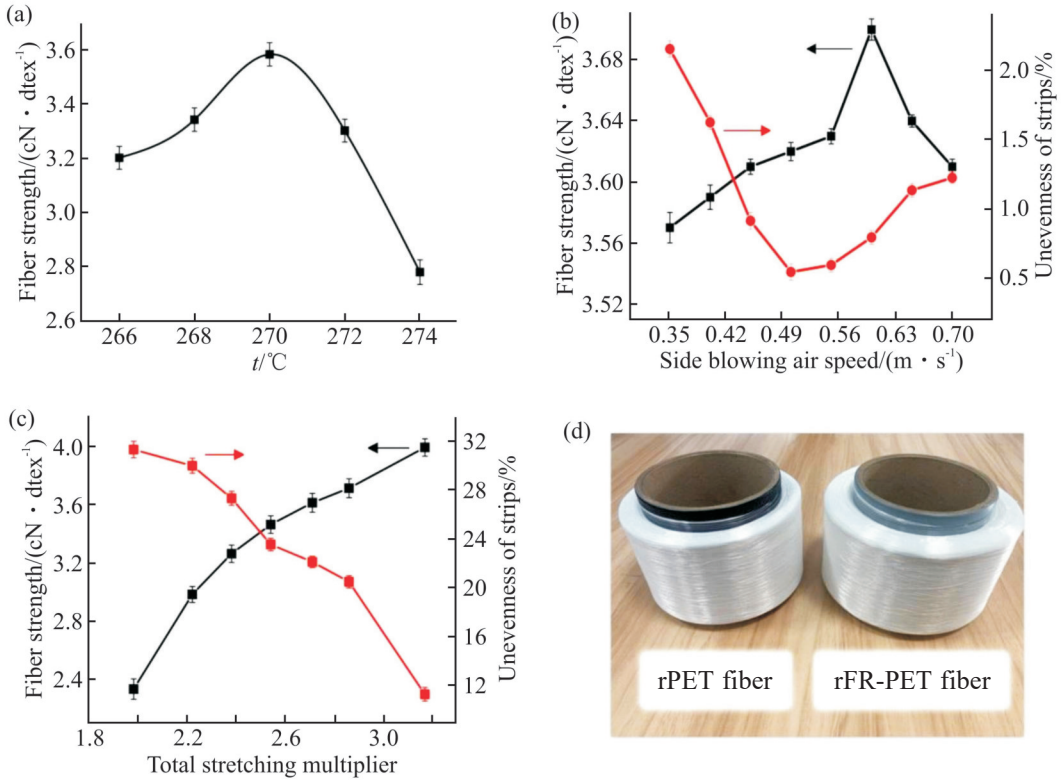


Fig. 9 (a) Relationship between spinning temperature and fiber strength; (b) relationship between side blast wind speed and fiber mechanical properties; (c) relationship between spin-draw ratio and fiber mechanical properties; (d) photograph of regenerated polyester fiber

度与剪切速率之间的关系曲线。由图可知,rFR-PET的表观黏度随着剪切速率的增大而降低,表现出剪切变稀的特性,说明rFR-PET熔体属于假塑性非牛顿流体。此外,熔体黏度随温度升高而逐渐降低,并且温度越高,rFR-PET的剪切黏度受剪切速率的影响越小。这是由于当剪切速率升高时,聚酯分子链间的缠结点在剪切力的作用下解缠,分子链沿着剪切方向取向,空间网络结构被破坏,分子间作用力下降,熔体的表观黏度降低。另外,随着温度升高,分子链自由体积变大,分子间作用力减小,聚酯链段运动能力增强,高温时剪切作用对聚酯熔体表观黏度的影响逐渐降低。

将上述实验中熔体的剪切速率(γ)和剪切应力(τ)取对数,以 lgγ 对 lgτ 作图并进行线性拟合,结果

如Fig.8(b)所示，直线的斜率即为非牛顿指数（n）。通过计算得知，rFR-PET在265 ℃，270 ℃，275 ℃时的n值分别为0.78，0.81和0.83。随着温度的上升，rFR-PET的非牛顿指数n值逐渐增大，并且向n=1的趋势靠近。这表明温度越高，rFR-PET样品的流动形态越接近牛顿流体，熔体对温度的敏感性逐渐降低。上述结果为rFR-PET熔体后续纺丝工艺的优化提供了重要的理论依据。

2.8 再生聚酯纤维力学性能分析

为制备力学性能优异的rFR-PET纤维，分别探究了纺丝温度、侧吹风风速、拉伸倍率等关键纺丝工艺参数对纤维力学性能的影响，结果如Fig.9(a)~Fig.9(c)所示。由Fig.9(a)可知，随着纺丝温度的升高，rFR-PET纤维强度出现先增大后降低的趋势，纤维在270 ℃附近达到3.57 cN/dtex的最大强度值。当纺丝温度较低时，聚酯熔体的黏度较大，此时喷丝板的挤出压力过大，容易出现绕丝、断丝。但当纺丝温度过高时，聚酯大分子链在高温和强力剪切作用下发生断裂的程度加剧，造成纤维强度降低。冷却条件是制备高强度纤维的关键因素，由Fig.9(b)可知，当侧吹风风速由0.35 m/s增加至0.6 m/s时，rFR-PET纤维的强度由3.57 cN/dtex增大至3.7 cN/dtex。这是因为随着侧吹风风速增大，丝条凝固点上移，聚酯熔体大分子链排列加快，初生丝内部分子链结晶不完全，结晶度的降低为后续拉伸提供了有利条件，使得纤维强度提升。继续增大侧吹风风速，熔体细流表面因冷却过快形成了皮层结构，不利于后续拉伸过程，使得纤维力学性能下降。另外，随着侧吹风风速增大，纤维的条干不均率出现先减小后增大的趋势，侧吹风风速为0.5 m/s时，纤维达到0.54%的最低条干不均率。这是由于当侧吹风速度增大时，气流的穿透能力逐渐增强，丝束内、外层冷却均匀性随之提高，纤维不匀率降低，但侧吹风速度过高时，丝束在气流作用下容易摆动，造成纤维粗细不均、条干不均率增大。拉伸倍率直接影响纤维的断裂强度和断裂伸长率等力学特性，由Fig.9(c)可知，当总拉伸倍率由2增大至3.2时，rFR-PET纤维的强度从2.3 cN/dtex增加到4 cN/dtex，断裂伸长率由31.3%降低至11.3%。拉伸比越大，纤维在热辊的应力下分子链排列更规整，纤维的断裂强度也越高。但拉伸比过高时，纤维所受应力过大，导致毛丝断头情况增加。Fig.9(d)为采用优化纺丝工艺条件制备的rFR-PET纤维。

力学性能是再生聚酯纤维重要的评价标准之一，利用强力伸长仪对常规r-PET纤维和阻燃再生PET纤维进行测试，得到2种纤维的应力-应变曲线。结果如Fig.10所示。由图可知，2种再生聚酯纤维的应力随应变的增加先以正相关的趋势增大，应变继续增大时应力上升幅度逐渐缓慢，最后在达到最高值后发生骤降。常规r-PET和rFR-PET纤维的断裂强度分别为4.09 cN/dtex和3.58 cN/dtex，断裂伸长率分别为31.13%和28.81%。rFR-PET纤维的强度较普通r-PET纤维略有下降，这是因为改性聚酯大分子链段中的CEPPA导致链段的规整性下降，结晶度降低，链段间作用力减弱，使得纤维断裂强度下降。此外，CEPPA结构中的苯环基团限制了分子链的相对滑移，使得阻燃纤维易在受力弱节处发生断裂[14]。

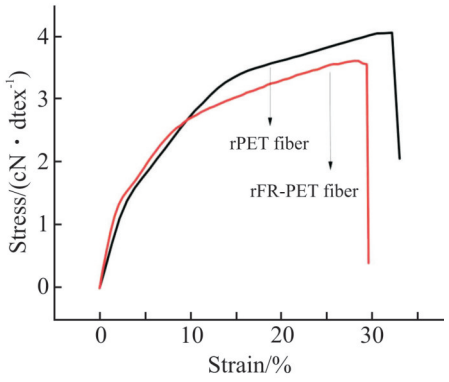


Fig. 10 Tensile strain versus stress curves of regenerated polyester fiber

2.9 再生聚酯纤维形貌分析

Fig.11(a)和Fig.11(b)分别为r-PET纤维和rFR-PET纤维的扫描电镜图，由图可知，2种再生聚酯纤维呈现光滑、均一的圆柱形态。Fig.11(c)和Fig.11(d)为r-PET纤维和rFR-PET纤维的P元素映射分析图，由图可以观察出，rFR-PET纤维表面P元素密集程度较r-PET纤维明显增大，这是由于r-PET中的P元素仅来源于热稳定剂磷酸三甲酯，而rFR-PET合成中引入了CEPPA。以上结果进一步表明，CEPPA成功地引入到rFR-PET纤维中。

2.10 再生聚酯纤维物性指标分析

Tab.3列出了2种再生聚酯纤维的线密度、沸水收缩率和条干不均率数值。由表可知，r-PET纤维和

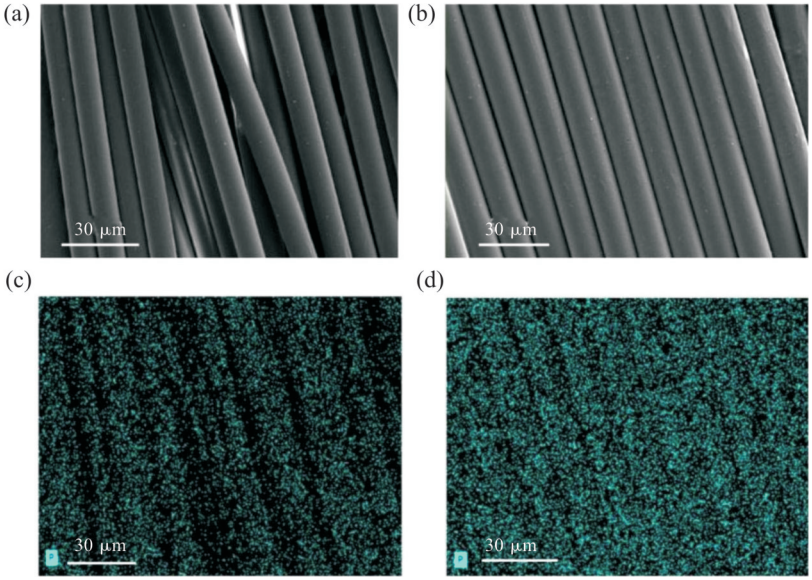


Fig. 11 SEM images of (a) r-PET fibers and (b) rFR-PET fibers; elemental mappings of (c) r-PET fibers and (d) rFR-PET fibers

Tab. 3 Physical properties data of regenerated polyester fiber

Samples	Regenerated polyester fiber	Flame-retardant regenerated polyester fiber
Linear density/dtex	83.44	83.38
Unevenness of strips/%	0.89	1.14
Boiling water shrinkage/%	7.35	9.05

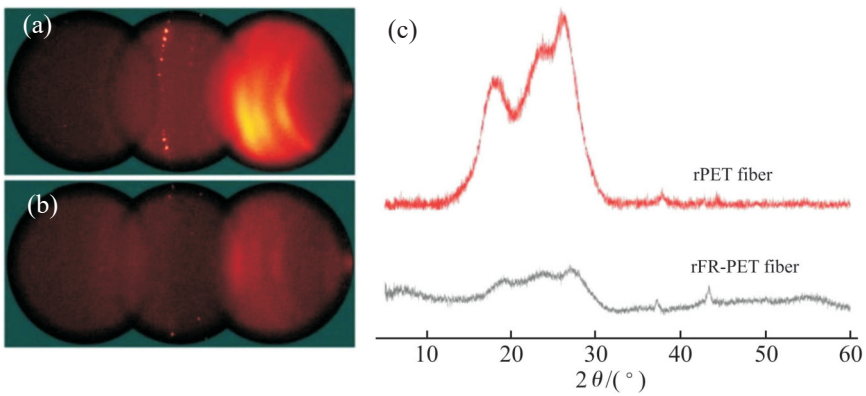


Fig. 12 2D X-ray diffraction patterns of (a) r-PET fiber and (b) rFR-PET PET fiber; (c) XRD patterns of different regenerated polyester fibers

rFR-PET纤维的线密度分别为83.44 dtex和83.38 dtex,条干不均率分别为0.89%和1.14%,符合预期目标。纤维的后加工过程通常包括印染、后整理等多道工艺,沸水收缩率是影响聚酯纺织品尺寸稳定性的重要因素。由表可以看出,rFR-PET纤维的沸水收缩率较普通r-PET纤维略有增大,这是由于纤维的热收缩主要与聚酯分子内部的无定形区比例有关,当聚酯分子内部引入阻燃单体后,CEPPA中的苯环结构将破坏PET大分子链段间的氢键作用,使得分子间的作用力减弱,大分子链在受热条件下松弛程度更高,热收缩率更大[15]。

2.11 再生聚酯纤维结晶性能分析

Fig.12为2种再生聚酯纤维二维X射线衍射图和一维XRD曲线。由Fig.12(a)和Fig.12(b)可知，相较于常规的r-PET纤维，经CEPPA改性后的rFR-PET纤维结晶衍射弧变得模糊，表现出衍射弧亮度降低的现象，说明CEPPA的引入破坏了聚酯的结晶结构，使其结晶度下降。由Fig.12(c)可知，2种再生聚酯纤维的XRD曲线均在2θ=17°，23°，26°附近出现了衍射峰，分别对应聚酯的(010)，(110)和(100)晶面，说明2种再生聚酯具有相似的晶型结构，阻燃剂的引入并没有使再生PET的晶型发生改变[16]。然而，相较于普通r-PET纤维，rFR-PET纤维衍射峰峰形的尖锐程度明显下降，说明CEPPA的引入使得再生聚酯的结晶度明显下降，这主要是因为CEPPA中苯环结构所产生的空间位阻效应对共聚酯的结晶造成了阻碍。

基于上述分析可知，在再生聚酯的分子链中引入磷系阻燃剂CEPPA会对纤维的结晶度、断裂强度、断裂伸长率及热收缩率均产生较大的影响。CEPPA的引入破坏了再生聚酯内部高度对称、排列有序的分子链结构，导致rFR-PET纤维较未改性的r-PET纤维结晶度明显降低，聚酯内部分子间作用力下降，因而在外界拉伸作用下纤维抵抗断裂的能力降低。此外，阻燃改性后的rFR-PET纤维内部结晶区域减少，纤维在受热过程中内部分子链的自由度增大，分子链热运动频率升高，发生形变和收缩的程度增加，因此热收缩率变大。

3 结论

本文通过醇解、酯交换技术回收废旧聚酯纺织品，利用r-DMT制备了rFR-PET纤维。

(1) 通过甲醇重结晶法对醇解、酯交换产物中的r-DMT进行提纯，纯化后r-DMT的纯度上升至99.6%，制备的r-DMT与v-DMT品质相近。

(2) 改性剂CEPPA的引入使得阻燃再生共聚酯聚合的难度增大。相较于未改性的r-PET，rFR-PET端羧基含量增大，二甘醇含量降低，L值下降，b值增大、热稳定性下降。阻燃改性后的rFR-PET，极限氧指数LOI值达到32.7%，垂直燃烧等级为V-0级。

(3) 在优选的熔融纺丝工艺条件下，制备了力学性能、热学性能及外观形貌良好的rFR-PET纤维。实验结果为醇解-酯交换技术回收废旧聚酯纺织品，以及制备阻燃型高值化再生聚酯纤维提供了可行的方案。

参考文献:

[1] 王翠芳, 黎焕敏, 随献伟, 等. 废旧塑料的回收及高值化再利用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 335-342.
Wang C F, Li H M, Sui X W, *et al.* Recycling and high value reuse of waste plastics [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 335-342.

[2] Raheem A B, Noor Z Z, Hassan A, *et al.* Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 225: 1052-1064.

[3] Shojaei B, Abtahi M, Najafi M. Chemical recycling of PET: a stepping-stone toward sustainability [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 2912-2938.

[4] Geyer B, Lorenz G, Kandelbauer A. Recycling of poly (ethylene terephthalate) – a review focusing on chemical methods [J]. Express Polymer Letters, 2016, 10: 559-586.

[5] Velencoso M M, Battig A, Markwart J C, *et al.* Molecular firefighting-how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57: 10 450-10 467.

[6] Feng X X, Liu M J, Zhang J C. Study on the preparation and properties of the phosphorus-containing flame retardant PET copolymer [J]. Advanced Materials Research, 2013, 652: 410-413.

[7] 王铭松. PET生产中二甘醇含量的影响因素分析 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(3): 75-77.
Wang M S. Analysis of factors influencing the content of diethylene glycol in PET production [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(3): 75-77.

[8] 李建武, 王朝生, 江振林, 等. 含磷阻燃剂结构对阻燃共聚酯结构与性能的影响 [J]. 合成纤维工业, 2017, 40(3): 6-10.
Li J W, Wang C S, Jiang Z L, *et al.* Effect of phosphorus-containing flame retardant structure on the structure and properties of flame retardant copolyester [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(3): 6-10.

[9] 陈咏, 王颖, 何峰, 等. 共聚型磷系阻燃聚酯聚合反应动力学及其性能 [J]. 纺织学报, 2019, 40(10): 13-19.
Chen Y, Wang Y, He F, *et al.* Polymerization reaction kinetics of copolymerized phosphorus-based flame retardant polyesters and their properties [J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(10): 13-19.

[10] Gu W, Wei L, Ma T, *et al.* Carbon dots as smoke suppression agents for the reduction of CO release in combustion and improvement of UV resistance towards phosphorus-containing polyester [J]. European Polymer Journal, 2022, 181: 111642.

[11] 王照颖, 魏建斐, 王锐. 氧化石墨烯改性阻燃聚酯的非等温结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 57-66.
Wang Z Y, Wei J F, Wang R. Non-isothermal crystallization kinetics of graphene oxide modified flame retardant polyesters [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 57-66.

[12] Goedderz D, Weber L, Markert D, *et al.* Flame retardant polyester by combination of organophosphorus compounds and an NOR radical forming agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 47876.

[13] Liu H, Wang R, Xu X. Static and dynamic mechanical properties of flame-retardant copolyester/nano-$ZnCO_3$ composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121: 3131-3136.

[14] 唐建兴, 严岩. 低熔点阻燃聚酯的合成及复合纤维研究 [J]. 合成技术及应用, 2022, 37(4): 21-25.
Tang J X, Yan Y. Synthesis of low melting point flame retardant polyester and composite fiber research [J]. Synthetic Technology & Application, 2022, 37(4): 21-25.

[15] 吴迪. 共聚型阻燃PET纤维的制备及其结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
Wu D. Preparation of copolymerized flame retardant PET fiber and its structural properties [D]. Shanghai: Donghua University, 2022.

[16] Li L J, Duan R T, Zhang J B, *et al.* Phosphorus-containing poly (ethylene terephthalate): solid-state polymerization and its sequential distribution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 5326-5333.

Preparation of the Flame-Retardant Polyester Fiber Based on Regenerated Dimethyl Terephthalate

Weiyang Lü[1,2], Zhiyang Liu[1], Jun Guan[3], Linjiang Chen[3], Yalong Sun[3], Xiuhua Wang[1], Yuyuan Yao[1,2]

(1. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China; 3. Zhejiang Jiaren New Material Co, Ltd, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT: In this paper, the flame-retardant regenerated polyester chips were fabricated with co-polymerization strategy utilizing regenerated dimethyl terephthalate (DMT) as raw material and 2-carboxyethyl phenyl hypophosphoric acid (CEPPA) as flame retardant. Moreover, the flame-retardant regenerated polyester fiber with 83 dtex/36 f was fabricated by melt spinning process. It is found that the introduction of CEPPA hinders the polycondensation of polyester. Compared with the unmodified regenerated PET, the end carboxyl content and *b*-value of the flame-retardant regenerated PET are increased, while the diethylene glycol content, *L*-value, melting point, thermal stability and crystallization properties are decreased. The limiting oxygen index (LOI) test and vertical burning performance demonstrate that the LOI value of the regenerated PET after flame retardant modification increases from 22.1% to 32.7%, and the UL-94 vertical burning class is upgraded from V-2 to V-0, exhibiting a considerable enhancement in flame-retardant capability. The melt spinning process shows that the spinnability of the flame-retardant recycled PET slices is excellent and the prepared fibers have good mechanical properties. This study provided a useful reference scheme for the development of high-value regenerated polyester materials using regenerated DMT.

Keywords: waste polyester textiles; ethylene glycol alcoholysis; methanol ester exchange; regenerated dimethyl terephthalate; flame-retardant regenerated polyester fiber