



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116356440 A

(43) 申请公布日 2023.06.30

(21) 申请号 202310163114.7

C08G 63/78 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.21

(71) 申请人 浙江恒逸石化研究院有限公司

地址 311200 浙江省杭州市萧山区宁围街
道振宁路36-29号(自主分割)

(72) 发明人 欧阳杰 王松林 冉启迪 李家旭

许如梦 张慧 张德正 程振浩

赵志超 陈杞 尹涛

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公

司 33109

专利代理师 俞润体

(51) Int. Cl.

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 6/92 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

改性太极石及其在远红外保健可降解共聚
酯纤维中的应用

(57) 摘要

本发明涉及功能性纺织材料领域,本发明公开了一种改性太极石及其在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用。本发明改性太极石包括太极石粉体;吸附于太极石粉体表面的含烷基侧链的聚二元醇;包覆于聚二元醇于表面的酞酸酯偶联剂。本发明先后采用含烷基侧链的聚二元醇和酞酸酯偶联剂对太极石粉体进行改性,方法简便易操作,改性后太极石在可降解共聚酯中分散良好,纺丝过程对设备压力较小,并且可增强共聚酯的可降解性;本发明将改性太极石添加至可降解共聚酯纤维中,可显著提升远红外性能,具有出色的保健效果。

1. 一种改性太极石,其特征包括:
太极石粉体;
吸附于所述太极石粉体表面的含烷基侧链的聚二元醇;所述聚二元醇的烷基侧链相互缠绕;
包覆于所述聚二元醇于表面的酞酸酯偶联剂;所述酞酸酯偶联剂端基的烷氧基与聚二元醇末端的羟基通过亲电效应结合。
2. 如权利要求1所述的改性太极石,其特征在于:所述含烷基侧链的聚二元醇为分子量为500~2000的聚丙二醇。
3. 如权利要求1所述的改性太极石,其特征在于:
所述太极石粉体的粒径为100~300nm;
所述酞酸酯偶联剂为异丙氧基三酞酸酯、异丙基二油酸酰氧基酞酸酯、单烷氧基不饱和脂肪酸酞酸酯中的一种或多种。
4. 一种如权利要求1-3之一所述改性太极石的制备方法,其特征在于包括:将太极石矿石击碎、煅烧、研磨后得到太极石粉体,将太极石粉体分散于有机溶剂中,搅拌条件下加入含烷基侧链的聚二元醇,通入惰性气体,调节pH至中性或碱性,加热至回流反应,再加入酞酸酯偶联剂和分散剂恒温反应,依次经过滤、洗涤、烘干得到改性太极石。
5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述煅烧的温度800~1200℃,时间为3~8h。
6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:
所述含烷基侧链的聚二元醇和太极石粉体的质量比为0.01~0.2:1;
所述酞酸酯偶联剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.02:1。
7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:
所述分散剂为三聚磷酸钠、聚羟基硬脂酸、六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠中的一种或多种;
所述分散剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.005:1。
8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:
所述有机溶剂为甲苯;
通入惰性气体后调节pH至7~9;
所述回流反应的时间为3~5h;
所述恒温反应的时间为5~8h;
所述烘干为真空干燥,温度为50~80℃,时间为12~24h。
9. 如权利要求1-3之一所述改性太极石或权利要求4-8之一所述制备方法获得的改性太极石在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用。
10. 一种含有如权利要求1-3之一所述改性太极石或权利要求4-8之一所述制备方法获得的改性太极石的远红外保健可降解共聚酯纤维,其特征在于:包括以下原料:
 - a) 芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯;
 - b) 脂肪族二元酸和/脂肪族二元酸二元醇酯;
 - c) 二元醇;
 - d) 改性太极石;所述改性太极石通过酞酸酯偶联剂的金属钛离子在聚合过程中与共聚

酯链段上的羰基氧配位结合修饰而负载在共聚酯链段上。

11. 如权利要求10所述的远红外保健可降解共聚酯纤维,其特征在于:

所述芳香族二元酸包括对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、间苯二甲酸和联苯二酸中的一种或多种;

所述芳香族二元酸二元醇酯包括对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二丁酯、1,4-萘二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸二乙酯、1,4-萘二甲酸二丙酯、1,4-萘二甲酸二丁酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二丁酯、联苯二酸二甲酯、联苯二酸二乙酯、联苯二酸二丙酯和联苯二酸二丁酯中的一种或多种;

所述脂肪族二元酸包括草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸的一种或多种;

所述脂肪族二元酸二元醇酯包括草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二丙酯、草酸二丁酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、戊二酸二丙酯、戊二酸二丁酯、己二酸二丙酯、己二酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、庚二酸二甲酯、庚二酸二乙酯、庚二酸二丙酯、庚二酸二丁酯、辛二酸二甲酯、辛二酸二乙酯、辛二酸二丙酯、辛二酸二丁酯、壬二酸二甲酯、壬二酸二乙酯、壬二酸二丙酯、壬二酸二丁酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丙酯和癸二酸二丁酯中的一种或多种;

所述二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇中的一种或多种。

12. 如权利要求10所述的远红外保健可降解共聚酯纤维,其特征在于:

所述二元酸及二元酸二元醇酯的总量与二元醇的摩尔比为1:1.1~3;

所述芳香族二元酸和芳香族二元酸二元醇酯的总量与脂肪族二元酸和脂肪族二元酸二元醇酯的总量的摩尔比为1:3~3:1;

所述改性太极石的添加量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.1~5%。

13. 一种如权利要求10-12之一所述远红外保健可降解共聚酯纤维的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 酯化反应:将芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯、脂肪族二元酸和/或脂肪族二元酸二元醇酯、二元醇、改性太极石、催化剂和稳定剂先用在160~190℃下进行常压酯化反应,然后在在220~240℃、0.2~0.4MPa下进行加压酯化反应;

2) 缩聚反应,得到共聚酯切片;

3) 纺丝。

14. 如权利要求13所述的制备方法,其特征在于:

所述催化剂为乙二醇锑、三氧化二锑、辛酸亚锡、草酸亚锡、氯化亚锡、钛酸四丁酯、钛酸正四丙酯、醋酸钛和四氯化钛中的一种或多种;

所述催化剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.01~1%;

所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸、烷基磷酸酯和烷基二芳基磷酸酯中的一种或多种;

所述稳定剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.05~0.5%。

改性太极石及其在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及功能性纺织材料领域,尤其涉及一种改性太极石及其在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用。

背景技术

[0002] 自从1953年杜邦公司工业化生产聚酯,聚酯以其优异的性能及低廉的价格被广泛应用,其中用途之一是作为枕头填充物。由于社会的高速发展,居民消费观念也在悄然发生变化,人们对枕头这种床上用品不仅仅满足其实用性,更侧重于其带来的保健功效。

[0003] 太极石是一种天然矿石,其中含有多种微量的金属矿物元素,能辐射远红外线,促进血液微循环,新陈代谢,具有一定的保健功能。公开号为CN105420835A的中国发明专利公开了一种抗菌远红外保健聚酯纤维的制造方法,该发明将太极石粉体、抗菌功能材料与聚酯共混,经螺杆熔融挤出制成抗菌远红外母粒;然后将该母粒与聚酯切片纺丝制成抗菌远红外保健聚酯纤维,该纤维面料远红外法向发射率 >0.8 ,血流量和血流速度增加 $>30\%$,保健效果明显。但该方法制得的抗菌远红外保健聚酯纤维中,太极石粉体未经修饰直接加入共混,在聚酯中容易团聚,分散性较差,对纺丝设备压力较大。另一方面,聚酯在土壤中较难降解,其废弃物对自然环境和生态系统破坏较大。现有技术中缺乏对于远红外生物可降解聚酯的研发制备,因此若能成功开发出一款远红外无机材料分散均匀、易于纺丝且生物可降解性好的远红外生物可降解聚酯可满足市场的需求。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种改性太极石及其在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用。首先,本发明提供了一种改性太极石及其制备方法,本发明先后采用含烷基侧链的聚二元醇和酞酸酯偶联剂对太极石粉体进行改性,方法简便易操作,改性后太极石在可降解共聚酯中分散良好,纺丝过程对设备压力较小,并且可增强共聚酯的可降解性;其次,本发明提供了一种含改性太极石的远红外保健可降解共聚酯纤维及其制备方法,可显著提升远红外性能,具有出色的保健效果。

[0005] 本发明的具体技术方案为:

第一方面,本发明提供了一种改性太极石,包括:太极石粉体;吸附于所述太极石粉体表面的含烷基侧链的聚二元醇,聚二元醇的烷基侧链相互缠绕;以及包覆于所述含烷基侧链的聚二元醇于表面的酞酸酯偶联剂。

[0006] 本发明先后采用含烷基侧链的聚二元醇和酞酸酯偶联剂对太极石粉体进行改性。太极石主要成分是二氧化硅,聚二元醇对硅分子具有较强的吸附作用,通过其在太极石颗粒表面吸附,可阻止太极石颗粒间团聚。并且,聚二元醇的烷基侧链又会相互缠绕从而促进太极石颗粒凝聚,使体系粒度趋于均匀;此外,聚二元醇的引入使共聚酯的亲水性得到改善,有利于水分子的进入,从而能够提高共聚酯材料的降解性能。酞酸酯偶联剂端基的烷氧基与聚丙二醇末端的羟基通过亲电效应负载在太极石表面,同时酞酸酯偶联剂中的金属钛

离子在聚合过程中与聚酯链段上的羰基氧进行配位结合修饰后的太极石负载在共聚酯链段上,具有良好的结构稳定性。分散剂的作用是降低液-固、液-液间的界面张力,能提高太极石粉体的抗凝聚能力而保持分散体稳定性。

[0007] 综上,本发明改性太极石在可降解共聚酯中分散良好,纺丝过程对设备压力较小。将其添加至共聚酯纤维中,经测试该共聚酯纤维血流量和血流速度明显提高,具有出色的保健效果。

[0008] 作为优选,所述含烷基侧链的聚二元醇为分子量为500~2000的聚丙二醇。

[0009] 为了进一步增强聚二元醇对太极石颗粒的粒度均匀性,本发明将聚二元醇优选为分子量为500~2000的聚丙二醇。原因在于,一方面,聚丙二醇的烷基侧链的侧甲基长度较短,在能够发生一定程度缠绕的基础上,不会因为碳链长度过长而导致聚二元醇的粘度过高。另一方面,适宜分子量的聚丙二醇,能够避免聚丙二醇因主链过长而导致它们自身之间发生缠结,从而表现出对太极石包裹效果变差。作为优选,所述太极石粉体的粒径为100~300nm。

[0010] 作为优选,所述酞酸酯偶联剂为异丙氧基三酞酸酯、异丙基二油酸酰氧基酞酸酯、单烷氧基不饱和脂肪酸酞酸酯中的一种或多种。

[0011] 第二方面,本发明提供了一种改性太极石的制备方法,包括:将太极石矿石击碎、煅烧、研磨后得到太极石粉体,将太极石粉体分散于有机溶剂中,搅拌条件下加入含烷基侧链的聚二元醇,通入惰性气体,调节pH至中性或碱性,加热至回流反应,再加入酞酸酯偶联剂和分散剂恒温反应,依次经过滤、洗涤、烘干得到改性太极石。

[0012] 作为优选,所述煅烧的温度800~1200℃,时间为3~8h。

[0013] 作为优选,所述含烷基侧链的聚二元醇和太极石粉体的质量比为0.01~0.2:1。

[0014] 作为优选,所述酞酸酯偶联剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.02:1。

[0015] 作为优选,所述分散剂为三聚磷酸钠、聚羟基硬脂酸、六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠中的一种或多种。

[0016] 作为优选,所述分散剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.005:1。

[0017] 作为优选,所述有机溶剂为甲苯。

[0018] 作为优选,通入惰性气体后调节pH至7~9。

[0019] 作为优选,所述回流反应的时间为3~5h。

[0020] 作为优选,所述恒温反应的时间为5~8h。

[0021] 作为优选,所述烘干为真空干燥,温度为50~80℃,时间为12~24h。

[0022] 第三方面,本发明提供了上述改性太极石在远红外保健可降解共聚酯纤维中的应用。

[0023] 第四方面,本发明提供了一种含有上述改性太极石的远红外保健可降解共聚酯纤维,包括以下原料:

- a) 芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯;
- b) 脂肪族二元酸和/或脂肪族二元酸二元醇酯;
- c) 二元醇;
- d) 改性太极石。

[0024] 其中,改性太极石通过酞酸酯偶联剂的金属钛离子在聚合过程中与共聚酯链段上

的羰基氧配位结合修饰而负载在共聚酯链段上。

[0025] 本发明改性太极石在可降解共聚酯中分散良好,纺丝过程对设备压力较小。将其添加至共聚酯纤维中,经测试该共聚酯纤维血流量和血流速度明显提高,具有出色的保健效果。

[0026] 作为优选,所述芳香族二元酸包括对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、间苯二甲酸和联苯二甲酸中的一种或多种。

[0027] 作为优选,所述芳香族二元酸二元醇酯包括对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二丁酯、1,4-萘二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸二乙酯、1,4-萘二甲酸二丙酯、1,4-萘二甲酸二丁酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二丁酯、联苯二甲酸二甲酯、联苯二甲酸二乙酯、联苯二甲酸二丙酯和联苯二甲酸二丁酯中的一种或多种。

[0028] 作为优选,所述脂肪族二元酸包括草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸的一种或多种。

[0029] 作为优选,所述脂肪族二元酸二元醇酯包括草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二丙酯、草酸二丁酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、戊二酸二丙酯、戊二酸二丁酯、己二酸二丙酯、己二酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、庚二酸二甲酯、庚二酸二乙酯、庚二酸二丙酯、庚二酸二丁酯、辛二酸二甲酯、辛二酸二乙酯、辛二酸二丙酯、辛二酸二丁酯、壬二酸二甲酯、壬二酸二乙酯、壬二酸二丙酯、壬二酸二丁酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丙酯和癸二酸二丁酯中的一种或多种。

[0030] 作为优选,所述二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇中的一种或多种。

[0031] 作为优选,所述二元酸及二元酸二元醇酯的总量与二元醇的摩尔比为1:1.1~3。

[0032] 作为优选,所述芳香族二元酸和芳香族二元酸二元醇酯的总量与脂肪族二元酸和脂肪族二元酸二元醇酯的总量的摩尔比为1:3~3:1;

作为优选,所述改性太极石的添加量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.1~5%。

[0033] 第五方面,本发明提供了一种远红外保健可降解共聚酯纤维的制备方法,包括以下步骤:

1) 酯化反应:将芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯、脂肪族二元酸和/或脂肪族二元酸二元醇酯、二元醇、改性太极石、催化剂和稳定剂先用在160~190℃下进行常压酯化反应,然后在在220~240℃、0.2~0.4MPa下进行加压酯化反应。

[0034] 2) 缩聚反应,得到共聚酯切片。

[0035] 3) 纺丝。

[0036] 本发明上述制备方法中酯化反应采用两步酯化,常压酯化为脂肪族二元酸的酯化,加压酯化为芳香族二元酸的酯化,其好处在于:因脂肪族二元酸耐热性比芳香族二元酸更弱,高温下脂肪族二元酸酯化过程较易发生副反应,两步酯化能够有效提高脂肪族二元酸单体的利用率。

[0037] 作为优选,所述催化剂为乙二醇锑、三氧化二锑、辛酸亚锡、草酸亚锡、氯化亚锡、

钛酸四丁酯、钛酸正四丙酯、醋酸钛和四氯化钛中的一种或多种。

[0038] 作为优选,所述催化剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.01~1%;

作为优选,所述稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸、烷基磷酸酯和烷基二芳基磷酸酯中的一种或多种。

[0039] 作为优选,所述稳定剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.05~0.5%。

[0040] 与现有技术相比,本发明具有以下技术效果:

(1) 本发明先后采用含烷基侧链的聚二元醇和酞酸酯偶联剂对太极石粉体进行改性,方法简便易操作,改性后太极石在可降解共聚酯中分散良好,纺丝过程对设备压力较小,并且可增强共聚酯的可降解性。

[0041] (2) 本发明将改性太极石添加至可降解共聚酯纤维中,可显著提升远红外性能,具有出色的保健效果。

[0042] (3) 本发明在共聚酯制备的酯化过程中采用两步酯化,常压酯化为脂肪族二元酸的酯化,加压酯化为芳香族二元酸的酯化,因脂肪族二元酸耐热性比芳香族二元酸更弱,高温下脂肪族二元酸酯化过程较易发生副反应,两步酯化能够有效提高脂肪族二元酸单体的利用率。

[0043] (4) 本发明原料廉价易得,制备工艺简单,便于工业化生产。

具体实施方式

[0044] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述。

[0045] 总实施例

一种改性太极石,包括:太极石粉体;吸附于所述太极石粉体表面的含烷基侧链的聚二元醇;以及包覆于含烷基侧链的聚二元醇于表面的酞酸酯偶联剂;其中,所述含烷基侧链的聚二元醇的烷基侧链相互缠绕,所述含烷基侧链的聚二元醇优选为分子量为500~2000的聚丙二醇。所述酞酸酯偶联剂端基的烷氧基与聚二元醇末端的羟基通过亲电效应结合。

[0046] 一种改性太极石的制备方法,包括:将太极石矿石击碎、煅烧(优选为800~1200℃,3~8h)、研磨后得到粒径为100~300nm的太极石粉体,将太极石粉体分散于有机溶剂(优选为甲苯)中,搅拌条件下加入含烷基侧链的聚二元醇(优选为烷基侧链的碳链长度优选为2-3),通入惰性气体,调节pH至中性或碱性(优选为7~9),加热回流反应(3~5h),再加入酞酸酯偶联剂(优选为异丙氧基三酞酸酯、异丙基二油酸酰氧基酞酸酯、单烷氧基不饱和脂肪酸酞酸酯)和分散剂(优选为三聚磷酸钠、聚羟基硬脂酸、六偏磷酸钠和十二烷基硫酸钠)恒温反应(5~8h),依次经过滤、洗涤、烘干(优选真空干燥,50~80℃,12~24h)得到改性太极石。其中,聚二元醇和太极石粉体的质量比为0.01~0.2:1;酞酸酯偶联剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.02:1;分散剂和太极石粉体的质量比为0.001~0.005:1。

[0047] 一种含有改性太极石的远红外保健可降解共聚酯纤维,包括以下原料:

a) 芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯;

b) 脂肪族二元酸和/或脂肪族二元酸二元醇酯;

c) 二元醇;

d) 改性太极石。其中,改性太极石通过酞酸酯偶联剂的金属钛离子在聚合过程中

与共聚酯链段上的羰基氧配位结合修饰而负载在共聚酯链段上。

[0048] 其中：二元酸及二元酸二元醇酯的总量与二元醇的摩尔比为1:1.1~3；芳香族二元酸和芳香族二元酸二元醇酯的总量与脂肪族二元酸和脂肪族二元酸二元醇酯的总量的摩尔比为1:3~3:1；改性太极石的添加量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.1~5%。

[0049] 所述芳香族二元酸包括对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、间苯二甲酸和联苯二酸中的一种或多种。所述芳香族二元酸二元醇酯包括对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二丁酯、1,4-萘二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸二乙酯、1,4-萘二甲酸二丙酯、1,4-萘二甲酸二丁酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二丁酯、联苯二酸二甲酯、联苯二酸二乙酯、联苯二酸二丙酯和联苯二酸二丁酯中的一种或多种。所述脂肪族二元酸包括草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸的一种或多种。所述脂肪族二元酸二元醇酯包括草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二丙酯、草酸二丁酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、丁二酸二丙酯、丁二酸二丁酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、戊二酸二丙酯、戊二酸二丁酯、己二酸二丙酯、己二酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、庚二酸二甲酯、庚二酸二乙酯、庚二酸二丙酯、庚二酸二丁酯、辛二酸二甲酯、辛二酸二乙酯、辛二酸二丙酯、辛二酸二丁酯、壬二酸二甲酯、壬二酸二乙酯、壬二酸二丙酯、壬二酸二丁酯、癸二酸二甲酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丙酯和癸二酸二丁酯中的一种或多种。所述二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和1,10-癸二醇中的一种或多种。

[0050] 一种远红外保健可降解共聚酯纤维的制备方法，包括以下步骤：

1) 酯化反应：将芳香族二元酸和/或芳香族二元酸二元醇酯、脂肪族二元酸和/或脂肪族二元酸二元醇酯、二元醇、改性太极石、催化剂和稳定剂加入到反应釜中，先用惰性气体将釜内空气排出，升温至160~190℃进行0.5~3h常压酯化反应，然后在220~240℃、0.2~0.4MPa下加压酯化，直至理论出水量的95%以上，进入缩聚反应；

优选地，催化剂为乙二醇锑、三氧化二锑、辛酸亚锡、草酸亚锡、氯化亚锡、钛酸四丁酯、钛酸正四丙酯、醋酸钛和四氯化钛中的一种或多种；催化剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.01~1%；稳定剂为磷酸三苯酯、磷酸、烷基磷酸酯和烷基二芳基磷酸酯中的一种或多种；稳定剂用量为二元酸和二元酸二元醇酯总质量的0.05~0.5%。

[0051] 2) 缩聚反应：酯化结束后，升温至240~260℃，缓慢抽真空，除去反应中多余的二元醇，在0.8~1.2h后釜内真空度达到60Pa以内，缩聚1.5~3h后，反应结束。

[0052] 3) 纺丝：将共聚酯切片在80~120℃下真空干燥12~24h，切片熔融后经圆形喷丝板纺丝，纺丝工艺：纺丝温度为230~260℃，纺丝卷绕速度为2600~3200m/min。

[0053] 实施例1

(1) 改性太极石制备：

将太极石矿石击碎、煅烧、研磨得到太极石粉体，太极石煅烧温度为1000℃，煅烧时间为5h，研磨得到的太极石粉体平均粒径在100~300nm。将50g粒径为200nm的太极石粉体分散在100g甲苯中，机械搅拌下加入0.5g分子量为1000的聚丙二醇，继续搅拌，通入氮气，调节pH至8，加热回流反应3h后，再向反应容器中加入0.5g异丙氧基三钛酸酯，0.2g三聚磷酸钠，恒温90℃反应5h后，依次经过滤、洗涤，在70℃下真空干燥12h得到改性太极石；

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备：

将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,782.082g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0054] 实施例2

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将996.786g对苯二甲酸,438.42g己二酸,893.808g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0055] 实施例3

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将996.786g对苯二甲酸,270.12g草酸,782.082g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0056] 实施例4

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将747.590g对苯二甲酸,531.405g丁二酸,782.082g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0057] 实施例5

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,1459.944g的1,4-丁二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯

化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0058] 实施例6

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将498.393g对苯二甲酸,582.552g对苯二甲酸二甲酯,354.267g丁二酸,1459.944g的1,4-丁二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0059] 实施例7

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将498.393g对苯二甲酸,582.552g对苯二甲酸二甲酯,177.135g丁二酸,219.21g己二酸,1459.944g的1,4-丁二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0060] 实施例8

(1) 改性太极石制备同实施例1;

(2) 远红外保健可降解共聚酯纤维的制备:

将996.786g对苯二甲酸,354.267g己二酸,391.041g的乙二醇,729.972g1,4-丁二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0061] 对比例1

(1) 与实施例1的区别在于:不添加改性太极石。

[0062] (2) 将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,782.082g的乙二醇,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0063] 对比例2

与实施例1的区别在于:添加未经改性的太极石粉体。

[0064] (1)将太极石矿石击碎、煅烧、研磨得到太极石粉体,太极石煅烧温度为1000℃,煅烧时间为5h,研磨得到的太极石粉体平均粒径在100~300nm。

[0065] (2)将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,782.082g的乙二醇,5g粒径为200nm的太极石粉体,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0066] 对比例3

与实施例1的区别在于:添加改性的太极石未经聚丙二醇表面吸附处理。

[0067] (1)将太极石矿石击碎、煅烧、研磨得到太极石粉体,太极石煅烧温度为1000℃,煅烧时间为5h,研磨得到的太极石粉体平均粒径在100~300nm。将50g粒径为200nm的太极石粉体分散在100g甲苯中,机械搅拌下向反应容器中加入0.5g异丙氧基三钛酸酯,0.2g三聚磷酸钠,恒温90℃反应5h后,依次经过滤、洗涤,在70℃下真空干燥12h得到改性太极石;

(2)将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,782.082g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0068] 对比例4

与实施例1的区别在于:添加改性的太极石未经酞酸酯偶联剂负载。

[0069] (1)将太极石矿石击碎、煅烧、研磨得到太极石粉体,太极石煅烧温度为1000℃,煅烧时间为5h,研磨得到的太极石粉体平均粒径在100~300nm。将50g粒径为200nm的太极石粉体分散在100g甲苯中,机械搅拌下加入0.5g聚丙二醇,继续搅拌,通入氮气,调节PH至8,加热回流反应3h后,依次经过滤、洗涤,在70℃下真空干燥12h得到改性太极石;

(2)将996.786g对苯二甲酸,354.267g丁二酸,782.082g的乙二醇,5g改性太极石,0.6g的乙二醇锑和0.3g的磷酸三苯酯混合加入釜内,氮气将釜内空气排出后,升温至180℃常压酯化0.5h,再将温度升至230℃,在0.35MPa下酯化至理论出水量的95%以上,酯化结束;缩聚阶段加热至250℃,在真空60Pa下反应1.5h后制得共聚酯并将其切粒,将共聚酯切片在100℃下真空干燥18h,在LHV903型号的纺丝设备上纺丝,纺丝温度为240℃,纺丝卷绕速度为2600m/min。

[0070] 对比例5

与实施例1的区别在于:聚丙二醇的分子量为8000。

[0071] (1)改性太极石制备:

将太极石矿石击碎、煅烧、研磨得到太极石粉体,太极石煅烧温度为1000℃,煅烧时间为5h,研磨得到的太极石粉体平均粒径在100~300nm。将50g粒径为200nm的太极石粉体分散在100g甲苯中,机械搅拌下加入0.5g分子量为8000聚丙二醇,继续搅拌,通入氮气,

调节pH至8,加热回流反应3h后,再向反应容器中加入0.5g异丙氧基三钛酸酯,0.2g三聚磷酸钠,恒温90℃反应5h后,依次经过滤、洗涤,在70℃下真空干燥12h得到改性太极石;

(2)远红外保健可降解共聚酯纤维的制备同实施例1。

[0072] 性能测试

(1)远红外测试:依据标准FZ/T64010-2000测试而得;

(2)血流量和血流速:依据标准CAS115-2005测试而得;

(3)降解率:土埋降解实验中60天的降解率;土埋降解实验:先将各实施例和对比例每种纤维设置3组平行实验,每组随机取8个该样品纤维,称重后均埋入30cm深度的土壤中,每隔10天对土壤进行浇水,样品每隔60天取出一次,拂去表面土壤,洗涤,40℃下真空干燥12h,记录样品前后质量的变化。

[0073] 表1:各实施例共聚酯纤维的性能表征

组别		实验结果							
		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
降解率(%)		9.8	9.7	9.4	9.0	9.8	9.6	9.3	8.8
远红外法向发射率		0.91	0.90	0.89	0.89	0.90	0.91	0.88	0.90
血流量 (ml/min)	适应期	19.7	19.8	19.6	19.8	19.9	20.3	20.1	19.8
	测试期	26.3	26.5	26.6	26.7	26.6	26.8	26.7	26.5
	差异量(%)	+33.5	+33.8	+35.7	+34.8	+33.7	+32.0	+32.8	+33.8
血流速 (mm/s)	适应期	18.0	17.8	18.0	18.3	17.7	18.1	17.8	18.0
	测试期	23.4	23.1	23.6	24.2	23.3	23.6	23.2	23.5
	差异量(%)	+30.0	+29.8	+31.1	+32.2	+31.6	+30.4	+30.3	+30.6
红外线热影像皮肤温度 (℃)	适应期	32.67	31.70	32.33	32.56	31.95	32.35	32.06	31.89
	测试期	33.37	32.35	32.99	33.2	32.64	33.01	32.74	32.54
	温度差	+0.70	+0.65	+0.66	+0.64	+0.69	+0.66	+0.68	+0.65

表2:各对比例共聚酯纤维的性能表征

组别		实验结果				
		对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5
降解率(%)		7.6	7.9	8.1	9.2	8.6
远红外法向发射率		0.71	0.83	0.86	0.87	0.87
血流量 (ml/min)	适应期	20.2	20.4	20.3	20.1	20.0
	测试期	22.1	26.0	26.4	26.2	26.1
	差异量(%)	+9.4	+27.5	+30.0	+30.3	+30.5
血流速 (mm/s)	适应期	18.3	17.9	18.1	17.8	17.8
	测试期	20.1	22.6	23.2	22.9	23.0
	差异量(%)	+9.8	+26.3	+28.2	+28.7	+29.2
红外线热影像皮肤温度 (℃)	适应期	32.47	32.27	32.86	32.40	32.40
	测试期	32.53	32.77	33.39	32.95	32.97
	温度差	+0.06	+0.50	+0.53	+0.55	+0.57

表3:各实施例和对比例可纺性对比

组别	可纺性
实施例1	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例2	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例3	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例4	可纺性良好,组件压力上升较慢

实施例5	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例6	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例7	可纺性良好,组件压力上升较慢
实施例8	可纺性良好,组件压力上升较慢
对比例1	可纺性良好,组件压力上升较慢
对比例2	可纺性较差,升头困难,组件压力上升较快
对比例3	可纺性偏好,偶尔断头,组件压力上升较慢
对比例4	可纺性偏好,偶尔断头,组件压力上升较慢
对比例5	可纺性偏好,偶尔断头,组件压力上升较慢

注:纺丝组件压力上升速度:对比例2>对比例3>对比例4>对比例5>实施例1

由表1-3的数据对比可知:

本发明各实施例制备的远红外保健可降解共聚酯纤维,测试血流量和血流速度明显提高,促进人体血液微循环,保健效果显著;经改性的太极石加入聚合反应中制得共聚酯切片在纺丝过程中,可纺性良好,组件压力上升较慢;且该制备方法简便易操作,利于工业化生产。具体地:

结合实施例1与对比例1,添加改性太极石后制得共聚酯纤维的远红外效果显著提高,虽然对比例2中添加未经改性太极石制得的共聚酯纤维的远红外性能也有所提高,但其在共聚酯中的相容性与分散性较差,易团聚,导致纺丝过程中可纺性较差,升头困难,纺丝组件压力上升较快。

[0074] 结合实施例1、对比例3和对比例4,聚丙二醇与酞酸酯偶联剂协同改性太极石粉体在共聚酯中的团聚效果优于单独改性,纺丝状况良好,组件压力上升较慢。

[0075] 结合实施例1、对比例5,聚丙二醇分子量过大,其自身容易发生缠结,导致其对太极石的包覆效果变差。

[0076] 本发明中所用原料、设备,若无特别说明,均为本领域的常用原料、设备;本发明中所用方法,若无特别说明,均为本领域的常规方法。

[0077] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制,凡是根据本发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变换,均仍属于本发明技术方案的保护范围。