



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111088552 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 201911391163.6

(22) 申请日 2019.12.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111088552 A

(43) 申请公布日 2020.05.01

(73) 专利权人 常熟涤纶有限公司
地址 215534 江苏省苏州市常熟市董浜镇
董徐大道25号
专利权人 东华大学

(72) 发明人 徐建新 朱美芳 商献军 孙宾
钱振良 于海龙 潘月月

(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 辛自豪

(51) Int.Cl.

D01F 6/92 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

C08F 8/36 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/34 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

审查员 邓正燕

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

一种阳离子可染的聚酯纤维及其制备方法

(57) 摘要

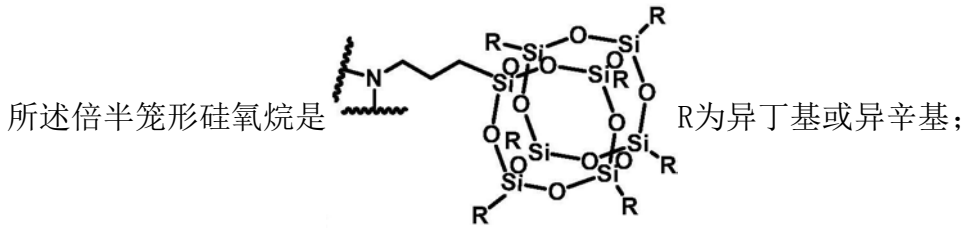
本发明涉及一种阳离子可染的聚酯纤维及其制备方法,制备聚酯纤维时使用混掺带磺酸基团改性的聚苯乙烯微球的聚酯母粒与聚酯共混,熔融纺丝得到阳离子可染的聚酯纤维。聚苯乙烯微球中磺酸基团负载量为2.0~3.0mmol/g,最终得到的聚酯纤维磺酸官能团的负载率为1.4%-3.0%。本发明成功解决了聚酯纤维染色性差的问题,克服了现有技术中聚酯中磺酸钠负载率低的困难,通过将带有高负载率的微球混掺入聚酯中,提高聚酯磺酸钠负载率,使得阳离子结合程度更高,最终得到的聚酯纤维染色性能佳,并且深色可染。

1. 一种阳离子可染的聚酯纤维,其特征是:所述阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为1.4%~3.0%;K/S值为3.0~4.0;上染率为95%~99%;

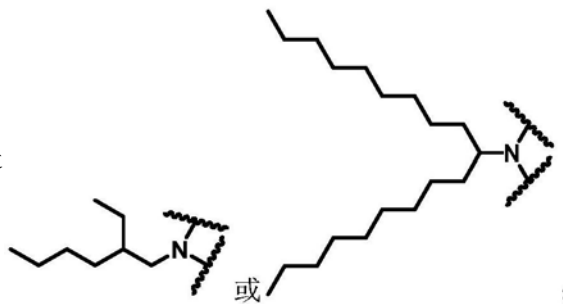
所述负载是指聚酯纤维中通过掺杂磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球引入磺酸官能团,所述磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物作为交联剂的聚苯乙烯微球;聚苯乙烯高荧光微球带有磺酸官能团;

所述1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物是指苄酰亚胺的1,7湾位带有乙烯基团的取代基和酰亚胺位为大体积取代基;

所述的大体积取代基为倍半笼形硅氧烷和/或带有侧链的长烷基链;



所述带有侧链的长烷基链是



所述乙烯基团的取代基是指端基带有乙烯基团的烷基链,所述烷基链为小于六个碳的烷基链。

2. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,其特征在于,1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:10~12;磺酸钠官能团负载量为2.0~3.0mmol/g。

3. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,其特征在于,所述磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为100-300nm,孔径方差为1.0~1.8;比表面积为800-950m²g⁻¹;荧光量子产率为60~80%。

4. 根据权利要求1所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,其特征在于,所述的阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为31%~37%,单丝纤度为3.3-3.5dtex,纤维强度为3.3-3.8CN/dtex。

5. 如权利要求1~4任一项所述的一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其特征是:将35-45wt%的PET粉体、40-60wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、5-10wt%的硬脂酸钙和1-5wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚将混合25-35min后的各组分在220-225℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全拉伸丝,使得荧光微球占聚酯纤维质量7%-10%;其中熔体输送管道的温度为275-290℃,纺丝箱体的温度为280-290℃,侧吹风风速0.3-0.8m/s,热辊温度140-180℃,纺丝速度3500-5000m/min。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述聚苯乙烯高荧光微球采用乳液聚

合,步骤为:

(1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物、过氧化物引发剂和有机溶剂混合得到混合物;

(2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水、0.5-3.0wt%的乳化物后迅速升温至T并持续一段时间后停止反应得到乳液;

(3) 在搅拌条件下往乳液中加入1.5-10wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于制孔剂沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,过氧化物引发剂为氧化二苯甲酰(BPO)或氧化二碳酸二乙基己酯(EHP);有机溶剂为甲苯,过氧化物引发剂与苯乙烯的质量比为1:75~85;苯乙烯与1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物的摩尔比为10~12:1;有机溶剂与苯乙烯的质量比为1:1~4;

混合物与去离子水的质量比为1:5~7,T为75-90℃,一段时间为2~6h。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述磺酸官能化处理的步骤为:

(a) 将聚苯乙烯高荧光微球置于有机溶剂中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在95~100℃的温度条件下反应5~10h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;

(b) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与氢氧化钠溶液混合,在20~30℃温度条件下反应0.5~2h得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

所述有机溶剂为二氯乙烷、甲苯、二甲苯或四氢呋喃;

聚苯乙烯高荧光微球与有机溶剂的质量比为1:1~1.5;

聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:3~6;

氢氧化钠溶液的浓度0.1~5wt%;

磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与氢氧化钠溶液的体积比1:2~5;

用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于有机溶剂沸点的温度烘干出去残余有机溶剂。

一种阳离子可染的聚酯纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属纤维制备技术领域,涉及一种阳离子可染的聚酯纤维及其制备方法,具体是涉及一种添加磺酸改性多空微球的阳离子可染的聚酯纤维。

背景技术

[0002] 聚酯纤维具有挺括性好、形态稳定、断裂强度高、易洗易干、抗皱免烫等优点,是一种较理想的用于纺织的纤维。然而传统方法制备的聚酯纤维分子排列紧密,结晶度高,且纤维是疏水性的,分子结构中缺少像纤维素或蛋白质那样能和染料发生结合的活性基团,染料分子难以进入纤维内部,染色困难。所以,聚酯纤维的染色仍存在一些问题:色牢度低、染色性和耐候性差等。因此,选择优质、节能、环保、科学、高效的着色技术,对促进聚酯纤维行业的高速可持续发展至关重要。

[0003] 对聚酯纤维的改性染色主要有化学改性、物理改性及加工工艺改性等几个方面,通过这些方法提高聚酯纤维的染色性能。其中化学改性是通过共聚改性的方法提高聚酯染色性能,一般可分为三大类,即阳离子染料可染单体共聚改性、阴离子染料可染单体共聚改性和分散染料常压可染单体共聚改性。一般聚酯纤维只能采用分散染料高温高压和高温载体染色。而阳离子染料可染聚酯纤维则是在聚酯的大分子链中引入第三单体使之与其形成嵌段共聚物(又称为共聚酯),这种第三单体含有强酸性的磺酸钠基团-SO₃Na,可与阳离子染料发生化学反应,使染料易于固定在纤维上,因而由阳离子染料可染聚酯纤维织成的织物吸色容易、色谱齐全、上染率高、色彩艳丽,洗涤后不易褪色、掉色,在仿真丝织物、花色织物与羊毛混纺织物上有广泛的应用。

[0004] 目前阳离子染料可染聚酯纤维的制备方法主要有以下几种:(1)先间隙或连续缩聚制备阳离子染料可染聚酯切片,再切片纺丝生产阳离子染料可染聚酯纤维。存在着生产环节多,生产成本较高、产品质量不稳定和染色率不高导致颜色不鲜艳等问题。(2)也有公司尝试在酯化阶段添加第三、第四单体制备阳离子染料可染涤纶短纤维,虽然提升了染色率,生产成本低且质量稳定,但是只能应用于短纤。共聚改性的聚酯由于改变了分子链结构,对于聚酯的结晶性能有很大的改变,最终对于纤维的力学性能有很大的影响。

[0005] 现有技术中,对于聚酯纤维中磺酸钠官能团的负载率,无论是共聚法还是共混法大约都在1.5%左右。所以聚酯纤维对于深色可染性能不佳。要解决这个问题需要提高聚酯纤维中磺酸钠官能团的负载率。同时,研究一种染色率高,质量稳定且能应用于多种聚酯纤维的阳离子可染聚酯纤维的制备方法具有十分重要的意义。

发明内容

[0006] 本发明旨在解决现有技术的染色深度不鲜艳,生产成本较高、产品质量不稳定或应用范围狭窄等技术问题提供一种阳离子可染的聚酯纤维及其制备方法。

[0007] 本发明的目的是提供一种染色深度深且生产成本低质量稳定可应用于长纤的纤维,采用1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物加入苯乙烯中乳液聚合,再进行磺酸官能化处理,得

到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球后将与PET粉体、硬脂酸钙和2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚在高速混合器内混合。将混合后的各组分熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒后添加到熔体直纺长丝生产设备上,制得全取向丝(FDY)。

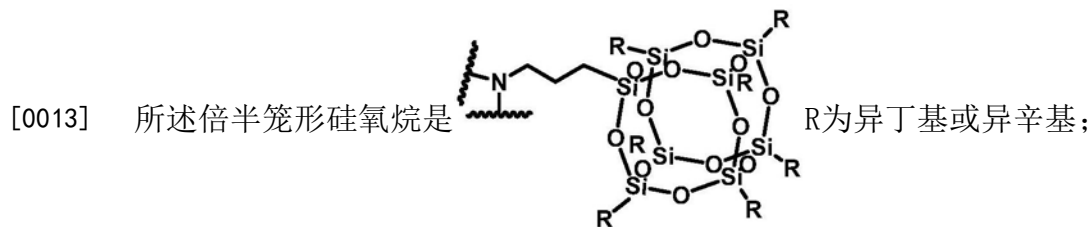
[0008] 本发明的另一个目的是提供一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法。

[0009] 本发明的一种阳离子可染的聚酯纤维,所述阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为1.4%~3.0%;K/S值3.0~4.0;上染率为95%~99%;所述负载是指聚酯纤维中通过掺杂磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球引入磺酸官能团,所述磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物作为交联剂的聚苯乙烯微球;所述聚苯乙烯带有磺酸钠官能团;

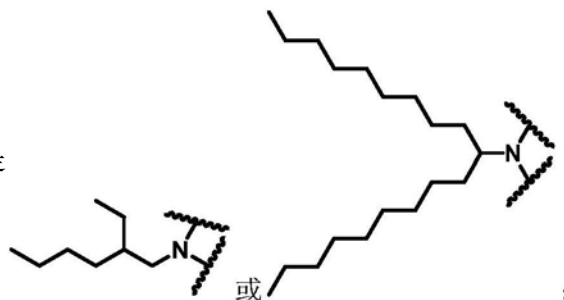
[0010] 所述1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物是指苄酰亚胺的湾位(1,7位)带有乙烯基团的取代基和酰亚胺位为大体积取代基。

[0011] 作为优选的技术方案:

[0012] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,所述的大体积取代基为倍半笼形硅氧烷和/或带有侧链的长烷基链;



[0014] 所述带有侧链的长烷基链是



[0015] 所述乙烯基团的取代基是指端基带有乙烯基团的烷基链,所述烷基链为小于六个碳的烷基链。连接乙烯基与苄酰亚胺结构的烷基链链长不可以过长,过长后乙烯基团在反应体系中的运动范围广,遇到相邻的乙烯基团的可能性更大,要避免1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物中乙烯基团相互碰撞导致的自聚,所以烷基链的长度不可过长。

[0016] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:10~12,1,7-乙烯基-苄酰亚胺衍生物添加量太小,微球成型困难;磺酸钠官能团负载量为2.0~3.0mmol/g,磺酸钠负载量与吸附功能直接相关,但是受到磺酸化效率的影响,最高只能到达3.0mmol/g。

[0017] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,所述磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为100-300nm,孔径方差为1.0~1.8;比表面积为800-950m²g⁻¹;荧光量子产率为60~80%。

[0018] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维,所述的阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为31%~37%,单丝纤度为3.3-3.5dtex,纤维强度为3.3-3.8CN/dtex。

[0019] 本发明还提供了一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,将35-45wt%的PET粉体、40-60wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、5-10wt%的硬脂酸钙和1-5wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚将混合25-35min后的各组分在220-225℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占纤维质量7%-10%;其中熔体输送管道的温度为275-290℃,纺丝箱体的温度为280-290℃,侧吹风风速0.3-0.8m/s,热辊温度140-180℃,纺丝速度3500-5000m/min。

[0020] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,所述磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球采用乳液聚合,步骤为:

[0021] (1) 将苯乙烯、1,7-乙炔基-苄酰亚胺衍生物、过氧化物引发剂和有机溶剂混合得到混合物;

[0022] (2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水、0.5-3.0wt%的乳化剂后迅速升温至T并持续一段时间后停止反应得到乳液;

[0023] (3) 在搅拌条件下往乳液中加入1.5-10wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于制孔剂沸点的温度下干燥得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球。

[0024] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,过氧化物引发剂为氧化二苯甲酰(BPO)或氧化二碳酸二乙基己酯(EHP);有机溶剂为甲苯,过氧化物引发剂与苯乙烯的质量比为1:75~85;苯乙烯的1,7-乙炔基-苄酰亚胺衍生物的摩尔比为10~12:1;有机溶剂与苯乙烯的质量比为1:1~4;

[0025] 混合物与去离子水的质量比为1:5~7,T为75-90℃,一段时间为2~6h。

[0026] 如上所述的一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,所述磺酸官能化处理的步骤为:

[0027] (a) 将聚苯乙烯高荧光微球置于有机溶剂中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在95~100℃的温度条件下反应5~10h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;

[0028] (b) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与氢氧化钠溶液混合,在20~30℃温度条件下反应

[0029] 0.5~2h得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0030] 所述有机溶剂为二氯乙烷、甲苯、二甲苯或四氢呋喃;

[0031] 聚苯乙烯高荧光微球与有机溶剂的质量比为1:1~1.5;

[0032] 聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:3~6;

[0033] 氢氧化钠溶液的浓度0.1~5wt%;

[0034] 磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与氢氧化钠溶液的体积比1:2~5;

[0035] 用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于有机溶剂沸点的温度烘干出去残余有机溶剂。

[0036] 传统方法制备的聚酯纤维分子排列紧密,结晶度高,且纤维是疏水性的,分子结构中缺少像纤维素或蛋白质那样能和染料发生结合的活性基团,染料分子难以进入纤维内部,染色困难。所以,聚酯纤维的染色仍存在一些问题:色牢度低、染色性和耐候性差等。本发明主要通过增加纤维中磺酸钠基团的负载率,增加纤维染座,使聚酯纤维可以与更多阳

离子染色剂结合。磺酸钠基团主要接入苯环结构中,聚苯乙烯的中苯环结构丰富,而聚酯中苯环密度没有聚苯乙烯高,所以本发明中对于聚苯乙烯微球对于磺酸钠官能基团的负载量远大于聚酯。当使用磺酸钠官能化的微球作为添加剂,制备出高添加量的母粒后,再熔融共混纺丝成型得到带有高负载率的聚酯纤维,纤维的染座数量多。荧光微球为弱交联,结构较为疏松,阳离子染料易于进入微球中,与染座发生作用;并且由于纺丝时微球在牵伸过程中发生形变,形成椭球状,进一步增大微球比表面积,从而提高上染率。由于聚苯乙烯与聚酯中都含有苯环结构,聚苯乙烯微球在聚酯中相容性好,并且微球的多孔结构进一步增加了微球与聚酯相互作用面积,使得与纤维结合性好,对于最终成型纤维的力学性能影响较小。同时纤维表面的微球提供了聚酯纤维更高的表面积,染座增加以及纤维表面积增加,使得聚酯纤维可以与更多阳离子染料结合,可以经过阳离子染色剂染成颜色较深的聚酯纤维。

[0037] 有益效果:

[0038] 本发明的聚酯纤维阳离子可染,并且着色度高,染色均匀,纤维深色可染。

[0039] 本发明的制备方法使用高磺酸钠负载量的聚苯乙烯微球混掺聚酯母粒与聚酯共混熔融纺丝得到阳离子可染聚酯纤维。制备方法简单,设备要求低。

具体实施方式

[0040] 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。

[0041] 荧光量子产率方法:荧光量子产率(Quantum Yields)是荧光物质的重要发光参数,定义为荧光物质吸光后所发射的光子数与所吸收的激发光的光子数之比值。本实验选用fluoroSENS稳态荧光光谱仪对荧光微球进行量子产率的测定。该仪器采用最新的单光子计数技术,大大的提升了系统的灵敏度,且通过光路、仪器结构、滤光片等的设计对杂散光进行了有效的抑制,杂散光抑制比高达 10^{-5} ,从根本上消除了对荧光光谱的干扰和影响。与传统的对比测试法不同,fluoroSENS采用积分球对样品进行绝对量子产率的测量,采用三步测量方法:

[0042] (1) 激发光扫描——在积分球内部无样品时进行参数设定并运行参数,参数运行到位之后进行激发光扫描;

[0043] (2) 发射光谱扫描——完成激发光谱扫描之后将样品搁置在积分球内部,并搁置在激发光位置上,进行发射光谱扫描;

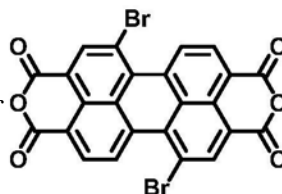
[0044] (3) 二次发射光谱扫描——完成发射光谱扫描之后,将样品搁置在积分球中,并将样品架拉杆拉出,使样品不处在激发光光束中,进行二次发射光谱扫描;该方法可消除激发光二次吸收对测量结果的影响,与传统量子产率的测试方法相比,该法采用积分球对样品进行绝对量子产率的测量进一步提高了测量结果的准确性。

[0045] 实施例1

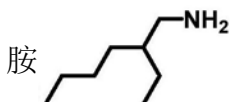
[0046] 一种1,7-乙炔基-苄酰亚胺衍生物的制备方法如下:

[0047] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0048] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br (0.50g, 0.91mmol)



和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入2-乙基己



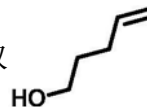
胺 (4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃, 继续反应

7h。反应结束后, 冷却至室温, 然后向其中加入120.00mL甲醇, 隔夜搅拌。抽滤, 得到红色固体, 真空干燥24h, 85℃, 柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0049] 湾位双键取代基接入方法:

[0050] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中, 加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解, 45℃加热, 此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg,

0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取



(0.50mmol) 添加

到体系中, 整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

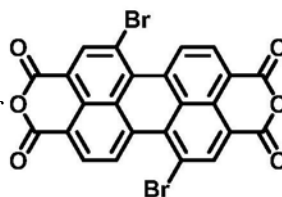
[0051] 反应开始15min后体系变为橙红色, 30min后体系变为鲜红色, 45min后变为深红色, 最后变为紫红色, 1h时TLC点板显示原料点消失, 继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取, 用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相, 上层为水相, 有机相呈紫红色, 水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干, 得到1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物。

[0052] 实施例2

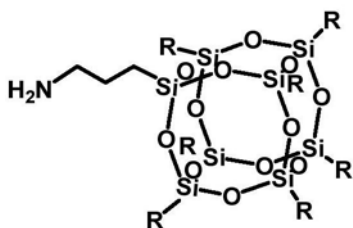
[0053] 一种1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物的制备方法如下:

[0054] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0055] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br (0.50g, 0.91mmol)



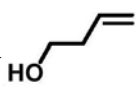
和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入



(4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃,

继续反应7h。反应结束后, 冷却至室温, 然后向其中加入120.00mL甲醇, 隔夜搅拌。抽滤, 得到红色固体, 真空干燥24h, 85℃, 柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0056] 湾位双键取代基接入方法:

[0057] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中, 加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解, 45℃加热, 此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg, 0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取  (0.50mmol) 添加

到体系中, 整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

[0058] 反应开始15min后体系变为橙红色, 30min后体系变为鲜红色, 45min后变为深红色, 最后变为紫红色, 1h时TLC点板显示原料点消失, 继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取, 用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相, 上层为水相, 有机相呈紫红色, 水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干, 得到1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物。

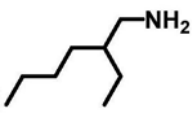
[0059] 实施例3

[0060] 一种1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物的制备方法如下:

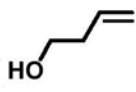
[0061] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0062] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br  (0.50g, 0.91mmol)

和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入2-乙基己

胺  (4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃, 继续反应7h。反应结束后, 冷却至室温, 然后向其中加入120.00mL甲醇, 隔夜搅拌。抽滤, 得到红色固体, 真空干燥24h, 85℃, 柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0063] 湾位双键取代基接入方法:

[0064] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中, 加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解, 45℃加热, 此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg, 0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取  (0.50mmol) 添加

到体系中, 整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

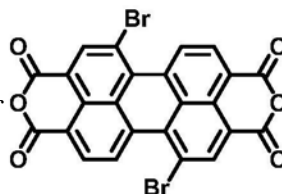
[0065] 反应开始15min后体系变为橙红色, 30min后体系变为鲜红色, 45min后变为深红色, 最后变为紫红色, 1h时TLC点板显示原料点消失, 继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取, 用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相, 上层为水相, 有机相呈紫红色, 水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干, 得到1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物。

[0066] 实施例4

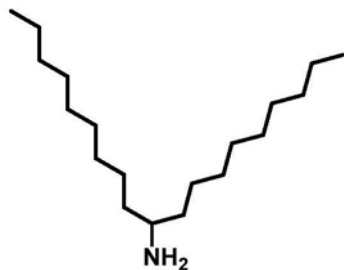
[0067] 一种1,7-乙炔基-茱萸醌亚胺衍生物的制备方法如下:

[0068] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0069] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br (0.50g, 0.91mmol)



和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入、

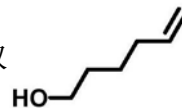


(4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃,

继续反应7h。反应结束后,冷却至室温,然后向其中加入120.00mL甲醇,隔夜搅拌。抽滤,得到红色固体,真空干燥24h,85℃,柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0070] 湾位双键取代基接入方法:

[0071] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中,加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解,45℃加热,此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg, 0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取



(0.50mmol)

添加到体系中,整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

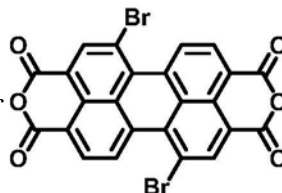
[0072] 反应开始15min后体系变为橙红色,30min后体系变为鲜红色,45min后变为深红色,最后变为紫红色,1h时TLC点板显示原料点消失,继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取,用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相,上层为水相,有机相呈紫红色,水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干,得到1,7-乙基-苝酰亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙基-苝酰亚胺衍生物。

[0073] 实施例5

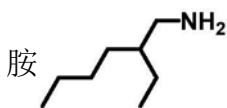
[0074] 一种1,7-乙基-苝酰亚胺衍生物的制备方法如下:

[0075] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0076] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br (0.50g, 0.91mmol)



和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入2-乙基己



(4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃,继续反应

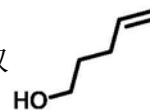
7h。反应结束后,冷却至室温,然后向其中加入120.00mL甲醇,隔夜搅拌。抽滤,得到红色固

体,真空干燥24h,85℃,柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0077] 湾位双键取代基接入方法:

[0078] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中,加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解,45℃加热,此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg,

0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取



(0.50mmol) 添

加到体系中,整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

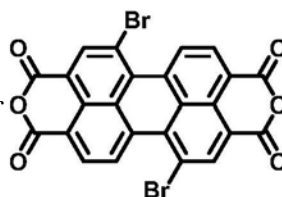
[0079] 反应开始15min后体系变为橙红色,30min后体系变为鲜红色,45min后变为深红色,最后变为紫红色,1h时TLC点板显示原料点消失,继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取,用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相,上层为水相,有机相呈紫红色,水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干,得到1,7-乙炔基-茚酰亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙炔基-茚酰亚胺衍生物。

[0080] 实施例6

[0081] 一种1,7-乙炔基-茚酰亚胺衍生物的制备方法如下:

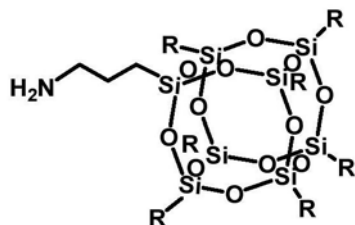
[0082] 酰亚胺位大体积取代基接入方法:

[0083] 在250mL三颈烧瓶中加入粗产物PTCDA-Br



(0.50g, 0.91mmol)

和1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15.00mL并将固体溶解后在25℃下搅拌1h。随后加入



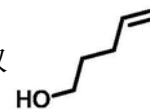
(4.5mmol), 冰醋酸 (16mL, 140mmol)。在氮气保护下升温至85℃,

继续反应7h。反应结束后,冷却至室温,然后向其中加入120.00mL甲醇,隔夜搅拌。抽滤,得到红色固体,真空干燥24h,85℃,柱层析后得到1,7-Br-PDI-X。

[0084] 湾位双键取代基接入方法:

[0085] 取1,7-Br-PDI-X (77.4mg, 0.10mmol) 于50mL茄形烧瓶中,加入HPLC级THF (20mL) 并搅拌使其充分溶解,45℃加热,此时体系呈橙黄色。随后向体系中加入无水碳酸钾 (55.4mg,

0.40mmol)、18-冠-6-醚 (105.73mg, 0.40mmol), 并用移液枪移取



(0.50mmol) 添

加到体系中,整个反应过程中密切关注体系颜色变化并间隔15min进行一次TLC点板观察。

[0086] 反应开始15min后体系变为橙红色,30min后体系变为鲜红色,45min后变为深红色,最后变为紫红色,1h时TLC点板显示原料点消失,继续反应2h后停止反应。旋干溶剂后用三氯甲烷和水对产物进行萃取,用水移除体系中的无水碳酸钾、18-冠-6-醚以及未反应的

3-丁烯-1-醇。分液漏斗中下层为有机相,上层为水相,有机相呈紫红色,水相呈粉淡色。将萃取后的三氯甲烷溶液旋干,得到1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物粗产物后柱层析得到产物1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物。

[0087] 实施例7

[0088] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0089] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0090] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物(由实施例1制得)、氧化二苯甲酰(BPO)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二苯甲酰(BPO)与苯乙烯的质量比为1:75;苯乙烯与1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物的摩尔比为10:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:1;

[0091] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:5)、00.5wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至75℃并持续5h后停止反应得到乳液;

[0092] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入1.5wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0093] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于二氯乙烷中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在95℃的温度条件下反应10h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与二氯乙烷的质量比为1:1;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:3;

[0094] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度0.1wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:2),在20℃温度条件下反应2h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于二氯乙烷沸点的温度烘干出去残余二氯乙烷,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0095] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为100nm,孔径方差为1.0;比表面积为 $950\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为65%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:10;磺酸钠官能团负载量为2mmol/g;

[0096] (4) 将35wt%的PET粉体、40wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、5wt%的硬脂酸钙和1wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合25min后的各组分在220℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量7%;其中,熔体输送管道的温度为275℃,纺丝箱体的温度为280℃,侧吹风风速0.3m/s,热辊温度140℃,纺丝速度3500m/min;

[0097] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为1.4%;K/S值为3;上染率为95%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为31%,单丝纤度为3.3dtex,纤维强度为3.3cN/dtex。

[0098] 实施例8

[0099] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0100] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0101] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙炔基-苝酰亚胺衍生物(由实施例2制得)、氧化二苯甲酰(BPO)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二苯甲酰(BPO)与苯乙烯的质量比为1:75;苯乙烯

与1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物的摩尔比为10:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:1;

[0102] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:7)、02.9wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至82℃并持续3h后停止反应得到乳液;

[0103] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入9.5wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0104] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于二氯乙烷中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在95℃的温度条件下反应9h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与二氯乙烷的质量比为1:1.1;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:3;

[0105] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度2.7wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:3),在22℃温度条件下反应1.2h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于二氯乙烷沸点的温度烘干出去残余二氯乙烷,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0106] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为249nm,孔径方差为1.4;比表面积为 $900\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为72%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:10;磺酸钠官能团负载量为 2mmol/g ;

[0107] (4) 将38wt%的PET粉体、58wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、10wt%的硬脂酸钙和1wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合32min后的各组分在222℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量7%;其中,熔体输送管道的温度为283℃,纺丝箱体的温度为289℃,侧吹风风速0.7m/s,热辊温度140℃,纺丝速度4670m/min;

[0108] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为2.7%;K/S值为3;上染率为97%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为34%,单丝纤度为3.3dtex,纤维强度为3.8cN/dtex。

[0109] 实施例9

[0110] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0111] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0112] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物(由实施例1制得)、氧化二苯甲酰(BPO)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二苯甲酰(BPO)与苯乙烯的质量比为1:81;苯乙烯与1,7-乙烯基-茚酰亚胺衍生物的摩尔比为11:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:4;

[0113] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:5)、02.9wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至83℃并持续3h后停止反应得到乳液;

[0114] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入6.9wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0115] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于四氢呋喃中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在95℃的温度条件下反应9h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与四氢呋喃的质量比为1:1.5;聚苯乙烯高荧光微球与浓

度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:3;

[0116] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度4.8wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:5),在29℃温度条件下反应0.6h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于四氢呋喃沸点的温度烘干出去残余四氢呋喃,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0117] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为253nm,孔径方差为1.2;比表面积为 $880\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为73%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:11;磺酸钠官能团负载量为 2mmol/g ;

[0118] (4) 将45wt%的PET粉体、58wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、7wt%的硬脂酸钙和3wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合34min后的各组分在221℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量7%;其中,熔体输送管道的温度为275℃,纺丝箱体的温度为287℃,侧吹风风速0.6m/s,热辊温度149℃,纺丝速度3900m/min;

[0119] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为2.2%;K/S值为3.1;上染率为97%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为31%,单丝纤度为3.4dtex,纤维强度为3.5cN/dtex。

[0120] 实施例10

[0121] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0122] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0123] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物(由实施例3制得)、氧化二苯甲酰(BPO)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二苯甲酰(BPO)与苯乙烯的质量比为1:82;苯乙烯与1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物的摩尔比为11:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:4;

[0124] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:5)、0.6wt%的乳化物(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至75℃并持续6h后停止反应得到乳液;

[0125] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入5.4wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0126] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于四氢呋喃中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在96℃的温度条件下反应9h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与四氢呋喃的质量比为1:1.2;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:4;

[0127] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度2.1wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:3),在22℃温度条件下反应1.8h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于四氢呋喃沸点的温度烘干出去残余四氢呋喃,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0128] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为150nm,孔径方差为1.2;比表面积为 $930\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为65%;该磺酸官能化的聚苯乙

烯高荧光微球中1,7-乙烯基-茛酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:11;磺酸钠官能团负载量为2.2mmol/g;

[0129] (4) 将37wt%的PET粉体、41wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、5wt%的硬脂酸钙和5wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合34min后的各组分在224℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量7%;其中,熔体输送管道的温度为282℃,纺丝箱体的温度为288℃,侧吹风风速0.6m/s,热辊温度162℃,纺丝速度3610m/min;

[0130] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为2.3%;K/S值为3.3;上染率为97%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为32%,单丝纤度为3.4dtex,纤维强度为3.8cN/dtex。

[0131] 实施例11

[0132] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0133] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0134] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-茛酰亚胺衍生物(由实施例4制得)、氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)与苯乙烯的质量比为1:77;苯乙烯与1,7-乙烯基-茛酰亚胺衍生物的摩尔比为11:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:4;

[0135] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:6)、01.4wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至77℃并持续4h后停止反应得到乳液;

[0136] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入5.2wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0137] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于甲苯中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在99℃的温度条件下反应7h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与甲苯的质量比为1:1.3;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:4;

[0138] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度3.3wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:3),在26℃温度条件下反应1h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于甲苯沸点的温度烘干出去残余甲苯,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0139] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-茛酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为249nm,孔径方差为1.8;比表面积为880m²g⁻¹;荧光量子产率为67%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-茛酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:11;磺酸钠官能团负载量为2.2mmol/g;

[0140] (4) 将37wt%的PET粉体、50wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、8wt%的硬脂酸钙和2wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合27min后的各组分在222℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量9%;其中,熔体输送管道的温度为284℃,纺丝箱体的温度为290℃,侧吹风风速0.7m/s,热辊温度164℃,纺丝速度3890m/min;

[0141] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为2.4%;K/S

S值为3.5;上染率为98%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为34%,单丝纤度为3.5dtex,纤维强度为3.5cN/dtex。

[0142] 实施例12

[0143] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0144] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0145] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物(由实施例3制得)、氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)与苯乙烯的质量比为1:79;苯乙烯与1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物的摩尔比为12:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:3;

[0146] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:6)、00.8wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至82℃并持续4h后停止反应得到乳液;

[0147] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入2.2wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0148] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于甲苯中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在100℃的温度条件下反应6h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与甲苯的质量比为1:1.1;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:4;

[0149] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度4.7wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:4),在27℃温度条件下反应0.7h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于甲苯沸点的温度烘干出去残余甲苯,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0150] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为292nm,孔径方差为1.1;比表面积为 $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为72%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:12;磺酸钠官能团负载量为 2.7mmol/g ;

[0151] (4) 将43wt%的PET粉体、59wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、7wt%的硬脂酸钙和5wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合34min后的各组份在220℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量9%;其中,熔体输送管道的温度为286℃,纺丝箱体的温度为288℃,侧吹风风速0.5m/s,热辊温度163℃,纺丝速度4330m/min;

[0152] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为1.9%;K/S值为3.8;上染率为96%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为31%,单丝纤度为3.5dtex,纤维强度为3.3cN/dtex。

[0153] 实施例13

[0154] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0155] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0156] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物(由实施例5制得)、氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)与苯乙烯的质量比为1:85;苯乙烯与1,7-乙烯基-茛苳酰亚胺衍生物的摩尔比为12:1;甲苯与苯乙烯的质量比

为1:1;

[0157] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:7)、01.7wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至88℃并持续2h后停止反应得到乳液;

[0158] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入3.1wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0159] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于二甲苯中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在96℃的温度条件下反应7h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与二甲苯的质量比为1:1.5;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:5;

[0160] (3) 将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度1.6wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:2),在21℃温度条件下反应1.9h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于二甲苯沸点的温度烘干出去残余二甲苯,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0161] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为116nm,孔径方差为1.3;比表面积为 $940\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为78%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:12;磺酸钠官能团负载量为 2.8mmol/g ;

[0162] (4) 将43wt%的PET粉体、56wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、10wt%的硬脂酸钙和3wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合30min后的各组分在224℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量10%;其中,熔体输送管道的温度为287℃,纺丝箱体的温度为283℃,侧吹风风速0.7m/s,热辊温度178℃,纺丝速度3760m/min;

[0163] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为3%;K/S值为3.8;上染率为97%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为36%,单丝纤度为3.5dtex,纤维强度为3.6cN/dtex。

[0164] 实施例14

[0165] 一种阳离子可染的聚酯纤维的制备方法,其步骤如下:

[0166] (1) 制备聚苯乙烯高荧光微球:

[0167] (1.1) 将苯乙烯、1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物(由实施例6制得)、氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)和甲苯混合得到混合物;其中,氧化二碳酸二乙基己酯(EHP)与苯乙烯的质量比为1:85;苯乙烯与1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物的摩尔比为12:1;甲苯与苯乙烯的质量比为1:4;

[0168] (1.2) 在搅拌条件下将混合物加入去离子水(混合物与去离子水的质量比为1:7)、03wt%的乳化剂(十二烷基磺酸钠)后迅速升温至90℃并持续2h后停止反应得到乳液;

[0169] (1.3) 在搅拌条件下往乳液中加入10wt%的破乳剂氯化钠,搅拌凝聚后抽滤并用热水洗涤,在大于甲苯沸点的温度下干燥得到聚苯乙烯高荧光微球。

[0170] (2) 将聚苯乙烯高荧光微球置于二甲苯中溶胀,加入浓度为98wt%的浓硫酸后,在

100℃的温度条件下反应5h,去除溶剂和剩余的硫酸后得到磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球;其中,聚苯乙烯高荧光微球与二甲苯的质量比为1:1.5;聚苯乙烯高荧光微球与浓度为98wt%的浓硫酸的质量比为1:6;

[0171] (3)将磺化处理后的聚苯乙烯高荧光微球与浓度5wt%的氢氧化钠溶液混合(二者的体积比1:5),在30℃温度条件下反应0.5h,用大于微球体积10倍的水,冲洗去除浓硫酸后以高于二甲苯沸点的温度烘干出去残余二甲苯,得到磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球;

[0172] 该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球为以1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物作为交联剂且带有磺酸官能团的聚苯乙烯微球;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球的平均直径为300nm,孔径方差为1.6;比表面积为 $800\text{m}^2\text{g}^{-1}$;荧光量子产率为80%;该磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球中1,7-乙烯基-萘酰亚胺衍生物与苯乙烯结构单元的摩尔比为1:12;磺酸钠官能团负载量为 3mmol/g ;

[0173] (4)将45wt%的PET粉体、60wt%的磺酸官能化的聚苯乙烯高荧光微球、10wt%的硬脂酸钙和5wt%的2,4-二-(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚混合,将混合35min后的各组分在225℃下熔融挤出制得含磺酸官能团的荧光微球的功能母粒;随后将母粒添加到聚酯熔体中制得全取向丝(FDY),使得荧光微球占聚酯纤维质量10%;其中,熔体输送管道的温度为290℃,纺丝箱体的温度为290℃,侧吹风风速0.8m/s,热辊温度180℃,纺丝速度5000m/min;

[0174] 制得的阳离子可染的聚酯纤维为负载磺酸官能团的聚酯纤维,负载率为3%;K/S值为4;上染率为99%;该阳离子可染聚酯纤维断裂伸长率为37%,单丝纤度为3.5dtex,纤维强度为3.8cN/dtex。