

分类号：TQ427.26

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210420120

题 目 聚乳酸织物非水介质染色性能研究

英文并列

题 目 **Study on dyeing properties of polylactic acid
fabric in non-aqueous medium**

学生姓名： 吴建国

校内导师： 方寅春（副教授）

校外导师： 马国杰（工程师）

专 业： 材料与化工

研究方向： 生态染整与功能纺织品

论文答辩日期： 2024 年 05 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

聚乳酸织物非水介质染色性能研究

摘要

聚乳酸纤维与传统合成纤维相比不仅具有回弹性好、抗皱、抗紫外等性能，还具有可生物降解性、对生物体和环境无危害。然而，聚乳酸纤维依然存在诸多问题限制了其在纺织领域的产业化应用。本课题主要针对聚乳酸织物传统水浴高温高压染色存在上染率低、得色浅、易水解受损等问题，开展聚乳酸织物非水介质染色研究。具体研究如下：

（1）聚乳酸非水介质染色及工艺条件优化：选用分散染料在十甲基环戊硅氧烷（D5）介质中对聚乳酸进行染色，研究染色工艺对聚乳酸织物染色性能和机械性能的影响。优化的染色工艺条件为：分散染料浓度为 2%（o.w.f），染色温度为 120 °C，染色时间为 40 min，染色浴比 10:1。经 D5 介质染色后的聚乳酸可达到传统水浴染色的染色效果，且对其机械性能影响更小。

（2）分散染料结构对聚乳酸 D5 介质染色性能的影响：选择单偶氮、蒽醌、喹啉七种不同结构的分散染料对聚乳酸织物 D5 介质染色，研究分散染料结构对聚乳酸织物 D5 介质染色性能的影响。结果表明：单偶氮结构的分散染料更适合聚乳酸织物 D5 介质染色，且染色后织物可获得更高的 K/S 值和染料上染率。

（3）染色过程 D5 介质对聚乳酸和分散染料的影响：在优化

的染色工艺条件下，对比分散染料经 D5 介质和水处理前后的最大吸收波长、粒径和 Zeta 电位，分析染色过程中 D5 介质对分散染料结构和稳定性的影响。结果表明：D5 介质不会影响分散染料的结构，且分散染料在 D5 介质的分散稳定性更优。聚乳酸织物经 D5 介质和水采用优化染色工艺处理后，采用红外光谱、热重、X-射线衍射、差示扫描量热、凝胶色谱等测试，分析聚乳酸织物染色后强力损失的原因。结果表明：经 D5 介质和水处理对聚乳酸的化学结构、结晶性能、热稳定性不会产生明显的影响，但其分子量会发生不同程度的降低。因此聚乳酸织物染色后强力损失可能主要由于其分子量的降低引起。

（4）分散染料 D5 介质染色动力学和热力学研究：通过测定分散染料 D5 介质中聚乳酸织物染色的上染速率曲线，得到其 120 °C 的扩散系数 $D=1.56395$ 、扩散活化能 $E_{D5}=48.046$ J/mol，扩散活化能 E 较低，染料上染速率较快、易上染。通过测定分散染料 D5 介质聚乳酸染色的吸附等温线，计算分散染料在 D5 中的染色亲和力 ($-\Delta\mu^0$)、染色热 (ΔH^0) 和染色熵 (ΔS^0)。结果表明：分散染料 D5 介质聚乳酸织物染色的吸附等温线符合 Nernst 型吸附等温线，其染色过程属于放热过程，染色熵为正值，温度越高越有利于染料在 D5 介质上染聚乳酸。

（5）促进剂对聚乳酸 D5 非水介质染色性能的影响：初步研究了八种促进剂对聚乳酸 D5 介质分散染料染色性能的影响。结果表明：5%乙醇和 15%乙二醇对分散染料促染效果最为明显。

分析了乙醇和乙二醇加入后对七种不同结构分散染料在 D5 介质中溶解度的影响。结果表明：乙醇和乙二醇对于单偶氮染料上染聚乳酸促染效果明显，尤其是单偶氮染料含有一 $\text{N}(\text{CHOCOCH})_2$ 取代基的分散染料促进效果最为明显，染料上染率达到 90%以上。

关键词：聚乳酸，非水染色，十甲基环戊硅氧烷（D5），分散染料，染色机理

STUDY ON DYEING PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID FABRIC IN NON-AQUEOUS MEDIUM

ABSTRACT

Compared with traditional synthetic fibers, polylactic acid (PLA) fiber not only has good resilience, wrinkle resistance and ultraviolet resistance, but also has biodegradability and no harm to organisms and the environment. However, there are still many problems that restrict the industrial application of PLA fiber in textile field. Aiming at the problems of low dye uptake, light color and easy hydrolysis damage in traditional high temperature and high pressure water bath dyeing of PLA fabric, this project studies the dyeing of PLA fabrics in non-aqueous medium. The specific research contents are as follows:

(1) Dyeing of PLA in non-aqueous medium and optimization of process conditions: Three disperse dyes, C.I. Disperse Red 167, C.I. Disperse Orange 30 and C.I. Disperse Blue 79, were selected to dye PLA in the medium of decamethylcyclopentasiloxane (D5),

and the effects of dyeing process on the dyeing properties and mechanical properties of PLA fabrics were studied. The optimized dyeing process conditions were as follows: disperse dye concentration was 2% (o.w.f), dyeing temperature was 120 °C, dyeing time was 40 min, and dyeing bath ratio was 10:1. The PLA fabric dyed in D5 medium could achieve the dyeing effect of traditional water bath dyeing, but it had less influence on its mechanical properties.

(2) Influence of disperse dye structure on dyeing properties of PLA in D5 medium: Three types of disperse dyes, monoazo, anthraquinone and quinoline, were selected to dye PLA fabric in D5 medium, and the influence of disperse dye structure on the dyeing properties of PLA fabric in D5 medium was studied. The results showed that disperse dyes with monoazo structure were more suitable for dyeing PLA fabrics in D5 medium, and the dyed fabrics could obtain higher K/S value and dye uptake.

(3) Influence of D5 medium on PLA and disperse dyes in dyeing process: Under the optimized dyeing process conditions, the maximum absorption wavelength, particle size and Zeta potential of disperse dyes after treatment by D5 medium and water were compared. And the influence of D5 medium on the structure and stability of disperse dyes in dyeing process was analyzed. The

results showed that D5 medium would not affect the chemical structure of disperse dyes, and the dispersion stability of disperse dyes in D5 medium was better. The PLA fabric was treated with D5 medium and water by optimized dyeing process, and the reasons of strength loss of PLA fabric after dyeing were analyzed by infrared spectrum, thermogravimetry, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and gel chromatography. The results showed that the chemical structure, crystallinity and thermal stability of PLA were not obviously affected by D5 medium and water bath, but the molecular weight of the PLA fabric would be reduced to some extent. Therefore, the strength loss of PLA fabric after dyeing may be mainly caused by the decrease of its molecular weight.

(4) Study on dyeing kinetics and thermodynamics of disperse dye in D5: By measuring the dyeing rate curve of PLA fabric dyeing with disperse dye in D5 medium, it was calculated that the diffusion coefficient D was 1.56395, diffusion activation energy E_{D5} was 48.046 J/mol at 120 °C. The results showed that the diffusion activation energy E was low, and the dye uptake rate was fast and easy to dye. By measuring the adsorption isotherm of PLA dyeing with disperse dyes in D5 medium, the dyeing affinity ($-\Delta\mu^0$), dyeing heat (ΔH^0) and dyeing entropy (ΔS^0) of disperse

dyes were calculated. The results showed that the adsorption isotherm type of PLA fabric dyed with disperse dyes in D5 medium accorded with Nernst adsorption isotherm. And the dyeing process was exothermic, and the dyeing entropy was positive. The higher the temperature, the more favorable it was for dyes to dye PLA in D5 medium.

(5) Effects of accelerators on dyeing properties of PLA in D5 medium: The effects of eight accelerators on dyeing properties of PLA with disperse dyes in D5 medium were preliminarily studied. The results showed that 5% ethanol and 15% ethylene glycol had the promotion effect on disperse dyes dyeing. The effects of ethanol and ethylene glycol on the solubility of seven disperse dyes with different structures in D5 medium were analyzed. The results showed that ethanol and ethylene glycol had great effects on dyeing PLA with monoazo dyes, and the disperse dyes containing —N(CHOCOCH)_2 substituent in monoazo dyes had the most obvious promotion effect, which made the dye uptake rate of these disperse dyes higher than 90%.

KEY WORDS: polylactic acid, D5, liquid paraffin, disperse dyes, accelerant

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 PLA 的结构和性能特点	2
1.3 PLA 染色国内外研究进展	3
1.4 PLA 纤维非水介质染色研究	5
1.4.1 超临界 CO ₂ 染色法	6
1.4.2 非水溶剂染色.....	7
1.5 研究目的、内容及创新点.....	8
1.5.1 研究目的.....	8
1.5.2 研究内容.....	9
第 2 章 分散染料非水介质染色及工艺条件优化研究.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 实验材料和化学试剂.....	11
2.2.2 实验仪器.....	12
2.2.3 实验方法.....	12
2.2.4 PLA 传统水浴染色	13
2.2.5 液体石蜡为介质 PLA 染色	13
2.2.6 测试方法.....	13
2.3 结果与讨论.....	13
2.3.1 染料浓度对 PLA 织物染色性能的影响	13
2.3.2 染色温度对 PLA 织物染色性能的影响	14
2.3.3 染色时间对 PLA 织物染色性能的影响	15
2.3.4 浴比对 PLA 织物染色性能的影响	17
2.3.5 PLA 织物传统水浴染色与 D5 染色性能对比	18
2.3.6 PLA 织物液体石蜡与 D5 介质染色性能对比	18
2.4 本章小结.....	19
第 3 章 分散染料结构对 PLA 织物 D5 介质染色影响研究.....	20
3.1 引言.....	20
3.2 实验部分.....	20
3.2.1 实验材料和化学试剂.....	20
3.2.2 实验仪器.....	21
3.2.3 实验方法.....	22
3.2.4 测试方法.....	22
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 不同结构染料对 PLA 织物染色性能影响	22
3.3.2 PLA 织物上不同结构分散染料的吸附量和上染率	24
3.3.3 分散染料 D5 介质中溶解度.....	26

3.4 本章小结.....	27
第 4 章 染色过程中 D5 介质对分散染料和 PLA 的作用研究.....	28
4.1 引言.....	28
4.2 实验部分.....	28
4.2.1 实验材料和化学试剂.....	28
4.2.2 实验仪器.....	29
4.2.3 实验方法.....	29
4.2.4 测试方法.....	29
4.3 结果与讨论.....	30
4.3.1 D5 介质对分散染料的作用研究.....	30
4.3.2 D5 介质中染色对 PLA 作用的研究	33
4.4 本章小结.....	37
第 5 章 分散染料在 D5 介质中染色的动力学和热力学研究	38
5.1 引言.....	38
5.2 实验部分.....	38
5.2.1 实验材料和化学试剂.....	38
5.2.2 实验仪器.....	38
5.2.3 测试方法.....	39
5.2.4 染色动力学研究.....	39
5.2.5 染色热力学研究.....	40
5.3 结果与讨论.....	41
5.3.1 分散染料以 D5 为介质的染色动力学研究.....	41
5.3.2 分散染料以 D5 为介质的染色热力学研究.....	44
5.4 本章小结.....	47
第 6 章 促进剂对 PLA 织物分散染料染色影响的研究	48
6.1 引言.....	48
6.2 实验部分.....	48
6.2.1 实验材料和化学试剂.....	48
6.2.2 实验仪器.....	49
6.2.3 实验方法.....	49
6.2.4 测试方法.....	50
6.3 结果与讨论.....	50
6.3.1 不同种类促进剂对 PLA 织物染色性能的影响	50
6.3.2 不同浓度促进剂对 PLA 织物促进效果的影响	51
6.3.3 促进剂对不同结构分散染料的影响.....	52
6.3.4 促进剂对分散染料溶解度及吸附量影响.....	52
6.4 本章小结.....	54
第 7 章 结论与展望.....	55
7.1 结论.....	55
7.2 展望.....	56
参考文献.....	57
攻读学位期间的成果.....	65
致谢.....	67

第1章 绪 论

1.1 引言

中国纺织行业在全球举足轻重，2018 年中国纺织品出口额达到 2767.3 亿美元^[1]。2021 年纺织行业虽然受到疫情影响，但印染行业生产仍然呈现上升趋势^[2]。然而纺织工业的不断发展，带来的环境污染问题也愈演愈烈。染整行业作为纺织行业中的重要环节，也是引起环境污染问题的主要原因之一^[3-4]。传统染色过程不仅需要高温高压的染色环境，还需要在染色过程中加入大量染色助剂促进染料上染织物，以此获得高上染率和得色量的织物。然而大量染色助剂的使用为染色后水洗或还原清洗带来巨大问题，导致染色成本升高，需要花费大量人力物力处理染色产生的废水^[5-6]。因此，传统染色存在的问题逐渐显现，已经不能满足我国碳达峰、碳中和的发展目标^[7]。

聚乳酸（Polylactic Acid Fiber，简称 PLA）是采用生物发酵技术将玉米淀粉转化为乳酸，再将乳酸单体脱水聚合而成 PLA，不仅可以替代传统塑料制品，还作为纺织纤维^[8]。伴随着 PLA 产业的高速发展，2020 年全世界 PLA 的生产能力已经有 50 余万吨。我国 PLA 引入相对较晚，其中 17 家生产 PLA 的企业主要分布于安徽省、浙江省、吉林省等地区^[9]。目前国内规模最大的是海正生物的 PLA 生产线，年产能为 6.5 万吨。据统计 2022 年我国 PLA 市场需求量为 40 万吨，预计 2025 年将达 208 万吨，PLA 仍然供给小于需求。

PLA 纤维主要由 C、H 和 O 元素组成，具有强度高、延伸度大、悬垂性优良、回弹性好、防紫外线性能好、产烟量少和可燃性低等诸多优点，但由于 PLA 分子结构中含有较多的酯键，在碱性和湿热条件下酯键易水解，导致 PLA 纤维强力易受损，在一定程度上限制了 PLA 的发展^[10-12]。为了发挥 PLA 纤维的优良特性，针对其特点在纺纱、织造、印染和缝制等方面对工艺进行改进和调整，以满足新型纤维生产的需要^[13]。

以下将从 PLA 的结构和性能特点、PLA 染色的国内外现状、PLA 纤维传统染色以及近些年新的非水染色方法四个方面进行介绍，并根据以上研究背景阐述本课题的研究思路、研究目的和主要研究内容。

1.2 PLA 的结构和性能特点

PLA 纤维主要以玉米、木薯等可再生资源为原料，利用乳酸环化二聚物的化学聚合以及乳酸的直接聚合形成的环境友好型材料^[14-15]。PLA 纤维一般条件下可完全降解为 CO_2 和 H_2O ，具有良好的生物降解性^[16-17]。从图 1-1 PLA 纤维的化学结构式可知 PLA 纤维分子链中不存在强极性基，结构单元中含有较多的酯基和甲基，因此 PLA 纤维与其他合成纤维有类似的特性^[18-19]。

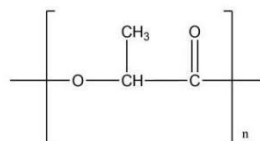


图 1-1 PLA 纤维的化学结构式

Figure 1-1 Chemical structural formula of PLA fiber

PLA 纤维与涤纶（PET）纤维虽然都是合成纤维，但是分子结构有较大不同。PLA 纤维与 PET 纤维相比较的主要物理和化学特性见表 1-1。

表 1-1 PLA 与 PET 纤维主要物理和化学特征

Table 1-1 Main physical and chemical characteristics of PLA and PET fibers

性能	PLA	PET
密度 (g/cm^3)	1.27	1.38
折射率 (%)	1.4	1.58
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	175	260
玻璃化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	57	70
回潮率 (%)	0.5	0.4
接触角 ($\text{cos}\theta$)	0.254	0.135
燃烧热 (KJ/g)	18.8	23
极限氧指数 (%)	24~29	20~21
断裂伸长率 (%)	30	20~32
防止外线性能	中等	好

PLA 纤维属于脂肪族聚酯纤维，具有良好的柔软性和形态稳定性，无毒无刺激性^[20]。PLA 纤维的密度与 PET 相近，PLA 纤维的横向截面呈扁平圆状，中间近似圆形，并存在一些深浅不一的沟槽^[21-22]。横截面表层和内层的结构不同，表层结构更加光滑有光泽，内层结构更疏松多孔。这种特殊结构决定了 PLA 纤维更具优异的吸湿性和导湿性，能快速排汗，制得的服装更具服用性能^[23-24]。

此外, PLA 纤维极限氧指数较高, 具有一定的阻燃效果, 燃烧过程无有毒有害气体产生。PLA 织物染色时, 温度必须超过其玻璃化温度才能使纤维与纤维之间的孔隙打开, 分散染料才能通过孔隙上染 PLA 织物^[25-26]。因此, PLA 织物在较低温条件下分散染料染色效果不佳, 染料上染率低, 染色后织物颜色较浅。

1.3 PLA 染色国内外研究进展

合成纤维因其结构致密, 疏水性强在染色过程中一般采用分散染料高温高压染色。纯分散染料不溶于水, 通常会加入有 60%~70% 的分散剂制成商品染料^[27-29]。在高温条件下, 商品分散染料则可以稳定的分散于水介质中, 达到提高织物的染色效果的目的, 但由于 PLA 纤维具有熔点低、耐酸性差、易水解等缺陷。PLA 纤维采用传统高温高压染色技术存在得色浅、染料上染率低、强力损失大等问题^[30]。针对以上问题国内外学者开展了大量研究。

染色工艺条件对 PLA 染色性能影响较大, 因此国内外基于染色工艺条件展开了大量研究。Sisodia N 等^[31]比较了 PLA 纤维和 PET 纤维的性质特征, 提到 PLA 纤维对温度敏感的观点。PLA 纤维易水解, 温度升高则加速 PLA 水解, 导致染色后织物强力大幅度下降, 因此 PLA 织物染色的温度不易过高。孙红玉等^[32]研究了 PLA 纤维低温染色工艺, 优化了传统高温高压染色工艺, 降低了染色温度, 缩短了染色时间。Burkinshaw S M 等^[33]在传统染色的基础上发现利用超声波可以增强分散染料低温染色效果, 但是超声波在 80 °C 条件下, 会导致分散液分解, 然后织物颜色变浅, 颜色强度降低。张伟^[34]发现载体 CWP-910 对分散染料具有增溶助溶作用。PLA 织物通过载体 CWP-910 在中性染浴 85 °C 下染色 40 min 的染色深度与传统高温染色工艺染色深度接近, 极大的降低了染色过程中能源损耗, 解决了 PLA 纤维对温度敏感的问题, 染色工艺如图 1-2 所示。但由于温度的降低分散染料不能均匀的分散在中性染浴中, 染色过程需要加入大量分散剂 (NNO), 进一步加大了后期污水处理的难题。

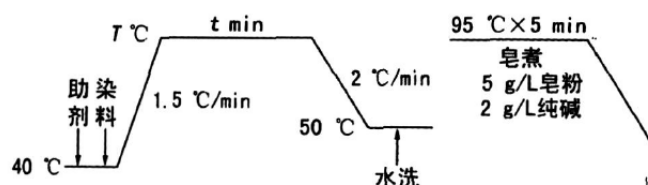


图 1-2 PLA 织物染色工艺

Figure 1-2 PLA fabric dyeing process

PLA 纤维与天然纤维相比结晶度相对较高、吸湿性较差，导致 PLA 织物染色后颜色更浅、上染率更低。为此专家学者通过 PLA 的预处理改善其染色性能。Yuan X 等^[35]探究了 PLA 纤维在磷酸缓冲盐溶液和稀碱溶液的影响，结果发现在稀 NaOH 中 PLA 纤维的降解既有本体降解又有表面降解。张婷等^[36]利用 NaOH 会使 PLA 纤维表面降解，研究了 PLA 纤维碱处理对其染色性能的影响。结果发现 PLA 织物经过碱液处理后再进行染色，织物的染料上染率明显增加，但织物表观颜色深度变化并不明显，染色后 PLA 织物的力学性能有所下降。针对表面处理给 PLA 造成的强力下降和染色不佳现象，Ying L^[37]采用氯化胆碱和草酸合成绿色环保的低共熔溶剂（DES）。该低共熔溶剂在不破坏 PLA 结构的前提下，可以物理刻蚀 PLA 表面，诱导表面粗糙化，增加小凹坑的数量，从而增大 PLA 的比表面积，加速染料的吸附和扩散，PLA 低共熔溶剂处理前后染色机理如图 1-3 所示。解决了因 PLA 表面受损所造成的强力下降和染色效果不佳的问题。同样赋予 PLA 纤维优异的低温染色性能，但工艺流程复杂需要反复清洗，未实现节能减排的目的。

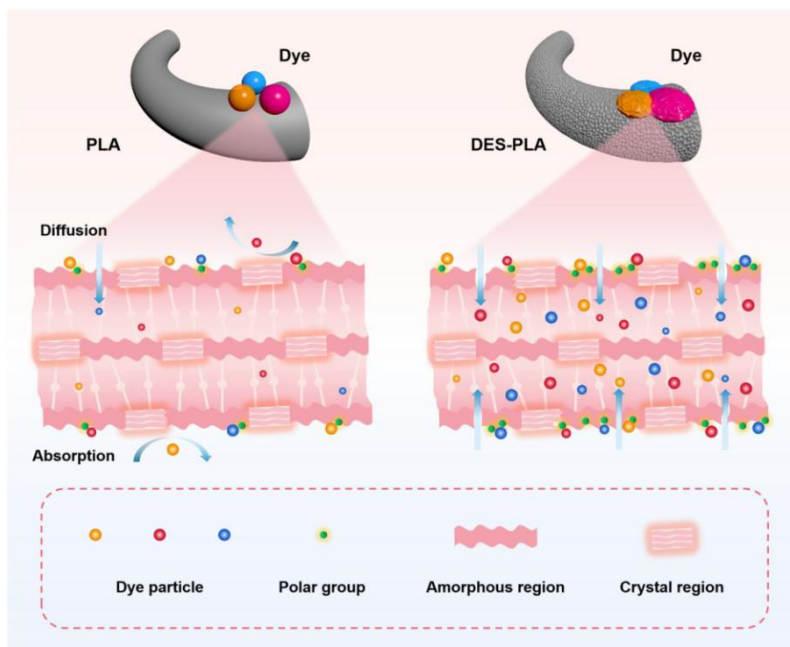


图 1-3 PLA 和 DES-PLA 低染色机理比较

Figure 1-3 Comparison of the dyeing mechanism between the original PLA and DES-PLA.

PLA 染色性能的提高不仅可以通过染色工艺和 PLA 织物预处理来实现，也可以通过筛选适合 PLA 染色的分散染料实现。不同结构的分散染料对 PLA 染色性能也会存在很大差异。因此，选择适合 PLA 织物染色的分散染料尤为重要。

刘娜等^[38]采用不同结构分散染料对 PLA 纤维进行染色,通过测试染色后 PLA 的 K/S 和染料上染率发现:染料用量 2% (owf)、染色温度为 110 °C 对 PLA 纤维染色提升性好得色深度较大、上染百分率最高,并且染色后的 PLA 织物皂洗牢度大于 4。宋明姝等^[39]进一步研究了不同种类分散染料在工艺条件下对 PLA 纤维的染色性能影响,研究发现染色温度对纤维色深影响较大的原因是不同种类的分散染料对于温度的敏感程度不同。高温偶氮类型染料提升性能较好,中温偶氮的其次,低温蒽醌的较差,在染料复配染色时要选择温度敏感相近的。为进一步明确分散染料结构与 PLA 纤维染色性能的关系,程晓红等^[40]选用两只吡啶啉酮系磺酰胺型分散染料 AY1 和 AY2 研究了 PLA 纤维的染色动力学。结果表明:吡啶啉酮系磺酰胺型分散染料在 110 °C、pH=5.0 的染色条件下对 PLA 染色,染色后 PLA 纤维效果最佳。薛孟芳等^[41]研究了 PLA 织物的增深染色工艺,对安诺可隆 PUD 系列、菲诺 AC 系列和龙盛 UNSE 系列进行了染色提升力测试。结果表明龙盛 UNSE 系列分散染料最应用于 PLA 织物的染色,染色后 PLA 织物颜色较深,耐摩擦牢度和耐皂洗色牢度均大于 4 级。安诺可隆 PUD 系列染色提升力最差,菲诺 AC 系列染色提升力较好,但织物色牢度较差。载体虽然对 PLA 染色效果有很大提升,但载体的适用范围太过单一,只能适用于部分分散染料。武奇奇^[42]对偶氮分散染料结构与 PLA 织物染色性能关系展开了研究,研究发现酯胺类化合物(90BHC)有助于 PLA 织物染色后 K/S 值的提高,为开发适合 PLA 染色的分散染料提供研究基础。

上述研究表明 PLA 传统水浴染色通过染色工艺和 PLA 织物预处理可在一定程度上改善其染色性能,但仍然存在废水难处理、染色能耗大等问题。目前也有研究探索新的染色介质如:超临界 CO₂、D5、液体石蜡等用于 PLA 染色。

1.4 PLA 纤维非水介质染色研究

随着社会的发展合成纤维的用量逐渐加大,传统分散染料染色带来的污染随之增加。全球印染厂在生产过程中每年使用数以万计的淡水和染料,产生不计其数的印染废水。然而部分厂家为降低费用,甚至将未及时处理的废水直接排放到周边的湖泊、农田、河流等区域。因此,纺织印染行业的污水排放加剧了生态环境的恶化。为解决水污染问题,无水染色技术脱颖而出,其中超临界 CO₂ 染色和非水溶剂染色成为国内外研究最多的非水介质染色的方法^[43-44]。

1.4.1 超临界 CO₂ 染色法

1988 年德国科学家开始研究超临界 CO₂ 染色技术, 该方法有效解决水资源问题, 成为一种新型生态染色技术。目前该染色方法已逐渐成熟, 被广泛用于聚酯纤维的染色^[45-46]。CO₂ 是一种性质稳定、无毒无害的气体, 经过高温高压处理使 CO₂ 气体转化为超临界流体。因此超临界 CO₂ 具备一定的溶解性和气体黏度^[47-49]。超临界 CO₂ 染色技术与传统染色技术相比具有许多优点, 如废物排放少、温室气体排放少、操作时间短、能耗低等。与此同时也存在一些弊端, 如染色只适用于涤纶等合成纤维织物, 且设备造价高, 安装维护相对昂贵, 对生产人员要求高^[50-52]。

涤纶是世界上产量第一的合成纤维被最早研究采用超临界 CO₂ 染色技术。Abate M T 等^[53]通过超临界 CO₂ 染色技术制备具有生物活性天然着色剂姜黄素。这种染料不需要媒染剂和织物预处理可直接上染 PET 织物, 染色过程中通过较低浓度的姜黄素便可获得较高的颜色深度。杨慕莹等^[54]利用自主研发的 SD-180 型超临界 CO₂ 流体染色机对绳状涤纶织物进行染色, 研究了染色温度和压力对超临界 CO₂ 染色性能的影响, 并得到了适宜的生产工艺条件。Gao D 等人^[55]首次成功设计并搭建改进了超临界 CO₂ 设备, 并采用 3 种合成染料对 PET 和棉织物进行染色, 扩大了设备的适用范围, 推动了超临界 CO₂ 染色的产业化发展。

随着超临界 CO₂ 染色技术在 PET 织物上广泛应用, 专家学者又尝试将该技术应用在更加绿色环保的 PLA 织物上。Räisänen R^[56]采用天然着色剂大黄素对 PLA 和 PET 织物进行超临界 CO₂ 染色, 结果发现染色后的织物色泽均匀、耐光性好。与传统水浴染色相比, 染后的织物颜色更亮, 色牢度相近。Bach 等^[57]采用超临界 CO₂ 染色技术对 PLA 纤维染色, 研究发现染色温度为 50 °C 时, 分散染料能够完全上染纤维, 但染色深度有待提高。当染色温度为 80 °C 时, 染料吸附量显著增加。当温度达到 95 °C 时, 超临界 CO₂ 染色后的 PLA 会收缩和硬化。杨文芳等^[58]通过实验证明了超临界 CO₂ 染色技术在 PLA 纤维上染色的可行性。通过采用正交试验法发现超临界 CO₂ 染色主要受染色温度、染色压力、染色时间等因素影响。在最佳染色温度 100 °C、时间 40 min、压力 20 MPa 条件下, 染色后的 PLA 织物比传统水浴染色 PLA 织物颜色更深、匀染性更好。虽然超临界 CO₂ 染色可实现无水染色, 但是染色温度高、压力大, 在能源消耗上并未降低。

1.4.2 非水溶剂染色

溶剂染色是以有机溶剂为染色介质对织物或纤维进行染色的一种方法，优点是不需要用水，溶剂可回收循环利用，具有较好的应用前景^[59-60]。目前，染色选择的溶剂包括液体石蜡、十甲基环戊硅氧烷（D5）非水介质染色、棉籽油/水体系、乙醇/水体系和二甲基亚砷（DMSO）、二甲基乙酰胺（DMAc）及混合溶剂体系等^[61]。

贾凯凯等^[62]将 DMSO 和碳酸二甲酯（DMC）两种溶剂混合作为活性染料纯棉筒子纱染色的染色介质。染后的棉织物具有良好的染色效果，且染色后混合溶剂和活性染料可以有效分离，实现回收再利用，筒子纱染色设备如图 1-4 所示。但整个染色过程工艺复杂、染色时间长、在溶剂回收利用上费时费力。李美琪等^[63]将液体石蜡（LP）非水介质应用于活性染料上染纯棉织物，并对比了 LP、D5、水三种介质体系染色后纯棉织物的染色性能。结果表明，在相同温度和 pH 条件下，LP 非水介质和 D5 非水介质体系对活性染料水解率影响相近，且均低于水浴体系的对活性染料水解率的影响。王丽君等^[64]将 LP 非水介质应用于涤纶织物分散染料染色上，并与 D5 介质分散染料染色相比较。研究发现 D5 介质更适合分散染料上染涤纶织物，染色后的涤纶织物得色量更高，且色牢度与传统水浴染色相当。



图 1-4 筒子纱染色设备

Figure 1-4 Package dyeing machine

在这些溶剂体系中，D5 是一种无毒无害对环境友好的环保型溶剂，最早用于干洗领域，而目前被广泛作为染色介质。因此，D5 被认为是最有前途的非水

染色有机溶剂之一^[65]。D5 已被研究用作活性染料棉染色、酸性染料蚕丝染色和分散染料 PET 纤维染色的介质^[66]。特别是 D5 作为 PET 纤维染色介质，近年来已被广泛研究。浙江理工大学的刘今强团队以 D5 为介质，探索了分散染料上染涤纶的研究，结果表明在 D5 体系中添加少量的水可以提高分散染料对涤纶的染色性能^[67]。吴浩等^[68]基于 D5 高沸点的性质，以其作为介质进行分散染料染色时，发现无需高压设备即可实现高温染色，并且染色效果超过传统水浴染色，染色工艺流程如图 1-5 所示。翟世雄等^[69]以 D5 为非水介质对涤锦混纺织物进行染色性能研究，结果发现水的加入可以促进染色，得出了较为适宜的加水量和适宜的工艺条件，证实了 D5 作为一种清洁、生态性介质具有取代水作为染色介质的潜力。

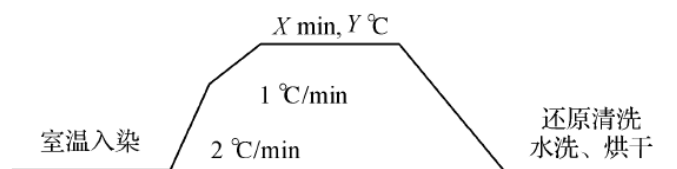


图 1-5 分散染料 D5 染色工艺流程

Figure 1-5 Dyeing process of disperse dye D5

D5 非水介质不仅在分散染料有广泛应用，在活性染料上也有所突破。朱晓磊等^[70]通过合成活性染料对棉织物进行非水介质染色。证明了 D5 介质同样也可以用于活性染料上染棉织物，染色后棉织物的上染率和固色率比传统水浴染色更高。楚天舒等^[71]采用正辛醇、AEO-3 和 D5 制成硅基非水介质染色，并用于活性染料罗布麻/棉织物染色。研究表明，硅基非水介质活性染料染色水、盐和碱用量少，与传统染色相比染色 K/S 更高，耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度均在 4 级及以上。以 D5 为介质染色基本不用水、无需添加任何分散剂，达到减排、绿色环保的目的，具有极好的工业应用前景^[72-73]。然而，用 D5 作为 PLA 染色介质的研究报道较少。本课题组前期研究了采用商品化分散染料探究了 PLA 以 D5 为介质非水染色的可行性，研究结果表明商品分散染料采用 D5 作为染色介质可以用于 PLA 的染色，且染色性能较好^[74]。

1.5 研究目的、内容及创新点

1.5.1 研究目的

本论文针对 PLA 织物以水为染色介质的传统高温高压染色存在上染率低、

得色浅、易水解受损等问题，围绕 PLA 织物非水介质染色开展相关研究。为此，通过本论文的研究将预期达到以下三个研究目标：

（1）研究非水染色工艺对 PLA 分散染料染色性能的影响。优化适合 PLA 织物非水染色的介质，优化非水介质染色的工艺条件。

（2）研究不同分散染料分子结构对 PLA 织物非水染色的影响，明确分散染料分子结构与 PLA 非水染色性能之间的关系。探明适合 PLA 织物非水染色的分散染料结构类型。

（3）通过分散染料在 D5 介质中热力学（染色亲和力、染色热和染色熵等）和动力学（扩散系数和扩散活化能等）研究，明确分散染料非水介质染色的染色机理。

1.5.2 研究内容

本论文为实现上述研究目标，将开展以下研究内容，具体如下：

（1）PLA 非水介质染色及工艺条件优化

研究分散染料非水染色工艺（染料浓度、温度、时间、升温速率、后处理工艺等参数）对 PLA 无水染色性能的影响（包括染色深度、染色牢度等性能），探明适合 PLA 分散染料非水染色的染色工艺；选择不同的非水染色介质对 PLA 染色，并与传统水浴染色对比，优化适合 PLA 分散染料染色的非水染色介质。

（2）不同分子结构分散染料对 PLA 织物非水介质染色性能研究

研究不同结构分散染料对 PLA 织物 D5 介质染色性能的影响（包括染色深度、染色牢度、染料上染率、溶解度等性能）。分析分散染料结构对 PLA 织物 D5 介质染色性能的影响，得到适合 PLA D5 介质非水染色的分散染料结构。

（3）染色过程中 D5 介质对分散染料和 PLA 的影响及染色机理

在最优的染色工艺条件下，研究染色过程中 D5 介质对 PLA 和分散染料的影响讨论染色后 PLA 织物强力下降的原因；通过研究 PLA 在 D5 介质中染色动力学和热力学分析其染色机理，主要研究分散染料 D5 介质 PLA 织物染色不同温度下的上染速率曲线、扩散系数和扩散活化能，分析分散染料 PLA 织物染色动力学；研究分散染料 D5 介质 PLA 织物染色的吸附等温线、染色热和染色熵，明确分散染料 D5 介质 PLA 织物染色的染色热力学。

（4）不同促进剂对 PLA D5 非水介质染色性能的研究

研究不同种类促进剂对 PLA 织物 D5 介质染色性能的影响；研究不同浓度

促进剂对分散染料 D5 介质染色性能的影响；研究促进剂对不同分散染料 D5 介质染色性能的影响。

1.5.3 创新点

基于上述内容的研究，本论文具有以下创新点：

（1）以 D5 为介质采用分散染料用于 PLA 非水染色，并研究开发适合 PLA D5 介质染色的染色工艺。针对分散染料不同结构，研究筛选出适合 PLA D5 介质染色的分散染料结构，具有一定的创新性。

（2）对 D5 和水不同介质中 PLA 染色后机械性能强力损失的原因开展研究，对染色前后的 PLA 的化学结构、超分子结构、结晶性能和分子量等的分析，明确了 PLA 染色过程中机械强力损失的原因，具有一定的创新性。

第 2 章 分散染料非水介质染色及工艺条件优化研究

2.1 引言

根据 2021 年统计的数据显示，我国纺织印染行业产生的废水量逐年增加，已经成为工业系统中重点污染源之一，其废水总量占整个纺织行业的 80%^[75-76]。目前国内外大量研究少水和无水染色技术，其中包括以下几个方面：有机溶剂染色、超临界二氧化碳染色、升华染色、气相染色等^[77]。这些染色方法也存在一些不足，如染色效果不理想、染色工艺复杂、染色设备要求高等问题，甚至一些染色方法会产生难以处理有毒有害物质。在非水介质染色领域中，D5 的气味、色度以及外观和粘度等与纯水相近，是一种安全和环保的化学品，对人类和对环境没有危害的非水介质^[78-79]。并且无论是商品分散染料，还是纯分散染料在 D5 介质中的溶解性和分散能力都远高于在水介质，表明 D5 具有替代水作为环保型染色介质的潜质^[80-82]。

本章采用纯分散染料对 PLA 织物 D5 介质染色，研究染色过程中具体的染色工艺条件包括染料浓度、染色温度、染色时间、浴比等对 PLA 染色性能的影响，得到优化的染色工艺条件。并与传统水浴或其他非水介质染色后 PLA 织物的染色性能和机械性能进行对比，探讨 D5 作为 PLA 非水染色介质的可能性。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和化学试剂

PLA 织物：浙江伟星实业发展股份有限公司提供。

本章使用的化学试剂见表 2-1 所示。

表 2-1 化学试剂

Table 2-1 Chemical reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
C.I.分散蓝 79	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
C.I.分散橙 30	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
C.I.分散红 167	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
十甲基环五硅氧烷 (D5)	分析纯	广东利美化工有限公司

续表 2-1

纯碱 (Na_2CO_3)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
保险粉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

2.2.2 实验仪器

本章所用的主要实验仪器见表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
红外线高温染色机	BM-24B	杭州百铭仪器有限公司
分析天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析仪器有限公司
断裂强力测试仪	YG(B)026G	温州荣达电子技术有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谱仪器设备有限公司
摩擦色牢度测试仪	Y571B	常州市双固顿达机电科技有限公司
水浴恒温振荡器	SHA-C 型	金坛市杰瑞尔电器有限公司

2.2.3 实验方法

染色工艺：染料浓度为 2% (o.w.f)，染色浴比为 20:1，常温入染，以 3 °C/min 的速率将染色温度从 30 °C 升高到 80 °C，然后以 2 °C/min 的速率升温，当达到指定温度时保温 40 min，然后降至室温。染色完成后，用 D5 在 80 °C 下将 PLA 织物洗涤两次，每次 15 min，冷却至室温后在 60 °C 下烘干。

PLA 织物在 D5 介质中分散染料染色工艺条件优化。

(1) 根据上述的染色工艺流程，选择不同的染料浓度 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%，o.w.f) 对 PLA 织物进行染色，优化染料浓度。

(2) 根据上述的染色工艺，选择不同的染色温度 (100 °C、110 °C、120 °C、130 °C、140 °C) 对 PLA 织物进行染色，优化染色温度。

(3) 根据上述的染色工艺，选择不同的染色时间 (20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、80 min、100 min、120 min) 对 PLA 织物进行染色，优化染色时间。

(4) 根据上述的染色工艺，选择不同的浴比 (10:1、15:1、20:1、30:1、50:1) 对 PLA 织物进行染色，优化染色浴比。

对染色后 PLA 织物的 K/S 值、断裂强力和摩擦牢度进行测试。

2.2.4 PLA 传统水浴染色

传统水浴染色工艺：染料浓度为 2% (o.w.f)，染色浴比为 20:1，扩散剂 NNO 2 g/L；常温入染，以 3 °C/min 的速率将染色温度从 30 °C 升高到 80 °C，然后以 2 °C/min 的速率升温，当达到 120 °C 时在该温度下保温 40 min，然后降至室温。还原清洗：纯碱 2 g/L，保险粉 2 g/L，浴比 20:1，60 °C，处理 15 min，冷却至室温后在 60 °C 下烘干。

2.2.5 液体石蜡为介质 PLA 染色

参考本章 2.1.3 染色工艺。

2.2.6 测试方法

2.2.6.1 性能测试和表征

(1) K/S 值

PLA 织物染色深度 (K/S) 通过 Datacolor 650 分光光度计在 10° 由观察者用 D65 光源测定，该值由等式 (1) 计算。颜色数据是在样品的三个不同点进行测量的平均值。

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

其中 K 是吸收系数，S 是散射系数，R 是染色样品在最大吸收波长的反射率。

(2) 耐摩擦牢度

参考 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》测定染色后 PLA 织物的耐摩擦色牢度。

(3) 断裂强力

PLA 织物的断裂强力由 YG(B) 026G 电子织物拉伸试验机根据 GB/T 3916-2013 标准测定。取三次测试结果的平均值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 染料浓度对 PLA 织物染色性能的影响

在 D5 介质中不同浓度的分散染料对 PLA 织物进行染色，其对染色性能和机械性能的影响如表 2-3 所示。

表2-3 不同染料浓度PLA织物的染色性能和断裂强力

Table 2-3 Dyeing properties and breaking strength of PLA fabric with different dye dosage

染料 名称	浓度 (% o.w.f)	K/S	摩擦牢度		断裂强 力保留 率(%)	样品
			干摩擦	湿摩擦		
C.I.分 散红 167	0.5	10.07	4	4-5	81.04	
	1.0	20.00	3	3-4	88.05	
	1.5	22.42	3-4	4-5	87.41	
	2.0	25.31	3-4	4-5	80.70	
	2.5	26.78	3-4	4	82.41	
C.I.分 散橙 30	0.5	13.58	4-5	5	88.35	
	1.0	20.44	4-5	4-5	78.57	
	1.5	25.41	3-4	4-5	89.02	
	2.0	32.54	3-4	4-5	85.30	
	2.5	32.92	4	4-5	88.45	
C.I.分 散蓝 79	0.5	10.75	3-4	4-5	82.13	
	1.0	21.07	4-5	4-5	84.05	
	1.5	27.47	3-4	4-5	82.74	
	2.0	28.97	3-4	4	89.27	
	2.5	29.68	4-5	4-5	87.99	

从表 2-3 可以看出，PLA 织物的 K/S 值随着染料浓度的增加而增大，当染料浓度为 2%（o.w.f）时，PLA 织物的 K/S 值较大，继续增加染料浓度 PLA 织物的 K/S 值增加不明显。如表 2-3 所示，PLA 织物经过不同浓度的分散染料染色后，无论是干摩擦牢度还是湿摩擦牢度均可达到 3-4 级以上，断裂强力保留率均在 82%以上。分散染料的浓度对 PLA 织物的断裂强力影响较小。因此，分散染料最适宜的浓度为 2%（o.w.f）。

2.3.2 染色温度对 PLA 织物染色性能的影响

染色温度对 PLA 织物 D5 介质染色的染色性能影响如表 2-4 所示。

表2-4 不同温度PLA织物的染色性能和断裂强力

Table 2-4 Dyeing properties and breaking strength of PLA fabric at different temperatures

染料名称	温度 (°C)	K/S	摩擦牢度		断裂强 力保留 率(%)	样品
			干摩擦	湿摩擦		
C.I.分散红 167	100	17.37	4	4-5	88.17	
	110	24.12	3	3-4	85.70	
	120	25.31	3-4	4-5	80.70	
	130	28.64	4	4-5	67.29	
C.I.分散橙 30	100	29.32	4	4-5	94.79	
	110	31.49	4	4-5	96.31	
	120	32.54	3-4	4-5	85.30	
	130	33.37	4	4-5	66.74	
C.I.分散蓝 79	100	17.10	4	4	89.21	
	110	24.06	4	4-5	89.96	
	120	28.97	3-4	4	89.27	
	130	30.03	4	4-5	64.39	

从表 2-4 可以看出, PLA 织物染色后的 K/S 随染色温度的升高而增加。当温度达到 120 °C 时, 染色后的 PLA 织物 K/S 较高, 当温度继续升高至 130 °C 时, K/S 值略有增加, 表明 K/S 值不会随染色温度升高一直增加。当温度高于 120 °C 时, 温度可能会影响染料吸附和解吸的平衡状态, 解吸速率大于吸附速率, 导致 PLA 织物上的染料解吸回到染料溶液中, K/S 值降低。PLA 织物在不同温度下的干、湿摩擦牢度均达到 3-4 级以上, 且不同温度间无明显差异, 说明温度升高对 PLA 织物的摩擦牢度影响不大。当温度达到 120 °C 时, 断裂强力保留率仍处在 80% 以上。而染色温度为 130 °C 时, PLA 织物的断裂强力明显降低, 断裂强力保留率为 70% 以下。说明 130 °C 下纤维产生明显的热损伤。因此, PLA 分散染料 D5 介质染色较适宜的染色温度为 120 °C。

2.3.3 染色时间对 PLA 织物染色性能的影响

不同染色时间对 PLA 织物 D5 介质染色的染色性能和机械性能影响如表 2-5 所示。

表2-5 不同染色时间PLA织物的染色性能和断裂强力

Table 2-5 Dyeing properties and breaking strength of PLA fabric at different dyeing time

染料 名称	时间 (min)	K/S	摩擦牢度		断裂强力保 留率(%)	样品
			干摩擦	湿摩擦		
C.I.分 散红 167	10	23.26	4	5	79.66	
	20	27.34	4-5	5	74.71	
	30	27.89	4	4-5	74.13	
	40	29.48	4-5	4-5	73.65	
	50	29.45	4	4-5	71.82	
	60	29.94	3-4	4-5	69.32	
	80	29.31	3-4	4-5	69.57	
	100	29.68	4	4-5	70.03	
	120	29.84	4	4-5	67.38	
C.I.分 散橙 30	10	30.89	4-5	5	78.41	
	20	32.14	4	4-5	75.82	
	30	32.11	4-5	4-5	74.97	
	40	32.44	4-5	5	73.51	
	50	32.60	4	4-5	73.41	
	60	32.54	3-4	4-5	70.24	
	80	32.69	4	4-5	70.97	
	100	33.63	4	4-5	65.61	
	120	35.06	4	5	65.06	
C.I.分 散蓝 79	10	28.89	4	4-5	75.24	
	20	31.28	4-5	4-5	72.49	
	30	32.52	4-5	5	72.90	
	40	32.18	4	4-5	71.34	
	50	32.71	3-4	4-5	68.73	
	60	32.38	4	4-5	67.96	
	80	32.87	4	4-5	66.83	
	100	32.35	3-4	4	65.73	
	120	28.89	4	4-5	75.24	

从表 2-5 中可以看出, 随着染色时间从 10 min 到 40 min, PLA 织物的 K/S 值增加较明显, 之后其 K/S 值增加不明显, 甚至略有下降。表明 PLA 纤维以 D5 为介质的分散染料染色在 40 min 时吸附接近饱和。染色后 PLA 织物的摩擦牢度

可达到 3-4 级以上。如表 2-5 所示, 随着染色时间的增加, 染色的 PLA 织物的断裂强力保留率逐渐降低。当染色时间超过 50 min 时, 染色的 PLA 织物的断裂强力保留率下降到 70% 左右。因此, 综合考虑染色 K/S 值和对机械强度的影响, 染色时间不宜过长, 最适宜的染色时间为 40 min。

2.3.4 浴比对 PLA 织物染色性能的影响

不同浴比对 PLA 织物 D5 介质染色的染色性能影响如表 2-6 所示。

表 2-6 不同浴比 PLA 织物的染色性能和断裂强力

Table 2-6 Dyeing properties and breaking strength of PLA fabric with different bath ratios

染料名称	时间 (min)	K/S	摩擦牢度		断裂强力保 留率(%)	样品
			干摩擦	湿摩擦		
C.I.分散 红 167	10:1	29.51	4-5	4-5	73.39	
	15:1	27.71	4	4-5	71.39	
	20:1	25.47	4	4-5	68.73	
	30:1	20.34	4-5	4-5	74.36	
	50:1	17.85	5	5	76.18	
C.I.分散 橙 30	10:1	29.12	4-5	5	79.09	
	15:1	28.16	4	5	73.15	
	20:1	27.93	4-5	5	73.21	
	30:1	25.29	4	4-5	69.39	
	50:1	18.63	5	5	66.73	
C.I.分散 蓝 79	10:1	28.87	4	4-5	74.12	
	15:1	28.43	4	4-5	74.79	
	20:1	27.80	4-5	5	75.64	
	30:1	27.51	4	4-5	76.48	
	50:1	21.19	4-5	5	66.79	

从表 2-6 可以看出, 染色后的 PLA 织物 K/S 值随着浴比增大而降低, 增大浴比相当于降低分散染料在溶液中浓度, 所以不利于染料进入纤维, K/S 值会不断减小。染色后的 PLA 织物摩擦牢度达到 4 级以上, 断裂强力保留率在 70% 左右。通过对比发现当浴比大于 20:1 时, 断裂强力保留率下降明显, 表明 D5 可能在较高的浴比下对 PLA 产生更大的影响。综合考虑, PLA 织物在 D5 介质中染色最适宜的浴比是 10:1。

2.3.5 PLA 织物传统水浴染色与 D5 染色性能对比

在 D5 介质中, 采用纯分散染料以最佳染色工艺对 PLA 织物进行染色, 与相同浓度的纯分散染料采用传统水浴染色 PLA 织物的染色性能进行对比, 如表 2-7 所示。

表2-7 传统水浴染色与D5介质染色性能比较

Table 2-7 Comparison of dyeing properties between traditional water bath dyeing and D5 medium

染料	介质	K/S	摩擦牢度		水洗牢度						断裂强力 保留率 (%)	样品 图片
			干	湿	a	b	c	d	e	f		
C.I.分散 红 167	水	30.81	4	4-5	3	4	3-4	3	3	3	45.71	
	D5	29.56	4	4-5	4	4-5	3-4	3-4	3	3-4	73.39	
C.I.分散 橙 30	水	29.49	4	4	3-4	4	4	4	3-4	3	51.43	
	D5	29.12	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4	3	79.09	
C.I.分散 蓝 79	水	28.23	3-4	4	4-5	5	4	4	3-4	4	45.84	
	D5	27.27	3-4	4	4-5	4-5	3-4	3-4	3-4	4	74.12	

a,羊毛; b,腈纶; c,涤纶; d,尼龙; e,棉; f,醋酸布。

从表 2-7 中可以看出, 相同染色条件下, D5 作为染色介质染色的 PLA 织物的 K/S 值略低于传统水浴染色的 K/S 值。以 D5 为介质染色的 PLA 织物的摩擦色牢度、水洗色牢度与传统水浴染色相当, 但 D5 介质染色的断裂强力保留率远高于传统染色。因此, 分散染料以 D5 为介质对 PLA 进行染色是可行的, 且对 PLA 织物的物理机械性能影响较小。

2.3.6 PLA 织物液体石蜡与 D5 介质染色性能对比

在最佳工艺条件下, 用纯分散染料以 D5 为介质对 PLA 织物进行染色, 与相同浓度的纯分散染料采用液体石蜡为介质染色的 PLA 织物染色性能进行对比, 如表 2-8 所示。

表2-8 液体石蜡为染色介质与D5为介质染色性能对比

Table 2-8 Comparison of dyeing performance between liquid paraffin and D5 as dyeing media

染料 名称	时间 (min)	K/S	摩擦牢度		断裂强力	
			干摩擦	湿摩擦	保留率 (%)	样品
C.I.分散红 167	D5	29.56	4	4-5	73.39	
	液体石蜡	13.37	3-4	3-4	62.38	
C.I.分散橙 30	D5	29.12	4-5	5	79.09	
	液体石蜡	17.03	4	4	63.37	
C.I.分散蓝 79	D5	27.27	4	4-5	74.12	
	液体石蜡	12.08	4-5	5	61.46	

从表 2-8 中可以看出，在相同染色工艺条件下，采用 D5 作为染色介质染色的 PLA 织物的 K/S 值大于以液体石蜡为染色介质染色的 K/S 值。不仅如此，以 D5 为介质染色的 PLA 织物的摩擦色牢度和断裂强力保留率也高于液体石蜡染色后的。因此，分散染料对 PLA 织物染色采用 D5 为介质更适宜。

2.4 本章小结

选择 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 79 三种纯分散染料在 D5 介质进行 PLA 染色研究，通过单因素实验优化了染料浓度、染色温度、染色时间、染色浴比等工艺条件。PLA 织物采用分散染料在 D5 介质中染色的最佳染色工艺条件为：分散染料浓度为 2% (o.w.f)，染色温度为 120 °C，染色时间为 40 min，浴比 10:1。C.I 分散蓝 79、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散红 167 在 D5 介质中对 PLA 织物染色后，织物的染色深度、摩擦色牢度和水洗色牢度可达到相同染色条件下传统水浴染色的效果，但其对 PLA 的机械性能影响更小。因此，本章研究表明 PLA 织物以 D5 为介质分散染料染色是可行的。

第3章 分散染料结构对 PLA 织物 D5 介质染色影响研究

3.1 引言

上一章讨论了染色工艺对 PLA 织物 D5 介质染色效果的影响，优化了 PLA 织物以 D5 为染色介质的染色工艺，比较了 D5 介质染色与传统水浴染色的差异，以及 D5 介质与液体石蜡介质染色后 PLA 织物染色性能的差异。然而相同染色工艺条件下，采用不同结构分散染料进行染色，染后的织物也会存在明显差异。

分散染料是一种非离子型染料，分子结构比较小并且不带水溶性基团。分散染料主要分为三大类，然而对于不同类型分散染料，其染色效果也存在明显差异^[83]。偶氮型分散染料又可分为单偶氮型和双偶氮型，单偶氮型分散染料生产工艺简便，生产成本较低，颜色比较齐全^[84]。双偶氮型分散染料的品种较少，升华牢度较差，具有良好的耐日晒牢度。蒽醌类分散染料色光丰富且饱和度高，具有良好的耐晒牢度。杂环类分散染料由于染料结构较多，该染料色光鲜艳、发色强度高、色牢度好、染色性能较佳。

本章在上一章优化的 D5 介质 PLA 织物染色工艺条件下，研究不同结构的分散染料采用 D5 介质用于 PLA 染色的染色性能。研究不同结构分散染料 D5 介质染色染料上染率及溶解度，明确分散染料分子结构对 PLA 织物非水介质染色性能的影响，优化适合 PLA 织物分散染料 D5 介质染色的分散染料结构类型。

3.2 实验部分

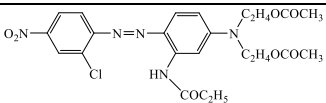
3.2.1 实验材料和化学试剂

PLA 织物：浙江伟星实业发展股份有限公司提供。

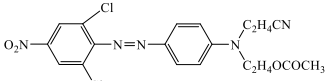
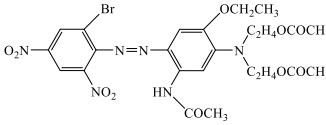
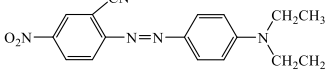
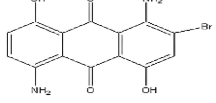
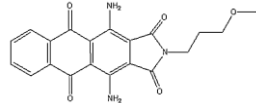
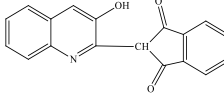
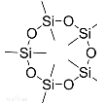
本章使用的化学试剂见表 3-1 所示。

表 3-1 化学试剂

Table 3-1 Chemical reagents

试剂名称	结构类型	分子结构式	生产厂家
C.I.分散红 167	单偶氮（含酯基）		杭州福莱蒽特股份有限公司

续表 3-1

C.I.分散橙 30	单偶氮（含酯基）		杭州福莱蒽特股份有限公司
C.I.分散蓝 79	单偶氮（含酯基）		杭州福莱蒽特股份有限公司
C.I.分散红 73	单偶氮（含氰基）		杭州福莱蒽特股份有限公司
C.I.分散蓝 56	蒽醌（含溴基）		上海安诺其集团股份有限公司
C.I.分散蓝 60	蒽醌杂环		上海安诺其集团股份有限公司
C.I.分散黄 54	喹啉		上海安诺其集团股份有限公司
十甲基环五硅氧烷 (D5)	分析纯		广东利美化工有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	99.5%		天津市永大化学试剂有限公司

3.2.2 实验仪器

本章所用的主要实验仪器见表 3-2 所示

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
红外线高温染色机	BM-24B	杭州百铭仪器有限公司
分析天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析仪器有限公司
断裂强力测试仪	YG(B)026G	温州荣达电子技术有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谐仪器设备有限公司
摩擦色牢度测试仪	Y571B	常州市双固顿达机电科技有限公司
集热式磁力加热搅拌器	DF-1	常州国宇仪器制造有限公司

3.2.3 实验方法

(1) 分散染料 D5 介质 PLA 染色

参照 2.1.3 具体染色工艺进行。

(2) 不同染色温度对分散染料溶解度的影响

将过量的染料加入一定量的 D5 中，制成 D5 的染料饱和溶液，加热至 60 °C、80 °C、100 °C、110 °C、120 °C 等，并保温 30 min，吸取一定量的染料 D5 溶液，加 DMF 于容量瓶（25 mL）中定容至某刻度。然后测其大吸收波长下的吸光度，通过染料浓度-吸光度标准曲线可计算出不同温度下染料的溶解度。

3.2.4 测试方法

(1) 分散染料最大吸收波长测定

分别配制 0.3 g/L 的分散染料用分光分计测其不同波长下的吸光度值，吸光度最大值对应的吸收波长即为最大吸收波长。

(2) 染料浓度-吸光度标准曲线的绘制

精确称取一定量分散染料溶于 DMF 中，配成 50 mL 染液（0.5 g/L）。分别取 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL 于容量瓶中，用 DMF 定容，用 DMF 作参比液，在各自染料的最大吸收波长下测定其吸光值。并以吸光度为纵坐标，所取染液浓度为横坐标作图得染料浓度-吸光度标准曲线。

(3) 染色后 PLA 织物上染料吸附量的测定

准确称取不同结构分散染料染色后 PLA 织物 0.1000 g 于 50 mL 烧杯中，并滴加 10 mL 的 DMF，最后在 120 °C 条件下加热 30 min 将剥色下来的溶液取一定量定容至 25 mL，并测定染料最大吸收波长处的吸光度，根据染料浓度-吸光度标准曲线计算 PLA 上染料的吸附量。

(4) 性能测试和表征

其他性能测试参考 2.1.6 测试方法进行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 不同结构染料对 PLA 织物染色性能影响

在上述最佳染色工艺条件下，用不同结构的分散染料对 PLA 织物 D5 介质染色。染料结构对 PLA 织物染色性能和机械性能的影响如表 3-3 所示。

表 3-3 不同结构分散染料 PLA 织物的染色性能和断裂强度

Table 3-3 Dyeing properties and breaking strength of PLA fabric with disperse dyes with different chemical structures

染料名称	K/S	摩擦牢度		断裂强力保 留率(%)	染料结构	样品
		干	湿			
C.I.分散红 167	29.56	4	4-5	73.39	单偶氮	
C.I.分散橙 30	29.12	4-5	4-5	79.09	单偶氮	
C.I.分散蓝 79	27.27	3-4	4	74.12	单偶氮	
C.I.分散红 73	26.93	4	4-5	70.23	单偶氮	
C.I.分散黄 54	8.49	4-5	4-5	78.77	喹啉	
C.I.分散蓝 56	14.64	4-5	4-5	79.41	蒽醌	
C.I.分散蓝 60	1.76	4	4-5	71.50	蒽醌杂环	

从表 3-3 中可以看出不同结构的分散染料在 D5 介质中对 PLA 织物的染色性能表现出明显的差异。通过不同结构分散染料染色后的 PLA 织物照片也能清晰地看到不同染料之间颜色深度的差异。C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30、C.I.分散蓝 79 和 C.I.分散红 73 四种单偶氮结构的分散染料染色后 PLA 织物的 K/S 值较高。C.I.分散黄 54、C.I.分散蓝 56 和 C.I.分散蓝 60 三种喹啉和蒽醌类结构染料染色后织物较浅。在单偶氮结构的染料中，C.I.分散红 73 染色后 PLA 织物的 K/S 值最低。可能因为除了 C.I.分散红 73，其他单偶氮结构染料中存在酯基 ($-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$)，PLA 属于脂肪族聚酯，具有酯基的分散染料与 PLA 具有较高的亲和力，有利于染料的染色，因此染色后的 PLA 织物具有较高的 K/S。C.I.分散蓝 56 和 C.I.分散蓝 60 是两种蒽醌结构的分散染料，其中蒽醌含溴基 C.I.分散蓝 56 染色后 PLA 织物的 K/S 值远高于蒽醌杂环类的 C.I.分散蓝 60。因此，与单偶氮结构染料相比，具有蒽醌结构的分散染料在 PLA 织物上的得色量较低；与蒽醌杂环类分散染料相比，具有蒽醌含溴基分散染料在 PLA 织物上的得色量更高。

不同结构分散染料染色后 PLA 织物的摩擦牢度和断裂强力保留率如表 3-3 所示。不同结构分散染料染色后 PLA 织物的干摩擦和湿摩擦牢度等级均在 4 级以上，不同结构染料之间无明显差异。染色后 PLA 织物的断裂强力也表现出相似的趋势，没有明显差异。染色后 PLA 织物的所有断裂强力保留率都高于 70%。因此，单偶氮结构的分散染料，尤其是分子结构中含有酯基的分散染料，在以

D5 为介质时更适合 PLA 织物染色。

3.3.2 PLA 织物上不同结构分散染料的吸附量和上染率

在最佳染色工艺条件下，用不同结构的分散染料在 D5 对 PLA 织物进行染色。并根据各个分散染料的标准曲线计算出染料的吸附量和上染率，结果如表 3-4 所示。

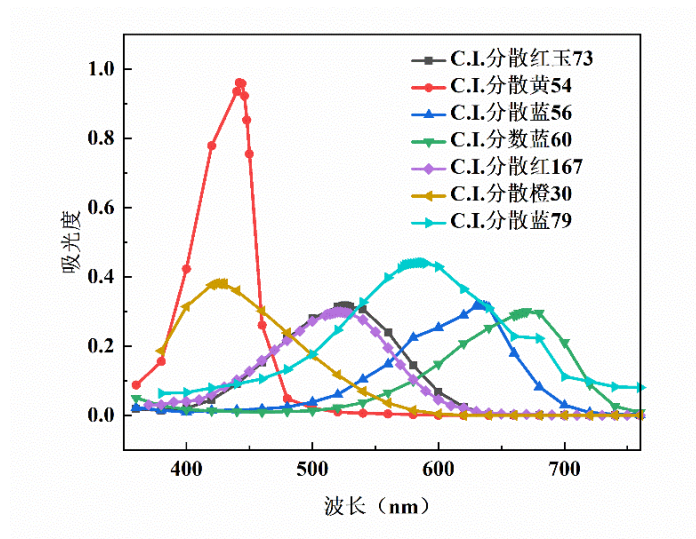


图 3-1 不同染料的吸收光谱曲线

Fig. 3-1 absorption spectrum curves of different dyes

通过图 3-1 可知 C.I.分散红 73、C.I.分散黄 54、C.I.分散蓝 56、C.I.分散蓝 60、C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30、C.I.分散蓝 79 的最大吸收波长分别为 526 nm、442 nm、632 nm、670 nm、520 nm、424 nm、586 nm。

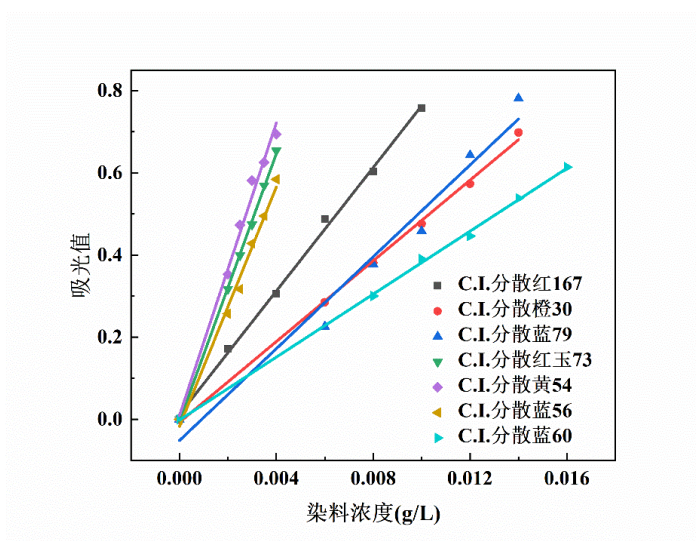


图 3-2 不同浓度染料浓度-吸光度标准曲线

Figure 3-2 Standard curve of dye concentration-absorbance with different concentrations

由图 3-2 可以得到 C.I.分散红 73、C.I.分散黄 54、C.I.分散蓝 56、C.I.分散蓝 60、C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30、C.I.分散蓝 79 的染料浓度-吸光度标准曲线分别为 $y=162.85x-0.00496$ $R^2=0.99899$ 、 $y=178x+0.00933$ $R^2=0.98902$ 、 $y=145.65x-0.01729$ $R^2=0.98888$ 、 $y=38.3x-0.00167$ $R^2=0.9986$ 、 $y=75.14286x+0.01162$ $R^2=0.99678$ 、 $y=49.11622x-0.00714$ $R^2=0.99775$ 、 $y=55.89459x-0.05162$ $R^2=0.96269$ 。

表 3-4 不同结构分散染料在 PLA 织物上的吸附量和上染率

Table 3-4 Adsorption and dyeing rate of disperse dyes with different structures on PLA fabric

染料名称	染料结构	K/S	染料吸附量 (mg/g)	上染率 (%)
C.I.分散红 167	单偶氮	29.56	8.30	41.65
C.I.分散橙 30	单偶氮	29.12	14.81	74.08
C.I.分散蓝 79	单偶氮	27.27	3.92	19.60
C.I.分散红 73	单偶氮	26.93	3.84	19.19
C.I.分散黄 54	喹啉	8.49	2.34	11.37
C.I.分散蓝 56	蒽醌	14.64	2.31	11.51
C.I.分散蓝 60	蒽醌杂环	1.76	1.23	5.94

从表 3-4 不同结构分散染料在 PLA 织物上的吸附量和上染率可以发现，C.I.分散橙 30 的染料吸附量和上染率最大，分别为 14.81 mg/g 和 74.08%。C.I.分散橙 30 是单偶氮含酯基结构的分散染料，C.I.分散红 73、是单偶氮含氰基结构的分散染，染料吸附量和上染率别为 3.84 mg/g 和 19.19%，介于单偶氮含酯基结构和喹啉、蒽醌结构分散染料中间。

C.I.分散黄 54、C.I.分散蓝 56 和 C.I.分散蓝 60 分别是喹啉、蒽醌（含溴基）、蒽醌杂环结构分散染料，这三种结构分散染料 D5 介质染色后，染料的吸附量和上染率较低。结果表明，具有单偶氮结构并且含有酯基的分散染料以 D5 为介质上染 PLA 织物可以获得相对较高的得色量和上染率。

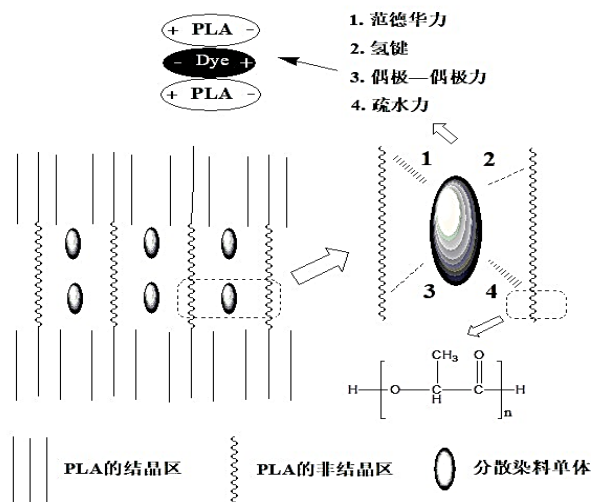


图 3-3 分散染料与 PLA 相互作用

Figure 3-3 Interaction between disperse dyes and PLA

由图 3-3 可知，在高温高压条件下，染料分子可以渗透上染到 PLA 纤维中。染料分子通过非共价键与 PLA 纤维相互作用，包括范德华力、氢键、偶极-偶极力和疏水力等。染料分子和 PLA 链之间存在范德华力。偶极-偶极力是极性染料分子和 PLA 链之间的分子间力。基于相似结构溶解的原理，疏水性分散染料可以在聚乳酸织物上染色，其中单偶氮染料分子上的酯基（ $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ ）与 PLA 具有较高的亲和力，有助于染料顺利上染到 PLA 纤维内部。

3.3.3 分散染料 D5 介质中溶解度

研究在 D5 介质中分散染料不同温度下溶解度的变化，结果如图 3-4 所示。

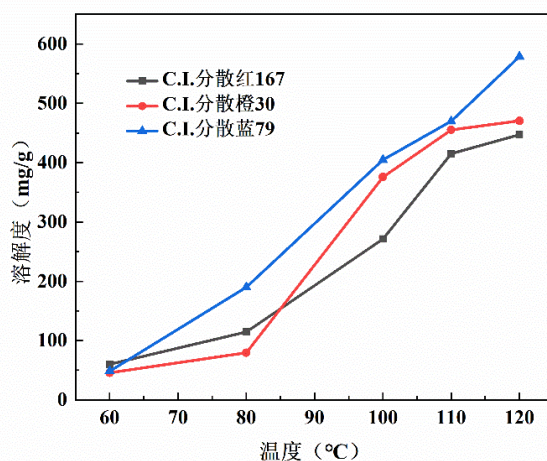


图 3-4 三种染料不同温度的溶解度

Fig. 3-4 Solubility of three different disperse dyes at different temperatures.

由图 3-4 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 60 三种染料不同温度

下的溶解度可以发现，分散染料的溶解度随着温度的升高而增加。其中 C.I.分散蓝 79 的溶解度较高，随温度变化呈现线性关系，溶解度增加的幅度较为稳定，在 120 °C 溶解度达到 578.67 mg/L。而 C.I.分散红 167 和 C.I.分散橙 30 两种染料当温度高于 120 °C 是溶解度增加较为缓慢趋向于饱和状态，120 °C 时溶解度分别达到 447.14 mg/L 和 470.54 mg/L。

测定不同结构分散染料在 D5 介质中 120 °C 时的溶解度，如表 3-5 所示。

表 3-5 不同结构分散染料在 D5 介质中的溶解度

Table 3-5 Solubility of Disperse Dyes with Different Structures in D5 Medium

染料名称	C.I.分散红 167	C.I.分散橙 30	C.I.分散蓝 79	C.I.分散红 73	C.I.分散黄 54	C.I.分散蓝 56	C.I.分散蓝 60
溶解度 (mg/L)	447.14	470.54	578.67	148.90	153.56	77.46	159.13

由表 3-5 可以发现 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 60 三种单偶氮结构分散染料在 D5 介质中的溶解度较高，均在 440mg/L 以上。而其余四种单偶氮（含氰基）、蒽醌（含溴基）、蒽醌杂环和喹啉结构分散染料在 D5 介质中的溶解度均在 100 mg/L 左右。因此，结合染色后 PLA 织物的染料吸附量和上染率可以说明，具有单偶氮结构并且含有酯基的分散染料在 D5 介质中的溶解度较大，染色后织物得色量和上染率较高，更适合 PLA 织物 D5 介质染色。

3.4 本章小结

在上一章确定的最佳染色工艺条件下，本章采用七种不同结构的分散染料以 D5 为介质对 PLA 织物进行染色，并比较染色后 PLA 织物的染色性能和机械性能。研究发现，单偶氮结构中存在酯基结构的分散染料染色后 PLA 织物 K/S 值大于蒽醌含溴基，大于蒽醌杂环类。七种不同结构分散染料染后 PLA 织物的干、湿摩擦牢度以及断裂强力保留率无明显差异，摩擦牢度均在 4 级以上，断裂强力保留率均在 70%以上；单偶氮结构的分散染料，尤其是分子结构中含有酯基的分散染料，更适合以 D5 为介质的 PLA 织物染色，染后 PLA 织物得色量和上染率高，在 D5 介质中的溶解度也大于单偶氮（含氰基）、蒽醌（含溴基）、蒽醌杂环和喹啉结构分散染料，该研究为开发适合以 D5 为介质的 PLA 非水染色的染料提供了研究基础。

第 4 章 染色过程中 D5 介质对分散染料和 PLA 的作用研究

4.1 引言

PLA 纤维作为生物基化学合成聚酯材料，不同于传统石油基高分子聚合物，如 PLA 纤维存在耐酸碱性差、耐磨性差和熔点低等问题。然而，染色过程中的分散染料和 PLA 在 D5 介质中会长时间处于高温高压状态，这对于分散染料晶型、结晶度、颗粒大小及分散稳定性^[85-87]等方面可能存在一定的影响。对于不耐高温的 PLA 而言更可能导致纤维的化学结构，热性能，结晶性能，机械性能等^[88-89]发生改变，会影响 PLA 染色加工，造成如染色性能和服用性能差等问题。

上一章研究了不同结构分散染料对 PLA 染色性能的影响，本章将系统研究 D5 介质在染色过程中对分散染料和 PLA 织物的影响。分别对经最佳染色工艺处理前后分散染料的色光、溶解度、粒径、稳定性进行分析。以及对经最佳染色工艺处理前后 PLA 织物的红外光谱、热稳定性、结晶形态、结晶度、分子量、机械强力进行测试分析，明确染色过程中 D5 对分散染料和 PLA 性能的影响^[90-91]。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和化学试剂

PLA 织物：浙江伟星实业发展股份有限公司提供。

本章所用的化学试剂见表 4-1 所示。

表 4-1 化学试剂

Table 4-1 Chemical reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
C.I.分散蓝 79	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
C.I.分散橙 30	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
C.I.分散红 167	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
十甲基环五硅氧烷 (D5)	分析纯	广东利美化工有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	99.5%	天津市永大化学试剂有限公司

4.2.2 实验仪器

本章所用的主要实验仪器见表 4-2 所示。

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
红外线高温染色机	BM-24B	杭州百铭仪器有限公司
分析天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析仪器有限公司
断裂强力测试仪	YG(B)026G	温州荣达电子技术有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谱仪器设备有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
X 射线衍射仪	D8	日本日立
高灵敏纳米粒度分析仪	Zetasizer Nano S90	英国马尔文帕纳科
气相色谱仪	GC-2010	日本岛津公司

4.2.3 实验方法

分散染料和 PLA 织物的处理

在最佳染色工艺条件下，分别配制 1 g/L 分散染料 D5 溶液和水溶液，且不加入 PLA 织物，对两种处理后的染液进行分析测试；在最佳染色工艺条件下，在 D5 溶液和水溶液中分别加入 5 g 的 PLA 织物，且不加入分散染料，对处理后的 PLA 织物进行分析测试。

4.2.4 测试方法

(1) 分散染料最大吸收波长测试

按照 4.2.3 分散染料的处理方法，对处理后的染液用紫外可见分光光度计 UV-5500PC 进行测试。测量分散染料在 380-760 nm 波长范围内的最大吸收波长和吸光度。

(2) 分散染料粒径和电位测试

按照 4.2.3 分散染料的处理方法，对处理的染料溶液用马尔文高灵敏纳米粒度分析仪 Zetasizer Nano S90 对染料粒径和电位进行测试。

(3) 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

按照 4.2.3 织物的处理方法，在室温条件下用傅立叶变换红外光谱仪对未处理的 PLA 织物和处理后 PLA 织物进行测试，分析不同染色介质对 PLA 化学结构的影响。

（4）热稳定性能测试（TG）

按照 4.2.3 织物的处理方法，用 DTG-60H 差热热重同步分析仪对处理后的 PLA 织物进行热分析，检测条件：氮气流量为 20 mL/min，升温速率为 10 °C/min，测试温度范围为 30~600 °C。

（5）纤维结晶形态测试（XRD）

按照 4.2.3 织物的处理方法，用 X 射线衍射仪（D8）对处理后的 PLA 织物进行分析，检测条件：管电压 40 kv，管电流 70 mA，扫描速度为 4°/min，在 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 范围内进行数据分析，步宽为 0.02°。

（6）纤维结晶度测试

按照 4.2.3 织物的处理方法，对处理过的 PLA 织物采用岛津差示扫描量热仪 DCS-60 测试，检测条件：温度范围室温至 250 °C，热分析在氮气氛（流量 50 mL/min）中进行，升温速度 10 °C/min。绘制处理后 PLA 升温 DSC 曲线。

（7）纤维分子量测试（GPC）

按照 4.2.3 织物的处理方法，对处理后的 PLA 织物采用凝胶渗透色谱仪（GPC）在室温条件下进行测试，与处理前进行比较，分析处理后对 PLA 相对分子量的影响。

（8）织物断裂强力测试

参考 2.2.6 断裂强力测试方法进行。

4.3 结果与讨论

4.3.1 D5 介质对分散染料的作用研究

（1）对分散染料色光及结构的影响

分散染料的最大吸收波长及溶解度测试结果如图 4-1~4-3 所示。

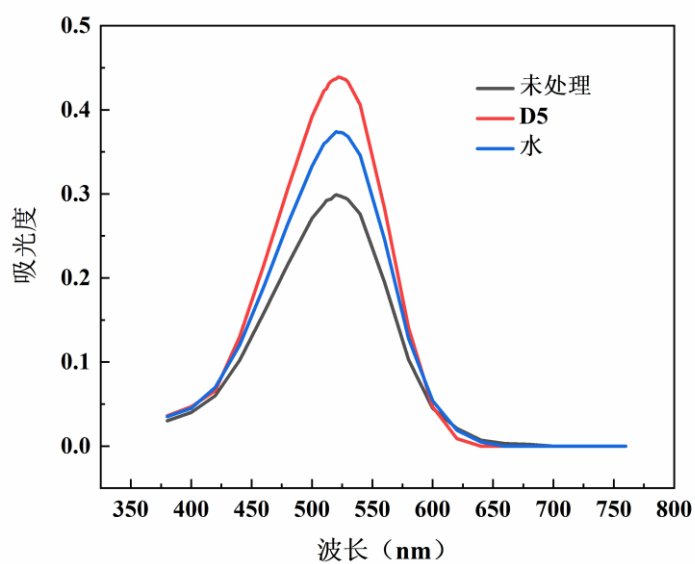


图 4-1 C.I.分散红 167 吸收光谱曲线

Fig. 4-1 Visible light absorption spectrum of disperse C.I. red 167

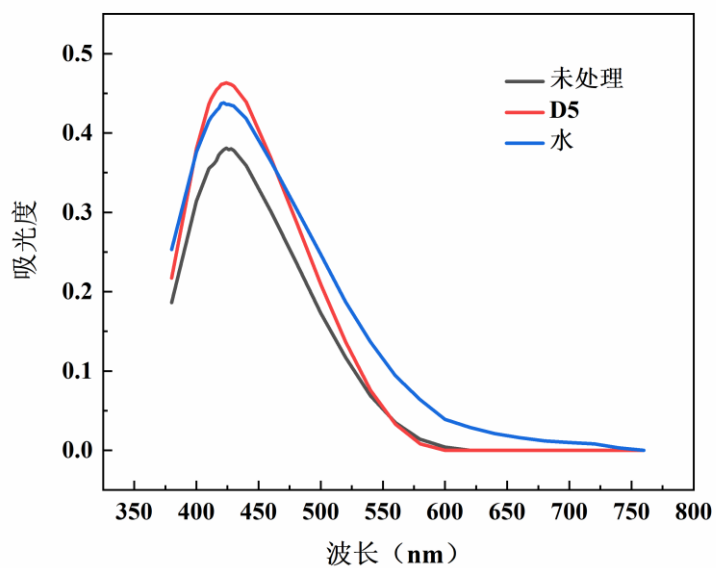


图 4-2 C.I.分散橙 30 光吸收光谱曲线

Fig. 4-2 Visible light absorption spectrum of C.I. disperse orange 30

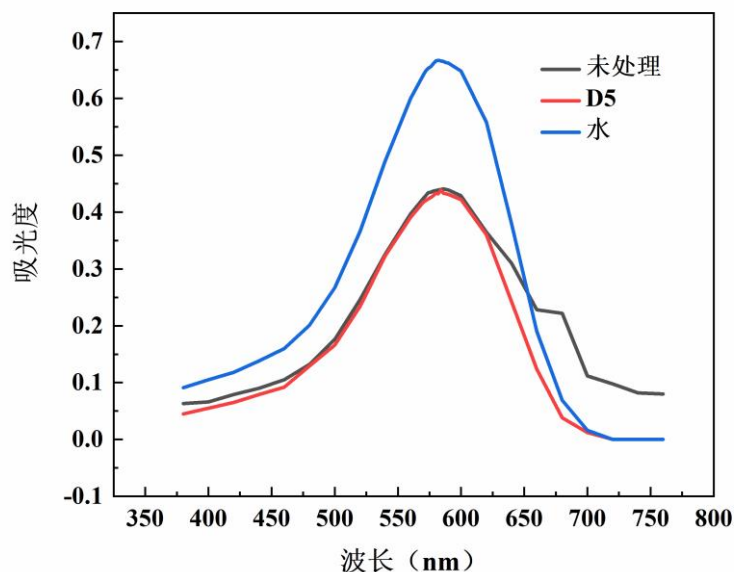


图 4-3 C.I.分散蓝 79 吸收光谱曲线

Fig. 4-3 Visible light absorption spectrum of C.I. disperse blue 79

从图 4-1~4-3 可以看出, 经过 D5 介质处理的 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30、C.I.分散蓝 79 的吸收光谱曲线与水处理、未处理的吸收光谱曲线基本相同, C.I.分散红 167 的最大吸收波长在 520 nm 左右, C.I.分散橙 30 的最大吸收波长在 424 nm 左右, C.I.分散蓝 79 的最大吸收波长在 586 nm, 且经过 D5 和水处理后的三种分散染料最大吸收波长并未发生变化。说明 D5 介质和水对分散染料的色光及结构没有影响。

(2) 对染料分散稳定性的影响

经过处理后分散染料的粒径和 Zeta 电位结果见表 4-3。

表 4-3 分散染料粒径和 Zeta 电位值实验结果

Table 4-3 Experimental results of particle size and zeta potential of disperse dyes

染料名称	粒径 d/nm		Zeta 电位值/mV	
	水介质	D5 介质	水介质	D5 介质
C.I.分散红 167	902.3	565.5	-17.1	-43.8
C.I.分散橙 30	556.7	356.2	-19.8	-45.9
C.I.分散蓝 79	309.9	248.6	-19.6	-35.6

从表 4-3 中可以看出, C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30、C.I.分散蓝 79 三种分散染料在 D5 介质中的粒径小于分散染料在水介质中的粒径值, 并且 D5 介质中

分散染料的 Zeta 电位绝对值更高。说明三种分散染料在 D5 介质中稳定性优于在水介质（未加分散剂）中的。

4.3.2 D5 介质中染色对 PLA 作用的研究

（1）对 PLA 化学结构的影响

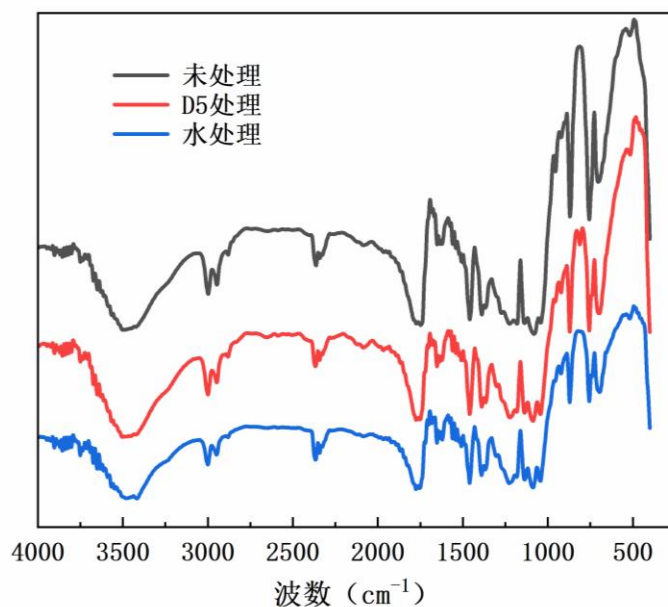


图 4-4 不同条件处理 PLA 织物红外光谱图

Fig. 4-4 Infrared spectra of PLA fabric treated under different conditions

图 4-4 中三条曲线的最强峰均为 1758 cm^{-1} ，是酯 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰，峰位置在 3504 cm^{-1} 处为 PLA 的 $-\text{OH}$ 吸收峰， 3000 cm^{-1} 和 1460 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 伸缩和弯曲振动峰， 2949 cm^{-1} 和 1365 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}$ 的伸缩和弯曲振动峰， 1222 cm^{-1} 、 1135 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。通过对比 D5 介质和水处理过的 PLA 红外光谱图与未处理的 PLA 光谱图，各特征吸收峰未发生变化，说明 PLA 经过上述不同处理后化学结构和组成没有发生变化，说明 D5 介质和水对 PLA 的化学结构没有明显的影响。

（2）对 PLA 织物热稳定性能的影响

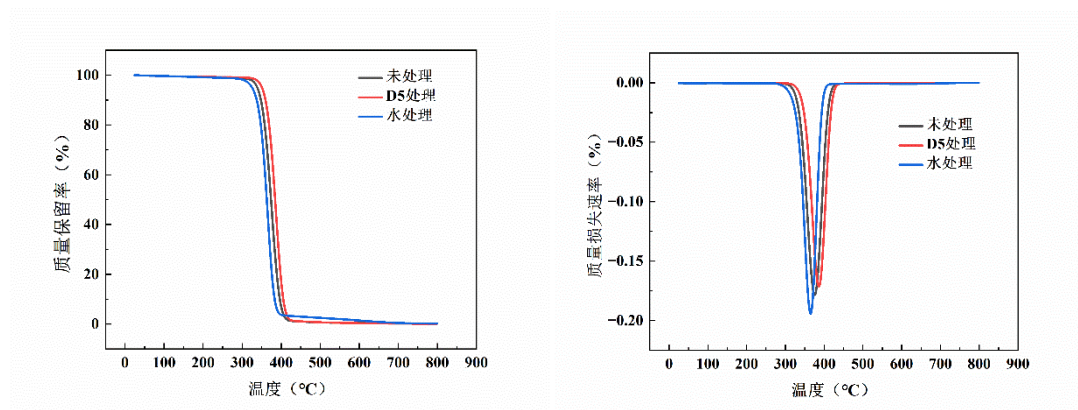


图 4-5 PLA 织物处理前后氮气气氛下 TG 和 DTG 曲线

Figure 4-5 TG curve of PLA fabric before and after treatment in nitrogen atmosphere

表 4-4 不同条件处理 PLA 氮气气氛下的 TG 分析

Table 4-4 TG analysis of PLA treated under different conditions in nitrogen atmosphere

试样	热裂解参数	初始热裂解	主要热裂解
未处理	裂解温度 $^{\circ}\text{C}$	365.43	389.87
	失重率%	——	39.55
水处理	裂解温度 $^{\circ}\text{C}$	359.37	390.82
	失重率%	——	38.51
D5 处理	裂解温度 $^{\circ}\text{C}$	360.56	378.52
	失重率%	——	42.25

从图 4-5 中和表 4-4 中数据可以看出, PLA 经过 D5 处理后初始热裂解温度为 360.56°C , 比未处理 PLA 低 4.87°C , 比水处理后 PLA 的裂解温度高 1.19°C ; 主要热裂解温度为 378.52°C , 比未处理的低 11.35°C , 比水处理后的裂解温度低 12.30°C , 失重率为 42.25% , 比未处理的高 2.70% , 比水处理的失重率高 3.74% 。测试结果表明 D5 处理对 PLA 的热稳定性和物理性质有一定影响, 但影响并不明显。

(3) 对 PLA 织物晶体结构的影响

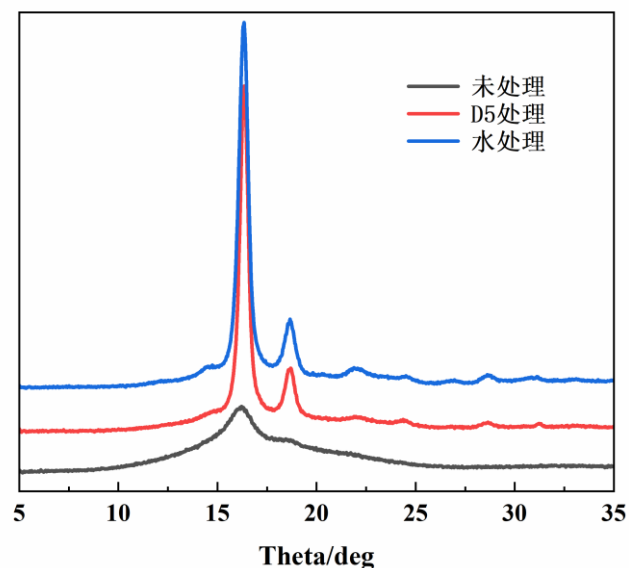


图 4-6 不同条件 PLA 织物 XRD 光谱图

Figure 4-6 XRD spectra of PLA fabric under different conditions

通过图4-6可以看出未处理PLA织物仅在16.60°左右存在一个结晶衍射峰，且峰强度较低。水处理和D5处理的PLA织物在16.61°和19.00°左右出现两个结晶衍射峰，基本一致，且峰强度也基本接近。通过查阅文献，文献报道纯PLA在16.7°和19.0°左右存在两个结晶衍射峰，与本测试中水处理和D5处理后的PLA织物基本一致，但本测试中未处理的PLA织物结果相差较大。分析可能的原因是由于未处理PLA织物可能未充分结晶和取向，导致其结晶峰宽，峰强度低，结晶晶粒小且分散。经高温水和D5处理后PLA发生小的晶粒合并成大的晶粒，因此水处理和D5处理后的PLA织物结晶峰变窄，且峰强度更高。进一步结合结晶度的测定分析不同介质处理对PLA结晶性能的影响。

(4) 对PLA结晶度的影响

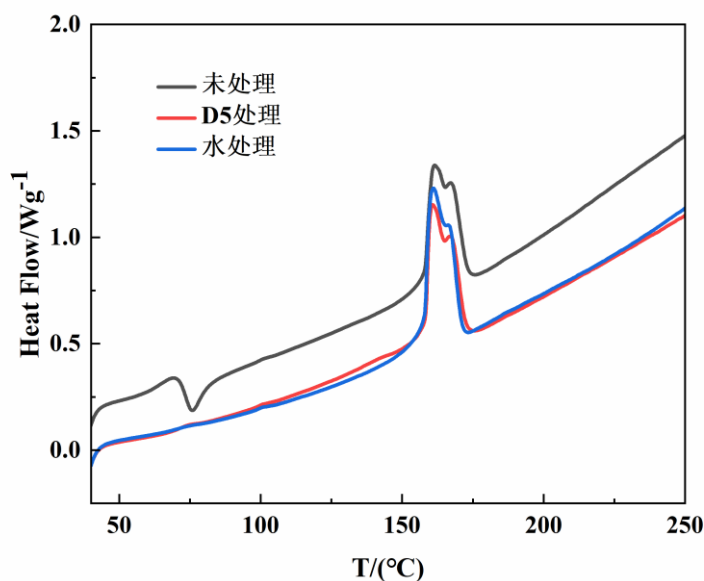


图 4-7 不同条件 PLA 织物 DSC 图谱

Fig. 4-7 DSC spectrum of PLA fabric under different conditions

已知完全结晶的 PLA 纤维的熔融热焓为 93.7 J/g，再根据图 4-7 不同条件 PLA 织物 DSC 图谱可以得到处理前后 PLA 织物熔融温度、熔融热焓和结晶度，结果如表 4-5 所示。

表 4-5 不同条件 PLA 织物 DSC 参数

Table 4-5 DSC parameters of PLA fabric under different conditions

样品条件	熔融温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$	熔融热焓 $\Delta H(\text{J/g})$	结晶度 (%)
未处理	163.09	42.06	44.89
水处理	160.94	40.21	42.91
D5 处理	161.15	38.64	41.24

从图 4-7 中可以看出，PLA 织物经过 D5 处理后在 161.15 °C 出现强吸收的熔融峰，与未处理和经水处理 PLA 的熔融峰位置非常接近，说明 PLA 经 D5 处理不会影响熔融温度。从表 4-5 中数据可以看出，经过水处理和未处理 PLA 的熔融热焓均高于 D5 处理，对应结晶度分别为 44.89%、42.91%、41.24%。说明经过 D5 和水处理后 PLA 的结晶度都会有一定程度的减小，但影响不大。

(5) 对 PLA 分子量影响

未处理和不同介质处理 PLA 分子量的测试结果如表 4-6 所示。

表 4-6 未处理和不同介质处理 PLA 织物分子量

Table 4-6 Molecular weight of PLA fabric treated by untreated and different media

PLA 样品		数均分子量 (g/mol)	重均分子量 (g/mol)	Z 均分子量 (g/mol)	强力保留率 (%)
D5	未处理	99443	160652	237479	100
	处理后	73898	137824	214688	93.54
	降低百分率 (%)	25.69	14.21	9.60	6.45
水	处理后	64549	114016	174400	51.45
	降低百分率 (%)	35.09	29.03	26.56	48.55

由表 4-6 中可以看出, PLA 织物经过 D5 处理和水处理后的数均分子量、重均分子量和 Z 均分子量, 与未处理的 PLA 相比都有下降。通过对比 D5 和水处理后 PLA 织物的相对分子质量不难发现, 水处理对 PLA 织物的分子量影响最为明显。D5 处理后 PLA 织物强力保留率达到了 93.54%, 而水处理后保留率仅有 51.45%。其主要原因是 PLA 织物在染色条件下, 经过 D5 和水介质高温处理均导致 PLA 织物的分子量降低, 染色温度越高 PLA 分子量下降越大, 染色后 PLA 织物强力越小。因此, PLA 织物经 D5 和水处理后强力损失主要是 PLA 在 D5 和介质中高温处理其分子量的降低引起。

4.4 本章小结

通过测定分散染料在 D5 介质和水处理后的最大吸收波长、染料粒径和 Zeta 电位, 结果表明: D5 介质和水对分散染料的色光和结构没有影响, 并且分散染料在 D5 介质中的分散稳定性更好, D5 介质适合分散染料上染 PLA 织物。

通过红外光谱对 D5 处理过的 PLA 织物进行分析, 发现处理后的 PLA 特征吸收峰与未处理的特征吸收峰一致, 说明 D5 对 PLA 化学结构没有影响; 通过 TG 对纤维进行热分析, 发现 D5 介质和水对 PLA 热稳定性有一定影响, 但影响并不明显; 通过 DCS 对 PLA 织物进行结晶度分析, 发现 PLA 织物在水和 D5 介质中其结晶度都会有一定程度的减小, 但影响不大; 通过比较 PLA 织物处理前后的分子量可以发现, PLA 织物经 D5 和水处理后强力损失主要由 PLA 在介质中高温处理其分子量的降低引起的。

第 5 章 分散染料在 D5 介质中染色的动力学和热力学研究

5.1 引言

分散染料分子较小，结构上不含水溶性基团，在水溶液中主要以悬浮体状态存在，一般需要借助分散剂的作用才能在染液中均匀分散^[92]。分散染料在染色过程中先通过分散剂分散于染色介质，再由流动的介质输送到纤维表面附近，最后利用纤维内部和外部的浓度梯度扩散到纤维的内部，直到内外浓度达到平衡，此时上染过程结束^[93]。

随着非水介质染色方法的广泛使用染色工艺已经非常成熟，但是非水介质染色机理相对研究较少。因此，研究分散染料在 D5 介质中的染色动力学和热力学是非常有必要的^[94-95]。本章主要研究分散染料 D5 介质 PLA 织物在不同温度下的上染速率曲线、扩散系数和扩散活化能，分析分散染料 PLA 织物染色动力学；研究分散染料 D5 介质 PLA 织物染色的吸附等温线、染色热和染色熵，明确分散染料 D5 介质 PLA 织物染色的染色热力学。

5.2 实验部分

5.2.1 实验材料和化学试剂

PLA 织物：浙江伟星实业发展股份有限公司提供。

本章所用的化学试剂见表 5-1 所示。

表 5-1 化学试剂

Table 5-1 Chemical reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
C.I.分散红 167	纯分散染料	浙江伟星实业发展股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺（DMF）	99.5%	天津市永大化学试剂有限公司
十甲基环五硅氧烷（D5）	分析纯	广东利美化工有限公司

5.2.2 实验仪器

本章所用的主要实验仪器见表 5-2 所示。

表 5-2 实验仪器

Table 5-2 Experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
红外线高温染色机	BM-24B	杭州百铭仪器有限公司
分析天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析仪器有限公司
断裂强力测试仪	YG(B)026G	温州荣达电子技术有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谐仪器设备有限公司
集热式磁力加热搅拌器	DF-1	常州国宇仪器制造有限公司

5.2.3 测试方法

(1) 分散染料最大吸收波长测定

参考 3.1.4 (1) 分散染料最大吸收波长测定。

(2) 染料浓度-吸光度标准曲线的绘制

参考 3.1.4 (2) 染料浓度-吸光度标准曲线的绘制。

(3) PLA 织物不同温度染料吸附量的测定

参考 3.1.4 (3) 染色 PLA 织物上染料吸附量的测定。

5.2.4 染色动力学研究

(1) 分散染料上染速率曲线的绘制

称取一定量的分散染料在不同的温度下染色不同的时间，测定织物上染料的吸附量，以时间为横坐标，织物上染料的吸附量为纵坐标作图，得染料的上染速率曲线。

上染速率曲线绘制的实验如表 5-3 所示。

表 5-3 上染速率曲线实验表

Table 5-3 Experimental table of dyeing rate curve

温度	时间												
(°C)	2	4	6	8	10	15	20	30	40	60	80	100	120
100													
110													
120													
130													

染料浓度：2.0%；浴比：1:10；染色温度：x °C；染色时间：y min

(2) 染料扩散系数的测定

测定染料在不同温度下染色不同时间后在织物上的染料量 (C_t)，以时间 $t^{1/2}$ 为横坐标，染色时间为 t 时织物上的染料量为纵坐标作图可得一直线，该直线的斜率即为表观扩散数。

$$C_t = D\sqrt{t} \quad (5-1)$$

式中： C_t ：染色时间为 t 时纤维上染料的质量；

t ：染色时间；

D ：染料的表观扩散系数；

(3) 染料扩散活化能的测定

根据阿累尼乌斯方程式 (Arrhenius 式) 温度和扩散系数之间符合：

$$D_T = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5-2)$$

$$\text{或 } \ln D_T = \ln D_0 - \frac{E}{RT} \quad (5-3)$$

式中： D_T ：绝对温度为 T 时测得的分散染料扩散系数；

D_0 ：常数；

E ：染料分子的扩散活化能，即染料分子克服扩散能阻进入织物内部所必须具有的能量；

T ：为时间；

R ：为气体摩尔常数；

将不同温度条件下测得的扩散系数的自然对数 ($\ln D_T$) 对绝对温度绘图，直线的斜率即为 $-E/R$ ，由此根据已知的参数，计算扩散活化能。

5.2.5 染色热力学研究

(1) 分散染料的吸附等温线

分散染料上染 PLA 基本符合能斯特 (Nernst) 型吸附等温线，染料在纤维和在染液的含量之比为一常数。

$$\frac{[D]_f}{[D]_s} = K \quad (5-4)$$

式中： $[D]_f$ ：染色平衡时织物上的染料浓度；

$[D]_s$ ：为染色平衡时染液中的染料浓度；

K ：分配系数；

以 $[D]_f$ 对 $[D]_s$ 作图，得一斜率为 K 的直线，即吸附等温线。

分别取浓度为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0 %、5.0% (o.w.f) 染料进行 PLA 织物 D5 介质染色，测定织物上染料的吸附量，以 $[D]_s$ 为横坐标，以 $[D]_f$ 为纵坐标作图，即得染料的吸附等温线。

吸附等温线绘制的实验安排见表 5-4。

表 5-4 吸附等温线实验

Table 5-4 Experimental Table of Adsorption Isotherms

温度 (°C)	浓度 (%)											
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0
110												
120												

染料浓度: x%; 浴比: 1:10; 染色温度: x °C; 染色时间: 40 min

(2) 热力学参数的计算: 染色亲和力, 染色热, 染色熵, 其计算公式如下。

$$\text{染色标准亲和力: } -\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[D]_f}{[D]_s} \quad (5-5)$$

$$\text{染色热: } \Delta H^0 = \frac{T_2 \Delta\mu_1 + T_1 \Delta\mu_2}{T_2 - T_1} \quad (5-6)$$

$$\text{染色熵: } \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta\mu^0}{T} \quad (5-7)$$

5.3 结果与讨论

5.3.1 分散染料以 D5 为介质的染色动力学研究

(1) 染料上染速率曲线

以 D5 为染色介质按照表 5-3 对 PLA 织物进行染色，并测定织物上的染料吸附量，再以织物上染吸附量为纵坐标，染色时间为横坐标作图可得图 5-1，即染料以 D5 为介质的上染速率曲线。

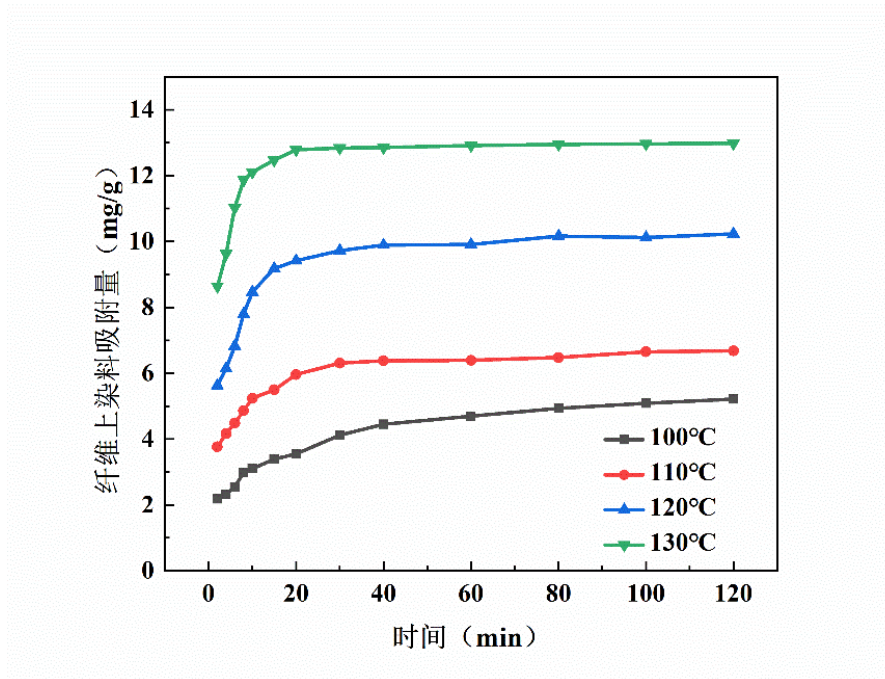


图 5-1 以 D5 为介质的分散染料 PLA 染色上染速率曲线

Figure 5-1 Dyeing Rate Curve of Dye with D5 as Medium

由图 5-1 可知, PLA 织物 D5 介质分散染料染色的染料吸附量随着染色时间的增加不断增加, 最后趋于平衡。从 D5 介质的分散染料 PLA 染色上染速率曲线可以发现, 当温度低于 120 °C 时, 染料上染速率较低, 温度的升高上染速率逐渐增加。染色温度为 120 °C 时, 染色时间在 40 min 可达到染色平衡; 染色温度为 130 °C 时, 染色时间在 30 min 可达到染色平衡。无论是 120 °C 还是 130 °C 在 20 min 前上染速率较快, 纤维上染料吸附量与染色时间几乎呈线性关系。随着时间的延长上染速率减小, 最终趋近饱和, PLA 织物上染料吸附量不再增加。

(2) 分散染料扩散系数的测定

分散染料扩散系数能够反映出分散染料是否能够在染色介质中快速扩散, 是染料动力学研究的重要参数。通过以 D5 为介质染色后 PLA 上的染料吸附量与时间 $t^{1/2}$ 关系如图 5-2。

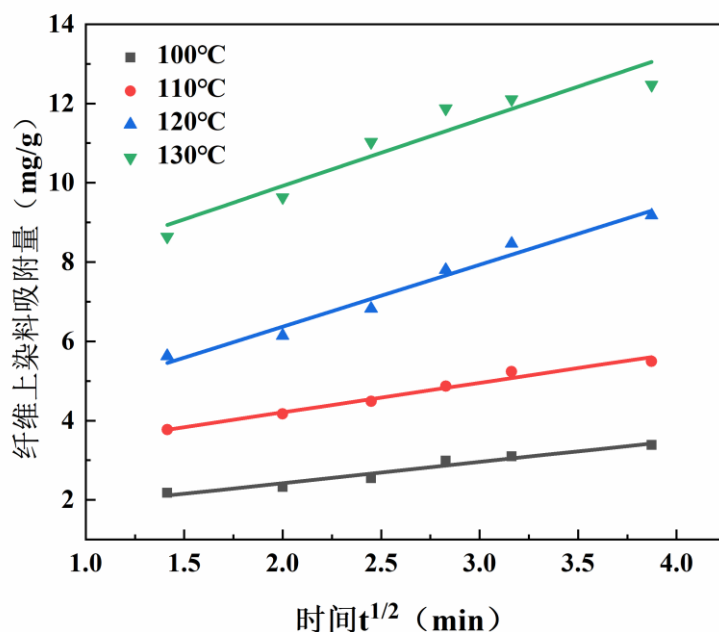
图 5-2 以 D5 为介质的染料吸附量与时间 $t^{1/2}$ 关系Fig. 5-2 Relationship between dye adsorption amount in D5 medium and time $t^{1/2}$

表 5-5 染料的表观扩散系数

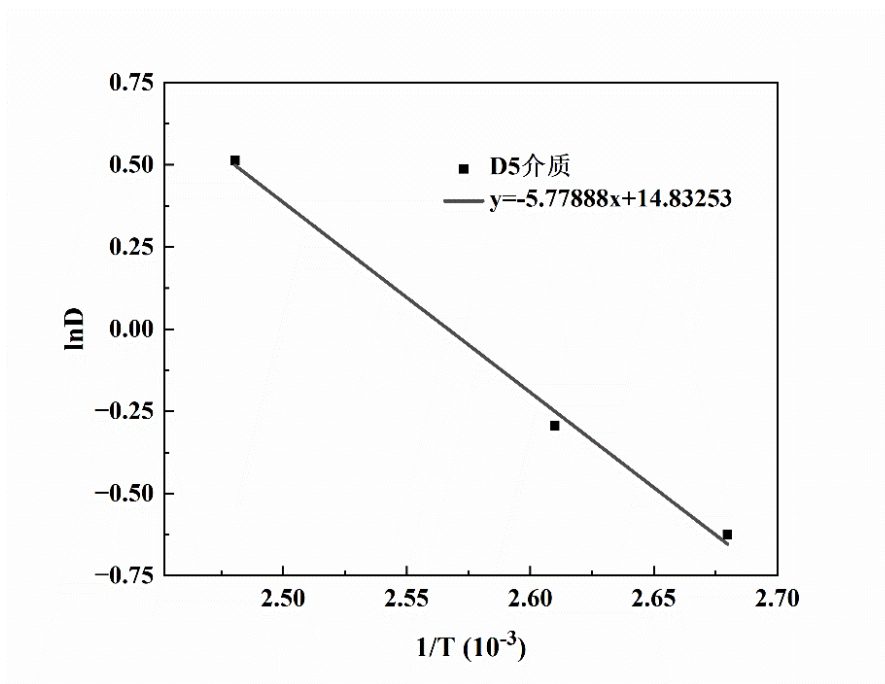
Table 5-5 Apparent Diffusion Coefficient of Dyes

温度	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C
D5 表观扩散系数	0.5353	0.74458	1.56395	1.67257

从表 5-5 可以看出随着温度的升高分散染料在 D5 介质中的扩散系数不断增加，分散染料更易扩散到纤维内部，降低了染色达到平衡所需的时间。染色温度从 110 °C 升高到 120 °C 的过程中扩散系数增加的较明显，从 120 °C 到 130 °C 扩散系数略有增加。因此，在 120 °C 时分散染料扩散系数较大，染料的扩散性能越好，染色达到平衡所需时间较短。

(3) 染料扩散活化能的测定

以绝对温度为横坐标 x ，以分散染料的扩散系数的自然对数 ($\ln DT$) 为纵坐标 y 作图，结果如图 5-3 所示，其中直线的斜率为 $-E/R$ 。再通过阿累尼乌斯方程式 (公式 5-2) 可计算出分散染料在染色过程中的扩散活化能。

图 5-3 D5 介质中 $\ln D$ 与 $1/T$ 关系Fig. 5-3 relationship between $\ln D$ and $1/T$ in dyeing system

通过对数据线性拟合对比发现采用 100 °C、110 °C、120 °C、130 °C 四个温度拟合出来的线性方程 $y = -6.27385x + 16.18714$ $R^2 = 0.92418$, 采用 100 °C、110 °C、130 °C 三个温度拟合出来的线性方程 $y = -5.77888x + 14.83253$ $R^2 = 0.995465$ 拟合度更高, 因此采用 100 °C、110 °C、130 °C 三个温度拟合。由 $\ln D$ 与 $1/T$ 关系图可以得到 D5 中的 $(-E/R)$ 为 -5.77888, $E/R = 5.77888$, $R = 8.314$, D5 扩散活化能 E_{D5} 为 48.046 J/mol。结果表明 C.I.分散红 167 在 D5 介质中染色时所受到的扩散能阻较低, 在 D5 介质中更容易上染 PLA 织物。

5.3.2 分散染料以 D5 为介质的染色热力学研究

(1) 分散染料的吸附等温线

吸附等温线对研究分散染料在 PLA 织物上的染色性能有重要意义。通测定 110 °C 和 120 °C 下分散染料在 D5 介质中对 PLA 的吸附等温线, 结果如图 5-4 所示。

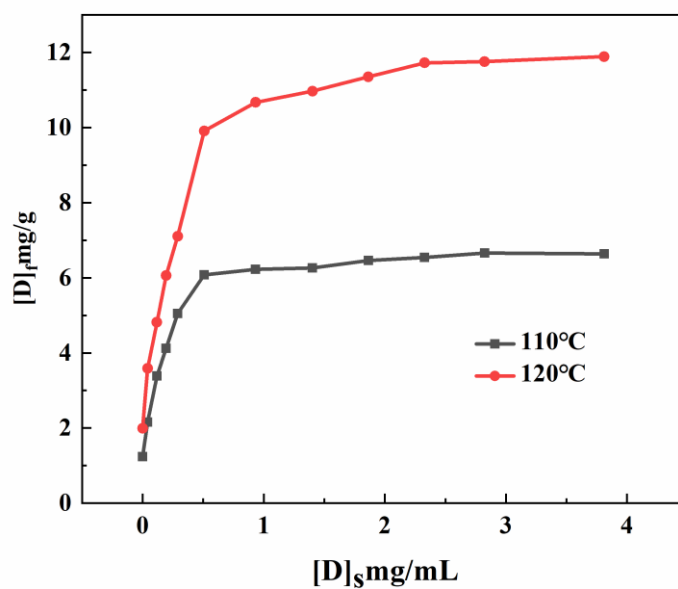


图 5-4 染料的吸附等温线

Figure 5-4 Adsorption isotherm of dyes

通过分析发现，分散染料在 D5 介质中上染 PLA 织物基本符合能斯特（Nerst）型吸附等温线。对图 5-4 中呈线性的部分进行拟合，结果如图 5-5 所示。

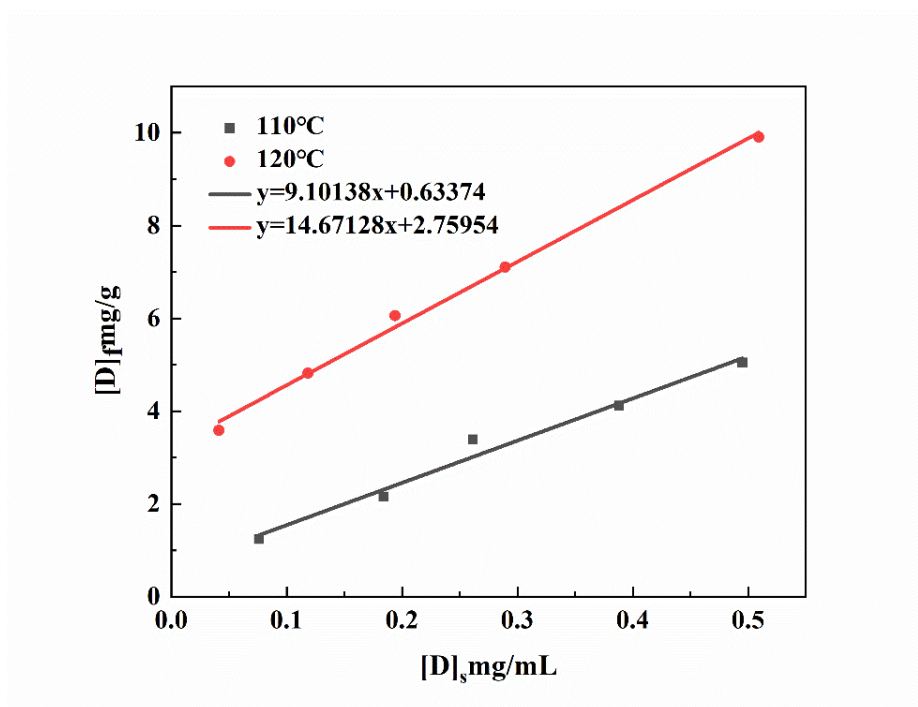


图 5-5 染料在 110 °C 和 120 °C 下的吸附等温线拟合

Figure 5-5 Adsorption isotherm fitting of dyes at 110 °C and 120 °C

表 5-6 染料不同温度分配系数

Table 5-6 Distribution coefficient of dyes at different temperatures				
染料名称	拟合方程		分配系数 K	
	110 °C	120 °C	110 °C	120 °C
C.I.分散红 167	$y=9.10138x+0.63374$	$y=14.67128x+2.75954$	9.10138	14.67128

通过对分散染料的吸附等温线拟合，得到表 5-6 染料不同温度分配系数。

C.I.分散红 167 在 110 °C 和 120 °C 条件下的分配系数 K 分别为 9.10138 和 14.67128。

(2) 热力学参数的计算：染色亲和力，染色熵，染色热

由 5.1.2.3 中分配系数 $K = \frac{[D]_f}{[D]_s}$ 以及公式可计算出染色亲和力。

染色标准亲和力： $-\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[D]_f}{[D]_s}$

由计算所得染色亲和力及公式可计算出染色热。

染色热： $\Delta H^0 = \frac{T_2\Delta\mu_1 + T_1\Delta\mu_2}{T_2 - T_1}$

由计算所得的染色热代入染色熵公式可得到染色熵。

染色熵： $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta\mu^0}{T}$

染色标准亲和力、染色热和染色熵计算结果如表 5-7。

表 5-7 热力学参数

Table 5-7 Thermodynamic Parameters			
温度 (°C)	$-\Delta\mu^0 / (-\text{kJ/mol})$	$\Delta H^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0 / (\text{kJ/K}\cdot\text{mol})$
110	7.035	-59.78636	0.1744
120	8.779		

由表 5-7 可知 C.I.分散红 167 以 D5 为介质对 PLA 织物染色，在 110 °C 和 120 °C 条件下染料对 PLA 织物的染色亲和力 $-\Delta\mu^0$ 分别为 7.035 kJ/mol、8.779 kJ/mol。染色热 $\Delta H^0 = -59.78636$ kJ/mol，染色熵 $\Delta S^0 = 0.1744$ kJ/K·mol。C.I.分散红 167 在 120 °C 条件下的染色亲和力大于 110 °C。因此 C.I.分散红 167 对 PLA 织物的染色亲和力随着温度升高而增加。其主要原因是温度升高 PLA 非结晶区大分子链段更容易打开，染料也更容易向 PLA 内部扩散，染料的吸附量 ($[D]_f$) 明显增加。分散染料的焓变为负值，说明 C.I.分散红 167 在 D5 介质中用于 PLA 染色过程也是属于放热过程，染料易与 PLA 结合，其染色熵为 0.1744 kJ/K·mol，

染色熵为正值，说明温度越高，染色亲和力是增加的，温度越高越有利于染料和 PLA 的结合。

5.4 本章小结

通过分散染料的上染速率曲线可知：随着温度升高染料的上染速率不断变大。染色温度为 120 °C 时，40 min 可达到染色平衡，染色温度为 130 °C 时，染色时间在 30 min 可达到染色平衡。测定了 C.I.分散红 167 在 D5 中的扩散活化能为 48.046 J/mol，说明 C.I.分散红 167 在 D5 介质中更容易上染纤维。

C.I.分散红 167 通过 D5 染色符合能斯特型吸附等温线，110 °C 和 120 °C 条件下的染色亲和力分别为 7.035 kJ/mol 和 8.779 kJ/mol，染色热为 -59.78636 kJ/mol，染色熵为 0.1744 kJ/K·mol。通过对比 110 °C 和 120 °C 染色亲和力可以发现，C.I.分散红 167 染色亲和力随着温度的升高而增加，染料也更容易上染 PLA 织物。

第 6 章 促进剂对 PLA 织物分散染料染色影响的研究

6.1 引言

PLA 作为新一代环保型聚酯纤维，具有良好的生物降解性和生物相容性。因此，PLA 逐渐成为最具工业应用前景的天然可循环再生聚合物材料^[96]。PLA 与 PET 一般采用分散染料染色，但 PLA 在染色过程中更容易受温度、pH、染色时间、浴比、各种助剂以及染料的分子结构和粒度等因素影响^[97]。染色温度不能太高，染色时纤维溶胀程度低，分散染料与 PLA 亲和力也不高，因而染深性不佳。因此开发一种能有效促进 PLA 分散染料上染的助剂尤为重要^[98-99]。

本章主要探究不同促进剂对分散染料 PLA 织物 D5 介质染色性能的影响，通过对染色后 PLA 织物的染色深度、匀染性测定，并分析促进剂对分散染料上染率和溶解度等的影响，初步筛选得到适合分散染料 D5 介质染色的促进剂，为后续开发适合分散染料 D5 介质染色的促进剂奠定基础。

6.2 实验部分

6.2.1 实验材料和化学试剂

PLA 织物：浙江伟星实业发展股份有限公司提供。

本章所用的化学试剂见表 6-1 所示。

表 6-1 化学试剂

Table 6-1 Chemical reagents

试剂名称	等级及说明	生产厂家
C.I.分散橙 30	单偶氮	杭州福莱茵特股份有限公司
C.I.分散红 167	单偶氮	杭州福莱茵特股份有限公司
C.I.分散蓝 79	单偶氮	杭州福莱茵特股份有限公司
C.I.分散红 73	单偶氮	杭州福莱茵特股份有限公司
C.I.分散黄 54	蒽醌	上海安诺其集团股份有限公司
C.I.分散蓝 56	蒽醌	上海安诺其集团股份有限公司
C.I.分散蓝 60	蒽醌	上海安诺其集团股份有限公司
十甲基环五硅氧烷 (D5)	分析纯	广东利美化工有限公司
乙醇	99.7%	上海阿拉丁试剂有限公司

续表 6-1

乙二醇	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
乙酸正戊酯	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
乙酸正己酯	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
乳酸甲酯	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
乳酸己酯	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
乳酸丁酯	98%	上海阿拉丁试剂有限公司
DMSO	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	99.5%	天津市永大化学试剂有限公司

6.2.2 实验仪器

本章所用的主要实验仪器见表 6-2 所示

表 6-2 实验仪器

Table 6-2 Experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
红外线高温染色机	BM-24B	杭州百铭仪器有限公司
分析天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9420A	上海一恒科学仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV-5500PC	上海元析仪器有限公司
断裂强力测试仪	YG(B)026G	温州荣达电子技术有限公司
计算机测色配色仪	Datacolor Spectro 1050	广州卓谱仪器设备有限公司
集热式磁力加热搅拌器	DF-1	常州国宇仪器制造有限公司

6.2.3 实验方法

(1) 不同种类促进剂对 PLA 织物染色性能的影响

采用 2% (o.w.f) C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 79 三种分散染料，具体染色工艺参照 2.1.3 优化后的染色工艺，并分别加入 15% (o.w.f) 促进剂（乙醇、乙二醇、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、乳酸甲酯、乳酸己酯、乳酸丁酯、DMSO）研究对 PLA 织物染色性能的影响。

(2) 不同浓度促进剂对 PLA 织物染色性能的影响

采用 0.5% (o.w.f) C.I.分散蓝 79 和 C.I.分散黄 54 两种分散染料，具体染色工艺参照 2.1.3 优化后的染色工艺，并分别加入 5%~20% (o.w.f) 促进剂（乙醇、乙二醇）研究对 PLA 织物染色性能的影响。

(3) 促进剂对不同结构染料的影响

采用 C.I.分散红 167, C.I.分散橙 30, C.I.分散蓝 79、C.I.分散红 73、C.I.分散黄 54、C.I.分散蓝 50 和 C.I.分散蓝 56 七种分散染料, 染料用量为 0.5% (o.w.f), 参照 2.1.3 优化后的染色工艺, 并分别加入最佳用量的促进剂 (乙醇、乙二醇), 研究促进剂对不同染料的影响。

6.2.4 测试方法

(1) 分散染料最大吸收波长测定

参考 3.2.4 (1) 分散染料最大吸收波长测定

(2) 染料浓度-吸光度标准曲线的绘制

参考 3.2.4 (2) 染料浓度-吸光度标准曲线的绘制

(3) 分散染料在促进剂作用下 D5 中溶解度的测试

参考 3.2.4 (3) 分散染料在 D5 中溶解度的测试, 将过量的染料加入一定的量的 D5 中, 并分别加入 5%乙醇和 15%乙二醇作为促进剂, 制成 D5 的染料饱和溶液, 并通过标准曲线测其溶解度。

(4) PLA 织物上染料吸附量的测定

参考 3.2.4 (4) PLA 织物上染料吸附量的测定

6.3 结果与讨论

6.3.1 不同种类促进剂对 PLA 织物染色性能的影响

研究各促进剂对分散染料 PLA 织物染色性能影响, 选择乙醇、乙二醇、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、乳酸甲酯、乳酸己酯、乳酸丁酯、DMSO 作为染色促进剂, 与未加促进剂的进行对比, 结果如表 6-3 所示。

表 6-3 不同促进剂对 PLA 织物染色性能影响

Table 6-3 Effects of different accelerators on PLA dyeing properties

促进剂	K/S		
	C.I.分散红 167	C.I.分散橙 30	C.I.分散蓝 79
空白样	29.56	29.12	27.27
DMSO	27.42	28.55	25.69
乙醇	30.35	31.92	28.15
乙二醇	31.08	31.46	29.06
乙酸正戊酯	28.67	27.23	28.27
乙酸正己酯	27.57	28.11	25.62
乳酸甲酯	28.57	29.75	26.14

续表 6-3

乳酸己酯	27.70	29.26	25.03
乳酸丁酯	27.92	29.77	24.81

由表 6-3 可知, DMSO、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、乳酸甲酯、乳酸己酯和乳酸丁酯 6 种促进剂在 D5 体系中未起到促进作用。部分酯类化合物作为促进剂染色后 PLA 织物出现染色不匀和沾色现象。乙醇和乙二醇作为促进剂在 D5 体系中对 PLA 织物染色有一定的促进作用, 染色后的织物 K/S 值提高 1~2。

6.3.2 不同浓度促进剂对 PLA 织物促进效果的影响

通过上述不同种类促进剂对分散染料染色性能影响的研究, 确定了醇类化合物更适合在 D5 介质中作为促进剂。实验以乙醇和乙二醇作为促进剂, 通过 C.I.分散蓝 79 和 C.I.分散黄 54 两种染料对 PLA 织物染色, 研究不同浓度促进剂对 PLA 织物促进效果的影响, 染色后 PLA 织物的 K/S 值如表 6-4 所示。

表 6-4 不同浓度乙醇和乙二醇作为促进剂对 PLA 织物染色性能影响

Table 6-4 Effects of different concentrations of ethanol and ethylene glycol as accelerators on dyeing properties of PLA

染料	促进剂浓度	K/S	
		乙醇	乙二醇
C.I.分散蓝 79	0%	17.15	17.15
	5%	19.24	15.94
	10%	17.48	16.06
	15%	15.32	18.37
	20%	15.20	17.21
	30%	15.71	17.16
C.I.分散黄 54	0%	8.49	8.49
	5%	9.51	9.07
	10%	8.82	10.16
	15%	7.88	11.69
	20%	8.15	11.50
	30%	7.91	12.08

由表 6-4 可知, 当乙醇作为促进剂用量为 5%时, 对 PLA 织物染色促进效果最明显, C.I.分散蓝 79 和 C.I.分散黄 54 染色后 PLA 织物的 K/S 值分别增加了 2.09 和 1.02。继续增加乙醇浓度 PLA 织物的 K/S 并未继续增加, 甚至有所降

低。当乙二醇作为促进剂用量为 15% 时，对 PLA 织物染色促进效果最明显，C.I. 分散黄 54 染色后 PLA 织物的 K/S 值增加了 5.45。对 C.I. 分散蓝 79 染色后 PLA 织物的 K/S 值提升较小。当促进剂浓度超过 15% 促进效果有所降低，并且 PLA 织物表面颜色深浅不一，出现染色不匀现象，并且织物有局部收缩现象。因此，乙醇和乙二醇作为促进剂在 D5 体系中较适合的浓度分别为 5% 和 15%。

6.3.3 促进剂对不同结构分散染料的影响

采用 5% 乙醇和 15% 乙二醇作为促进剂，研究对七种不同结构分散染料 PLA 织物染色性能的影响，染色后 PLA 织物的 K/S 值如表 6-5 所示。

表 6-5 促进剂对不同结构分散 PLA 织物染色性能影响

染料	K/S		
	无促进剂	5%乙醇	15%乙二醇
C.I.分散红 167	16.19	18.93	20.75
C.I.分散橙 30	18.20	17.74	20.40
C.I.分散蓝 79	17.15	19.24	18.37
C.I.分散红 73	22.74	23.63	16.17
C.I.分散黄 54	6.24	7.31	11.69
C.I.分散蓝 56	8.04	7.27	6.28
C.I.分散蓝 60	2.10	1.90	2.06

由表 6-5 可知 5% 乙醇作为促进剂在 D5 体系中对 PLA 织物染色部分染料有一定的促进效果，但促进效果不及 15% 乙二醇。并且对于 C.I. 分散蓝 56 和 C.I. 分散蓝 60 两种促进剂均无明显促进作用，另外还发现处理后的染色织物色光会变暗，色牢度降低。主要是由于分散染料在促进剂的作用下更容易吸附在 PLA 织物表面，部分分散染料在织物表面堆积未能进入纤维内部。因此染色后的 PLA 出现变暗、色牢度明显下降等问题。5% 乙醇作为促进剂对 C.I. 分散红 167 和 C.I. 分散蓝 79 促进作用较明显，15% 乙二醇则对 C.I. 分散红 167、C.I. 分散橙 30 和 C.I. 分散黄 54 三种染料有较大的促进作用，染色后的 PLA 织物 K/S 值有较大的提高。

6.3.4 促进剂对分散染料溶解度及吸附量影响

5% 乙醇和 15% 乙二醇作为促进剂对七种分散染料上染 PLA 织物的溶解度和上染率影响如表 6-6 和表 6-7 所示。

表 6-6 促进剂对不同结构分散染料溶解度的影响

Table 6-6 Effects of promoters on solubility of disperse dyes with different structures

染料	溶解度 (mg/L)		
	无促进剂	5%乙醇	15%乙二醇
C.I.分散红 167	447.14	315.39	338.94
C.I.分散橙 30	470.54	378.84	328.88
C.I.分散蓝 79	578.67	382.50	310.57
C.I.分散红 73	148.90	122.61	98.63
C.I.分散黄 54	153.56	142.85	163.00
C.I.分散蓝 56	62.70	60.22	58.41
C.I.分散蓝 60	259.13	232.67	198.72

表 6-7 促进剂对不同结构分散染料上染率的影响

Table 6-7 Effects of promoters on dyeing rate of disperse dyes with different structures

染料	上染率 (%)		
	无促进剂	5%乙醇	15%乙二醇
C.I.分散红 167	83.30	90.62	97.61
C.I.分散橙 30	91.69	96.27	97.44
C.I.分散蓝 79	91.13	97.69	98.62
C.I.分散红 73	55.57	58.48	64.32
C.I.分散黄 54	24.77	26.52	32.06
C.I.分散蓝 56	21.37	28.43	26.80
C.I.分散蓝 60	32.48	38.78	39.15

由表 6-6 和表 6-7 可知，七种分散染料在 5%乙醇和 15%乙二醇的作用下，分散染料在 D5 介质中的溶解度都有所降低，染料在 PLA 织物的上染率呈上升趋势。其中对于 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 79 三种单偶氮染料上染率提升较明显。经过对比 5%乙醇和 15%乙二醇的促进效果可以发现 15%乙二醇对于三种单偶氮染料上染率促进更加明显，可提高 6%~14%。主要是由于乙醇和乙二醇都属于极性小分子，强极性导致分散染料在 D5 介质液体相的分配减少、溶解度降低，所以染料在 PLA 织物的上染率增大。随着促进剂用量的增加，导致分散染料更易聚集在促染剂中，进而粘附在纤维上，导致染色后 PLA 织物的 K/S 值增加，匀染性下降。

6.4 本章小结

通过不同种类促进剂对 PLA 织物染色性能的研究,结果表明 PLA 织物以 D5 介质分散染料染色过程中,醇类化合物乙醇和乙二醇作为促进剂效果更好。通过比较不同浓度的乙醇和乙二醇对 PLA 织物促进效果,确定了乙醇和乙二醇适宜的促进剂浓度分别为 5%和 15%。在此浓度下染料上染率和织物的表观色深值有较大的提高。

七种不同结构的分散染料经 5%乙醇和 15%乙二醇的作用,分散染料在 D5 介质中的溶解度均呈现下降趋势,染色后织物的上染率有不同程度的增加,其中以 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 79 三种单偶氮结构含有一 $\text{N}(\text{CHOCOCH})_2$ 取代基的染料染色增加最为明显。因此,5%乙醇和 15%乙二醇作为促染剂可以降低分散染料在 D5 非水介质中的溶解度,使分散染料上染率增大,均能够达到 90%以上。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论

本论文采用 D5 为非水染色介质，对绿色环保可再生的 PLA 织物进行分散染料染色，研究优化了适合 PLA 织物分散染料染色的非水介质及染色工艺，研究了不同结构分散染料非水介质染色对 PLA 织物染色性能的影响，以及染色过程中非水介质对分散染料和 PLA 织物性能的影响，并对 PLA 织物非水介质染色的染色机理进行研究，初步探究了促进剂对 PLA 织物非水介质染色性能的影响。具体结论如下：

(1) 选择 C.I.分散红 167、C.I.分散橙 30 和 C.I.分散蓝 79 三种纯分散染料在 D5 介质进行 PLA 染色研究。优化了染料浓度、染色温度、染色时间、染色浴比等工艺条件。优化后染色工艺条件为：分散染料浓度为 2% (o.w.f)，染色温度为 120 °C，染色时间为 40 min，浴比 10:1。PLA 织物经优化后的染色工艺可达到传统水浴染色的效果，且 D5 介质对 PLA 织物的机械性能影响更小。因此，研究表明 PLA 织物以 D5 为介质分散染料染色是可行的。

(2) 采用七种不同结构的分散染料以 D5 为介质对 PLA 织物进行染色，并比较染色后 PLA 织物的染色性能和机械性能。研究发现，单偶氮结构中存在酯基结构的分散染料染色后 PLA 织物 K/S 值较大，摩擦牢度均在 4 级以上，断裂强力保留率均在 70%以上，染后 PLA 织物得色量和上染率高，在 D5 介质中的溶解度大。因此，单偶氮结构中含酯基的分散染料染更适合 PLA 织物 D5 介质染色，为开发适合以 D5 为介质的无水染色 PLA 的染料提供了研究基础。

(3) 通过测定分散染料经 D5 介质和水处理后的最大吸收波长、染料粒径、Zeta 电位，发现 D5 介质不会影响分散染料的化学结构，且分散染料在 D5 介质的分散稳定性更优。通过对经过 D5 和水处理后的 PLA 织物采用红外光谱、热重、X-射线衍射、差示扫描量热、凝胶色谱等测试，结果发现经 D5 介质和水处理对聚乳酸的化学结构、结晶性能、热稳定性不会产生明显的影响，但其分子量会发生不同程度的降低。因此，在 D5 介质和水中 PLA 织物经高温处理其强力损失的可能是由分子量降低引起的，且经水处理的 PLA 织物分子量降低更加

明显。

(4) 通过测定分散染料在 D5 介质 PLA 染色的上染速率曲线可知：分散染料上染速率随着温度的升高而不断变大。染色温度为 120 °C 时，40 min 可达到染色平衡。C.I.分散红 167 在 D5 中的扩散活化能为 48.046 J/mol。说明 C.I.分散红 167 在 D5 介质中染色时所受到的扩散能阻较低，更容易上染纤维；C.I.分散红 167 在 D5 中染色的吸附等温线符合 Nernst 型吸附等温线，并计算出分散染料 D5 为介质染色的染色亲和力、染色熵、染色焓。通过对比 110 °C 和 120 °C 染色亲和力可以发现，C.I.分散红 167 染色亲和力随着温度的升高而增加，染料也更容易吸附 PLA 织物。通过染色熵、染色焓可以发现其染色过程属于放热过程，染色熵为正值，温度越高越有利于染料在 D5 介质上染 PLA 织物。

(5) 通过不同种类和不同浓度促进剂对 PLA 织物染色性能的研究，结果发现 5%乙醇和 15%乙二醇对 PLA 织物 D5 介质分散染料染色的有一定的促进作用，分散染料的上染率和织物的 K/S 值有较大的提高；七种不同结构分散染料在 5%乙醇和 15%乙二醇的作用下，分散染料在 D5 介质中的溶解度均呈现下降趋势，说明促进剂在 D5 介质中促进了染料在 PLA 织物上的上染。使分散染料上染率增大，均能够达到 90%以上。

7.2 展望

本文研究非水染色工艺对 PLA 分散染料染色性能的影响，优化了非水介质染色的工艺条件，探明了适合 PLA 织物非水染色的分散染料结构类型，为 PLA 织物 D5 介质染色产业化提供了良好的实验基础；然而由于时间的限制，本课题仍有许多工作需要进一步研究，具体如下：

(1) 目前针对 PLA 织物非水介质染色仅研究了 D5 介质，与液体石蜡作为染色介质进行对比，未涉及其他非水染色介质的研究。因此，针对其他适宜的有机溶剂体系或多种有机溶剂的复合体系作为 PLA 染色的介质还有待于进一步研究。

(2) 目前所选择 5%乙醇和 15%乙二醇作为促进剂，对于部分分散染料促进效果不佳，PLA 织物染后的上染率有待提高。因此，还可以进一步筛选适用范围更广、促进效果更佳的促进剂。

参考文献

- [1] 刘欣. 纺织服装行业 2018 年经济运行分析及 2019 年展望[J].中国石油和化工经济分析,2019, (03):55-57.
- [2] 周兵. 浅析环境监测在当前水污染及大气污染防治工作中的作用[J].皮革制作与环保科技, 2023, 4(18):138-139+148.
- [3] Álvarez-Chávez C R, Edwards S, Moure-Eraso R, et al. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement[J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 23(1): 47-56.
- [4] 刘添涛, 林琳. 印染行业水污染防治工作进展及建议[J].染整技术, 2022, 44(09):1-4.
- [5] Liang J, Ning X A, Sun J, et al. An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater: Efficiency and mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 204: 12-19.
- [6] 胡钊, 张红娟, 王际平. 涤纶分散染料无水染色研究进展[J].针织工业, 2023, (02):84-89.
- [7] 孙诗锦, 于金超, 周文龙, 等. 可降解纤维材料及其应用的研究进展[J].产业用纺织品, 2023, 41(10):9-17.
- [8] 高洪国, 张磊, 文洪杰, 等. 聚乳酸纤维及其纺织品的生产技术[J].染整技术, 2023, 45(09):26-29+34.
- [9] 闫东雨. 聚乳酸市场技术分析[J].信息记录材料, 2023, 24(09):8-11.
- [10] 成玲, 王素娟, 马晓琳. 聚乳酸纤维纺织品的开发与性能研究[J].上海纺织科技, 2007, (01):46-47.
- [11] 杭彩云. 茜草对聚乳酸纱线的染色性能[J].印染, 2023, 49(08):24-26+42.
- [12] 李金宝, 唐人成. 聚乳酸纤维染整加工的进展[J].印染, 2004, (09):36-43.
- [13] 朱晓丹, 王婕. 聚乳酸及其纤维的发展及应用[J].聚酯工业, 2011, 24(02):13-16.
- [14] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835-864.
- [15] Jin F L, Hu R R, Park S J. Improvement of thermal behaviors of biodegradable

- poly (lactic acid) polymer: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 287-296.
- [16] Chen R, Zou W, Wu C, et al. Poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)/calcium sulfate whiskers biodegradable blends prepared by vane extruder: analysis of mechanical properties, morphology, and crystallization behavior. *Polymer Testing*. 2014;34:1-9.
- [17] Avin O, Khoddami A. Part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly (lactic acid) fibres. *Fibre Chemistry*. 2009, 41(6):391-401.
- [18] 顾书英, 任杰. 可生物降解纤维—聚乳酸(PLA)纤维—第 I 报·研究进展[J]. *合成纤维*, 2003, (5):10-12.
- [19] 朱兰芳, 李亚滨. 聚乳酸纤维吸湿性能的研究进展[J]. *轻纺工业与技术*, 2012, 41(01): 49-51
- [20] Hussain T, Tausif M, Ashraf M. A review of progress in the dyeing of eco-friendly aliphatic polyester-based polylactic acid fabrics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 108: 476-483.
- [21] Ying L, Zhao H, Li C, et al. Surface reconstruction and low-temperature dyeing performances of a poly (lactic acid) filament pretreated with a choline chloride and oxalic acid deep eutectic solvent[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(14): 6238-6246.
- [22] 王溪繁, 于海通, 王国和. PLA 纤维的结构、性能及其应用的探讨[J]. *四川丝绸*, 2007, (04):21-23.
- [23] 李召岭. 聚乳酸纤维染色及与染料分子结构关系研究[D]. 山东理工大学, 2011.
- [24] Yuan X, Mak A F T, Yao K. Comparative observation of accelerated degradation of poly (l-lactic acid) fibres in phosphate buffered saline and a dilute alkaline solution[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75(1): 45-53.
- [25] Lunt J, Bone J. Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers[J]. *AATCC Review*, 2001, 1: 20-23.
- [26] 曹家辉. PLA 纤维及其混纺纱的染色技术研究[D]. 苏州大学, 2021.
- [27] 顾书英, 袁华. 可生物降解纤维——聚乳酸(PLA)纤维——第 II 报. 性能特征及

- 其应用前景[J]. 合成纤维, 2003, (04):14-16+2.
- [28] 李金宝, 唐人成. 聚乳酸纤维染整加工的进展[J]. 印染, 2004, (09): 36-43.
- [29] 李中和. 高温高压染色分散匀染剂的研制[J]. 印染助剂, 2000, (03):23-25.
- [30] 任杰, 董博. 聚乳酸纤维制备的研究进展[J]. 材料导报, 2006, (02):82-85.
- [31] Sisodia N, Parmar M S. Dyeing behavior and fastness properties of corn (PLA) fiber[J]. IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering, 2014, 1(2): 1-7.
- [32] 孙红玉, 闫英山, 贾荣霞, 等. 聚乳酸纤维的低温染色工艺[J]. 染整技术, 2022, 44(01):34-36.
- [33] Burkinshaw S M, Jeong D S. The dyeing of poly (lactic acid) fibres with disperse dyes using ultrasound: Part 1–Initial studies[J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3): 1025-1030.
- [34] 张伟. PLA 织物低温染色[J]. 印染, 2010, 36(14):14-16.
- [35] Yuan X, Mak A F T, Yao K. Comparative observation of accelerated degradation of poly (l-lactic acid) fibres in phosphate buffered saline and a dilute alkaline solution[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 75(1): 45-53.
- [36] 张亭, 王祥荣. 聚乳酸纤维的碱处理及对染色性能的影响[J]. 印染助剂, 2017, 34(11):32-35.
- [37] Ying L, Zhao H, Li C, et al. Surface reconstruction and low-Temperature dyeing performances of a poly (lactic acid) filament pretreated with a choline chloride and oxalic acid deep eutectic solvent[J]. Macromolecules, 2022, 55(14): 6238-6246.
- [38] 刘娜, 王祥荣. 聚乳酸纤维染色性能研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(08):18-20.
- [39] 宋明珠, 马旭, 林夕晗. 聚乳酸纤维的染色性能研究[J]. 染料与染色, 2015, 52(06):13-17.
- [40] 程晓红, 崔志华, 王锡栋, 等. 磺酰胺型分散染料对聚乳酸纤维的染色动力学研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(07):339-342.
- [41] 薛孟芳, 张京彬, 武飞, 等. 聚乳酸织物的增深染色工艺[J]. 毛纺科技, 2024, 52(01):24-31.
- [42] 武奇奇. 偶氮分散染料结构与聚乳酸织物染色性能关系研究[D]. 江南大学, 2019, 2-25.
- [43] Xu S, Chen J, Wang B, et al. Sustainable and hydrolysis-free dyeing process for

- polylactic acid using nonaqueous medium[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(6):1039-1046.
- [44] 陈静如, 裴刘军, 张红娟, 等. 纺织品非水介质染色技术的研究进展[J]. 丝绸, 2021, 58(12):54-62.
- [45] An Y, Miao J, Fan J, et al. High-efficiency dispersant-free polyester dyeing using D5 non-aqueous medium[J]. Dyes and Pigments, 2021, 190: 109303.
- [46] 韩凤山. 合成纤维产业现状和未来发展方向[J]. 合成纤维工业, 2006, (06):32-35.
- [47] 林春绵, 宋赛赛, 周红艺, 等. 锦纶在超临界二氧化碳中的染色研究[J]. 印染, 2006, (07):1-3.
- [48] 宋梦军, 杨文芳. 超临界 CO₂ 在染色中的应用[J]. 江苏纺织, 2011, (07):57-60.
- [49] 乔欣, 张海燕. 超临界二氧化碳染色的原理及研究进展[J]. 化纤与纺织技术, 2010, 39(01):34-38+42.
- [50] Zheng H, Zhang J, Yan J, et al. An industrial scale multiple supercritical carbon dioxide apparatus and its eco-friendly dyeing production[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2016, 16: 272-281.
- [51] Huang T, Kong X, Cui H, et al. Waterless dyeing of zipper tape using pilot-scale horizontal supercritical carbon dioxide equipment and its green and efficient production[J]. Journal of cleaner production, 2019, 233: 1097-1105.
- [52] Mahmud I, Kaiser S. Recent progress in waterless textile dyeing[J]. Journal of Textile Science & Engineering, 2020, 10(6): 1-3.
- [53] Abate M T, Zhou Y, Guan J, et al. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part II—Effect of dye concentration on the colour and functional properties[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 157: 104703.
- [54] 杨慕莹, 刘静, 章燕琴, 等. 涤纶织物超临界 CO₂ 染色中试研究[J]. 印染, 2013, 39(10):6-10.
- [55] Gao D, Yang D, Cui H, et al. Supercritical carbon dioxide dyeing for PET and cotton fabric with synthesized dyes by a modified apparatus[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(4): 668-674.

- [56] Räsänen R, Montero G A, Freeman H S. A fungal-based anthraquinone emodin for polylactide and polyethylene terephthalate in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) dyeing[J]. *Color Research & Application*, 2021, 46(3): 674-680.
- [57] Bach E, Knittel D, Schollmeyer E. Dyeing poly (lactic acid) fibres in supercritical carbon dioxide[J]. *Coloration Technology*, 2006, 122(5): 252-258.
- [58] 杨文芳, 王雷. 超临界 CO₂ 在 PLA 纤维染色中的应用[J]. *纺织学报*, 2007, (10):59-63.
- [59] Kim T K, Son Y A, Lim Y J. Affinity of disperse dyes on poly (ethylene terephthalate) in non-aqueous media: part 1. Adsorption and solubility properties[J]. *Dyes and pigments*, 2005, 64(1): 73-78.
- [60] Kim T K, Son Y A. Affinity of disperse dyes on poly (ethylene terephthalate) in non-aqueous media. Part 2: effect of substituents[J]. *Dyes and pigments*, 2005, 66, (1): 19-25.
- [61] 陈英, 宋富佳, 李成红, 等. 少水及无水染色技术的研究进展[J]. *纺织导报*, 2021, (05):26-31.
- [62] 贾凯凯, 陈支泽, 杨一奇. 棉筒子纱活性染料有机溶剂染色[J]. *印染*, 2016, 42(01):1-4.
- [63] 李美琪, 邵敏, 安源, 等. 液体石蜡非水介质体系中活性染料的水解性能[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(06):150-156+203.
- [64] 王丽君, 苗俊华, 邵敏, 等. 液体石蜡非水介质体系中涤纶织物的分散染料染色性能[J]. *染整技术*, 2023, 45(07):11-16.
- [65] 高先云, 刘今强, 李永强. D5 洗涤对织物性能的影响[J]. *浙江理工大学学报*, 2007, (01):6-10+31.
- [66] 许素新, 张红娟, 裴刘军, 等. D5 染色体系中分散染料取代基与染色热力学、动力学的关系研究[J]. *丝绸*, 2021, 58(05):20-25.
- [67] 李深正, 刘今强, 李永强, 等. 以 D5 为介质的涤纶分散染色性能[J]. *印染*, 2012, 38(02):1-4.
- [68] 吴浩, 刘今强. 涤纶以 D5 为介质的分散染料常压高温无水染色工艺研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2015, 33(09):584-590.
- [69] 翟世雄, 蔡再生, 吴军玲. 涤锦织物以 D5 为介质无水生态染色[J]. *国际纺织导*

- 报, 2018, 46(12):34-37+40.
- [70]朱晓磊, 沈倩, 王晗, 等. 在非水介质中染棉织物的活性染料[J].染料与染色, 2021, 58(05):1-11.
- [71]楚天舒, 陈杨轶, 齐欢等. 罗布麻/棉织物硅基非水介质活性染料染色[J].印染, 2023, 49(10):38-41.
- [72] Saleem M A, Pei L, Saleem M F, et al. Sustainable dyeing of nylon with disperse dyes in Decamethylcyclopentasiloxane waterless dyeing system[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276: 123258.
- [73] 李深正. 涤纶纤维以 D5 为介质的分散染料非水染色研究[D].浙江理工大学, 2012, 6-9.
- [74] Fang Y, Wu J, Ma G, et al. Waterless dyeing of polylactic acid with disperse dyes using decamethylcyclopentasiloxane as medium[J]. Coloration Technology, 2023, 139(3): 306-313.
- [75] 陈英, 宋富佳, 李成红, 等. 少水及无水染色技术的研究进展[J].纺织导报, 2021, (05):26-31.
- [76] 郭雯惠, 邱夷平. 纺织行业可持续发展研究综述[J].鞋类工艺与设计, 2022, 2(19):16-19.
- [77] 陈颖. 无水染色:是近还是远[J]. 印染, 2012, 38(18):53-55.
- [78] Naylor D M, Stannett V T, Deffieux A, et al. The radiation-induced polymerization of dimethylcyclsiloxanes in the liquid state: 3. Copolymerization of D3 with D4 and D4 with D5, reactivities and interpretation[J]. Polymer, 1994, 35(8): 1764-1768.
- [79] Burns-Naas L A, Mast R W, Meeks R G, et al. Inhalation toxicology of decamethylcyclpentasiloxane (D5) following a 3-month nose-only exposure in Fischer 344 rats[J]. Toxicological Sciences, 1998, 43(2): 230-240.
- [80] 许素新. 分散染料染色机理及非水溶剂染色研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [81] 吴浩. 常压下涤纶以 D5 为介质的非水染色研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- [82] 缪华丽. 活性染料非水介质染色及理论研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [83] 高媛媛. 分散染料在硅基非水介质中的染色性能研究[D].杭州: 浙江理工大学, 2019.

- [84] 裴刘军, 施文华, 张红娟, 等. 非水介质活性染料染色关键技术体系及其产业化研究进展[J]. 纺织学报, 2022, 43(01):122-130.
- [85] 张博楠, 史晟, 侯文生, 等. 偶氮类分散染料对涤纶水热水解的影响[J]. 上海纺织科技, 2017, 45(10):5-8+30.
- [86] 梁静, 钟毅, 毛志平, 等. 晶型对分散染料染色性能的影响[J]. 纺织学报, 2018, 39(07):69-73
- [87] 陈克强. 分散染料不同物理形态热分析谱的分类及意义[J]. 染料工业, 1986, (03):39-42.
- [88] 程文青. 硅基非水介质中分散染料对涤纶纤维的上染特性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [89] 王国新, 王遵元, 张大省. 新型分散染料常压深染聚酯纤维的染色性能[J]. 染整技术, 2022, 44(06):18-23.
- [90] 黄镜铭. 硅基无水染色体系中分散染料结构对其染色性能的影响研究[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2021.
- [91] 廖世豪, 王瑄, 沈兰萍, 等. 聚乳酸纤维研究现状及在纺织品中的应用[J]. 针织工业, 2021, (09):27-29.
- [92] 陈鹏, 廖世豪, 沈兰萍, 等. 聚乳酸/聚酮共混纤维分散染料染色性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(05):12-17.
- [93] 傅忠君. 聚乳酸纤维织物染色性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [94] Fan J, Shao M, Miao J, et al. Thermodynamic properties of cotton dyeing with indigo dyes in non-aqueous media of liquid paraffin and D5[J]. Textile Research Journal, 2021, 91(21-22): 2692-2704.
- [95] 黄镜铭, 张红娟, 裴刘军, 等. D5 染色体系中分散染料取代基与染色热力学、动力学的关系研究[J]. 丝绸, 2021, 58(05):20-25.
- [96] 李浩宇, 张伟, 冯凯, 等. 聚乳酸纤维的制备工艺及应用现状[J]. 纺织科学与工程学报, 2023, 40(03):133-138.
- [97] 蔡翔. 羊毛/涤纶混纺织物分散染料助剂增溶染色理论和工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2004.
- [98] 党晓楠, 郑今欢, 傅健剑, 等. 表面活性剂改善聚乳酸纤维染色性能的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(04):510-514+524.

- [99] 周青青, 许建华. 聚乳酸纤维染色促进剂的制备研究[J]. 染整技术, 2010, 32(12):30-36+7.

攻读学位期间的成果

1.发表论文

- [1] 吴建国, 方寅春, 陈吕鑫, 等. 聚乳酸织物的分散染料 D5 介质非水染色[J]. 印染, 2023, 49(08): 27-29.
- [2] Fang Y, **Wu J**, Ma G, et al. Dyeing properties of polylactic acid fabric with disperse dyes of different structures using decamethylcyclopentasiloxane as non-aqueous media[J]. Coloration Technology, 2023. 140(1): 52-60.
- [3] Fang Y, **Wu J**, Ma G, et al. Waterless dyeing of polylactic acid with disperse dyes using decamethylcyclopentasiloxane as medium[J]. Coloration Technology, 2023, 139(3): 306-313.
- [4] Fang Y, **Wu J**, Chen Y, et al. Durable flame retardant and anti-dripping of PET fabric using bio-based covalent crosslinking intumescent system of chitosan and phytic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107785.
- [5] Fang Y, **Wu J**, Chang S, et al. Flame retardant and anti-dripping polyethylene terephthalate fabric based on bio-based phytic acid/gelatine coating[J]. Surface Engineering, 2023, 39(1): 49-55.
- [6] Fang Y, **Wu J**, Sun W, et al. Pyrolysis of Precious Chinese Xuan Paper Containing Ammonium Phytate as a Flame Retardant[J]. ACS omega, 2022, 7(42): 37971-37979.
- [7] Wu L, **Wu J**, Fang Y, et al. Eco-friendly flame-retardant Xuan paper via layer-by-layer assembly organic/inorganic composite coating on pulp fiber[J]. BioResources, 2022, 17(3): 4568.
- [8] Fang Y, Chen L, **Wu J**, et al. Fire-resistant and antibacterial Chinese Xuan paper by fully bio-based chitosan/phytic acid coating on pulp fibers[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115456.

2.获得奖励

2021 年安徽工程大学研究生二等学业奖学金

2022 年安徽工程大学研究生一等学业奖学金

2023 年安徽工程大学研究生二等学业奖学金

2021 年“全国纺织高校先进印染技术创新大赛”优胜奖

2022 年第八届中国国际“互联网+”大学生创新创业大赛“青年红色筑梦之旅”
活动二等奖

2022 年全国纺织高校先进印染技术创新大赛三等奖

2022 年安徽工程大学“大学生讲思政课”比赛二等奖

2023 年安徽工程大学大学生节能减排社会实践与科技竞赛三等奖

2023 年参加第十一届中国大学生高分子材料创业大赛

2023 年第四届全国大学生绿色染整科技创新竞赛三等奖

3.参与项目

高性能纤维素气凝胶材料技术研发

高质量光子晶体结构色纺织品的可控构筑研究（Xjky2022061）

提高原液着色混配涤纶短纤维可纺性关键技术的研发及生产应用

阻燃热塑性聚氨酯弹性体加工技术开发

致谢

三年的时间不是很长也不能算太短就这样结束了。有一些不舍更有一些后悔。由于我本科学校就是安徽工程大学，所以对学校的尤其是我们纺织服装学院非常了解。不仅仅是学院还有许许多多帮助过我的老师，在这我真心的表示感谢！从实验从一开始的一窍不通，到现在的得心应手。在此过程中让我对实验“又爱又恨”。爱的是实验过程中一切都充满里未知，可能不经意间就成功了十分的有趣。恨的是每次实验失败都要反复做，重新做样品、做测试。失败是成功之母，需要在失败中吸取教训。值得庆幸的是我有一位好的导师。在我困惑的时候给予我指导，教会我方法。在我测试结果不理想时，又是他对我的实验给予肯定，再次让我信心大增，无论多晚总是第一时间给我解答疑惑。方老师是一位认真负责、性格温和的老师，如果没有老师的帮助，我无法想象这篇论文将如何完成。

同时也要感谢课题组里每一位师兄师姐、师弟师妹。身在一个团结友爱的课题组里，三年的时间我和他们一起做了许多实验。在一些仪器的使用上也是互帮互助，只有合作才能更加高效的完成实验内容。也正是因为有了你们，研究生期间才会变得更加顺利。“天下没有不散的宴席”，但无论走到哪里，无论将来会如何，我都不会忘记帮助过我的每一个人。

“纵有千古，横有八荒。前途似海，来日方长”。希望师弟师妹能够“青出于蓝而胜于蓝”，即便在平凡的岗位上也能成就一番事业，在科研的道路上越走越远。最后感谢我的家人、老师以及小郭同学的默默陪伴，让我找到了生活的真谛，对生活充满热爱。