



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109680353 B

(45)授权公告日 2020.07.03

(21)申请号 201811614034.4

(22)申请日 2018.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109680353 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(73)专利权人 江苏恒力化纤股份有限公司
地址 215226 江苏省苏州市吴江区盛泽镇
南麻工业区恒力路1号

(72)发明人 王丽丽 王小雨 汤方明

(74)专利代理机构 上海统摄知识产权代理事务
所(普通合伙) 31303
代理人 金利琴

(51)Int.Cl.
D01F 6/84(2006.01)
C08G 63/688(2006.01)

(56)对比文件

CN 101063236 A,2007.10.31,
CN 1247181 A,2000.03.15,
CN 108035009 A,2018.05.15,
CN 108385194 A,2018.08.10,
杨华光.金属功能化离子液体催化PET聚酯
降解反应研究.《哈尔滨师范大学硕士学位论
文》.2014,

审查员 郑帅

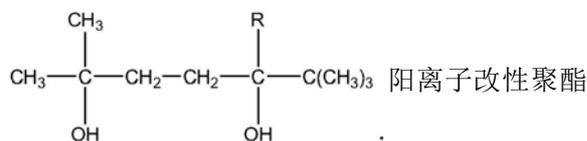
权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

一种阳离子可染聚酯纤维及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种阳离子可染聚酯纤维及其制备方法,制备方法为:按FDY工艺由阳离子改性聚酯熔体制得阳离子改性聚酯FDY丝即阳离子可染聚酯纤维;阳离子改性聚酯的分子链包括对苯二甲酸链段、乙二醇链段、间苯二甲酸磺酸钠链段和带叔丁基侧基的二元醇链段,带叔丁基侧基的二元醇的结构式如下:



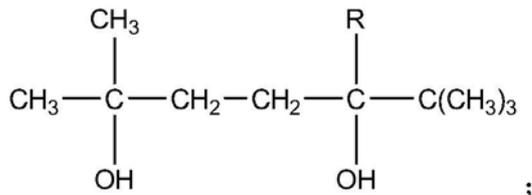
中分散有经过高温焙烧的固体杂多酸粉体。制得产品在120℃的温度条件下的上染率为87.8~92.2%,K/S值为23.27~25.67;在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降13~17%。本发明的制备方法,第三单体添加量少,成本低廉,工艺简单;制得产品染色性能及自然降解性能优良。

CN 109680353 B

1. 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征是:按FDY工艺由阳离子改性聚酯熔体制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维;

所述阳离子改性聚酯的制备方法为:将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠、带叔丁基侧基的二元醇和经过高温焙烧的固体酸粉体混合均匀后先后进行酯化反应和缩聚反应;所述对苯二甲酸与带叔丁基侧基的二元醇的摩尔比为1:0.03~0.05,所述间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.2~1.6mol%;

带叔丁基侧基的二元醇的结构式如下:



式中,R为-H、-CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂或-C(CH₃)₃;

固体酸高温焙烧的温度为400~700℃,固体酸为SiO₂-TiO₂、SiO₂-ZrO₂、B₂O₃-Al₂O₃、TiO₂-ZnO和SiO₂-CaO中的一种以上。

2. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述带叔丁基侧基的二元醇的合成步骤如下:

(1) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5~6:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在100~110℃的温度条件下反应4~5h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为40~50%;

(2) 去除(1)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3~1.5:2.0~3.0的比例向(1)的体系内加入二甲苯,冷却至0~5℃;

(3) 向(2)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和M后,在25~35℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到庚炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、M与二甲苯的摩尔比为1:1.2~1.3:2.0~3.0;

(4) 按2~3:10:0.01~0.03的重量比将庚炔二醇、乙醇和钨催化剂混合,在40~50℃的温度条件下反应50~60min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到带叔丁基侧基的二元醇;

所述带叔丁基侧基的二元醇的结构式中R为-H、-CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂和-C(CH₃)₃时,M分别对应为2,2-二甲基丙醛、2,2-二甲基-3-戊酮、2,2,4-三甲基-3-戊酮和2,2,4,4-四甲基-3-戊酮。

3. 根据权利要求2所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,高温焙烧的时间为2~4h;SiO₂-TiO₂、SiO₂-ZrO₂、B₂O₃-Al₂O₃、TiO₂-ZnO和SiO₂-CaO中TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、ZnO和CaO的含量分别为30~50wt%、30~50wt%、20~40wt%、20~40wt%和20~50wt%;固体酸在高温焙烧后进行粉碎得到平均粒径小于0.5微米的粉体。

4. 根据权利要求3所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述阳离子改性聚酯的制备步骤如下:

(1) 酯化反应;

将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和带叔丁基侧基的二元醇配成浆

料,加入经过高温焙烧的固体酸粉体、催化剂、消光剂和稳定剂混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压~0.3MPa,酯化反应的温度为240~250℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点;

(2) 缩聚反应;

酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30~50min内由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,反应温度为250~260℃,反应时间为30~50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力100Pa以下,反应温度为270~275℃,反应时间为50~90min。

5. 根据权利要求4所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述对苯二甲酸与乙二醇的摩尔比为1:1.2~2.0,所述经过高温焙烧的固体酸粉体、催化剂、消光剂和稳定剂的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.03~0.05wt%、0.03~0.05wt%、0.20~0.25wt%和0.01~0.05wt%。

6. 根据权利要求5所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑,所述消光剂为二氧化钛,所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯。

7. 根据权利要求6所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述阳离子改性聚酯的数均分子量为24000~28000,分子量分布指数为1.9~2.4。

8. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,其特征在于,所述FDY工艺的流程为:计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕;

所述FDY工艺的参数为:纺丝温度270~280℃,冷却温度18~20℃,网络压力0.20~0.30MPa,一辊速度2200~2600m/min,一辊温度75~90℃,二辊速度3600~3900m/min,二辊温度105~120℃,卷绕速度3560~3850m/min。

9. 采用如权利要求1~8任一项所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法制得的一种阳离子可染聚酯纤维,其特征是:为阳离子改性聚酯FDY丝;

所述阳离子改性聚酯的分子链包括对苯二甲酸链段、乙二醇链段、间苯二甲酸磺酸钠链段和带叔丁基侧基的二元醇链段;所述阳离子改性聚酯中分散有所述经过高温焙烧的固体酸粉体。

10. 根据权利要求9所述的一种阳离子可染聚酯纤维,其特征在于,阳离子可染聚酯纤维的单丝纤度为0.5~1.2dtex,断裂强度 ≥ 3.5 cN/dtex,断裂伸长率为 $33.0 \pm 4.0\%$,网络度为 12 ± 2 个/m,线密度偏差率 $\leq 1.00\%$,断裂强度CV值 $\leq 5.00\%$,断裂伸长CV值 $\leq 8.0\%$,沸水收缩率为 $8.0 \pm 0.5\%$;

阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为87.8~92.2%,K/S值为23.27~25.67;阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降13~17%。

一种阳离子可染聚酯纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酯纤维技术领域,涉及一种阳离子可染聚酯纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 涤纶是我国聚酯纤维的商品名称,是合成纤维中的一个重要品种,是对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)为原料经酯化或酯交换和缩聚反应而制得的成纤高聚物—聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),再经纺丝和后处理制成的纤维。随着人类生活水平的不断提高,服装及装饰等领域对纤维的品质提出了更高的要求。为适应人们不断提高的需求,开发具有高附加值的差异化产品刻不容缓。

[0003] 由于涤纶属于疏水性纤维,其分子上不含有亲水性基团,其分子结构中缺少像纤维素或蛋白质纤维那样的能和染料发生结合的活性基团,涤纶纤维的染色性能不佳。此外,涤纶纤维成品为部分结晶的超分子结构,其结晶部分分子链相互平行,大多呈反式构象,而无定形区则多呈顺式构象,其分子排列相当紧密,这进一步增大了涤纶纤维的上染难度。目前常规涤纶(PET)纤维一般选用分散染料在高温(130℃)高压下进行染色,只有在高温高压下进行染色才能保证纤维的上染率,而高温高压对设备的要求较高,能耗较大,同时由于上染难度大,其染色所需时间较长,导致该工艺的成本较高,一定程度上限制了多彩涤纶纤维的应用。

[0004] 为克服这一困难,对涤纶进行改性在涤纶分子中加入SIPE(间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠)在分子链中引入可用阳离子染料进行染色的极性基团磺酸钠制得了阳离子可染聚酯。目前阳离子可染聚酯已成为改性聚酯的第一大品种。然而,阳离子改性聚酯欲得到理想的染色性能需要加入较多的第三单体间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量一般为对苯二甲酸加入量的2-3mol%(摩尔百分比)左右,其加入量较大,第三单体的引入,会生成凝聚粒子并与金属离子反应生成沉淀物,同时聚合物的生产过程中引发的副反应较多,使沉淀物成分复杂难以去除,造成阳离子改性聚酯的可纺性较差,纺丝过程中纺丝组件更换时间短,纤维的技术指标稳定性不够优异。

[0005] 此外,随着PET产业的快速发展,虽然PET不会直接对环境造成危害,但由于其使用后的废品数目巨大且对大气和微生物试剂的抵抗性很强,涤纶纤维废弃不易处理,会给环境间接造成危害。目前涤纶纤维废弃物的处理方法主要有:填埋、焚烧及回收利用。从环境角度而言,填埋和焚烧虽然是最简单的方法,却有许多缺陷,对环境亦会造成一定的污染。化学降解回收是处理PET废弃物有效而科学的途径,主要方法包括醇解、氨解等,化学降解的产物如醇、酸、酯等还可以作为化学原料重新利用。但由于PET结构致密、结晶度高,自然降解时间很长(常规涤纶纤维的降解周期可达16~48年),这大大限制了化学降解回收在PET废弃物处理领域的应用。

[0006] 因此,开发一种间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠添加量低且自然降解速率快的阳离子可染聚酯纤维极具现实意义。

发明内容

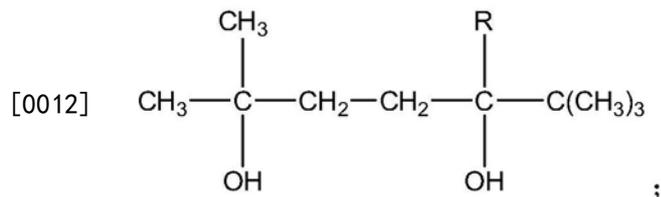
[0007] 本发明的目的是现有技术间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠添加量高且降解速率慢的缺陷,提供一种间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠添加量低且自然降解速率快的阳离子可染聚酯纤维及其制备方法。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用了如下的技术方案:

[0009] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,按FDY工艺由阳离子改性聚酯熔体制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维;

[0010] 所述阳离子改性聚酯的制备方法为:将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠、带叔丁基侧基的二元醇和经过高温焙烧的固体杂多酸粉体混合均匀后先后进行酯化反应和缩聚反应;

[0011] 带叔丁基侧基的二元醇的结构式如下:



[0013] 式中,R为-H、-CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂或-C(CH₃)₃;

[0014] 固体杂多酸高温焙烧的温度为400~700℃,固体杂多酸为SiO₂-TiO₂、SiO₂-ZrO₂、B₂O₃-Al₂O₃、TiO₂-ZnO和SiO₂-CaO中的一种以上。

[0015] 带叔丁基侧基的二元醇能够增大阳离子改性聚酯的空洞自由体积,有利于染料分子的进入,进而提升纤维的染色效果,使得第三单体的加入量降低,阳离子改性聚酯的可纺性提升,阳离子改性聚酯纤维的性能提升,如用短支链取代基或长支链取代基替换叔丁基,则效果会显著降低,因为短支链取代基(如甲基、乙基等基团)相对于叔丁基占据的空间位置较小,获得的自由体积较小,不利于染料分子的进入;长支链取代基相对于叔丁基,一方面长支链取代基增大的是狭缝自由体积,叔丁基增大的是空洞自由体积,狭缝自由体积的体积小于空洞自由体积,同时由于其较为狭长,不利于结构较大的染料分子进入,另一方面,长支链取代基的刚性小于叔丁基,分子链之间非常容易发生缠结,导致自由体积增大较小。此外,空洞自由体积的增大,有利于空气或水等分子进入阳离子改性聚酯内部,一定程度上提高了阳离子改性聚酯的自然降解速率。

[0016] 由于聚酯体系中的端羧基是聚酯水解最先发生的位置,羧基中的羟基氧原子上的未共用电子对与羰基的π电子共扼,发生电子的离域作用,离域的结果是氢氧键作用力减弱,使羧酸离解成负离子和质子,离解后生成的羧基负离子也由于电子的离域使羧基的负电荷平均分配于两个氧原子上,增加了羧基负离子的稳定性,有利于羧酸离解成离子。本发明通过在聚酯制备过程中引入固体杂多酸,固体杂多酸能够离解产生H⁺离子,H⁺离子能够进攻羧基负离子生成带正离子的四面体的中间体,使得羰基的氧质子化,氧上带正电荷,从而吸引羰基碳上的电子,使羰基碳具有正电性,从而更容易被碱性较弱的亲核试剂(比如H₂O)进攻,亲核试剂进攻后,四面体的中间体的酰氧基发生断裂,分解成酸和醇,如此循环,羰基不断被破坏,大分子链不断断裂,端羧基含量不断增加,进一步促进了聚酯水解,提高了水解速率。

[0017] 本发明引入的带叔丁基侧基的二元醇和固体杂多酸还能起到协同作用,固体杂多酸,使得羰基的氧质子化加剧,有利于降解反应的进行,聚酯的空洞自由体积的增大,有利于氧和水的渗透,提高了聚酯内部氧原子的浓度,进一步促进了氧还原反应的进行,因而进一步提高了降解速率。

[0018] 固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 具体制备过程为:

[0019] 按重量份计,首先,将1份二氧化硅粉体和50-60份水搅拌分散,逐滴加入2-3份浓度为4-5wt%的硫酸氧钛溶液,再用浓度为0.5-1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为8-10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化1-2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤,再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在400℃-700℃下煅烧2-4h,得到固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 。

[0020] 固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 具体制备过程为:

[0021] 按重量份计,首先,将1份的二氧化硅粉体和50-60份水搅拌分散,逐滴加入2-3份浓度为4-5wt%的硫酸锆溶液,再用浓度为0.5-1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为8-10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化1-2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤,再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在400℃-700℃下煅烧2-4h,得到固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 。

[0022] 固体杂多酸 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具体制备过程为:

[0023] 按重量份计,首先,向1份的硼酸中逐滴加入2-3份浓度为4-5wt%硫酸铝溶液,再用浓度为0.5-1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为8-10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化1-2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤,再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在400℃-700℃下煅烧2-4h,得到固体杂多酸 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[0024] 固体杂多酸 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 具体制备过程为:

[0025] 按重量份计,首先,向1份的硫酸锌中逐滴加入2-3份浓度为4-5wt%硫酸氧钛溶液,再用浓度为0.5-1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为8-10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化1-2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在400℃-700℃下煅烧2-4h,得到固体杂多酸 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 。

[0026] 固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 具体制备过程为:

[0027] 按重量份计,首先,将1份的二氧化硅粉体和50-60份水搅拌分散,逐滴加入2-3份浓度为4-5wt%硫酸钙溶液,再用浓度为0.5-1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为8-10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化1-2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在400℃-700℃下煅烧2-4h,得到固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 。

[0028] 作为优选的技术方案:

[0029] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述带叔丁基侧基的二元醇的合成步骤如下:

[0030] (1) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5~6:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在100~110℃的温度条件下反应4~5h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶

液的质量浓度为40~50%；

[0031] (2) 去除(1)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3~1.5:2.0~3.0的比例向(1)的体系内加入二甲苯,冷却至0~5℃；

[0032] (3) 向(2)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和M后,在25~35℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、M与二甲苯的摩尔比为1:1.2~1.3:2.0~3.0；

[0033] (4) 按2~3:10:0.01~0.03的重量比将辛炔二醇、乙醇和钼催化剂混合,在40~50℃的温度条件下反应50~60min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到带叔丁基侧基的二元醇；

[0034] 所述带叔丁基侧基的二元醇的结构式中R为-H、-CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂和-C(CH₃)₃时,M分别对应为2,2-二甲基丙醛、2,2-二甲基-3-戊酮、2,2,4-三甲基-3-戊酮和2,2,4,4-四甲基-3-戊酮。

[0035] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,高温焙烧的时间为2~4h；SiO₂-TiO₂、SiO₂-ZrO₂、B₂O₃-Al₂O₃、TiO₂-ZnO和SiO₂-CaO中TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、ZnO和CaO的含量分别为30~50wt%、30~50wt%、20~40wt%、20~40wt%和20~50wt%；固体杂多酸在高温焙烧后进行粉碎得到平均粒径小于0.5微米的粉体。

[0036] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述阳离子改性聚酯的数均分子量为24000~28000,分子量分布指数为1.9~2.4。

[0037] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述阳离子改性聚酯的制备步骤如下：

[0038] (1) 酯化反应；

[0039] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和带叔丁基侧基的二元醇配成浆料,加入经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、催化剂、消光剂和稳定剂混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压~0.3MPa,酯化反应的温度为240~250℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的90%以上时为酯化反应终点；

[0040] (2) 缩聚反应；

[0041] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30~50min内由常压平稳抽至绝对压力500Pa以下,反应温度为250~260℃,反应时间为30~50min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力100Pa以下,反应温度为270~275℃,反应时间为50~90min。

[0042] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述对苯二甲酸、乙二醇和带叔丁基侧基的二元醇的摩尔比为1:1.2~2.0:0.03~0.05,所述间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.2~1.6mol%,现有技术中,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量一般为对苯二甲酸加入量的2~3mol%(摩尔百分比)左右,本发明通过在阳离子改性聚酯中引入带叔丁基侧基的二元醇显著提升了阳离子改性聚酯纤维的染色性能,进而降低了第三单体间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量,所述经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、催化剂、消光剂和稳定剂的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.03~0.05wt%、0.03~0.05wt%、0.20~0.25wt%和0.01~0.05wt%。本发明的固体杂多酸粉体的加入量并不限于此,本领域技术人员可实际情况进行调整,但调整幅度不宜过大,添加量过大对聚酯大

分子结构的规整性破坏太大,对纤维的结晶度以及力学性能影响过大,不利于纤维的生产和应用,添加量过低,则效果不明显。

[0043] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述催化剂为三氧化二锑、乙二醇锑或醋酸锑,所述消光剂为二氧化钛,所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸三甲酯或亚磷酸三甲酯。

[0044] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,所述FDY工艺的流程为:计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕;

[0045] 所述FDY工艺的参数为:纺丝温度270~280℃,冷却温度18~20℃,网络压力0.20~0.30MPa,一辊速度2200~2600m/min,一辊温度75~90℃,二辊速度3600~3900m/min,二辊温度105~120℃,卷绕速度3560~3850m/min。本发明的FDY工艺的具体参数并不仅限于此,此处仅给出一可行的工艺参数。

[0046] 本发明还提供一种采用如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法制得的一种阳离子可染聚酯纤维,为阳离子改性聚酯FDY丝;

[0047] 所述阳离子改性聚酯的分子链包括对苯二甲酸链段、乙二醇链段、间苯二甲酸磺酸钠链段和带叔丁基侧基的二元醇链段;所述阳离子改性聚酯中分散有所述经过高温焙烧的固体杂多酸粉体。

[0048] 作为优选的技术方案:

[0049] 如上所述的一种阳离子可染聚酯纤维,阳离子可染聚酯纤维的单丝纤度为0.5~1.2dtex,断裂强度 ≥ 3.5 cN/dtex,断裂伸长率为 $33.0 \pm 4.0\%$,网络度为 12 ± 2 个/m,线密度偏差率 $\leq 1.00\%$,断裂强度CV值 $\leq 5.00\%$,断裂伸长CV值 $\leq 8.0\%$,沸水收缩率为 $8.0 \pm 0.5\%$,本发明的带叔丁基侧基的二元醇和固体杂多酸的添加量较小,其对聚酯纤维的加工及机械性能的影响较小,本发明的阳离子可染聚酯纤维的加工性能及机械性能与普通阳离子可染聚酯纤维(未添加带叔丁基侧基的二元醇和固体杂多酸)相当;

[0050] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为87.8~92.2%,K/S值为23.27~25.67;在其他测试条件相同的情况下,对比样在130℃的温度条件下的上染率为86.7%,K/S值为22.75,对比样与本发明的阳离子可染聚酯纤维的区别仅在于其材质为普通阳离子聚酯且未添加经过高温焙烧的固体杂多酸粉体;本发明的阳离子可染聚酯纤维相比于普通阳离子聚酯纤维大幅提高了纤维上染率,降低染色温度,缩短染色的时间,减少能耗;

[0051] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降13~17%;相同条件下,对比样的特性粘度下降4.8%,对比样与本发明的阳离子可染聚酯纤维的区别仅在于其材质为普通阳离子聚酯且未添加经过高温焙烧的固体杂多酸粉体,本发明的阳离子可染聚酯纤维相比于常规阳离子聚酯纤维自然降解速率显著增加,带叔丁基侧基的二元醇和固体杂多酸能够显著提升纤维的自然降解速率。

[0052] 发明机理:

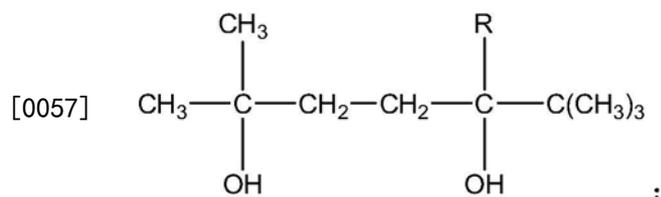
[0053] 聚合物中的大分子链不是完全紧密的堆砌,在大分子链之间总是有空隙存在,这部分空隙体积即为自由体积。要使小分子渗透到高分子内部,高分子内或高分子间要有足够大的空隙,所以小分子的渗透率和扩散性与高分子结构中的空隙大小(即自由体积的尺寸)有关,在一定范围内,自由体积的尺寸越大,小分子的渗透率越高,扩散性越好。自由体

积又分为空洞自由体积和狭缝自由体积,空洞自由体较狭缝自由体积具更大的空间尺寸,对于小分子的渗透率的提升,空洞自由体积较狭缝自由体积效果更加明显。

[0054] 自由体积的尺寸和类型主要取决于聚合物的结构,影响聚合物结构的主要因素为立体阻碍、侧基大小、侧基结构等。当聚合物主链上某一位置被侧基取代时,必然引起主链活动性的变化,从而改变了链与链间的相互作用力,链与链间的距离亦会发生相应的改变,结果导致内聚能和自由体积的变化,高分子侧链上的取代基的极性、大小、长短等对分子链的刚性、分子间的相互作用乃至聚合物结构的自由体积分数都有一定的影响,因此,取代基不同产生的效应不同,往往导致聚合物的渗透分离性能也各不相同。

[0055] 对于乙二醇、丁二醇等二元醇直链分子,主链上的C原子处于一上一下呈锯齿形排列,当主链上某个亚甲基上的H原子被甲基(-CH₃)取代时,侧基上的C原子与主链C原子不在同一平面内,于是,中心C上的四个sp³杂化轨道分别与周围四个C原子上的空轨道重叠,形成四个完全相同的σ键,呈正四面体排列,四个碳原子分别位于正四面体的四个顶点,当甲基的三个氢进一步被甲基取代时,这时就相当于叔丁基取代,形成一个更大的四面体结构,这种正四面体排列的分子链相对呈锯齿形排列的分子链,空洞自由体积明显增大了很多,能够显著提高小分子的渗透率和扩散性;而当主链上某个亚甲基上的H原子被长支链取代基取代时,主要增大的是狭缝自由体积,增大幅度较小,对小分子的渗透率和扩散性的提升效果有限,同时由于长支链取代基的刚性较小,分子链之间容易发生缠结,不利于自由体积的增大。

[0056] 本发明通过在阳离子改性聚酯分子链中引入带叔丁基侧基的二元醇显著提升了阳离子可染聚酯纤维的染色性能及自然降解性能,带叔丁基侧基的二元醇的结构式如下:



[0058] 式中,R为-H(带叔丁基侧基的庚二醇为2,6,6-三甲基-2,5庚二醇)、-CH₂CH₃(带叔丁基侧基的庚二醇为2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇)、-CH(CH₃)₂(带叔丁基侧基的庚二醇为2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇)或-C(CH₃)₃(带叔丁基侧基的庚二醇为2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇);

[0059] 带叔丁基侧基的二元醇中叔丁基的存在会引起主链活动性的变化,从而改变了链单元间的相互作用力,分子链单元间的距离亦会发生相应的改变,导致阳离子改性聚酯的空洞自由体积的增大,带叔丁基侧基的二元醇的R的大小对空洞自由体积有一定的影响,随着R的大小增大,空洞自由体积不断增大,当R为-C(CH₃)₃时,形成的空洞自由体积最大。与短支链取代基(如甲基、乙基等基团)相比,叔丁基占据了较大的空间位置,在分子链排列的方式上将获得更大的自由体积;与长支链取代基相比,一方面叔丁基增大的是空洞自由体积,而长支链取代基增大的是狭缝自由体积,另一方面叔丁基的刚性大于长支链取代基,减少了分子链之间的缠结,因而叔丁基较长支链取代基在分子链排列的方式上具有更多的自由体积。带叔丁基侧基的二元醇的引入使得阳离子改性聚酯的空洞自由体积增大,使得水、空气或其它分子如染料等更容易渗透到阳离子改性聚酯大分子内部,对阳离子改性聚酯的染

色和自然降解性能等产生积极的影响,可降低染色温度,缩短染色的时间,减少能耗,同时也提高了纤维的上染率。由于阳离子改性聚酯的染色性能提升,因而可降低第三单体的加入量,提升阳离子改性聚酯的可纺性,制备综合性能优良的阳离子可染聚酯纤维。

[0060] 聚酯的水解反应是酯化反应的逆反应,其实质是酯键中酰氧键的断裂过程,即亲核试剂在羰基上发生亲核加成,形成四面体中间体后消除负离子完成水解。普通聚酯水解速率较慢的一个重要原因是聚酯中的羰基碳原子接受亲核试剂进攻的能力低,这是因为聚酯中的羰基碳原子的周围都是给电子基团,缺少吸电子基团,造成聚酯中的羰基碳原子接受亲核试剂进攻的能力低,往往需要较强的亲核基团才能与聚酯中的羰基碳原子发生亲核反应。

[0061] 本发明通过在阳离子改性聚酯制备原料中加入固体杂多酸显著提高了阳离子改性聚酯中的羰基碳原子接受亲核试剂进攻的能力,进而提高了阳离子改性聚酯的水解速率。本发明选用的固体杂多酸是一类通过氧原子桥联杂原子(中心原子)和金属原子(配位原子)组成的强酸性多核配位物酸催化剂,其耐高温和耐催化性能强,其催化功能来源于固体表面上存在的具有催化活性的酸性部位,由于其耐高温,因而固体杂多酸可在阳离子改性聚酯合成时加入;由于阳离子改性聚酯的酯化反应是在酸性条件下进行的,酸可作为阳离子改性聚酯酯化催化剂,因而固体杂多酸的加入不会对聚合反应产生不利影响,只会有助于对苯二甲酸与乙二醇的酯化反应,降低酯化反应温度,减少酯化过程副反应。

[0062] 阳离子改性聚酯体系中的端羧基是聚酯水解最先发生的位置,羧基中的羟基氧原子上的未共用电子对与羰基的 π 电子共扼,发生电子的离域作用,离域的结果是氢氧键作用力减弱,使羧酸离解成负离子和质子,离解后生成的羧基负离子也由于电子的离域使羧基的负电荷平均分配于两个氧原子上,增加了羧基负离子的稳定性,有利于羧酸离解成离子。固体杂多酸能够离解产生 H^+ 离子, H^+ 离子能够进攻羧基负离子生成带正离子的四面体的中间体,使得羰基的氧质子化,氧上带正电荷,从而吸引羰基碳上的电子,使羰基碳具有正电性,从而更容易被碱性较弱的亲核试剂(比如 H_2O)进攻,亲核试剂进攻后,四面体的中间体的酰氧基发生断裂,分解成酸和醇,如此循环,羰基不断被破坏,大分子链不断断裂,端羧基含量不断增加,进一步促进了阳离子改性聚酯水解,提高了水解速率。

[0063] 本发明引入的带叔丁基侧基的二元醇和固体杂多酸还能起到协同作用,固体杂多酸,使得羰基的氧质子化加剧,有利于降解反应的进行,聚酯的空洞自由体积的增大,有利于氧和水的渗透,提高了聚酯内部氧原子的浓度,进一步促进了氧还原反应的进行,因而进一步提高了降解速率。

[0064] 有益效果:

[0065] (1) 本发明的阳离子可染聚酯纤维的制备方法,通过在聚酯中引入改性组分——带叔丁基侧基的己二醇增大空洞自由体积,减少了第三单体添加量,降低了染色的温度,缩短了染色的时间,提高了纤维的上染率,还一定程度上提高了自然降解速率;

[0066] (2) 本发明的阳离子可染聚酯纤维的制备方法,通过在聚酯中引入组分——固体杂多酸,显著提高了阳离子可染聚酯纤维的自然降解速率;

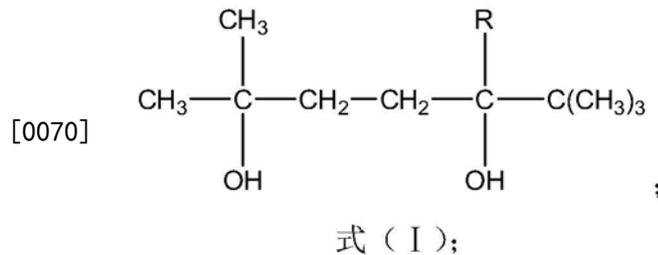
[0067] (3) 本发明的阳离子可染聚酯纤维的制备方法,成本低廉,工艺简单,极具应用前景;

[0068] (4) 本发明的阳离子可染聚酯纤维,染色性能优良,自然降解速率快,机械性能好,

应用前景广阔。

具体实施方式

[0069] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。



[0071] 实施例1

[0072] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,步骤如下:

[0073] (1) 制备阳离子改性聚酯;

[0074] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-2,5庚二醇;

[0075] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在100℃的温度条件下反应4h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为43%;

[0076] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3:2.2的比例向(a)的体系内加入二甲苯,冷却至1℃;

[0077] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2-二甲基丙醛后,在25℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、2,2-二甲基丙醛与二甲苯的摩尔比为1:1.2:2.2;

[0078] (d) 按2.2:10:0.01的重量比将辛炔二醇、乙醇和钨催化剂混合,在50℃的温度条件下反应50min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-2,5庚二醇,2,6,6-三甲基-2,5庚二醇的结构式如式(I)所示,式中,R为-H;

[0079] (1.2) 制备固体杂多酸粉体SiO₂-TiO₂;

[0080] 按重量份计,首先,将1份二氧化硅粉体和55份水搅拌分散,逐滴加入2份浓度为4.5wt%的硫酸氧钛溶液,再用浓度为1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化2h后,去离子水洗涤至无SO₄²⁻后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤,再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在500℃下煅烧2h后进行粉碎得到平均粒径为0.4微米的固体杂多酸SiO₂-TiO₂粉体,SiO₂-TiO₂中TiO₂的含量为42wt%;

[0081] (1.3) 酯化反应;

[0082] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-2,5庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的SiO₂-TiO₂粉体、三氧化二锑、二氧化钛和磷酸三苯酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压,酯化反应的温度为240℃,当酯化

反应中的水馏出量达到理论值的90%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-2,5庚二醇的摩尔比为1:1.2:0.03,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.3mol%,经过高温焙烧的SiO₂-TiO₂粉体、三氧化二锑、二氧化钛和磷酸三苯酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.03wt%、0.033wt%、0.20wt%和0.04wt%;

[0083] (1.4) 缩聚反应;

[0084] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在40min内由常压平稳抽至绝对压力为480Pa,反应温度为250℃,反应时间为30min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为80Pa,反应温度为270℃,反应时间为50min,制得的阳离子改性PET的数均分子量为24000,分子量分布指数为1.9;

[0085] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维;

[0086] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维,FDY工艺的参数为:纺丝温度272℃,冷却温度18℃,网络压力0.25MPa,一辊速度2200m/min,一辊温度75℃,二辊速度3600m/min,二辊温度110℃,卷绕速度3600m/min。

[0087] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝,其单丝纤度为0.5dtex,断裂强度为3.6cN/dtex,断裂伸长率为34.0%,网络度为11个/m,线密度偏差率为0.92%,断裂强度CV值为4.68%,断裂伸长CV值为8.0%,沸水收缩率为8.2%;

[0088] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为87.8%,K/S值为24.38;

[0089] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降17%。

[0090] 对比例1

[0091] 一种阳离子聚酯纤维的制备方法,制备步骤与实施例1基本相同,不同之处在于,不添加2,6,6-三甲基-2,5庚二醇和固体杂多酸SiO₂-TiO₂粉体,即不对聚酯进行改性,制得的聚酯纤维的单丝纤度为0.5dtex,断裂强度为3.5cN/dtex,断裂伸长率为33.0%,网络度为11个/m,线密度偏差率为0.92%,断裂强度CV值为4.72%,断裂伸长CV值为8.0%,沸水收缩率为8.0%;在与实施例1其他测试条件相同的情况下,其在130℃的温度条件下的上染率为86.7%,K/S值为22.75;其在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后特性粘度下降4.8%。

[0092] 与实施例1对比发现,本发明的阳离子可染聚酯纤维相比于普通阳离子聚酯纤维大幅提高了纤维上染率,降低染色温度,缩短染色的时间,减少能耗,并且本发明的阳离子可染聚酯纤维的自然降解速率相比于普通聚酯纤维有了极大地提升,通过对降解条件进行调整还可进一步加快其降解速率,进而方便纤维的回收利用,同时固体杂多酸粉体SiO₂-TiO₂及2,6,6-三甲基-2,5庚二醇的添加对纤维其他性能影响较小,并不影响其加工性能及机械性能。

[0093] 对比例2

[0094] 一种阳离子聚酯纤维的制备方法,制备步骤与实施例1基本相同,不同之处在于,步骤(1)中采用1,2十二烷基二醇替代2,6,6-三甲基-2,5庚二醇。制得的聚酯纤维的单丝纤度为0.5dtex,断裂强度为3.7cN/dtex,断裂伸长率为33.0%,网络度为11个/m,线密度偏差

率为0.92%，断裂强度CV值为4.65%，断裂伸长CV值为8.0%，沸水收缩率为8.1%；在与实施例1其他测试条件相同的情况下，其在130℃的温度条件下的上染率为85.8%，K/S值为21.76；其在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后特性粘度下降10.5%。

[0095] 与实施例1对比可以发现，带叔丁基侧基的二元醇（即2,6,6-三甲基-2,5庚二醇）相对于含长支链取代基的1,2十二烷基二醇更有利于提升纤维的染色性能及自然降解性能，这主要是因为一方面带叔丁基侧基的二元醇中的叔丁基增大的自由体积更多的是空洞自由体积，而长支链取代基增大的自由体积更多的是狭缝自由体积，另一方面带叔丁基侧基的二元醇中的叔丁基的刚性大于长支链取代基，减少了分子链之间的缠结，因而带叔丁基侧基的二元醇较含长支链取代基的1,2十二烷基二醇在聚酯分子链排列的方式上具有更多的自由体积，进而更有利于提升纤维的染色性能及自然降解性能。

[0096] 实施例2

[0097] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法，步骤如下：

[0098] (1) 制备阳离子改性聚酯；

[0099] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-2,5庚二醇；

[0100] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5.5:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合，在100℃的温度条件下反应5h制得异丁醇钾，反应时伴以搅拌，氢氧化钾水溶液的质量浓度为40%；

[0101] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后，按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3:2.0的比例向(a)的体系内加入二甲苯，冷却至3℃；

[0102] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2-二甲基丙醛后，在30℃的温度条件下反应3h，再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇，反应开始时，3-甲基-3-羟基丁炔、2,2-二甲基丙醛与二甲苯的摩尔比为1:1.3:2.5；

[0103] (d) 按2.5:10:0.01的重量比将辛炔二醇、乙醇和钨催化剂混合，在50℃的温度条件下反应55min，反应过程中持续通入氢气，反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-2,5庚二醇，2,6,6-三甲基-2,5庚二醇的结构式如式(I)所示，式中，R为-H；

[0104] (1.2) 制备固体杂多酸粉体 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ；

[0105] 按重量份计，首先，将1份的二氧化硅粉体和58份水搅拌分散，逐滴加入2份浓度为5wt%的硫酸锆溶液，再用浓度为1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性，接着用浓度为10wt%的硫酸调节pH值为8，陈化1h后，去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤，滤饼用无水乙醇多次洗涤，再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干，最后将样品分别在400℃下煅烧4h后进行粉碎得到平均粒径为0.45微米的固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉体， $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 中 ZrO_2 的含量为45wt%；

[0106] (1.3) 酯化反应；

[0107] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-2,5庚二醇配成浆料，加入经过高温焙烧的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉体、乙二醇锑、二氧化钛和磷酸三甲酯混合均匀后，在氮气氛围中加压进行酯化反应，加压压力为0.1MPa，酯化反应的温度为242℃，当酯化反应中的水馏出量达到理论值的93%时为酯化反应终点，对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-2,5庚二醇的摩尔比为1:1.3:0.035，间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.4mol%，经过高温焙烧的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉体、乙二醇锑、二氧化钛和磷酸三甲酯

的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.04wt%、0.03wt%、0.25wt%和0.01wt%；

[0108] (1.4) 缩聚反应；

[0109] 酯化反应结束后，在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应，该阶段压力在44min内由常压平稳抽至绝对压力为500Pa，反应温度为252℃，反应时间为32min，然后继续抽真空，进行高真空阶段的缩聚反应，使反应压力进一步降至绝对压力为90，反应温度为270℃，反应时间为55min，制得的阳离子改性PET的数均分子量为24800，分子量分布指数为1.9；

[0110] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维；

[0111] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝，即得阳离子可染聚酯纤维，FDY工艺的参数为：纺丝温度270℃，冷却温度19℃，网络压力0.23MPa，一辊速度2300m/min，一辊温度75℃，二辊速度3700m/min，二辊温度105℃，卷绕速度3720m/min。

[0112] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝，其单丝纤度为0.8dtex，断裂强度为3.5cN/dtex，断裂伸长率为33.0%，网络度为11个/m，线密度偏差率为0.95%，断裂强度CV值为4.95%，断裂伸长CV值为7.9%，沸水收缩率为7.5%；

[0113] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为92.2%，K/S值为23.27；

[0114] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后，其特性粘度下降14%。

[0115] 实施例3

[0116] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法，步骤如下：

[0117] (1) 制备阳离子改性聚酯；

[0118] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇；

[0119] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合，在105℃的温度条件下反应4.5h制得异丁醇钾，反应时伴以搅拌，氢氧化钾水溶液的质量浓度为48%；

[0120] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后，按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.5:2.5的比例向(a)的体系内加入二甲苯，冷却至0℃；

[0121] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2-二甲基-3-戊酮后，在30℃的温度条件下反应3h，再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇，反应开始时，3-甲基-3-羟基丁炔、2,2-二甲基-3-戊酮与二甲苯的摩尔比为1:1.25:2.0；

[0122] (d) 按2:10:0.02的重量比将辛炔二醇、乙醇和钨催化剂混合，在42℃的温度条件下反应60min，反应过程中持续通入氢气，反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇，2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇的结构式如式(I)所示，式中，R为-CH₂CH₃；

[0123] (1.2) 制备固体杂多酸粉体B₂O₃-Al₂O₃；

[0124] 按重量份计，首先，向1份的硼酸中逐滴加入2.5份浓度为4wt%硫酸铝溶液，再用浓度为1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性，接着用浓度为9wt%的硫酸调节pH值为8，陈化1.5h后，去离子水洗涤至无SO₄²⁻后抽滤，滤饼用无水乙醇多次洗涤，再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干，最后将样品分别在700℃下煅烧2h后进行粉碎得到固体杂多酸B₂O₃-Al₂O₃粉体，B₂O₃-Al₂O₃中Al₂O₃的含量分别为30wt%；

[0125] (1.3) 酯化反应;

[0126] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的 $B_2O_3-Al_2O_3$ 粉体、醋酸锑、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.2MPa,酯化反应的温度为244℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的95%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇的摩尔比为1:1.5:0.037,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.2mol%,经过高温焙烧的 $B_2O_3-Al_2O_3$ 粉体、醋酸锑、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.04wt%、0.04wt%、0.21wt%和0.03wt%;

[0127] (1.4) 缩聚反应;

[0128] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在38min内由常压平稳抽至绝对压力为440Pa,反应温度为251℃,反应时间为33min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为100Pa,反应温度为271℃,反应时间为60min,制得的阳离子改性PET的数均分子量为25000,分子量分布指数为2.0;

[0129] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维;

[0130] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维,FDY工艺的参数为:纺丝温度270℃,冷却温度20℃,网络压力0.20MPa,一辊速度2500m/min,一辊温度85℃,二辊速度3650m/min,二辊温度115℃,卷绕速度3800m/min。

[0131] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝,其单丝纤度为1.2dtex,断裂强度为3.58cN/dtex,断裂伸长率为33.0%,网络度为10个/m,线密度偏差率为0.92%,断裂强度CV值为5.00%,断裂伸长CV值为7.92%,沸水收缩率为7.5%;

[0132] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为87.8%,K/S值为23.27;

[0133] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降13%。

[0134] 实施例4

[0135] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,步骤如下:

[0136] (1) 制备阳离子改性聚酯;

[0137] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇;

[0138] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为6:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在110℃的温度条件下反应4.8h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为41%;

[0139] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.4:3.0的比例向(a)的体系内加入二甲苯,冷却至0℃;

[0140] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2-二甲基-3-戊酮后,在35℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、2,2-二甲基-3-戊酮与二甲苯的摩尔比为1:1.3:2.6;

[0141] (d) 按3:10:0.01的重量比将辛炔二醇、乙醇和钨催化剂混合,在40℃的温度条件

下反应60min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇,2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇的结构式如式(I)所示,式中,R为-CH₂CH₃;

[0142] (1.2) 制备固体杂多酸粉体TiO₂-ZnO;

[0143] 按重量份计,首先,向1份的硫酸锌中逐滴加入3份浓度为5wt%的硫酸氧钛溶液,再用浓度为1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化2h后,去离子水洗涤至无SO₄²⁻后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在600℃下煅烧2.5h后进行粉碎得到平均粒径为0.45微米的固体杂多酸TiO₂-ZnO粉体,TiO₂-ZnO中ZnO的含量分别为35wt%;

[0144] (1.3) 酯化反应;

[0145] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的TiO₂-ZnO粉体、醋酸锑、二氧化钛和磷酸三苯酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为常压,酯化反应的温度为246℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的99%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-5-乙基-2,5-庚二醇的摩尔比为1:1.6:0.038,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.2mol%,经过高温焙烧的TiO₂-ZnO粉体、醋酸锑、二氧化钛和磷酸三苯酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.03wt%、0.05wt%、0.20wt%和0.02wt%;

[0146] (1.4) 缩聚反应;

[0147] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在30min内由常压平稳抽至绝对压力为460Pa,反应温度为253℃,反应时间为35min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为88Pa,反应温度为272℃,反应时间为65min,制得的阳离子改性PET的数均分子量为25500,分子量分布指数为2.2;

[0148] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维;

[0149] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维,FDY工艺的参数为:纺丝温度275℃,冷却温度19℃,网络压力0.28MPa,一辊速度2600m/min,一辊温度80℃,二辊速度3900m/min,二辊温度120℃,卷绕速度3560m/min。

[0150] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝,其单丝纤度为0.7dtex,断裂强度为3.55cN/dtex,断裂伸长率为29.0%,网络度为12个/m,线密度偏差率为1.00%,断裂强度CV值为4.97%,断裂伸长CV值为7.95%,沸水收缩率为8.5%;

[0151] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为90.35%,K/S值为25.67;

[0152] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降13%。

[0153] 实施例5

[0154] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,步骤如下:

[0155] (1) 制备阳离子改性聚酯;

[0156] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇;

[0157] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5.4:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在110℃的温度条件下反应5h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为50%;

[0158] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.4:2.6的比例向(a)的体系内加入二甲苯,冷却至4℃;

[0159] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2,4-三甲基-3-戊酮后,在28℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、2,2,4-三甲基-3-戊酮与二甲苯的摩尔比为1:1.2:3.0;

[0160] (d) 按2.5:10:0.03的重量比将辛炔二醇、乙醇和钨催化剂混合,在44℃的温度条件下反应53min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇,2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇的结构式如式(I)所示,式中,R为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;

[0161] (1.2) 制备固体杂多酸粉体 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$;

[0162] 按重量份计,首先,将1份的二氧化硅粉体和50份水搅拌分散,逐滴加入3份浓度为5wt%硫酸钙溶液,再用浓度为1.0mol/L的氢氧化钠溶液调节pH值至中性,接着用浓度为10wt%的硫酸调节pH值为8,陈化2h后,去离子水洗涤至无 SO_4^{2-} 后抽滤,滤饼用无水乙醇多次洗涤再置于干燥箱中在100℃温度条件下烘干,最后将样品分别在650℃下煅烧3.5h后进行粉碎得到平均粒径为0.45微米固体杂多酸 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 粉体, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 中CaO的含量为45wt%;

[0163] (1.3) 酯化反应;

[0164] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 粉体、乙二醇锑、二氧化钛和磷酸三苯酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.2MPa,酯化反应的温度为248℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的95%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇的摩尔比为1:1.5:0.04,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.3mol%,经过高温焙烧的 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 粉体、乙二醇锑、二氧化钛和磷酸三苯酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.05wt%、0.04wt%、0.24wt%和0.01wt%;

[0165] (1.4) 缩聚反应;

[0166] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在42min内由常压平稳抽至绝对压力为470Pa,反应温度为255℃,反应时间为36min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为92Pa,反应温度为272℃,反应时间为70min,制得的阳离子改性PET的数均分子量为26300,分子量分布指数为2.4;

[0167] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维;

[0168] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维,FDY工艺的参数为:纺丝温度280℃,冷却温度20℃,网络压力0.30MPa,一辊速度2300m/min,一辊温度90℃,二辊速度3700m/min,二辊温度110℃,卷绕速度3850m/min。

[0169] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝,其单丝纤度为0.5dtex,断裂强度为3.5cN/dtex,断裂伸长率为37.0%,网络度为14个/m,线密度偏差率为0.93%,断裂强度CV值为5.00%,断裂伸长CV值为7.82%,沸水收缩率为8.5%;

[0170] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为89.24%,K/S值为24.69;

[0171] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降17%。

[0172] 实施例6

[0173] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,步骤如下:

[0174] (1) 制备阳离子改性聚酯;

[0175] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇;

[0176] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在106℃的温度条件下反应4.5h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为40%;

[0177] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3:2.0的比例向(a)的体系内加入二甲苯,冷却至2℃;

[0178] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2,4-三甲基-3-戊酮后,在32℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、2,2,4-三甲基-3-戊酮与二甲苯的摩尔比为1:1.3:2.5;

[0179] (d) 按2:10:0.01的重量比将辛炔二醇、乙醇和钼催化剂混合,在48℃的温度条件下反应50min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇,2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇的结构式如式(I)所示,式中,R为-CH(CH₃)₂;

[0180] (1.2) 制备固体杂多酸粉体;

[0181] 固体杂多酸粉体由平均粒径均为0.45微米的SiO₂-TiO₂粉体和SiO₂-ZrO₂粉体按质量比1:1混合得到,其中,SiO₂-TiO₂和SiO₂-ZrO₂中TiO₂和ZrO₂的含量分别为30wt%和50wt%;

[0182] (1.3) 酯化反应;

[0183] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、三氧化二锑、二氧化钛和磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.3MPa,酯化反应的温度为250℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的94%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-5-异丙基-2,5-庚二醇的摩尔比为1:1.8:0.042,间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.5mol%,经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、三氧化二锑、二氧化钛和磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.05wt%、0.03wt%、0.21wt%和0.05wt%;

[0184] (1.4) 缩聚反应;

[0185] 酯化反应结束后,在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应,该阶段压力在46min内由常压平稳抽至绝对压力为500Pa,反应温度为258℃,反应时间为38min,然后继续抽真空,进行高真空阶段的缩聚反应,使反应压力进一步降至绝对压力为95Pa,反应温度为274

℃,反应时间为80min,制得的阳离子改性PET的数均分子量为26700,分子量分布指数为2.1;

[0186] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维;

[0187] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝,即得阳离子可染聚酯纤维,FDY工艺的参数为:纺丝温度271℃,冷却温度19℃,网络压力0.22MPa,一辊速度2500m/min,一辊温度75℃,二辊速度3800m/min,二辊温度105℃,卷绕速度3740m/min。

[0188] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝,其单丝纤度为1.0dtex,断裂强度为3.61cN/dtex,断裂伸长率为33.0%,网络度为10个/m,线密度偏差率为1.00%,断裂强度CV值为5.00%,断裂伸长CV值为7.88%,沸水收缩率为8.0%;

[0189] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为92.2%,K/S值为25.67;

[0190] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后,其特性粘度下降15%。

[0191] 实施例7

[0192] 一种阳离子可染聚酯纤维的制备方法,步骤如下:

[0193] (1) 制备阳离子改性聚酯;

[0194] (1.1) 制备2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇;

[0195] (a) 按异丁醇与氢氧化钾的摩尔比为5.5:1的比例将氢氧化钾水溶液和异丁醇混合,在100℃的温度条件下反应4h制得异丁醇钾,反应时伴以搅拌,氢氧化钾水溶液的质量浓度为46%;

[0196] (b) 去除(a)的体系内的杂质并降至常温后,按异丁醇钾与二甲苯的摩尔比为1.3:2.6的比例向(a)的体系内加入二甲苯,冷却至5℃;

[0197] (c) 向(b)的体系内加入3-甲基-3-羟基丁炔和2,2,4,4-四甲基-3-戊酮后,在25℃的温度条件下反应3h,再进行冷却结晶、离心分离和干燥得到辛炔二醇,反应开始时,3-甲基-3-羟基丁炔、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮与二甲苯的摩尔比为1:1.24:3.0;

[0198] (d) 按3:10:0.03的重量比将辛炔二醇、乙醇和钼催化剂混合,在40℃的温度条件下反应56min,反应过程中持续通入氢气,反应结束后进行分离和提纯得到2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇,2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇的结构式如式(I)所示,式中,R为-C(CH₃)₃;

[0199] (1.2) 制备固体杂多酸粉体;

[0200] 固体杂多酸粉体由平均粒径均为0.45微米的SiO₂-TiO₂粉体、B₂O₃-Al₂O₃粉体和SiO₂-ZrO₂粉体按质量比1:1:1混合得到,其中,SiO₂-TiO₂、B₂O₃-Al₂O₃和SiO₂-ZrO₂中TiO₂、Al₂O₃和ZrO₂的含量分别为50wt%、20wt%和20wt%;

[0201] (1.3) 酯化反应;

[0202] 将对苯二甲酸、乙二醇、间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠和2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇配成浆料,加入经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、乙二醇锑、二氧化钛和亚磷酸三甲酯混合均匀后,在氮气氛围中加压进行酯化反应,加压压力为0.3MPa,酯化反应的温度为250℃,当酯化反应中的水馏出量达到理论值的93%时为酯化反应终点,对苯二甲酸、乙二醇和2,6,6-三甲基-5-叔丁基-2,5-庚二醇的摩尔比为1:2.0:0.046,间苯二甲酸乙二醇

酯磺酸钠的加入量为对苯二甲酸加入量的1.5mol%，经过高温焙烧的固体杂多酸粉体、乙二醇锑、二氧化钛和亚磷酸三甲酯的加入量分别为对苯二甲酸加入量的0.03wt%、0.04wt%、0.25wt%和0.03wt%；

[0203] (1.4) 缩聚反应；

[0204] 酯化反应结束后，在负压条件下开始低真空阶段的缩聚反应，该阶段压力在35min内由常压平稳抽至绝对压力为490Pa，反应温度为259℃，反应时间为50min，然后继续抽真空，进行高真空阶段的缩聚反应，使反应压力进一步降至绝对压力为83Pa，反应温度为275℃，反应时间为85min，制得的阳离子改性PET的数均分子量为27000，分子量分布指数为1.9；

[0205] (2) 制备阳离子可染聚酯纤维；

[0206] 将阳离子改性聚酯熔体经计量、喷丝板挤出、冷却、上油、拉伸、热定型和卷绕制得阳离子改性聚酯FDY丝，即得阳离子可染聚酯纤维，FDY工艺的参数为：纺丝温度277℃，冷却温度20℃，网络压力0.30MPa，一辊速度2400m/min，一辊温度85℃，二辊速度3830m/min，二辊温度115℃，卷绕速度3820m/min。

[0207] 最终制得的阳离子可染聚酯纤维为阳离子改性聚酯FDY丝，其单丝纤度为1.1dtex，断裂强度为3.5cN/dtex，断裂伸长率为37.0%，网络度为14个/m，线密度偏差率为0.99%，断裂强度CV值为4.99%，断裂伸长CV值为7.9%，沸水收缩率为8.5%；

[0208] 阳离子可染聚酯纤维在120℃的温度条件下的上染率为87.8%，K/S值为25.12；

[0209] 阳离子可染聚酯纤维在温度为25℃且相对湿度为65%的条件下放置60个月后，其特性粘度下降17%。