



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117165102 A

(43) 申请公布日 2023.12.05

(21) 申请号 202311112382.2

D01F 6/92 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.31

(71) 申请人 苏州世名科技股份有限公司

地址 215337 江苏省苏州市昆山市周市镇
黄浦江北路219号

(72) 发明人 杜长森 徐利伟 梁栋 吕品

(74) 专利代理机构 苏州国诚专利代理有限公司
32293

专利代理师 李小叶

(51) Int. Cl.

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C09C 3/12 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

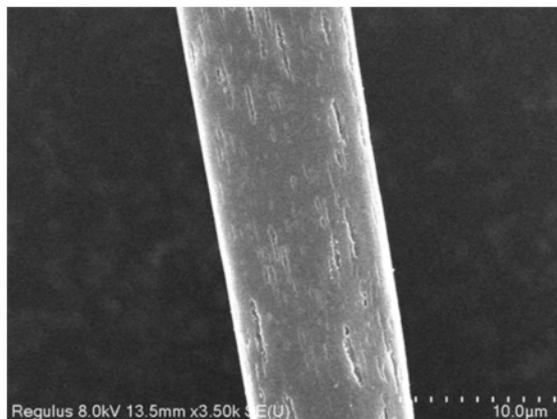
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种二氧化硅分散体及其制备方法和应用

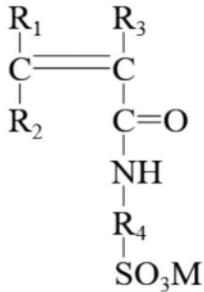
(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化硅分散体及其制备方法和应用;按照质量份数计,每100份二氧化硅分散体中,包含如下组分:5~20份改性二氧化硅、80~95份乙二醇;改性二氧化硅是由亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅改性制得,亲水改性剂是由丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐聚合得到的共聚物,亲油改性剂为亲油性硅烷偶联剂。本发明采用亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅先后改性,使二氧化硅表面部分接枝亲水基团,部分接枝亲油基团;亲水基团能够使二氧化硅在乙二醇中稳定分散,制备的分散体不会在储存或运输过程中出现沉降、团聚、返粗等现象,亲油基团能够使二氧化硅在聚酯聚合中提高其与聚合物的相容性,能够在聚酯中均匀分散。



1. 一种二氧化硅分散体,其特征在于,按照质量份数计,每100份二氧化硅分散体中,包含如下组分:5~20份改性二氧化硅、80~95份乙二醇;其中,所述改性二氧化硅是由亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅改性制得,亲水改性剂是由丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐聚合得到的共聚物,亲油改性剂为亲油性硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的二氧化硅分散体,其特征在于,所述丙烯酰胺衍生物具有通式(I)所示的结构:



(I)

通式(I)中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同,且各自独立地选自H或甲基; R_4 为烷基、芳香烃基中的一种; M 为Na、K、H中的一种。

3. 根据权利要求1所述的二氧化硅分散体,其特征在于,所述丙烯酰胺衍生物选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠、4-丙烯酰胺基苯磺酸钠、对甲基丙烯酰胺基苯磺酸钠中的一种。

4. 根据权利要求1所述的二氧化硅分散体,其特征在于,所述亲油性硅烷偶联剂选自苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的二氧化硅分散体,其特征在于,所述二氧化硅为通过气相法制备得到的纳米二氧化硅。

6. 一种权利要求1至5任一项所述的二氧化硅分散体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 亲水性改性

以丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐为原料,并以过硫酸钾、亚硫酸氢钠为引发剂,在惰性气体保护下加热进行聚合反应得到亲水改性剂;在亲水改性剂中加入二氧化硅水溶液,进行亲水改性反应,反应后经过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;

(2) 亲油性改性

将亲油改性剂添加到亲水性二氧化硅的水溶液中,在惰性气体保护下加热反应,反应后经过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅;

(3) 二氧化硅分散体的制备

按照配方量将改性二氧化硅和乙二醇混合并通过机械搅拌分散均匀,得到二氧化硅分散体。

7. 根据权利要求6所述的二氧化硅分散体的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐三者的质量比为(1~3):(1~3):1。

8. 根据权利要求6所述的二氧化硅分散体的制备方法,其特征在于,亲水改性剂的质量为二氧化硅质量的1~3%;亲油改性剂的质量为亲水性二氧化硅质量的1~3%。

9. 根据权利要求6所述的二氧化硅分散体的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,加热温度为50~70℃,聚合反应的时间为2~6h,亲水改性反应的时间为1~4h;步骤(2)中,加热温度为70~90℃,反应时间为1~4h。

10. 权利要求1至5任一项所述的二氧化硅分散体在聚酯原位聚合中的应用。

一种二氧化硅分散体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及精细化工技术领域,具体涉及一种二氧化硅分散体、其制备方法及在聚酯原位聚合上的应用。

背景技术

[0002] 我国将含聚对苯二甲酸乙二酯组分大于85%的合成纤维称为聚酯纤维,商品名为涤纶。聚酯是由多元酸和多元醇缩聚而得的聚合物,聚酯合成工艺有直接酯化法和酯交换法,由于直接酯化法具有原料消耗低、反应时间短等优势,成为主要合成工艺。直接酯化法主要反应过程为:首先用高纯度对苯二甲酸和乙二醇发生酯化反应生成酯和水,然后将生成的酯进行缩聚反应得到聚酯和乙二醇,其中缩聚包括预缩聚和终缩聚。聚酯纤维是一种典型的疏水纤维,其回潮率只有0.4%左右,而且聚酯纤维一般表面光滑无孔洞结构,作为服用材料时穿着舒适性差,在湿热状态下穿着时容易产生闷热感。

[0003] 高性能、多功能、轻量化、柔性化为特征的纤维新材料,为纺织行业价值提升提供重要路径,满足功能、时尚、绿色等升级消费需求。将二氧化硅添加到聚酯纤维中,然后再进行碱处理,在纤维表面形成微孔,赋予纤维具有吸湿速干的功能。苏州金辉纤维新材料有限公司公开的3件发明专利(公开号为CN104746171A、CN104746172A、CN104746173A),是将纳米二氧化硅添加到汉麻炭聚酯纤维、咖啡炭聚酯纤维、麻杆炭聚酯纤维中,然后再进行碱洗除去二氧化硅得到具有孔隙的聚酯纤维,提高纤维的吸附和吸湿能力。

[0004] 二氧化硅表面有多种羟基如自有羟基、缔合羟基、双生羟基等,相邻羟基彼此以氢键结合,孤立羟基的氢原子正电性强,易与负电性原子吸附,表面羟基的存在使表面具有化学吸附活性,遇水分子时形成氢键吸附,并且粒径越小、粒子比表面积越大、表面能越高、凝聚力越强,处于热力学非稳定状态,粒子间越易团聚。通过物理机械方法将粒子粒径变小后,还需要添加表面活性剂或对粒子进行表面处理,这样在后续储存中不易出现返粗、团聚现象,或在使用过程中与聚合物基体不相容的现象。苏州金辉纤维新材料有限公司公开的3件发明专利(公开号为CN104746171A、CN104746172A、CN104746173A)中是将汉麻炭/咖啡炭/麻杆炭、硅烷偶联剂、纳米级二氧化硅粉体直接分散,具体是将纳米级二氧化硅附着在汉麻炭/咖啡炭/麻杆炭表面孔隙上,未对纳米级二氧化硅进行前处理,二氧化硅在纤维中的分散不均匀。

[0005] 公开号为CN102330188A的中国专利公开了一种纳米二氧化硅改性涤纶纤维的制备方法,是将对苯二甲酸、乙二醇加入到浆料釜中打浆,然后再将纳米二氧化硅、纳米二氧化化锆、消光剂二氧化钛加入到打浆釜内,进行酯化和缩聚得到纳米改性涤纶切片。此专利使用的技术是将纳米二氧化硅直接添加到聚合单体中进行聚合反应。然而直接添加纳米二氧化硅的方法,由于二氧化硅在乙二醇中不能很好的完全分散,在聚合和酯化过程中容易团聚,不能很好的分散在涤纶切片中,体现不出纳米材料所具有的效应和特性。

[0006] 东华大学材料物理与化学专业的叶忍记,在2005年研究生毕业论文《纳米二氧化硅改性PET纤维的工业化研究》中:将不同纳米粒子进行配比,经高速剪切搅拌,使之均匀稳

定地分散于乙二醇中,再使乙二醇与对苯二甲酸酯化反应,然后经缩合聚合,仍能得到纳米均匀分散其中的PET/纳米二氧化硅切片,再进行熔融纺丝。该方法是采用高速剪切法将纳米二氧化硅分散到乙二醇中,然而,此方法只能短暂的将二氧化硅进行分散,但是在剪切力停止之后纳米颗粒会出现聚集、团聚和返粗现象。

[0007] 公开号为CN1760443A的中国专利公开了一种可用于深染色纤维的聚酯纳米复合材料制备方法,采用纳米二氧化硅为添加改性剂,首先对其进行有机表面改性,使其均匀分散在聚酯聚合单体中之一乙二醇中,将配好的纳米二氧化硅/乙二醇分散液在酯化工程中加入反应釜内,与聚酯另一种单体进行聚合,在聚合过程中得到聚酯纳米复合材料,并经过高温熔融纺丝,最终形成所述聚酯纳米复合纤维;该方法通过在聚合反应中加入纳米二氧化硅粒子,大幅度提高染料的上染率。其中纳米二氧化硅进行表面有机包覆改性,有机包覆采用有机改性剂和偶联剂中的一种或多种对其进行表面改性。然而使用有机改性剂或偶联剂不能很好的提高纳米二氧化硅在乙二醇中或聚酯中的分散。

[0008] 二氧化硅颗粒表面一般呈亲水性、极性,易与空气中的水分结合,易发生团聚,从而导致分散性降低,且形成的团聚体在极性较弱的有机介质中不易分散,也不易与有机介质进行物理吸附。为了提高二氧化硅的分散性能,常用的改性剂有硅烷偶联剂、有机卤化硅烷、硅氮烷、硅氧烷类有机硅化合物、醇类及有机聚合物等。现有技术中未见先后用亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅改性,并在在聚酯原位聚合中,提高二氧化硅与聚酯相容性和分散性,从而提高聚酯纤维的吸湿速干性能的相关报道。

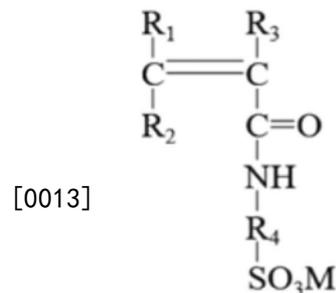
发明内容

[0009] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种二氧化硅分散体及其制备方法和应用;本发明采用亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅先后改性,使二氧化硅表面部分接枝亲水基团,部分接枝亲油基团;亲水基团能够使二氧化硅在乙二醇中稳定分散,制备的分散体不会在储存或运输过程中出现沉降、团聚、返粗等现象,亲油基团能够使二氧化硅在聚酯聚合中提高其与聚合物的相容性,进而能够在聚酯中均匀分散。

[0010] 为实现上述技术目的,达到上述技术效果,本发明通过以下技术方案实现:

[0011] 一种二氧化硅分散体,按照质量份数计,每100份二氧化硅分散体中,包含如下组分:5~20份改性二氧化硅、80~95份乙二醇;其中,所述改性二氧化硅是由亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅改性制得,亲水改性剂是由丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐聚合得到的共聚物,亲油改性剂为亲油性硅烷偶联剂。

[0012] 进一步的,所述丙烯酰胺衍生物具有通式(I)所示的结构:



(I)

[0014] 通式(I)中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同,且各自独立地选自H或甲基; R_4 为烷基、芳香烃基中的一种; M 为Na、K、H中的一种。优选的,所述丙烯酰胺衍生物选自2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠、4-丙烯酰胺基苯磺酸钠、对甲基丙烯酰胺基苯磺酸钠中的一种。

[0015] 优选的,所述亲油性硅烷偶联剂选自苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0016] 进一步的,所述二氧化硅为通过气相法制备得到的纳米二氧化硅,粒径为50~100nm。

[0017] 本发明进一步提供了该二氧化硅分散体的制备方法,包括如下步骤:

[0018] (1) 亲水性改性

[0019] 以丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐为原料,并以过硫酸钾、亚硫酸氢钠为引发剂,在惰性气体保护下加热进行聚合反应得到亲水改性剂;在亲水改性剂中加入二氧化硅水溶液,进行亲水改性反应,反应后经过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;

[0020] (2) 亲油性改性

[0021] 将亲油改性剂添加到亲水性二氧化硅的水溶液中,在惰性气体保护下加热反应,反应后经过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅;

[0022] (3) 二氧化硅分散体的制备

[0023] 按照配方量将改性二氧化硅和乙二醇混合并通过机械搅拌分散均匀,得到二氧化硅分散体。

[0024] 在上述方法中,亲水改性剂是利用三种单体在氧化剂作用下,通过不饱和双键发生聚合反应制得;亲水改性剂的酸酐基团与二氧化硅的羟基发生反应,将亲水基团接枝到二氧化硅表面;亲油改性剂的甲氧基/乙氧基水解后与二氧化硅的羟基发生反应,将亲油基团接枝到二氧化硅表面。

[0025] 进一步的,步骤(1)中,丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐三者的质量比为(1~3):(1~3):1。

[0026] 进一步的,在该方法中,亲水改性剂的质量为二氧化硅质量的1~3%;亲油改性剂的质量为亲水性二氧化硅质量的1~3%。

[0027] 进一步的,步骤(1)中,加热温度为50~70℃,聚合反应的时间为2~6h,亲水改性反应的时间为1~4h;步骤(2)中,加热温度为70~90℃,反应时间为1~4h。

[0028] 本发明进一步提供了二氧化硅分散体在聚酯原位聚合中的应用,具体的,是将二氧化硅分散体在聚酯聚合过程中添加,添加时机可以在酯化、预缩聚、终缩聚过程中或反应前。本发明的二氧化硅分散体是将改性二氧化硅分散在乙二醇中,乙二醇可以作为聚酯酯化的原材料,因此二氧化硅分散体优选为在酯化反应前添加。

[0029] 聚酯纤维的具体制备过程:将二氧化硅分散体、聚对苯二甲酸、乙二醇以及氧化剂等原材料经过酯化、预缩聚、终缩聚得到聚酯熔体,然后进行纺丝得到聚酯纤维;通过碱洗除去二氧化硅从而在聚酯纤维表面形成微孔。

[0030] 本发明的有益效果是:

[0031] 本发明利用亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅先后改性,使二氧化硅表面部分

接枝亲水基团,部分接枝亲油基团;亲水基团能够使二氧化硅在乙二醇中稳定分散,制备的二氧化硅分散体不会在储存或运输过程中产生沉降、团聚、返粗等现象;亲油基团能够使二氧化硅在聚酯聚合中提高其与聚合物的相容性,使二氧化硅能够在聚酯中均匀分散。

[0032] 改性后的二氧化硅表面无羟基发生交联或自聚,体系粘度降低,并且亲水改性剂中的磺化苯乙烯-马来酸酐能够降低体系的粘度,从而提高二氧化硅分散体的固含量,丙烯酰胺衍生物则不仅可以提高二氧化硅在水中的分散性,同时提高了聚酯纤维的力学性能。

[0033] 本发明的二氧化硅分散体粘度低、固含量高、粒径小、储存稳定性好,其应用于聚酯原位聚合中,聚酯纤维碱溶后纤维表面的微孔分散均匀,纤维的断裂强度和断裂伸长率未发生明显变化,且滴水扩散时间短、蒸发速率高,具有良好的吸湿速干性能。

附图说明

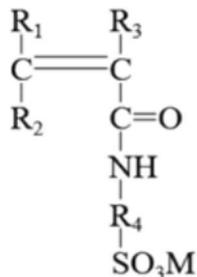
[0034] 图1为本发明实施例对应的1号微孔聚酯纤维的SEM图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合具体实施例对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 本发明提供了一种二氧化硅分散体,按照质量份数计,每100份二氧化硅分散体中,包含如下组分:5~20份改性二氧化硅、80~95份乙二醇;其中,改性二氧化硅是由亲水改性剂和亲油改性剂对二氧化硅改性制得,亲水改性剂是由丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐聚合得到的共聚物,亲油改性剂为亲油性硅烷偶联剂。

[0037] 其中,丙烯酰胺衍生物具有通式(I)所示的结构:



[0038]

(I)

[0039] 通式(I)中, R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同,且各自独立地选自H或甲基; R_4 为烷基、芳香烃基中的一种;M为Na、K、H中的一种。

[0040] 丙烯酰胺衍生物优选为2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠、4-丙烯酰胺基苯磺酸钠、对甲基丙烯酰胺基苯磺酸钠中的一种。

[0041] 亲油性硅烷偶联剂优选为苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0042] 其中的二氧化硅为通过气相法制备得到的纳米二氧化硅,粒径为50~100nm。

[0043] 本发明进一步提供了该二氧化硅分散体的制备方法,包括如下步骤:

[0044] (1) 亲水性改性

[0045] 将丙烯酰胺衍生物、苯乙烯磺酸钠、马来酸酐按照质量比为(1~3):

[0046] (1~3):1,以过硫酸钾、亚硫酸氢钠为引发剂,在惰性气体保护下加热至50~70℃,聚合反应2~6h得到亲水改性剂;然后在亲水改性剂中加入二氧化硅水溶液,继续反应1~4h,反应后经过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;亲水改性剂的质量为二氧化硅质量的1~3%;

[0047] (2) 亲油性改性

[0048] 将亲油改性剂添加到亲水性二氧化硅的水溶液中,在惰性气体保护下加热至70~90℃,反应1~4h,反应后经过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅;其中,亲油改性剂的质量为亲水性二氧化硅质量的1~3%;

[0049] (3) 二氧化硅分散体的制备

[0050] 按照配方量将改性二氧化硅和乙二醇混合并通过机械搅拌分散均匀,得到二氧化硅分散体。

[0051] 在上述方法中,亲水改性剂是利用三种单体在氧化剂作用下,通过不饱和双键发生聚合反应制得;亲水改性剂的酸酐基团与二氧化硅的羟基发生反应,将亲水基团接枝到二氧化硅表面;亲油改性剂的甲氧基/乙氧基水解后与二氧化硅的羟基发生反应,将亲油基团接枝到二氧化硅表面。

[0052] 本发明进一步提供了二氧化硅分散体在聚酯原位聚合中的应用,具体的,是将二氧化硅分散体在聚酯聚合过程中添加,添加时机可以在酯化、预缩聚、终缩聚过程中或反应前。本发明的二氧化硅分散体是将改性二氧化硅分散在乙二醇中,乙二醇可以作为聚酯酯化的原材料,因此二氧化硅分散体优选为在酯化反应前添加。

[0053] 聚酯纤维制备过程:将二氧化硅分散体、聚对苯二甲酸、乙二醇以及氧化剂等原材料经过酯化、预缩聚、终缩聚得到聚酯熔体,然后进行纺丝得到聚酯纤维;通过碱洗除去二氧化硅从而在聚酯纤维表面形成微孔。

[0054] 以下通过具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0055] 改性二氧化硅的制备

[0056] 实施例1

[0057] 称取0.40g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸分散在5ml冰水中,用NaOH溶液调整pH值为8.0,得到溶液A;称取0.40g苯乙烯磺酸钠、0.20g马来酸酐分散在10ml水中,添加溶液A,然后添加0.01g过硫酸钾和0.01g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲水改性剂;然后添加含有质量为50g二氧化硅的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;

[0058] 将1g苯基三甲氧基硅烷添加到含有50g亲水性二氧化硅的亲水性二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅A1。

[0059] 实施例2

[0060] 称取0.20g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸分散在5ml冰水中,用NaOH溶液调整pH值为8.0,得到溶液A;称取0.60g苯乙烯磺酸钠、0.20g马来酸酐分散在10ml水中,添加溶液A,然后添加0.01g过硫酸钾和0.01g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲

水改性剂;然后添加含有质量为50g二氧化硅的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;

[0061] 将1g苯基三乙氧基硅烷添加到含有50g亲水性二氧化硅的亲水性二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅A2。

[0062] 对比例1

[0063] 称取0.80g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸分散在10ml冰水中,用NaOH溶液调整pH值为8.0,得到溶液A;称取0.80g苯乙烯磺酸钠、0.40g马来酸酐分散在20ml水中,添加溶液A,然后添加0.02g过硫酸钾和0.02g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲水改性剂;然后添加含有50g二氧化硅的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅。

[0064] 将2g苯基三甲氧基硅烷添加到含有50g亲水性二氧化硅的亲水性二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅B。

[0065] 对比例2

[0066] 称取0.40g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸分散在5ml冰水中,用NaOH溶液调整pH值为8.0,得到溶液A;称取0.40g苯乙烯磺酸钠、0.20g马来酸酐分散在10ml水中,添加溶液A,然后添加0.01g过硫酸钾和0.01g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲水改性剂;然后添加含有50g二氧化硅的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅C1。

[0067] 对比例3

[0068] 称取0.80g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸分散在10ml冰水中,用NaOH溶液调整pH值为8.0,得到溶液A;称取0.80g苯乙烯磺酸钠、0.40g马来酸酐分散在20ml水中,添加溶液A,添加0.02g过硫酸钾和0.02g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲水改性剂;然后添加二氧化硅质量为50g的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅C2。

[0069] 对比例4

[0070] 将1g苯基三甲氧基硅烷添加到二氧化硅质量为50g的二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅D1。

[0071] 对比例5

[0072] 将2g苯基三甲氧基硅烷添加到二氧化硅质量为50g的二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅D2。

[0073] 对比例6

[0074] 称取0.40g苯乙烯磺酸钠、0.20g马来酸酐分散在10ml水中,添加0.01g过硫酸钾和0.01g亚硫酸氢钠,在氮气氛围中加热至56℃,聚合反应4h,得到亲水改性剂;然后添加二氧化硅质量为50g的二氧化硅水溶液,继续反应2h,过滤、洗涤、干燥得到亲水性二氧化硅;

[0075] 将1g苯基三甲氧基硅烷添加到含有50g亲水性二氧化硅的亲水性二氧化硅水溶液中,在氮气氛围中加热至80℃,反应2h,过滤、洗涤、干燥得到改性二氧化硅D3。

[0076] 二氧化硅分散体的制备及测试

[0077] 将实施例1-2、对比例1-6制备的改性二氧化硅、以及直接购买未做过处理的二氧化硅(E),与乙二醇按照表1的质量比,通过机械搅拌使其分散均匀,得到序号为1~11的二

氧化硅分散体。

[0078] 表1. 二氧化硅分散体组分质量比

二氧化硅分散体序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[0079] 二氧化硅类型	A1	10								20	
	A2		10								
	B			10							
	C1				10						
	C2					10					
	D1						10				
	D2							10			
	D3								10		
	E									10	20
乙二醇	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	80

[0080] 对制备的1-10号二氧化硅分散体进行粘度、粒径测试,以及储存30天后粘度、粒径进行测试,测试数据见表2;由于11号二氧化硅分散体得到的浆料呈膏状,流动性差,未进行相关测试。

[0081] 表2. 二氧化硅分散体性能测试结果

二氧化硅分散体序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
粘度 (mPa·s)	161	168	143	151	141	2489	3827	924	1428	354	
D50 (nm)	103	106	85	90	81	348	519	236	285	105	
[0082] 储存 30 天后	粘度 (mPa·s)	165	170	145	151	142	3718	5052	1504	1702	360
	D50 (nm)	106	110	86	93	83	516	895	427	464	110

[0083] 由上述表2可知,1~5号二氧化硅分散体由于二氧化硅表面接枝有亲水基团,二氧化硅在乙二醇中分散粘度较低、粒径较小;储存30天后,粘度和粒径变化不大。6~7号二氧化硅分散体由于二氧化硅表面接枝有亲油基团,二氧化硅在乙二醇中分散粘度较大、粒径较大;大储存30天后,粘度和粒径变化大。8号二氧化硅分散体由于亲水改性剂未添加丙烯酸酰胺衍生物,与1号二氧化硅分散体相比,二氧化硅在乙二醇中粘度及粒径较大,储存30天后,粘度和粒径变化大。9号二氧化硅分散体的二氧化硅为市售商品,由于二氧化硅自交联其粘度和粒径较大;储存30天后,粘度和粒径变化大。10号二氧化硅分散体与1号二氧化硅分散体相比,增加了二氧化硅的含量,粘度略有增大,粒径变化不大;储存30天后,粘度和粒径变化不大。11号二氧化硅分散体的二氧化硅为市售商品,得到的浆料呈膏状,流动性差,未进行相关测试。

[0084] 微孔聚酯纤维的制备及性能测试

[0085] 将序号为1~10的二氧化硅分散体,添加到聚酯反应容器中(其中二氧化硅分散体中二氧化硅的质量占对苯二甲酸和乙二醇总质量的1%,对苯二甲酸和乙二醇的摩尔比为1:1.2,催化剂钛酸四丁酯的质量占对苯二甲酸质量的0.2%),经过酯化(反应温度265℃、

反应压力150kPa)、预缩聚(反应温度260℃、反应压力3kPa)、终缩聚(反应温度265℃、反应压力100Pa),得到聚酯熔体。在温度255℃、卷绕速度为4500m/min的条件下进行纺丝,得到聚酯纤维。将聚酯纤维在100℃,浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液中碱洗120min,然后经水洗、干燥,得到序号为1~10的微孔聚酯纤维。对序号为1~10的微孔聚酯纤维、以及序号为11的常规聚酯纤维(聚合中不添加二氧化硅分散体)按照以下方法进行测试:

[0086] 断裂强度和断裂伸长率:参照GB/T 14344-2022化学纤维长丝拉伸性能试验方法;
[0087] 滴水扩散时间和蒸发速率:参照GB/T 21655.1-2008纺织品吸湿速干性的评定第1部分:单项组合试验法。

[0088] 测试结果见表3所示。

[0089] 表3. 聚酯纤维性能测试结果

聚酯纤维序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
断裂强度(cN/dtex)	3.9	4.0	2.4	2.5	2.4	2.3	2.1	2.2	2.6	3.8	4.2
断裂伸长率(%)	35	36	23	25	24	23	21	21	27	34	39
滴水扩散时间(s)	0.3	0.3	4.5	4.6	4.8	5.1	5.2	4.7	4.2	0.3	6.6
蒸发速率(g/h)	1.06	1.06	0.16	0.17	0.15	0.15	0.14	0.15	0.21	1.05	0.11

[0091] 1号、2号和10号聚酯纤维聚合中添加的是改性二氧化硅A1或A2,在聚酯纤维中的含量相同,两种纤维的断裂强度、断裂生产率、滴水扩散时间、蒸发速率基本相同。

[0092] 与11号聚酯纤维相比,1号、2号和10号纤维的断裂强度和断裂生产率基本相同,滴水扩散时间短、蒸发速率高,可见由本发明制备的二氧化硅分散体应用在聚酯纤维中,提高了纤维的吸湿排汗性能,且对纤维的力学性能影响不大。

[0093] 与1号聚酯纤维相比,3~5号聚酯纤维的断裂强度、断裂生产率、滴水扩散时间、蒸发速率较差,是由于3~5号二氧化硅分散体中的二氧化硅在聚酯合成中分散性能不好,导致纤维力学性能和吸湿排汗性能差。

[0094] 与1号聚酯纤维相比,6~7号聚酯纤维的断裂强度、断裂生产率、滴水扩散时间、蒸发速率较差,是由于6~7号二氧化硅分散体分散性能不好,在聚酯聚合中也没有很好的分散,导致纤维力学性能和吸湿排汗性能差。

[0095] 与1号聚酯纤维相比,8号聚酯纤维的断裂强度、断裂生产率、滴水扩散时间、蒸发速率较差,是由于8号二氧化硅分散体的改性剂不含丙烯酰胺衍生物,二氧化硅分散体分散性相对也不好。

[0096] 与1号聚酯纤维相比,9号聚酯纤维使用的市售二氧化硅,在乙二醇中以及聚酯中的分散性能均不好,9号聚酯纤维的断裂强度、断裂生产率、滴水扩散时间、蒸发速率较差。

[0097] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的修改或等效变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

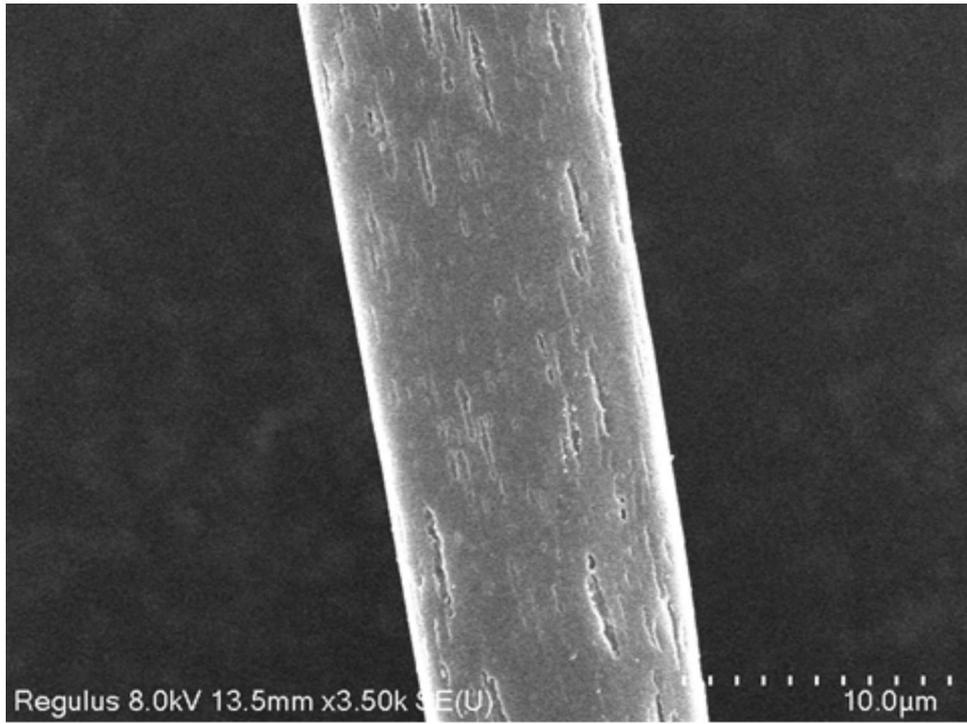


图1