

## 再生聚酯纤维中 VOCs 的形成机理及控制技术

柯福佑, 陈 焯\*, 胡继月, 刘姗姗, 高玲玲, 王华平

( 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620 )

**摘 要:** 再生聚酯纤维可以实现废旧纺织品的循环利用, 但由于缺乏生态安全性评价标准体系, 其应用和发展受到限制。以挥发性有机物( VOCs) 为例, 综述了 VOCs 的测试方法和标准; 阐述了再生聚酯纤维的 VOCs 形成机理、释放机制及其控制技术; 分析了聚酯降解、染料、助剂、含杂组分和生产工艺等因素对于 VOCs 的影响规律。原生聚酯纤维的 VOCs 组分主要是乙醛, 主要来源于聚酯的热降解和油剂的携带, 苯系物的含量较少, 基本满足生态纺织品的限值标准要求; 再生聚酯纤维中的 VOCs 含量不能达到生态纺织品的限值标准, 其 VOCs 的组分中, 苯系物主要来自染料等芳香类助剂的热降解, 醛酮类主要来自聚酯自身和油剂的热降解; 研究再生聚酯纤维中的 VOCs 形成机理、释放机制及其控制技术, 建立再生聚酯纤维 VOCs 含量的检测方法和标准等, 对降低再生聚酯纤维中的 VOCs 含量, 提高其生态安全性, 实现废旧纺织品资源的有效利用意义重大。

**关键词:** 再生聚酯纤维 原生聚酯纤维 挥发性有机物 测试方法 控制技术

**中图分类号:** TQ 342+.83; TQ 342+.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0042(2019)01-0049-06

我国是世界化纤纺织品生产与应用大国, 每年各种废弃的纺织品高达  $2.6 \times 10^4$  kt。聚酯纤维作为纺织品的主要原材料, 2017 年其年产量约  $4.0 \times 10^4$  kt, 因此聚酯纤维的循环利用已成为减少资源浪费、缓解环境压力、实现化纤及纺织行业可持续发展的关键。近年来, 全球开始逐步重视废弃纺织品的回收利用, 我国“十三五”规划也明确提出, 支持绿色清洁生产, 推动建立绿色低碳循环发展产业体系。目前, 我国废弃纺织品的综合利用工作刚刚起步, 再生聚酯纤维的应用多处于降等使用的初级阶段, 消费者对于再生聚酯纤维的使用存在很大的疑虑, 主要是再生聚酯纤维产品是否对人体和环境产生毒害, 即再生聚酯纤维的生态安全性评价。此外, 随着全球“绿色消费”意识的增强, 世界各国越来越重视纺织品乃至聚酯纤维的生态安全认证与检测。因此, 研究聚酯纤维尤其是再生聚酯纤维中微量有害成分的定量检测、来源和形成机理及其在应用环境中的迁移机制等关键问题, 逐步建立再生聚酯纤维生态安全性评价标准体系, 对规范整个行业的发展具有重要意义。

挥发性有机物( VOCs) 是生态安全性评价的一个重要指标。作者以 VOCs 为例, 综述 VOCs 的定量分析原理、测试方法和测试标准, 探讨聚酯纤维(以聚对苯二甲酸乙二醇酯( PET) 纤维为主), 尤其是再生聚酯纤维中 VOCs 的形成机理、释放

机制及其控制技术, 并提出展望。

## 1 VOCs 的测试方法和测试标准

世界卫生组织将 VOCs 定义为沸点在  $50 \sim 260$  °C 之间的有机化合物, 主要成分包括非极性的烃类(包括苯系物)和极性的醛酮类。VOCs 会恶化空气质量, 危害人体健康, 因此国内外对于 VOCs 的排放制定了严格的控制标准与政策, 相关限值标准如表 1 所示, 主要集中在环境空气、室内装饰装修材料、电子电气产品、涂料、汽车内饰材料、生态纺织品等领域。VOCs 的测试方法根据试样 VOCs 的含量和组分而选定<sup>[1]</sup>。VOCs 的测试方法和标准如表 2 所示。相比于涂料, 纤维的 VOCs 含量相对较低, 为  $10^{-6}$  数量级。因此, 非极性的 VOCs 组分可采用顶空-气相色谱( HS-GC) 法和热解吸-气相色谱/质谱( GC/MS) 法测定, 而极性的醛酮类则采用高效液相色谱法测定。

收稿日期: 2018-08-16; 修改稿收到日期: 2018-12-28。

作者简介: 柯福佑(1984—), 男, 讲师, 从事化纤教研工作。

E-mail: kefew@dhu.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302900); 国家自然科学基金项目(51703021, 21604009); 中央高校基本科研业务费专项资金(18D110624); 上海市浦江人才计划(16PJ1400500)

\* 通信联系人。E-mail: chenye@dhu.edu.cn。

表1 国内外关于 VOCs 的限值标准

Tab.1 Standard of VOCs limit in China and abroad

标准编号	标准名称	检测项目	测试方法
GB/T 18883—2002	室内空气质量标准	甲醛、苯系物和总挥发性有机物(TVOC)	分光光度法;热解吸-GC/MS法
GB 50325—2014	民用建筑工程室内污染控制规范	甲醛、苯和TVOC	热解吸-GC/MS法
GB 18582—2008	室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量	甲醛、苯系物和TVOC	GC法(火焰离子化检测器(FID))
GB 18580—2017	室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量	甲醛	乙酰丙酮分光光度法
GB 18587—2001	室内装饰装修材料地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质释放限量	甲醛、苯系物和TVOC	热解吸-GC/MS法
GB 18401—2010	国家纺织产品基本安全技术规范	甲醛	乙酰丙酮分光光度法
GB/T 27630—2011	乘用车空气质量评价指南	苯系物和醛酮	热解吸-GC/MS法、液相色谱法
GB/T 18885—2009	生态纺织品技术要求	甲醛、苯系物和TVOC	分光光度法;热解吸-GC/MS法
Oeko—Tex Standard 100	生态纺织品标准	甲醛、苯系物和TVOC	分光光度法;热解吸-GC/MS法

表2 VOCs 的测试方法和标准

Tab.2 Testing method and standard of VOCs

测试方法	用途/优缺点	采用标准	应用领域
差值法	VOCs 质量分数大于 15%	ISO 11890-1—2013 GB/T 23985—2009	溶剂型涂料
GC 法	VOCs 质量分数为 0.1% ~ 15%	ISO 11890 - 2—2013 GB/T 23986—2009 ASTM D3960	涂料
HS-GC 法	操作简单,可测定 TVOC 的含量(C6 ~ C16),但灵敏度低,不能测定醛酮类物质的含量	ISO 17895 GB/T 23984—2009 DIN 55649 VDA 277	水性涂料,VOCs 质量分数 0.01% ~ 0.1% 车用材料
热解吸-GC/MS 法	灵敏度高,可定量测得挥发性有机物(烃类)的含量,不能测定醛酮类物质的含量	GB/T 24281—2009 VDA 278 GB 50325—2014,ISO 16017—2003,ISO 16000-6—2011 EPA TO—17A	纺织品 车用材料 室内空气 环境空气
乙酰丙酮分光光度法	测甲醛含量,便捷,灵敏度不高,检测限为 20 mg/kg	VDA 275 GB/T 16129—1995 GB/T 15516—1995 GB/T 2912—2009	车用材料 环境空气 纺织品
高效液相色谱法	测定醛酮类化合物	ISO 16000-3—2011 EPA TO—11A GMW 15635—2007	室内空气 环境空气 车用材料
热解吸-GC/MS 法 & 高效液相色谱法	灵敏度高,可同时测得挥发性有机物(烃类)和醛酮类物质的含量	HJ/T 400—2007 ISO 12219-2—2012	汽车内空气 车用材料

HS-GC 法的测试原理是将试样置于密封的一定容积的顶空瓶中加热,利用静态顶空原理,使被测试样和顶空瓶上方的气体形成一个气固/气液平衡;一段时间,当顶空瓶中试样上方充满挥发出来的挥发性物质后,抽取一定量的气体直接注入到 GC 仪中进行分析。GC 仪的检测器一般为 FID,也可与 MS 仪、傅里叶变换红外光谱(FTIR)

仪等联用<sup>[2]</sup>,FID 的主要特点是对几乎所有挥发性的有机化合物均有响应,且响应值几乎相等。HS-GC 法适用于测定 TVOC 的含量,操作简单,但不能对化合物进行定性分析。

热解吸-GC/MS 法的测试原理是将试样置于一定温度的顶空采样仪中,挥发到气相中的 VOCs 被固相吸附装置捕集,经热脱附后,采用 GC/MS

仪进行定量分析;然后根据甲苯的标准曲线对出峰时间在  $C_6 \sim C_{16}$  以内的全部色谱峰进行半定量分析,得到 TVOC 含量,也可以通过单个化合物的标准曲线,计算得到单一组分的含量。GB/T 24281—2009 标准《纺织品有机挥发物的测定气相色谱-质谱法》就是采用这一方法,吸附剂为  $75 \mu\text{m}$  的 Carboxen/聚二甲基硅烷(PDMS),试样处理温度为  $120^\circ\text{C}$ ,时间 1 h。相比于 HS-GC 法,热脱附-GC/MS 法具有灵敏度高,可定量测得挥发性有机物(烃类)单一组分的含量,但不能对醛酮类组分进行定量分析<sup>[3]</sup>。

乙酰丙酮分光光度法可检测甲醛的含量,其检测限为  $20 \text{ mg/kg}$ ,但此方法只能检测甲醛,而不能测得其他醛酮类组分的含量,要测得所有醛酮类组分的含量,需采用二硝基苯肼(DNPH)代替乙酰丙酮作为生色团,并结合高效液相色谱技术。

热解吸-GC/MS 法和高效液相色谱法结合,可以实现对 VOCs 所有组分含量的定量检测。这一方法已被广泛应用于汽车内饰的 VOCs 检测,根据采样装置的不同,可分为欧美系的德国汽车工业联合会(VDA)法和日系的袋子法(具体可参见 ISO 12219-2—2012)。

上述 VOCs 检测方法已被广泛用于汽车内饰等领域,但低 VOCs 含量的测试仍面临不小的挑战。这主要是因为:一是 VOCs 含量测试的重复性和准确性较差,测试结果受前处理条件和实验环境的影响较大;二是现有 VOCs 标准的测试条件大多不尽相同,其测试结果很难进行相互比较。

## 2 再生聚酯纤维 VOCs 的形成机理

### 2.1 原生聚酯纤维 VOCs 的形成机理

原生聚酯纤维的组分比较简单,杂质含量较少,其纤维产品中 VOCs 主要源于聚酯及助剂在高温下的热降解。

对原生 PET 纤维的 VOCs 组分和含量进行测定,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,原生 PET 纤维 VOCs 组分总含量低于  $0.3 \text{ mg/kg}$ ,苯系物的含量较低,其总量低于  $0.05 \text{ mg/kg}$ ,主要 VOCs 产物为乙醛和甲醛,含量均低于  $0.1 \text{ mg/kg}$ 。这表明原生 PET 纤维的苯系物含量基本可以达到生态纺织品标准(GB/T 18885—2009 和 Oeko-Tex Standard 100)的要求,但醛酮类的含量超标 1.9 倍。

表 3 原生 PET 纤维的 VOCs 组分和含量

Tab. 3 VOCs component and content of primary PET fiber

组分	含量/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
苯	0.009
甲苯	0.012
二甲苯	0.012
乙苯	N. D.
苯乙烯	N. D.
甲醛	0.087
乙醛	0.098
丙酮	0.025
丙烯醛	0.033
总量	0.280

注: N. D. 表示低于检出限;原生 PET 纤维由泉州市海天轻纺有限公司提供;测试方法参照 ISO 12219-2—2012。

#### 2.1.1 聚酯的热降解

聚酯在高温下会发生降解。一般认为, PET 初始的链间降解产物为乙烯基酯和端羧基,这些产物经过多种降解方式,最终生成碳氧化物、醛类、烃类、芳香酸及其酯类<sup>[4]</sup>。在氧气存在的条件下, PET 会发生热氧降解,降解速度加快。PET 的热氧降解机理非常复杂,其热氧化稳定性与聚合物链的化学结构有关。聚酯分子链中二甘醇的结构含量越高,降解速度越大<sup>[5]</sup>。另外,氧气的参与,使得降解产物中一氧化碳含量减少,二氧化碳含量增加。M. Dzieciol 等<sup>[6]</sup>研究了温度对于 PET 热氧降解 VOCs 组分的影响。当温度由  $200^\circ\text{C}$  增加到  $400^\circ\text{C}$  时,乙醛含量大幅增加,甲醛次之,但芳香化合物含量较低,且基本没有增加。

#### 2.1.2 助剂的影响

聚酯纤维中的助剂主要包括催化剂、热稳定剂、油剂和后整理过程中使用的助剂等。助剂对聚酯纤维中的 VOCs 的影响可分为两种方式。一是助剂(如油剂)自身携带产生的 VOCs,二是对聚酯降解产生影响的 VOCs<sup>[7]</sup>,如热稳定剂。

油剂是聚酯纤维生产中不可或缺的一种助剂,可以消除纤维间的静电力,增加纤维的抱合力,但在加热时会释放出 VOCs。作者选取国内外的两种油剂做对比,采用袋子法测量了两种油剂在  $80^\circ\text{C}$  2 h 下的 VOCs 组分和含量,结果见表 4。两种油剂的 VOCs 组分中,苯系物都未检出;相比于进口油剂,国产油剂的 VOCs 组分主要是乙醛和丙酮,醛酮类总的含量超出 200 倍。油剂质量对于纤维产品的 VOCs 含量影响很大。综上所述,原生聚酯纤维的 VOCs 组分主要是乙醛,主要来源于聚酯的热降解和油剂的携带;苯系物的含

量较少,基本满足生态纺织品的限值标准要求。

表4 国内外油剂的 VOCs 含量

Tab. 4 VOCs content of finishes in China and abroad

油剂	VOCs 含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
	苯系物	甲醛	乙醛	丙酮	丙烯醛	总量
国外	N. D.	0.017	0.068	N. D.	N. D.	0.085
国内	N. D.	0.220	14	3.4	0.004	17

注:测试方法参照 ISO 12219-2—2012。

## 2.2 再生聚酯纤维 VOCs 的形成机理

相对原生聚酯纤维,再生聚酯纤维的组分较复杂。除了主要成分聚酯外,还混杂有回收料引入的非聚酯高分子、染料和多种助剂。

### 2.2.1 染料及助剂和非聚酯高分子的降解

在再生聚酯纤维的生产过程中,除去聚酯本身的热降解外,废旧聚酯携带的染料、助剂和非聚酯高分子等有机物也会发生热分解,产生 VOCs<sup>[8]</sup>。以染料为例,聚酯纤维的染料主要是分散染料,按其化学结构可分为偶氮类、蒽醌类和其他杂环类,其中偶氮类由于色谱齐全,合成方法简单,生产成本低,所占的比重最大。这些染料分子通常含有大量的芳香基团,其降解将会导致再生聚酯纤维 VOCs 中苯系物含量的增加。

### 2.2.2 生产工艺的影响

再生聚酯纤维的生产工艺可分为物理法、物理化学法和化学法。由于生产工艺及其加工条件不同,聚酯及其杂质的降解程度不同,导致最终再生聚酯纤维的 VOCs 含量产生差异。表 5 为不同生产工艺下再生 PET 纤维的 VOCs 含量,其中原生 PET 纤维由泉州市海天轻纺有限公司提供,物理化学法再生 PET 纤维由江苏恒泽复合材料科技有限公司提供,化学法(对苯二甲酸乙二醇酯(BHET)工艺)再生 PET 纤维由浙江绿宇环保有限公司提供,测试方法参照 ISO 12219-2—2012。由表 5 可看出,相比于原生 PET 纤维,再生 PET 纤维的 VOCs 含量显著增加,物理化学法的苯系物含量提高了 70%,化学法的苯系物含量增加了 3.5 倍。这主要来源于再生 PET 纤维生产中芳香类助剂如染料的热降解。相比于物理化学法,化学法(BHET 工艺)的 VOCs 含量更大,尤其是乙醛的含量提高了 3.1 倍。这主要来源于化学法工艺流程中 PET 加热时间更长,降解更显著。上述结果表明,再生 PET 纤维的 VOCs 含量无法满足生态纺织品的限值标准(GB/T 18885—2009 和 Oeko-Tex Standard 100)。

表5 不同生产工艺再生 PET 纤维的 VOCs 含量

Tab. 5 VOCs content of regenerated PET fiber by different preparation technologies

生产工艺	VOCs 含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )			
	苯系物	乙醛	醛酮类	总量
原生工艺	0.033	0.098	0.24	0.28
物理化学法	0.056	0.130	0.32	0.38
化学法(BHET 工艺)	0.150	0.530	0.69	0.84

聚酯的热降解产物与聚酯的链结构紧密相关。研究认为,端基为乙二醇结构的聚酯发生链端热降解时,易生成乙醛小分子;端基为二甘醇结构的聚酯链端热降解产物中,有特征组分 1,4-二氧六环<sup>[4]</sup>。而再生聚酯的链结构通常与生产工艺相关,如采用乙二醇醇解法化学再生聚酯时,其分子链中二甘醇的结构含量较高。这说明通过再生聚酯纤维的 VOCs 的组分和含量的测定,也可用于再生聚酯纤维的鉴别。

### 2.2.3 催化剂的影响

在聚酯再生生产过程中,通常需要加入催化剂,如聚酯醇解用催化剂。催化剂在催化酯交换反应的同时,会加快聚酯的热降解反应。S. B. Wang 等<sup>[9]</sup>开发了一种新型的醇解催化剂乙二醇钛酸钠,在保证醇解和缩聚高催化活性的同时,降低其对聚酯热降解反应的催化活性。再生聚酯纤维的 VOCs 含量不能达到生态纺织品的限值标准,其 VOCs 的组分中,苯系物主要来自染料等芳香类助剂的热降解,醛酮类主要来自聚酯自身和油剂的热降解。纯聚酯的降解机理已经较为清楚,但在再生聚酯纤维的生产中,原料的组分较为复杂,含杂组分对于聚酯降解的影响还不清楚。因此,研究再生聚酯纤维的关键制备工艺条件对于 VOCs 的影响规律,研究聚酯、非聚酯组分、助剂和染料在不同工艺条件下的热降解机理及其相互影响机制,分析聚酯纤维在再生制备过程中的 VOCs 形成机理,可助于改进生产工艺,控制再生聚酯纤维的 VOCs 含量。

## 3 再生聚酯纤维中 VOCs 的释放机制

再生聚酯纤维在应用过程中,会伴随着 VOCs 的释放<sup>[10]</sup>。这会对再生聚酯纤维制品的生态安全性产生影响。因此研究再生聚酯纤维 VOCs 的释放机制非常必要,主要有两个目的:(1)建立再生聚酯纤维在应用中的安全含量值;(2)建立再生聚酯纤维中 VOCs 含量的检测方法和标准。

低 VOCs 含量聚酯纤维的检测方法基本相

同,与试样类型和应用领域无关,但前处理条件却不尽相同,如纺织品中 VOCs 的前处理条件是 120 °C, 1 h (参见 GB/T 24281—2009),而汽车内饰材料中 VOCs 采集的条件是 65 °C, 2 h。这主要与其产品应用的环境相关。因此再生聚酯纤维的 VOCs 检测应根据其应用环境而制定前处理条件,通过模拟应用环境下的温度、湿度和酸碱度等条件,研究再生聚酯纤维的 VOCs 在纤维的后加工、使用条件下的释放动力学和迁移机制,确定 VOCs 的安全含量值,从而逐步建立再生聚酯纤维的生态安全性评价体系。

VOCs 含量的检出与前处理的温度和时间密切相关,即加热的温度越高、时间越长, VOCs 检出的含量越大,见图 1(再生 PET 纤维由浙江宁波大发化纤有限公司提供,测试方法参照 ISO 12219-2—2012。a 的固定时间为 2 h, b 的固定温度为 80 °C)。此外,纤维 VOCs 的前处理条件还应与 VOCs 组分和纤维物性相关。

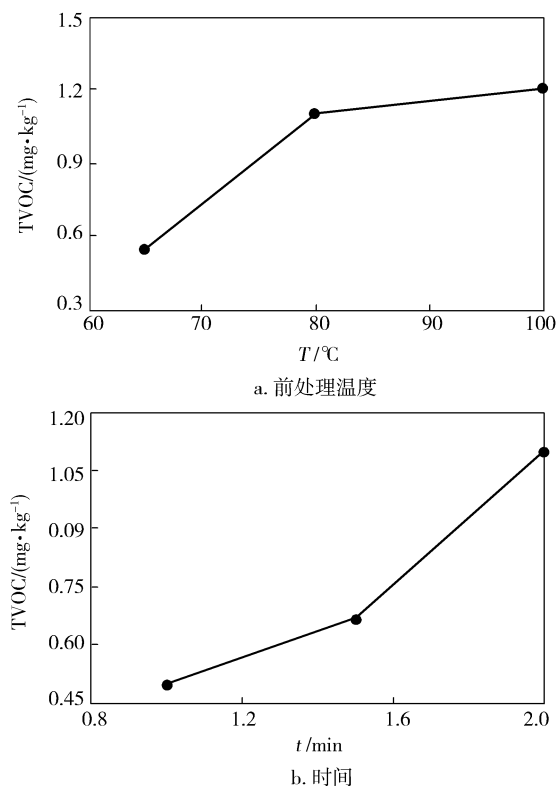


图 1 再生 PET 纤维的 VOCs 含量  
与前处理温度和时间关系

Fig. 1 Dependence of VOCs content on pretreatment temperature and time of regenerated PET fiber

#### 4 再生聚酯纤维中 VOCs 的控制技术

再生聚酯纤维的 VOCs 控制主要有两种方

法。一是从源头对 VOCs 进行防控,这需要研究 VOCs 在聚酯纤维再生过程中的形成机理。主要控制技术有:通过研究废旧聚酯原料对于 VOCs 的影响规律,发展聚酯回收料的高效预处理技术,去除易产生 VOCs 的杂质,如染料和助剂;通过研究聚酯、染料和助剂在制备工艺条件下的降解机理及其相互影响机制、VOCs 在再生聚酯纤维生产中的形成机理,改进再生聚酯纤维的生产工艺,如降低加工温度或改进生产设备,避免局部过热,减少聚酯的热降解;发展高效的聚酯催化剂和功能母粒添加体系,减少或消除聚酯的热降解,建立再生聚酯纤维的 VOCs 控制技术。二是对 VOCs 排放进行末端处理与监测,这需要研究 VOCs 在再生聚酯纤维后加工和应用环境中的迁移机制。例如,由于醛酮可溶于水中,采用水洗的方法,可降低再生聚酯纤维中的醛酮类 VOCs 的含量。

#### 5 展望

近年来,循环再生聚酯纤维发展迅速,但由于缺乏生态安全性评价标准,限制了其在高端领域的应用。因此制定循环再生聚酯纤维的国家技术标准,建立循环再生聚酯纤维的安全性评价体系,对于规范整个行业的发展具有重要的意义。循环再生聚酯纤维的原材料中染料、助剂等残留或生产过程中毒害物质的生成对产品的安全性是一个大的挑战,通过发展回收料的高效处理技术,减少原材料中毒害物质的带入,或改进生产工艺,降低毒害物质的产生,或是引入后处理工艺,去除或降低毒害物质的含量,可提高循环再生纤维的生态安全性,提升其产品的科技含量,实现高值化循环利用。此外,再生聚酯纤维中的 VOCs 含量不能达到生态纺织品的限值标准,研究再生聚酯纤维中的 VOCs 形成机理、释放机制及其控制技术,建立其 VOCs 含量的检测方法和标准等,对降低再生聚酯纤维中的 VOCs 含量,提高其生态安全性,实现废旧纺织品资源的有效利用意义重大。

#### 参 考 文 献

- [1] 刘敏华,刘芳,杜燕璐,等. 纺织品中挥发性有机物检测技术的研究进展[J]. 国际纺织导报, 2015, 43(11): 62-64.
- [2] 刘敏华,魏孟媛,刘芳,等. 顶空-气质联用仪检测再生聚酯纤维醛酮类化合物[J]. 上海纺织科技, 2014, 42(11): 15-17.
- [3] 周瑜,湛权,杨欣卉,等. 热解吸-气质联用法测定纺织品中有机挥发物的含量[J]. 中国纤检, 2015(2): 81-82.
- [4] Levchik S V, Weil E D. A review on thermal decomposition

- and combustion of thermoplastic polyesters [J]. *Polym Adv Tech* 2004, 15(12): 691–700.
- [5] Holland B J, Hay J N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Polymer* 2002, 43(6): 1835–1847.
- [6] Dzieciol M, Trzeczynski J. Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethylene terephthalate) [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 2377–2381.
- [7] Mrozinski B A, Lofgren E A, Jabarin S A. Acetaldehyde scavengers and their effects on thermal stability and physical properties of poly(ethylene terephthalate) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(3): 2010–2021.
- [8] Dimitrov N, Krehula L K, Sirocic A P, et al. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography [J]. *Polym Degrad Stab* 2013, 98(5): 972–979.
- [9] Wang Shaobo, Wang Chaosheng, Wang Huaping, et al. Sodium titanium tris(glycolate) as a catalyst for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis and repolycondensation [J]. *Polym Degrad Stab* 2015, 114: 105–114.
- [10] 林黎滨. 纺织品有害挥发物残留量及迁移量的测定方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.

## Formation mechanism and control technology on volatile organic compounds of regenerated polyester fiber

Ke Fuyou, Chen Ye, Hu Jiyue, Liu Shanshan, Gao Lingling, Wang Huaping  
(College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

**Abstract:** The regeneration of polyester fibers can help the recycling of waste textiles, but their application and development are limited due to the lack of ecological safety evaluation standard system. Taking volatile organic compounds (VOCs) as an example, the testing methods and standards of VOCs were summarized. The formation mechanism, release mechanism and control technology of VOCs in regenerated polyester fibers were described. The effects of polyester degradation, dyes, additives, impurities and production process on VOCs were studied. The VOCs of primary polyester fibers were mainly acetaldehyde, primarily deriving from the thermal degradation of polyester and the carrying of finishes. The content of benzene series is relatively low, which basically meets the standard requirements of the limit of ecological textiles. The VOCs content in regenerated polyester fibers can not meet the limit of ecological textiles. Benzenes in VOCs are mainly derived from the thermal degradation of aromatic additives like dyes, and aldehydes and ketones from the thermal degradation of polyesters and finishes. The research of the formation mechanism, release mechanism and control technology of VOCs in regenerated polyester fibers and the establishment of the detection methods and standards of VOCs content was of important significance in reducing VOCs content in regenerated polyester fibers, improving their ecological safety and realizing the effective utilization of waste textile resources.

**Key words:** regenerated polyester fiber; original polyester fiber; volatile organic compound; testing method; control technology

(上接第 48 页)

## Study on MX and PX mixed oxidation conditions

Wei Wenjing<sup>1</sup>, Zhang Lidong<sup>1</sup>, Cui Xiaoxue<sup>1</sup>, Cui Fengxia<sup>2</sup>  
(1. Tianjin Bohai Vocational Technical College, Tianjing 300402; 2. Research Institute of SINOPEC Tianjin Company, Tianjing 300271)

**Abstract:** Coarse mixing phthalic acid (TA-IA) was prepared by using *m*-xylene (MX) and *p*-xylene (PX) as raw material on a 500-mL high-pressure oxidation reactor via mixed oxidation. The effects of the bromine content of catalyst promoter, air velocity, reaction temperature and pressure, MX-and-PX mass ratio, water content of reaction system and solvent ratio on the MX and PX mixed oxidation were investigated. And the product TA-IA prepared under the optimized process conditions was subjected to hydrofining. The results showed that the mixed oxidation conditions were optimized as followed: air velocity 2 000–2 500 mL/min, temperature 187 °C, pressure 1.1 MPa, acetic acid-and-xylene mass ratio 10 : 1, 7% water in the reaction system by mass fraction, MX-and-PX mass ratio 69 : 31, tetrabromoethane promoter, a ternary catalyst system of 545 μg/g cobalt, 250 μg/g manganese and 955 μg/g bromine; the conversion rate of the reaction system was 99.92% and the yield of the target product TA-IA was 88.81% under the optimized conditions; and the total content of 4-carboxybenzaldehyde and 3-carboxyl benzaldehyde was 2 μg/g in the obtained product when the obtained mixed oxidized product was subjected to the hydrofining under the conditions as followed: reaction temperature 286 °C, reaction pressure 7.86 MPa, 25% TA-IA slurry by mass fraction.

**Key words:** purified terephthalic acid; isophthalic acid; *m*-xylene; *p*-xylene; mixed oxidation; hydrofining