

分类号: TS959.16

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210420113



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 低共熔溶剂在PET纤维染色及
功能改性中的应用研究

论文作者 郑媛媛

校内导师 王宗乾（教授）

校外导师 马国杰

专业学位类别 材料与化工

研究方向（领域） 生态染整与功能纺织品

论文提交日期: 2024 年 06 月 03 日

分类号: TS959.16

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210420113

题 目 低共熔溶剂在 PET 纤维染色及功能改性中的
应用研究

英文并列

题 目 Research on the application of Deep-eutectic
solvents in PET fiber dyeing and functional
modification

学生姓名: 郑嫚嫚

指导教师: 王宗乾 (教授)、马国杰

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 5 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：郑嫚嫚

日期：2024 年 6 月 3 日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

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：郑嫚嫚

日期：2024 年 6 月 3 日

指导教师签名：王宗彪

日期：2024 年 6 月 3 日

低共熔溶剂在 PET 纤维染色及功能改性中的应用研究

摘 要

涤纶纤维，简称 PET 纤维，因其具有优异的力学性能、化学稳定性、而广泛应用于服装、家纺产业用纺织品以及复合材料等领域。但，PET 纤维主体成分是聚酯，缺乏活性基团，呈化学惰性，表面疏水，对其染色、功能性后整理及其与其他材料的复合均带来不便。为此，针对 PET 纤维表面亲疏水和化学性能的调控新技术研究一直是行业的研究热点。低共熔溶剂（DES）是一种快速兴起可替代传统有机溶剂和离子液体的新型绿色溶剂，在纤维表面改性中具有广阔的应用前景。本文将氯化胆碱类 DES 分别用于对 PET 纤维和分散染料的预处理，探究经 DES 处理后纤维、染料结构和性能的变化规律，通过染色动力学的对比分析，进一步揭示 DES 预处理对 PET 染色的作用机制；此外，设计合成新型 DES 并用于对 PET 纤维的功能改性，探究内在作用机制。具体研究内容和研究结果如下：

（1）DES 对 PET 纤维及分散染料的作用机制与影响规律。以氯化胆碱为氢键受体，选择不同氢键供体，设计合成具有不同酸碱性的 DES，分别用于对 PET 纤维和分散染料的处理，考察了 DES 对纤维和染料分散性能的影响规律。结果表明：合成的 DES 中氯化胆碱/草酸（ChCl/OA）对 PET 纤维的作用最为显著，ChCl/OA 处理的 PET 纤维发生溶胀，相邻纤维间呈现“焊接”点，增加了纤维间的摩擦力，织物尺寸稳定性提升；同时，ChCl/OA 处理的 PET 纤维表面发生刻

蚀，粗糙度增加，亲水性能提升；与处理 PET 纤维不同，分散染料经氯化胆碱/草酸（ChCl/EG）DES 处理后，染料粒径大幅降低，可达到微纳米级别，具有优异的 DES 溶解性能，其溶解行为与溶解温度、溶解时间密切相关；紫外光谱和红外光谱证实了 ChCl/EG 处理不破坏染料的发色基团，染料结构未遭到破坏。

（2）DES 对 PET 纤维染色行为的理论分析。对 DES 处理后 PET 纤维的分散染料染色行为进行分析，在相同染色工艺下，经 DES 溶解的分散染料上染 PET 纤维的 K/S 值和摩擦牢度较传统 PET 纤维染色均有提升，降低染色温度仍能达到获得较高的 K/S 值。经染色动力学分析，DES 处理 PET 纤维的染料上染率与初染速率均有所提升，染色的平衡时间增加，分散染料的平衡吸附量大，半染时间相应延长，扩散系数增加。

（3）新型 DES 对 PET 纤维的表面功能改性性能分析：向 ChCl/OA DES 中添加壳聚糖（CTS），制备了 ChCl/OA-CTS 功能整理体系，采用浸渍法对 PET 纤维进行功能改性，探究了改性前后 PET 织物的化学结构与抗菌性能。结果表明，经 ChCl/OA-CTS 改性的 PET 纤维表面负载有壳聚糖成分，对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 92.04 %和 92.16 %，同时纤维亲水性能显著提升。向 ChCl/GH DES（氯化胆碱/盐酸胍低共熔溶剂）中添加磷酸，制备了 ChCl/GH/PH 功能整理体系，同样采用浸渍法对 PET 进行功能改性，探究了该体系对 PET 阻燃性能的影响，结果表明，经 ChCl/GH/PH 改性 PET 表面成功接枝了 DES 体系中磷酸的 P 元素，纤维阻燃性能显著提升，

LOI 相较与未改性 PET 增长了 11.18 %，损毁长度从 22.5 cm 缩短至 6.7 cm，无熔滴，PET 的热稳定性也得到了明显提升。

关键词：低共熔溶剂，PET，尺寸稳定性，分散染料，动力学，功能性

RESEARCH ON THE APPLICATION OF DEEP-EUTECTIC SOLVENTS IN PET FIBER DYEING AND FUNCTIONAL MODIFICATION

ABSTRACT

Polyester fiber, referred to as PET fiber, is widely used in clothing, home textile, industrial textiles and composite materials due to its excellent mechanical properties and chemical stability. However, the main component of PET fiber is polyester, lacking the active group, chemically inert and hydrophobic surface, which brings inconvenience to its staining, functional finishing and recombination with other materials. Therefore, the research on the hydrophobic and chemical properties of PET fibers has been a hot topic in the industry. Low eutectic solvents is a new green solvent to replace the traditional organic solvent and ionic liquid, and it has a broad application prospect in the fiber surface modification. In this study, choline chloride DES was used to pretreat PET fibers and disperse dyes, respectively, to explore the changes in the structure and properties of fibers and dyes after DES treatment. Through comparative analysis of staining kinetics, the mechanism of DES pretreatment on PET staining was further revealed. Besides, the new DES

was designed and synthesized to use the functional modification of PET fibers to explore the intrinsic action mechanism. The specific study contents and study results are as follows:

(1) Mechanism and influence of PES on PET fibers and disperse dyes. Using choline chloride as hydrogen bond acceptor, selecting different hydrogen bond donors, design and synthesize DES with different acids and alkalinity, which were used to treat PET fibers and disperse dyes respectively, and then investigated the influence of DES on fibers and dyes. The results showed that choline chloride/oxalacid (ChCl/OA) had the most significant effect on PET fibers, ChCl/OA swelling, the "welding" points between the adjacent fibers, increased friction between the fibers, fabric dimensional stability; at the same time, the etching of the ChCl/OA treated PET fiber surface, increasing values in the roughness, hydrophilicity can be improved; unlike the acting PET fibers, after treatment with choline chloride/oxalic acid (ChCl/EG) DES, the dye particle size was greatly reduced, Can reach the micro-nano level, with excellent DES dissolution properties, its dissolution behavior is closely related to the dissolution temperature and the dissolution time; Uv and IR spectra confirmed that ChCl/EG treatment did not destroy the chromogenic group of the dye and the structure of the dye was not destroyed.

(2) Theoretical analysis of the staining behavior of PET fibers

by DES. The disperse dye staining behavior of PET fibers after DES treatment was analyzed. Under the same staining process, the K/S value and friction fastness of PET fibers on the dispersed dyes dissolved by DES were improved compared with the traditional PET fibers, and the lower staining temperature could still achieve a high K/S value. According to the staining kinetic analysis, the dye staining rate and primary dye rate of PET fibers treated with DES were increased, the equilibrium time of fiber staining increased, the equilibrium adsorption amount of dispersed dye was large, the half-dye time increased correspondingly, and the diffusion coefficient increased.

(3) Analysis of surface functional modification and performance of PET fibers by the new DES: chitosan (CTS) was added to ChCl/OA DES, the ChCl/OA-CTS functional finishing system was prepared, and the functional modification of PET fibers was performed by impregnation method, and the chemical structure and antibacterial properties of PET fabrics before and after modification were explored. The results showed that the PET fiber modified by ChCl/OA-CTS was loaded with chitosan components, and the antibacterial rate was 92.04 % and 92.16 % against *E. coli* and *S. aureus*, respectively, and the hydrophilic properties of the fiber was significantly improved. Add phosphoric acid to ChCl/GH DES (choline chloride/guanidine hydrochloride low cosolvent), The ChCl/GH/PH functional finishing

system was prepared, also modified the PET, Exploring the influence of the system on the PET flame-retardant performance, the results show that, the modification of ChCl/GH/PH successfully grafted the P element of phosphate in the DES system, significant improvement in fiber flame resistance, LOI increased by 11.18 % compared to the unmodified PET, the damaged length was shortened from 22.5 cm to 6.7 cm, no melt drops, The thermal stability of the PET was also significantly improved.

ZHENG Manman (Textile Science and Engineering)

Supervised by WANG Zongqian

KEY WORDS: low common melt solvent, PET, dimensional stability, dispersion dye, dynamics, functionality

目录

摘 要	II
ABSTRACT	V
第 1 章 绪 论	1
1.1 本论文的研究背景及研究意义	1
1.2 PET 纤维的染色与研究现状	2
1.2.1 常规染色方法与机制	2
1.2.2 新型染色技术	3
1.3 PET 纤维的功能化改性研究现状	5
1.3.1 PET 的功能化	5
1.4 胆碱类低共熔溶剂及其纤维染整加工中的应用	8
1.4.1 低共熔溶剂概述	8
1.4.2 胆碱类 DES 的性能	9
1.4.3 胆碱类 DES 在纤维领域的应用	12
1.4.4 胆碱类低共熔溶剂在印染领域的应用	16
1.5 论文研究的目的、内容及创新点	19
1.5.1 本论文的研究目的	19
1.5.2 本论文的研究内容	19
1.5.3 本论文的创新点	21
第 2 章 DES 对 PET 纤维及分散染料的作用机制与影响规律	22
2.1 引言	22
2.2 实验部分	22
2.2.1 实验材料和化学试剂	22
2.2.2 实验主要设备	24
2.2.3 胆碱类 DES 的制备	24
2.2.4 胆碱类 DES 对 PET 纤维的处理	25
2.2.5 胆碱类 DES 对分散染料滤饼的处理及溶解参数优化	26
2.2.6 测试与表征	26

2.3 结果与讨论	29
2.3.1 DES 的结构与性能	29
2.3.2 不同 DES 对 PET 纤维表面改性效果的影响规律	31
2.3.3 ChCl/OA 对 PET 纤维微观结构与表面结构的影响	32
2.3.4 ChCl/OA 对 PET 纤维织物形貌与尺寸稳定性的影响	36
2.3.5 DES 种类对分散染料的作用规律与结构表征	38
2.3.6 ChCl/EG 溶解处理分散染料的结构表征	40
2.4 本章小结	45
第 3 章 DES 对 PET 纤维染色行为的理论分析	47
3.1 引言	47
3.2 实验部分	47
3.2.1 实验材料和化学试剂	47
3.2.2 实验主要设备	48
3.2.3 DES 处理前后分散染料对 PET 纤维织物的染色	48
3.2.4 DES 染色动力学 ^[135, 136]	49
3.2.5 测试与表征	51
3.3 结果与讨论	51
3.3.1 DES 处理前后分散染料的染色性能分析	51
3.3.2 DES 处理前后 PET 纤维分散染料染色的动力学	53
3.3.3 DES 处理前后染色动力学参数对比	54
3.3.4 染色机制分析	56
3.4 本章小结	57
第 4 章 新型 DES 对 PET 纤维的表面功能改性性能分析	59
4.1 引言	59
4.2 实验部分	59
4.2.1 实验材料和化学试剂	59
4.2.2 实验主要设备	60
4.2.3 改性 DES 的制备	60
4.2.4 PET 纤维的功能化	61

4.2.5 测试与表征	61
4.3 结果与讨论	63
4.3.1 CTS-DES 复合液的测试表征	63
4.3.2 抗菌 CTS-PET 的表面结构	63
4.3.3 抗菌 CTS-PET 的抗菌性能测试	65
4.3.4 阻燃 FR-PET 的表面结构	66
4.3.5 阻燃 FR-PET 的阻燃性能测试	68
4.3.6 DES 改性 PET 的作用机理	70
4.4 本章小结	71
第 5 章 结论与展望	73
5.1 主要结论	73
5.2 展望	74
参考文献	75
攻读学位期间发表的论文目录	86
致 谢	88

第 1 章 绪 论

1.1 本论文的研究背景及研究意义

PET 纤维是一种由有机二元酸和二元醇通过化学缩聚制成的合成纤维，约占世界合成纤维的 75 %^[1]。其结构式如图 1-1 所示。因其优异的力学性能、化学稳定性和耐微生物性而广泛应用于服装、家纺、产业用纺织品及其它领域^[2-4]。PET 纤维的主要成分是聚酯，使其具有高度疏水性（只吸收约 0.4 % 的水分）^[5]，分散染料难以渗透扩散到纤维内部，染料利用率低，染料分子还易发生聚集，所以在染色过程中不易上染，造成匀染性较差，摩擦牢度较低等问题^[6,7]。而目前 PET 纤维表面改性的方法有第三单体掺杂、表面蚀刻改性、涂层整理、化学接枝、复合处理等不同技术^[8-14]，然而，这些方法处理存在 PET 纤维的拉伸强度降低、碱废液排放等问题。因此，需要开发新的表面改性方法，在不损害其大分子结构的情况下，提高 PET 纤维的表面性能和亲水性润湿性。

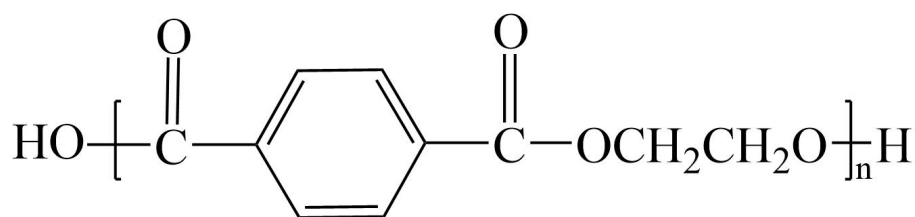


图 1-1 PET 的分子结构图

Fig.1-1 Molecular structure diagram of PET

低共熔溶剂（DES）作为新型的可降解绿色溶剂，作为替代离子液体的环保材料可应用于聚酯材料的降解及再生、材料表面改性、天然染料的萃取分离、原纤剥离提取等多领域^[15-19]，其特殊的氢键供体和受体结构可在一定程度上对 PET 纤维实现表面再造以及尺寸稳定性的提升，以弥补 PET 自身缺陷，破解应用局限，同时可有效溶解分散染料滤饼，制备高效稳定性液体染料，大大减小染料粒径，在避免染色助剂的使用同时提高染料上染率与染色质量。开创性地把 DES 运用到 PET 纤维染色与功能化改性中，符合国家双碳目标的战略要求和《纺织行业“十四五”发展纲要》相关要求，本论文研究结果将对 PET 纤维染色性能的提升及其功能性衍生产品的革新及可持续发展具有重大研究意义和应用价值。

1.2 PET 纤维的染色与研究现状

1.2.1 常规染色方法与机制

PET 的亲水性较差，纤维结构紧密，主要采用分散染料对其进行染色^[20]。PET 在 100 °C 以下染色时不但上染速率低，而且难以染得深色。PET 的分散染料染色有载体法、高温高压法、热熔法三种^[21]。

载体染色法：载体的作用是使合成纤维在较低温度下上染。PET 染色用的载体主要有联苯、卤代芳烃、邻苯基苯酚、水杨酸酯等有机化合物，常用的是邻苯基苯酚钠盐或水杨酸甲酯。载体分子小，染色时先于染料上染，对纤维起增塑作用，降低纤维分子间的作用力，促进无定形区的大分子链段活动，使染料分子容易扩散进入纤维。染色后应充分水洗、皂洗去除残留载体，因载体有一定毒性并会降低染色品的日晒牢度。

高温染色法：在密闭染槽中染色，因染槽中染液温度高于 100°C 蒸汽压力大于 1 个大气压，又称高温高压染色法，是最常用的染色方法。染液温度增高后，染料在染液中的溶解度和纤维的染色饱和值，以及染料在纤维中的扩散速率都可提高，不但上染速率快，平衡上染量也有所增加。

热熔染色法：是高温干态条件下，染料迅速扩散进入纤维的染色方法。选用的染料应颗粒细小、有较高的升华牢度，于室温下浸轧加有防泳移剂的染料悬浮液，使染料颗粒沉积在织物组织中。

1.2.1.2 使用染料及其特点

分散染料是合成纤维特别是 PET 纤维染色的主要染料，对 PET 染色性能好，色牢度高。分散染料结构简单，对疏水性、结构紧密的 PET 纤维具有亲和性，使其能够扩散到纤维内部，具有较高的上染率。除此之外，分散染料分子结构中不含水溶性基团，常以预聚体存在，在水中呈溶解度极低的非离子状态^[22]，只能以颗粒的形式悬浮于染料溶液中。印染加工中需加入大量分散剂、防沉剂等化学品，使染料成悬浮体稳定地分散在溶液或色浆中才可使用^[23]。然而，常用分散剂主要为甲基萘磺酸/甲醛缩合物、木质素磺酸钠等，在染色及印花后，分散剂将被水洗去除，残留在水中，造成 COD 急剧增加，加重了污水的处理难度，将对生态环境造成严重影响^[20, 24]。目前自动化输液装置较多为液体染料，液体分散染料因化料方便、计量准确、分散性良好、无粉尘污染、无需喷雾干燥、染料利用

率高和色牢度优良等优势得到了重视,与固体粉状分散染料相比,液体分散染料商品化制备中涉及的助剂有更多选择,萘系磺酸甲醛缩合物、改性木质素磺酸钠、高聚物分散剂和超分散剂等都可应用于液体分散染料的制备,这些助剂主要用于改善聚酯纤维的染色性能并有效提升液体分散染料的储存稳定性^[25, 26]。但相对于粉状分散染料,液体染料的防沉降稳定性依然需要进一步进行探索提高^[27]。

1.2.2 新型染色技术

分散染料分子结构中几乎不含水溶性基团,因此其在水中的溶解性较低。有研究表明,即使在最高染色温度下,分散染料在水中溶解度也一般不超过 100 mg/L^[28],因此分散染料的染色一直是一大难题。

目前减少染色助剂使用、提高 PET 染色性能的方法包括:提高染料性能、防沉降、降低染色工艺条件,如在染液中加入染色助剂或载体、分散染料微胶囊化、减小染料粒径等;或是改善 PET 纤维本身吸附染液的能力,如对 PET 纤维进行第三单体掺杂、表面蚀刻改性、涂层整理、化学接枝、复合处理等不同技术,以提升其亲水性或其他性能;除此之外,还有新型无水/少水染色工艺。

1.2.2.1 染料改性

基于分散染料粒径对 PET 纤维染色性能的影响,各种减小染料粒径的理化方法的得到了广泛关注。化学法包括染料微胶囊化^[29]和助剂法^[30]等,物理法包括机械研磨法、高压均质法和超声波法等^[31, 32]。为减少分散剂的使用量, Pelin Altayd^[33]等人研究了超声波对无纺布聚酯织物染色性能的影响。在染色前或染色过程中基于超声波的声空化效应可有效破坏分散染料的聚集度,减小染料粒径,促进染料在染浴中的溶解分散达到提升染色性能的效果,实验结果表明,低温下超声波染色的染色性能即可达到最高或相当的染色结果。但超声波协同染色工艺尚存在难以产业化、噪音严重等问题,难以大范围推广应用。除超声波协同外,也有采用微胶囊技术促进分散染料分散,提升染色性能的报道,付政^[34]等人通过制备以 C.I.分散紫 93 为核,聚丙烯酸酯为壳的纳米分散染料胶囊,并以此对织物染色。染色后的织物颜色性能较佳,且还原清洗后废水的 COD 值下降了 58%,在没有分散剂的作用下,实现了分散染料的稳定分散,然而分散染料的微胶囊技术也存在成本高、工艺流程长等不足。

1.2.2.2 PET 纤维的表面改性技术

PET 纤维的主要成分是聚酯，使其具有高度疏水性。然而，静电和“极光”现象经常在 PET 纤维中出现，限制了其的进一步应用^[7]。

为了提高 PET 纤维的亲水润湿性，一般采用第三单体掺杂、表面蚀刻改性、涂层整理、化学接枝、复合处理等不同技术。Sun^[35]等人采用异苯二甲酸钠-5-磺酸钠和聚乙二醇增强 PET 纤维的亲水性润湿性。烧碱处理后 PET 表面的静态接触角降低，通过烧碱的刻蚀提高了其亲水和抗静电性能^[36]，但该处理会导致 PET 纤维抗拉强度降低、碱废液排放等问题。Agnhage^[37]等人通过在空气中或 Ar 气体环境中进行低温等离子体处理，显著提高了 PET 纤维的表面润湿性和染色性能。使用硅烷偶联剂进行等离子体处理，也可以提高 PET 纤维的表面亲水润湿性。然而，上述的技术或改变纤维的主要成分，并引入了外源性物质，或需要特殊的设备，加工效率较低。

1.2.2.3 无水染色技术

近年来，对 PET 纺织品的清洁染色技术，特别是无水染色进行了大量的研究。真空升华染色工艺利用染料气化和循环染色，在染色过程中避免水的使用。染色后，染料在固体粉末状态下循环利用，但可适用的染料较少，仍需不断开发。近几十年来，用超临界二氧化碳（SC-CO₂）作为溶剂染色的方法已被许多研究人员提出^[38]。SC-CO₂ 因其扩散度高、溶解度强、粘度低而被用于染色，解决了传统纺织工业中存在的问题。分散染料可以在不使用任何助剂的情况下很容易地溶解在 SC-CO₂ 中。SC-CO₂ 染色工艺能有效地解决传统染色所引起的一系列废水排放问题，不仅染色时间短，而且具有良好的染色效果。此外，染色后的纺织品在染色后不需要干燥，该染色方法使回收纯分散染料成为可能。然而，SC-CO₂ 需要保持在高压（>7.38 MPa）下进行维护，设备需要具有较高的安全性。近年来，Wang^[39]的研究团队发明了一种新型的 PET 纺织品无水染色技术。该技术采用一种环保的、易于循环利用的液体（脱甲基-氯戊基硅氧烷，D5）作为染色介质。结合改进的染料配方和辅助化学助剂，PET 纺织品可以在接近大气压力下成功染色，色牢度、均匀性、上升率均与传统染色相当。但是该介质难以降解，对鱼类与水生物造成危害，其对生物链的影响引起较大争议。磁控溅射技术不需要使用水、蒸汽和化学品，不存在环境污染，所制备的复合织物镀层致密均匀，结

构稳定,不仅能够保持原织物的柔软性和服用性,还可对纺织品进行多种功能化[40, 41]。

1.3 PET 纤维的功能化改性研究现状

1.3.1 PET 的功能化

PET 纤维的光滑形态和化学性质导致织物在未经任何预处理的情况下,纤维界面亲和能力较差的同时,纬纱和经纱之间摩擦不良引起的较差的防滑移能力,造成尺寸稳定性差,织物在外力干扰下易发生形变、脱丝等问题,进而对织物的功能赋予效果与应用造成影响。

1.3.1.1 抗菌 PET 及其改性研究

抗菌功能织物在寻找降低细菌传染和健康风险的研发过程中受到了越来越多的关注[42,43]。但是由于 PET 纤维表面无活性基团,所以目前大多采用涂层法、印染法、接枝共聚法、共混改性等方法赋予 PET 织物抗菌性能。

(1) 涂层法: 纳米颗粒越来越多地被用作涂层材料,以提高聚酯纺织品的性能。大多涂层 PET 纤维存在严重的纳米废水污染、抗氧化性低、对织物粘接牢度弱等多种风险,导致改性织物出现功能耐久性差、改性物质量不可控、缺乏高化学稳定性和对 PET 纤维足够的亲和力,以及与现有的纺织精加工工艺不兼容等问题。

Feng^[44]等人通过高温、高压的水热自组装来制备可洗涤的银纳米颗粒(AgNP)涂层的 PET 纤维可有效赋予 PET 抗菌性能并耐洗涤,但是反应条件要求较严苛,成本较高,不利于工业化生产。Li^[45]等人通过聚乙烯亚胺(PEI)和碱性丙烯酸酯单体组成的抗菌水性聚丙烯酸酯(AWBPA)的简单浸涂,使 PET 织物具有超两亲性和抗菌性能。Allehyani^[46]等人采用胍基团作为配体,包裹薄片离子并随后还原为 AgNPs。利用聚多巴胺(PDA)通过其酚羟基将银离子转化为 AgNPs,赋予 PET 纺织品抗菌和抗氧化性能。Feng^[47]等人以无毒水溶性聚氨酯胶为保护剂,合成了高强度粘剂纳米银胶。通过形成柔性聚合物膜可以使所制备的纳米银胶牢固地粘附在纤维表面,并可以将纳米银包裹在胶内,表现出超高的耐洗涤性和耐磨性。

(2) 印染法: 系通过染印方式,在对织物染色/印花的同时赋予织物抗菌性能。Abdel-Wahab^[48]等人在无水乙醇中通过 1-(5-甲基-1-(4-亚基)反应合成了

3 种新型的胍浓缩化合物,并将其作为分散染料用于 PET 织物的染色和功能整理。结果表明,染色后的织物具有良好的耐洗、耐汗、耐光牢度,并具有良好的防紫外线和抗菌性能。此外,在染色液中加入浓度为 1 %的 Ag-NPs 可提高染色样品的紫外线防护和抗菌性能。Krifa^[5]等人采用介电屏障放电 (DBD) 处理的疏水 PET 织物,用天然原木染料 (山竹木) 成功染色,结果表明用生物基原木染料染色等离子处理 PET 纤维,不添加任何媒染剂的同时具有抗菌性能。

(3) 接枝共聚法:属于化学改性,通过调整聚酯材料与其他聚合物链段的分子配比进行融合影响聚酯材料的性能,将 PET 与其他聚合物链段的优势结合起来达到对 PET 的改性效果。Fahmy^[49]通过 N-乙烯基吡咯烷酮与硬脂醇的接枝共聚反应,制备了 PVP/SA 加成物,用含有 80 g/L 的加成物乳液整理棉/聚酯织物样品,可以提高抗拉强度、防水性能、抗菌性能、柔软度和刚度,但降低了处理织物的弹性。

(4) 共混改性: Zhou^[50]等人以磷酸锆 (ZrP) 纳米片装载了氧化铜 (Cu_2O) 和十八烷基三苯基溴化磷 (OTP) 制备出了的高热稳定性的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{OZrP}$, 通过混合熔纺制备出优良的抗菌活性 PET 纤维。对超级细菌 (MRSA、VRE) 等 5 种细菌的抑菌率均在 99 %以上。Hu^[51]等人研究设计了一种新型共电纺醋酸纤维素 (CA) /热塑性聚氨酯 (TPU) 光动力螺旋纤维抗菌膜,作为一种潜在的环保医疗保护材料。在平均日光照射下,光动力螺旋纤维抗菌膜表现出抗菌光动力疗法 (APDT) 和抗菌剂的协同作用。在 20 min 的光催化作用下, $-\text{OH}$ 的释放率为 98.22 %, 过氧化氢为 88.36 %, 金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 99.9 %和 99.7 %。

1.3.1.2 阻燃 PET 及其改性研究

PET 属于聚酯高聚物类材料,其极限氧指数 (LOI) 仅为 20.0 %~22 %, 属于易燃材料,遇火会发生熔融收缩并形成熔滴,极易造成二次点燃导致次生灾害^[52]。因此,通过对其阻燃整理,才能在一定程度上扩大其应用领域,提高其火灾安全性具有重要的现实意义。目前 PET 的阻燃改性方法主要有“物理共混”“化学共聚”以及“表面修饰”。

(1) 物理共聚:阻燃改性系采用化学键的方式将反应型阻燃单体接枝到 PET 分子链上,制备具有阻燃特性的 PET 材料。这些反应型阻燃单体主要包括

氧化物和苯基氯化磷及其衍生物等。以在 PET 基体中加入含磷阻燃剂为例,在非卤化添加剂中,含磷阻燃剂因其阻燃效率高和环境友好的优点,又提供了更多的反应可能性^[53]。Zhang^[54]等人采用熔融共混法制备了含 DOPO 阻燃剂的多聚体低聚物倍半硅氧烷/含磷共聚酯 (DOPO-POS/FRPET) 复合材料具有良好的阻燃性。Abdalrhem^[55]等人采用经高温酯化反应合成的含磷氮 (P-N) 的超支化阻燃添加剂-超支化 DDP-THEIC (hbDT) 通过共混法制备了 hbDT/PET 复合材料,试验结果表明, hbDT 合成成功,在 PET 的加工条件下保持了良好的热稳定性。

(2) 化学共聚: 阻燃改性系将反应型阻燃单体通过化学键的方式接枝到 PET 分子链中制备出具有阻燃特性的 PET, 反应型阻燃单体主要是一些氧化物或苯基氯化磷及其衍生物等, 易金属离子螯合, 阻燃剂含磷量越高, 其阻燃性能越好^[56]。

(3) Hatami^[57]等人采用简单的环保方法制备了含改性 CTS (磷酸化 CTS) /PET 三元生物复合材料, 采用化学方法将磷部分作为阻燃剂引入 PET 基质中。TGA 结果表明, 磷酸化壳聚糖的加入提高了 PET 的起始分解温度 (T_d), 显著提高 PET 的热稳定性。Xiang^[58]等人将苯乙烯桥接 DOPO (DIDOPO) 熔化共混入 PET 中, 制备了 PET/DIDOPO 共轭阻燃复合材料。结果表明, 当 DIDOPO 含量为 12.5wt % 时, 得到了 V-0 级的阻燃复合材料, 相应的 LOI 值比 PET 高 56.87 %。

(4) 表面修饰: 实现材料防火性能提升的关键途径, 阻燃改性系一种通过物理吸附或化学反应的方式, 在材料表面涂覆阻燃剂, 形成阻燃涂层。这种技术可以通过多种机制来实现阻燃效果, 包括吸收热量、脱水成炭、捕捉自由基以及稀释挥发性可燃物浓度等, 有效地提升材料的阻燃性能, 该技术具有广泛的应用前景, 可适用于多种材料的防火性能提升, 为工业生产和人们的日常生活提供了重要的安全保障。

Qi^[59]等人首先用等离子体对 PET 织物表面进行预处理, 以提供更多的接枝位点。采用连续浸渍和紫外 (UV) 固化工艺制备了阻燃防滴涂层 PET 织物 (PET-D3/T4), 该织物具有高效的阻燃、抗滴和耐洗涤性能。Sun^[60]等人研究设计并合成了一种新的含磷含氮硅油 (PNSO), 将 PNSO 作为阻燃剂在 PET 织物上进行垫干固化处理制备阻燃 PET 织物 PNSO-F。PNSO-F 的 LOI、续燃时间和损毁长度分别从 20.5%、73.1 s 和 26.8 cm 提高到 28.3%、4.5 s 和 12.3 cm。经

过 12 次洗涤后, PNSO-F 依然保持了良好的阻燃性和防滴性能。

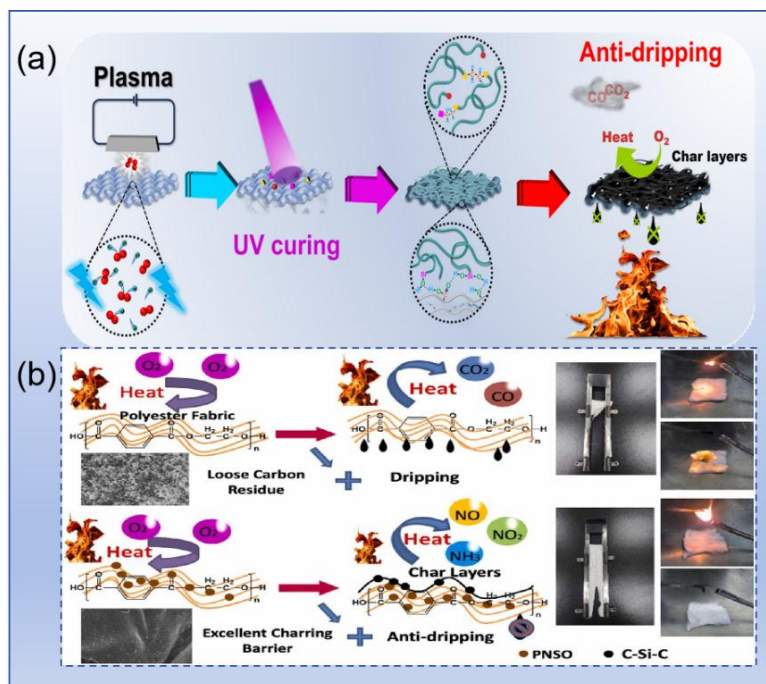


图 1-2 PET 的阻燃功能改性相关实例: (a) 经等离子表面处理和紫外光固化的 PET 织物持久阻燃改性^[59]; (b) PNSO 作为阻燃剂对 PET 织物进行阻燃改性^[60]

Fig.1-2 Examples of flame retardant functional modification of PET: (a) Long-lasting flame retardant modification of PET fabrics cured by plasma surface treatment and ultraviolet light^[59]; (b) PNSO is used as a flame retardant to modify the flame retardant of PET fabrics^[60]

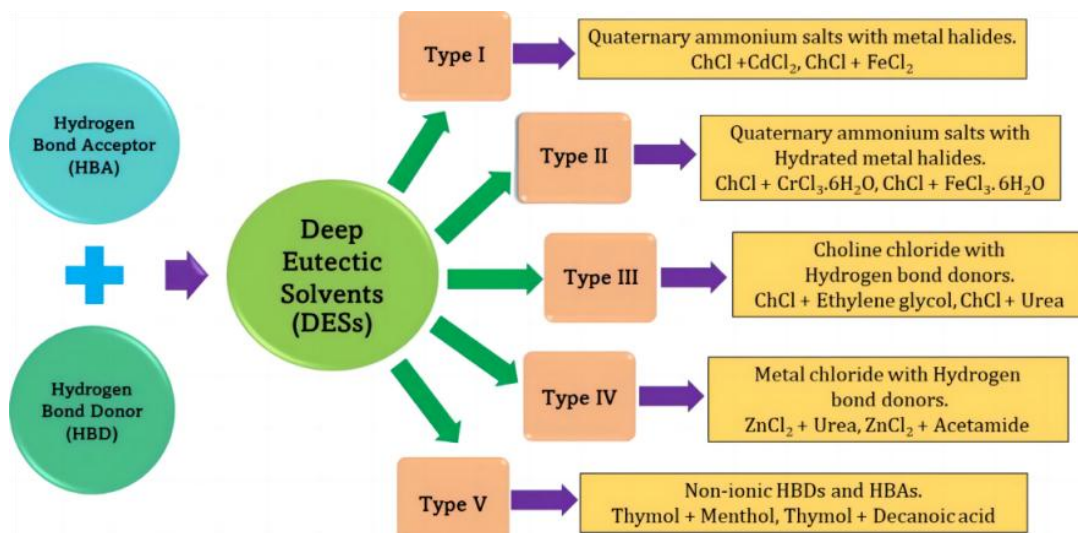
1.4 胆碱类低共熔溶剂及其纤维染整加工中的应用

1.4.1 低共熔溶剂概述

低共熔溶剂 (Deep Eutectic Solvents, DES) 是一种新型的, 可替代传统有机溶剂和离子液体的新型绿色溶剂, 具有与离子液体 (ILs) 相似的性质, 例如, 低蒸汽压、高热稳定性、结构可调性和对许多溶质的高溶解度^[61]。

1.4.1.1 低共熔溶剂的合成与分类

DES 是由 2 种或 2 种以上固体混合而形成的液相完全互溶的溶液, 在一定组成条件下, 形成的 DES 具有最低共熔点, 是由氢键受体 (hydrogen bond donor, HBD) 和氢键供体 (hydrogen bond acceptor, HBA) 之间的强相互作用组合而成的双组分或多组分低共熔溶剂, HBA 包括酰胺、硫脲、胺、咪唑、杂茂环、醇、酸、酚等物质; HBD 包括季铵盐、季膦盐、咪唑鎓盐、双阳离子盐和分子咪唑等物质其拥有和 ILs 相类似的溶解特性^[61, 62]。

图 1-3 DES 的类型^[61]Fig. 1-3 Types of deep eutectic solvents^[61]

DES 拥有和离子液体相类似的溶解特性，目前已有用于纳米材料合成、生物物质催化、电化学、有机合成、萃取、纯化等方面的报道，与 ILs 相比，DES 廉价、可生物降解、低毒性，DES 的溶剂几乎符合标准绿色溶剂的特性^[63, 64]，如安全，自然无毒，不可燃性、非挥发性、热稳定性、可持续性、生物降解性和低成本，现已应用在材料表面改性、聚酯降解再生、萃取分离及高效催化等多个领域。

- (1) 复合及纳米材料合成领域；
- (2) 有机合成领域；
- (3) 气体吸收及催化萃取领域；
- (4) 电化学领域：DES 作为电解液方面的研究；
- (5) 药物缓释领域：如利多卡因等药物缓释。

1.4.2 胆碱类 DES 的性能

DES 通常是由一定物质的量比的氢键受体和氢键供体组合而成的双组分或多组分溶剂体系，具有低熔点、低成本、可生物降解、结构可设计、溶解性能好等独特的物理化学性质，以及毒性低和可再生等优点^[65]。胆碱类 DES 由一定化学计量比的胆碱盐（如氯化胆碱）和配位剂（如金属盐、金属盐水合物或氢键供体等）组合而成的低共熔混合物，种类丰富^[66, 67]（常见 DES 的成分与结构如图 1-4 所示；常见胆碱类 DES 的氢键供体如图 1-5 所示）。

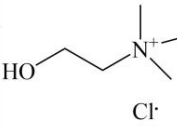
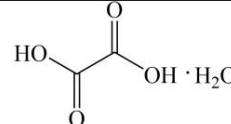
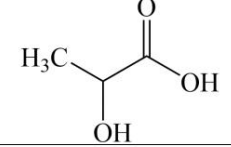
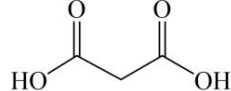
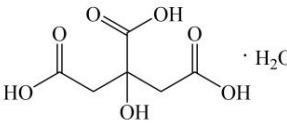
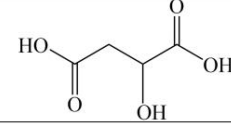
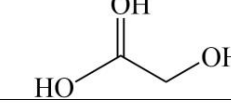
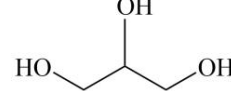
DES Raegents	Molar Ratio	Structures	
Choline chloride: Ethylene glycol	1:2		
Choline chloride: Oxalic acid×2H ₂ O	1:1		
Choline chloride: Lactic acid	1:5		
	1:9		
	1:10		
Choline chloride: Malonic acid	1:1		
Choline chloride: Citric acid×H ₂ O	1:1		
	2:1		
Choline chloride: Malic acid	1:1		
	2:1		
Choline chloride: Glycolic acid	1:3		
Choline chloride: Glycerol	1:2		

图 1-4 DES 的成分与结构

Fig.1-4 Composition and structure of DES

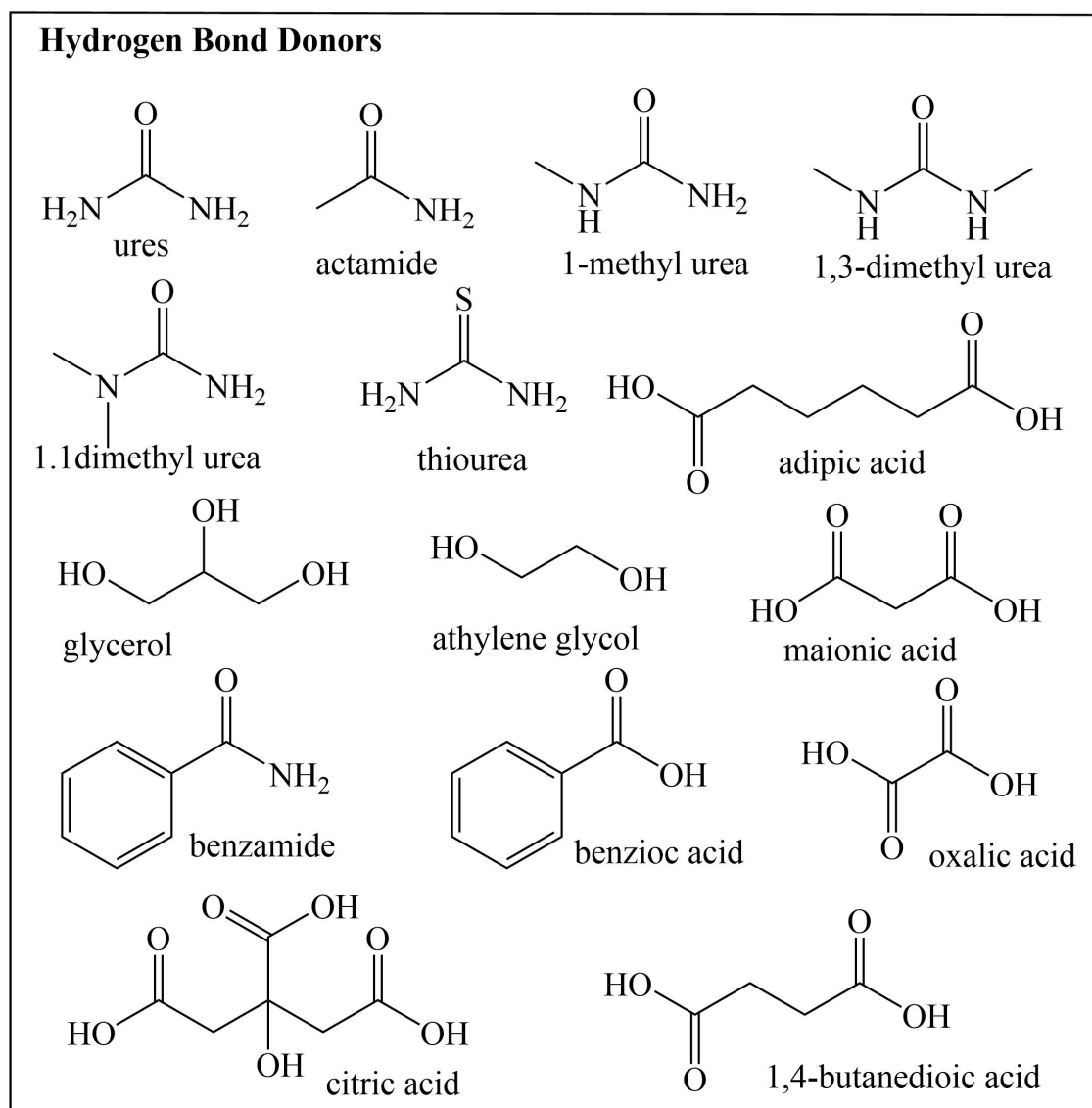


图 1-5 常见的胆碱类 DES 的氢键供体

Fig.1-5 Hydrogen bond donors of common choline DES

- (1) 凝固点 (Tt)：低共熔溶剂的凝固点大多在 $-38\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间，氢键作用越强，DES 的凝固点通常越低；
- (2) 溶解性：具有良好的溶解性，可溶解金属氧化物等无机物及难溶于水的有机物等物质；
- (3) 粘度：大多在 $10\sim 1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之间，受到组分结构、混合比例、温度等因素的影响，通常粘度很大；
- (4) 导电性：具有良好的导电性，其电导率一般在 $0.1\sim 10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间，其大小与低共熔溶剂的组成和温度有关，一般情况下，温度越高、导电性越强。
- (5) HBDs 与季铵盐 (HBAs) 的相互作用是通过 HBD 和卤化物离子之间

的电荷离域，导致熔点降低，形成 DES。DES 的熔点低于其纯 HBAs 和 HBDs 组分，也低于理想液体混合物的熔点。DES 低熔点源于 DES 组分（HBA 和 HBD）有不同类型的相互作用。由 Abbott^[68]等人首次制备出第一个 DES 是由氯化胆碱（熔点 302°C）作为 HBA 和尿素（熔点 133°C）作为 HBD 形成稳定室温下的透明液体，熔点为 12°C。

1.4.3 胆碱类 DES 在纤维领域的应用

各类纤维在生产过程和应用中需要解决或多或少的存在问题，其中包括羊毛织品的防毡缩性能，使其尺寸稳定提升；聚酯织物的疏水性能对其应用效果与功能改性都存在影响；除此之外还有功能性纤维织物的制备以及废弃纤维的降解。该战略性新兴产业在针对各纤维表面改性过程中消耗大量化学品，导致大量化学品和污染物进入空气、水和土壤，导致生态问题和环境问题^[69, 70]。使用环保或无害的化学物质是目前解决纺织工业这些污染问题的最佳解决方案。因此，有必要为纺织工业中不环保的有害材料和有毒生产工艺寻找合适的替代品。

胆碱类 DES 的制备简单、廉价、合成过程中无有害副产品，具有生物降解和生物相容性。这些绿色溶剂也可以用作反应介质、溶剂、吸附剂、助剂和改性材料。因此，人们对加快这些绿色溶剂在纺织工业中的发展和应用有着巨大的需求。

（1）羊毛纤维的防毡缩^[67]：毛织品的主要表面改性是防毡，使其尺寸稳定。在清洗羊毛衣服过程中进行毡操作的原因是水分、热量和压力使纤维表面的天平升高，导致产品缠结、打结并最终收缩，对羊毛纤维进行的化学和物理防毡方法可列为：酸性氯化、碱性氯化、干氯化、超声波法、紫外线辐射、ILs 溶剂等。到目前为止，还没有一种对环境毒性很低、可回收性高的化学物质，这也可以保持处理纤维的理化性质和白度。虽然使用 ILs 是很有前景的，但通过 DES 是一种更简单和廉价的无废物制备方法，更强的溶剂回收能力、生物降解性和生物相容性。氯化胆碱/尿素（ChCl/Ur）DES 体系可作为非环保次氯酸钠的绿色替代品，可以成功地作为绿色防毡剂和非水反应介质，与次氯酸盐处理的样品相比，该纤维的理化和力学性能保存效果更好，防毡羊毛表现出更好的白度和较低的黄度。用环保的 DES 替代有毒氯化材料对羊毛纤维的抗毡性是非常重要的，它解决了纺织工业向环境中释放大量危险废物的问题。

(2) 聚酯纤维的表面改性：“表面改性及修饰”方法已成为研究聚酯纤维改性条件和功能化聚酯的重要方法。Wang^[71, 72]等人通过氯化胆碱/草酸(ChCl/OA) DES 体系对可降解的聚乳酸(PLA)纤维的物理蚀刻和化学改性的协同作用,使得纤维的表面粗糙度和化学活性显著提高,由疏水变为亲水,从而赋予其优异的低温染色性能。组成 DES 的氢键受体和供体可在温和条件下与 PLA 分子链上的极性位点、化学键反应生成新的作用力,催生化学结构及微观形貌的变化,实现 PLA 纤维的表面再造以及亲疏水性能的调控;除此之外,经 ChCl/OA DES 改性处理的 PET 纤维表面元素分布、基团组成、微观形貌等均发生了改变, PET 纤维表面粗糙度增加,表面超纯水接触角显著降低,由疏水表面转变为亲水表面,纤维纺织品的芯吸性能大幅提升,相关实例如图 1-6 所示。

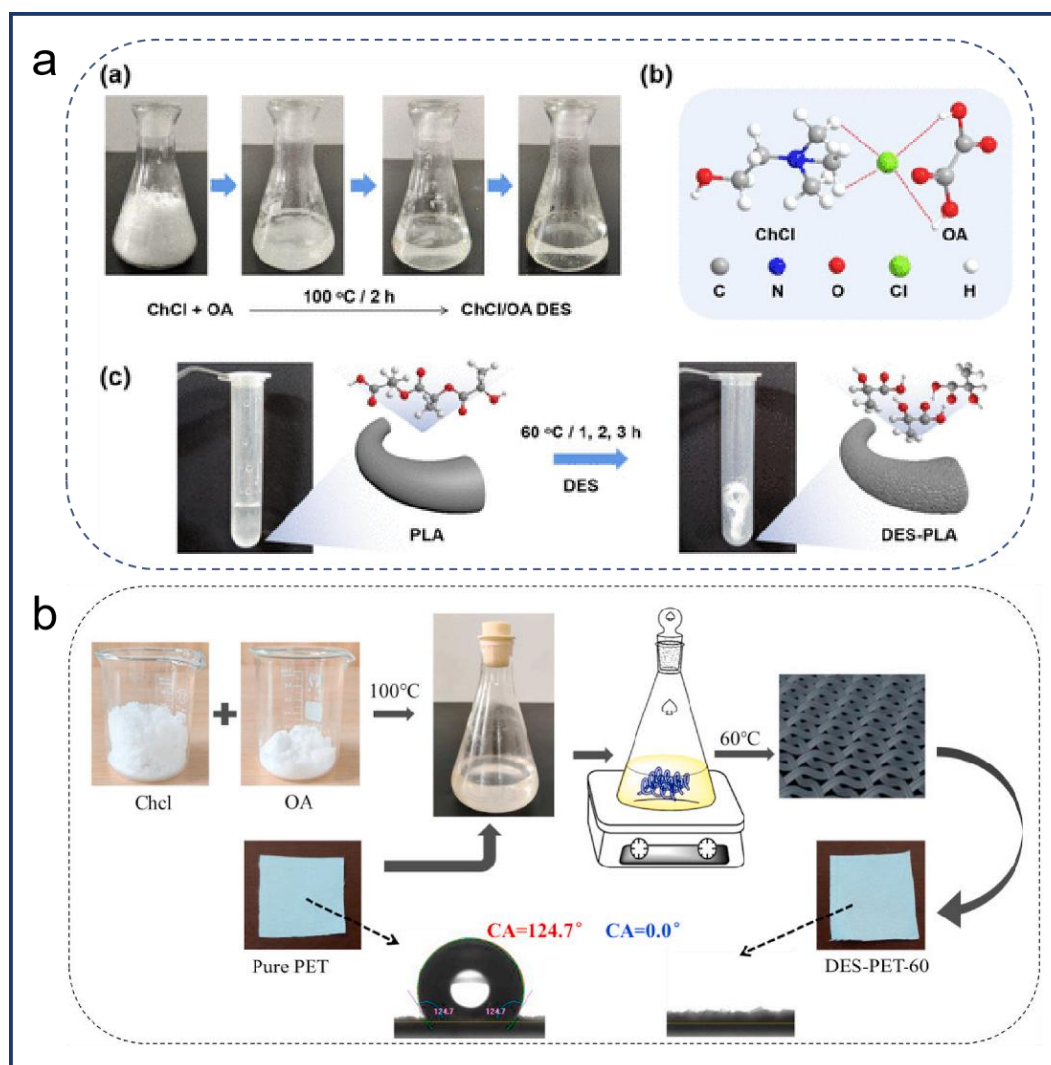


图 1-6 聚酯纤维的 DES 亲水改性相关实例: (a) ChCl/OA 对 PLA 亲水改性^[71]; (b) ChCl/OA 对 PET 亲水改性^[72]

Fig.1-6 Examples of DES hydrophilic modification of polyester fibers: (a) Hydrophilic

modification of PLA by ChCl/OA^[71]; (b) Hydrophilic modification of PET by ChCl/OA^[72]

(3) 功能性织物的制备：全球对功能性纺织品的需求都在不断增长，在传统织物的基础性能上，朝着防紫外线、空气净化、防火抗菌等新兴功能性方向演变。Xu^[73]等人采用功能集成的石墨烯制备了疏水性和阻燃性棉织物；Li^[74]等人基于二维过渡金属碳化物（MXene）薄片的高电导率和酸/碱掺杂/去掺杂特性，采用高效的真空过滤辅助喷涂方法制备了纳米材料/纳米线的酸/碱响应和可调功能性电磁干扰（EMI）屏蔽性能的聚苯胺/MXene/棉织物，这种多功能织物在智能服装、柔性电子传感器和特殊环境下的智能电磁波响应方面具有广阔的应用前景；He^[75]等人提出了一种利用几丁质须（WSK）和多巴胺盐酸盐（DA）原位生成和沉积的方法，在中性条件下，几丁质胡须能快速诱导多巴胺自聚合，并在蚕丝表面形成多聚多巴胺层，经过 30 次洗涤后，改良的丝织物仍保持了相当大的防紫外线能力和导电性；由于聚酯纤维表面没有活性基团，所以大多采用涂层法赋予织物功能性，Lu^[76]等人采用聚吡咯（PPy）涂覆在 Twaron 织物上，以增强其抗刺性，同时赋予其多功能。但是目前大多数的功能性整理会改变纺织材料的机械性能和表面性能，从而影响织物触感与应用，并且工艺繁杂、价格昂贵，不利于产业化，所以目前需要新型的绿色环保工艺赋予织物功能化。

Xu^[77]等人采用 ChCl/OA DES 体系刻蚀棉纤维表面，增加可接枝的基团，使得疏水功能性物质较为牢固地接枝在织物表面，从而制得耐久性超疏水棉织物。Jintao^[78]等人提出了一种由氯化胆碱和 α -硫辛酸组成的新型可聚合动态 DES，利用环二硫化物的热引发开环聚合（ROP）和多重动态相互作用（二硫化物、氢和配位键），开发出综合性能良好的多功能电离胶，并探索其作为潜在的柔性导体的潜力。Jitkumar^[79]等人利用基于胆碱类 DES 溶解 DNA 和分散石墨烯的能力，合成了功能化 Fe₃O₄ 的 DNA-N 掺杂石墨烯杂化材料，建立了 Fe₃O₄ 纳米粒子和 N-掺杂石墨烯附着在 DNA 结构上，并在杂化材料中长期保存 DNA 的构象，由此产生的磁性杂化材料在体外不会抑制哺乳动物细胞的生长，因此证明了它们的无毒性及安全性；Rahul^[80]等人采用氯化胆碱、盐酸胍和磷酸制备 DES，并用石墨烯功能化制备了 G-DES，D-DES 涂层棉织物具有良好的阻燃性，且该 DES 可以作为一种透明的阻燃剂，不改变棉织物的颜色。

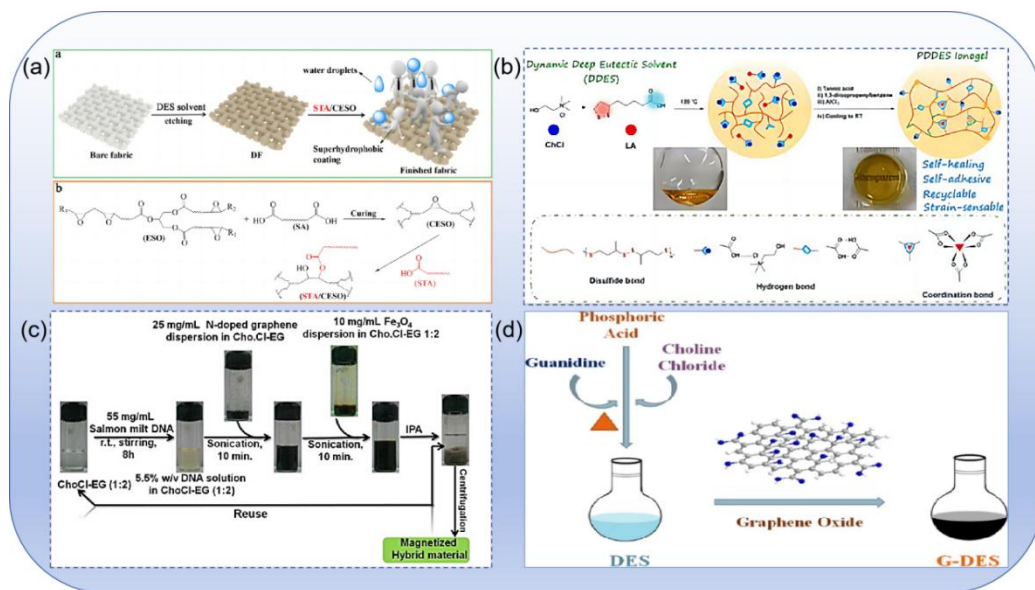


图 1-7 DES 的功能改性相关实例：(a) ChCl/OA 刻蚀制备耐久性超疏水棉织物^[77]；(b) 新型可聚合动态 DES 开发柔性导体^[78]；(c) 胆碱类 DES 功能化 Fe_3O_4 的 DNA-N 掺杂石墨烯杂化材料^[79]；(d) ChCl/GH/PH 作为透明的阻燃剂作用于棉织物^[80]

Fig.1-7 Examples of functional modification of DES: (a) ChCl/OA etching to prepare durable superhydrophobic cotton fabrics^[77]; (b) Development of flexible conductors for novel polymerizable dynamic DES^[78]; (c) DNA-N-doped graphene hybrid materials with choline-based DES functionalized Fe_3O_4 ^[79]; (d) ChCl/GH/PH acts as a transparent flame retardant on cotton fabrics^[80]

(4) 废弃材料的溶解回收：随着经济的快速发展和人们生活水平的不断提高，废弃纺织品的数量逐年呈上升趋势^[81]。不管是垃圾填埋场还是焚烧处理，都会造成严重的环境污染和资源浪费，因此，迫切需要开发新的绿色技术，用于回收化石碳氢化合物、处理和化学回收聚合物。根据循环经济的原则，这些材料可以作为新原料重用，生产高附加值的新产品^[82]。超声波 (US)、微波辐照 (MW) 和各种催化剂已被用于挥发性有机化合物 (挥发性有机物)，它们能够溶解聚合物和低聚物^[83]。然而，挥发性有机物的易燃的、有毒的属性会对环境/安全造成问题。

在有机绿色介质中，ILs 因其离子性质和低挥发性和可燃性而被引入来取代传统的有机溶剂。它们是有机杂环阳离子和有机或无机阴离子的组合，但是合成 ILs 亦可需要较长反应时间及形成副产物及废物。此外，由于在溶解废弃材料时需要特殊的制备工艺、净化和回收程序，对于一般应用或大规模操作来说仍然太贵，所以 DES 成为了材料溶解回收的新选择^[84]。Andrea^[83]等人发现在温和的反

应条件下, 当使用 DES 作为催化剂时不仅糖醇解时间大幅缩短, 而且单体对苯二甲酸双(羟基烷基)酯(BHET)具有很高的选择性; Liu^[85]等人研究首次合成了基于甜菜碱 DES, 并创新性地用于从多氯联苯中选择性降解 PET 纤维。结果表明, PET 纤维可被完全降解, 得到纯化的单体(BHET), 产率为 85%, 可重新聚合生成 PET, 95% 的棉纤维被回收, 保持其原有的结构完整性; 除此之外, 胆碱类 DES 对木质纤维纳米化、羽毛角蛋白的提取, 以及棉织物、羊毛织物均具有良好的溶解性能^[86-89]。

1.4.4 胆碱类低共熔溶剂在印染领域的应用

纺织工业是严重污染行业之一。传统的染色工艺包括染料、促染助剂、酸性物质等, 导致纺织废水负荷沉重^[90]。许多研究者就这一问题通过染色时减少水量、助剂促染、纤维溶胀和降低能源的消耗以及提取天然染料或者吸附染色后水体中的染料以降低印染废水带来的负荷。

(1) 非水介质染色: 为了减少染色过程中水和化学品的消耗和废物排放, 一些染色工艺采用非水介质染色, 目前研究者已经提出了使用超临界二氧化碳作为染色介质, 直接染料吸附气溶胶反向胶束系统, 有机硅体系无水染色和非水介质中离子液体染色等方法^[91], 但是由于经济限制、工艺要求与无法实现产业化等因素, 以上无水介质染色方法无法被广泛使用。

Wang^[92]等人研究建立了一种以天然、酸性胆碱类 DES 为无水介质对羊毛织物进行染色的新型无水可回收染色工艺。该过程可以通过只使用染料和 DES 进行染色, 而不需要其他辅助试剂, 在酸性 DES 中染色的羊毛织物具有较高的色强度(K/S 值)、相似的色牢度并未对纤维强力造成损伤。Hussain^[93]等人提出了静电纺丝聚(1,4-环己烷二苯二甲酸异山梨酯) PICT 纳米纤维无水染色。通过胆碱类 DES 氯化胆碱/糠醇(ChCl/FF)与氯化胆碱/乙二醇(ChCl/EG)作为染色介质, 结果表明 ChCl/EG 介质染色效果明显优于 ChCl/FF 体系, 染料分子在纤维表面的存在, 而不改变电纺丝 PICT 纳米纤维的化学结构。Cao^[93]等人胆碱类 DES 作为染色介质对 PET 织物进行染色, 系统地研究了蒽醌类染料在 DES 中对 PET 织物的吸附行为, 并探讨了其机理和染色过程。结果表明, PET 织物与蒽醌分子之间的相互作用强于 PET 织物与 DES 之间的相互作用, 从而使染料分子可以吸附在 PET 织物上。Pawar^[91]等人以氯化胆碱、尿素和甘油为原料,

降低聚酯织物染色用水，制备了环保型甘油低共熔溶剂（GES），与传统聚酯织物染色相比，以 GES 为染色介质的整体染色性能更好，且不影响 PET 织物的抗拉强度，GES 介质染色的 PET 织物热稳定性相较于传统水染 PET 织物略有提高。除此之外，DES 也可对聚酯纤维进行预处理，从而提高染色性能。

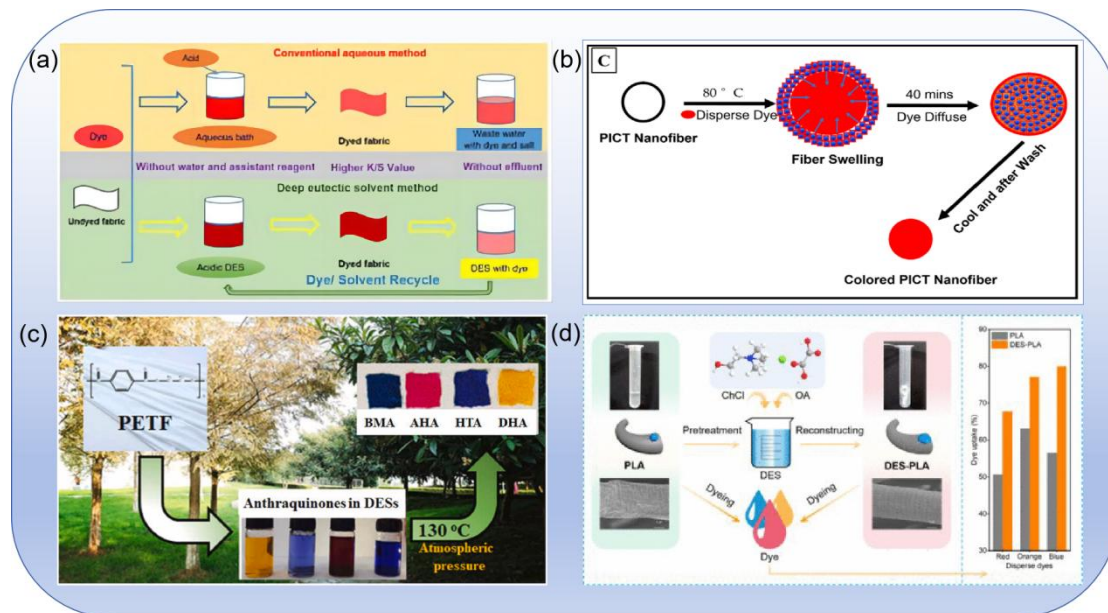


图 1-8 DES 介质染色相关实例：（a）DES 对羊毛无水染色^[92]；（b）DES 对 PICT 纳米纤维无水染色^[93]；（c）DES 对 PET 纤维无水染色^[93]；（d）DES 预处理 PLA 提高染色性能^[71]

Fig.1-8 Examples related to DES medium dyeing: (a) Anhydrous dyeing of wool by DES^[92]; (b) Anhydrous staining of PICT nanofibers by DES^[93]; (c) Anhydrous dyeing of PET fibers by DES^[93]; (d) DES pretreatment of PLA to improve staining performance^[71]

（2）天然色素的提取：从自然资源中提取彩色染料自古以来就被用于涂料和纺织品染色^[94]。尽管合成染料的出现导致了对天然染料的需求相对较少，但是由于合成染料在其较短的历史中对环境有严重的影响，所以自 1956 年以来，德国、荷兰和法国等发达国家开始禁止某些特殊的致癌、过敏、污染和健康危害合成染料。因此，人们重新转向环保、非过敏、非致癌和健康的天然染料进行纺织品染色，也为减轻合成染料造成的染色废水污染寻找新的方法^[95]。

传统的水萃取、乙醇萃取、水双相萃取和酶解萃取等方法往往存在萃取效率低、分离困难、消耗时间长等问题，还会产生一系列剧毒废物，在处理前需要进行处理。目前一些先进的天然染料萃取技术，如超临界流体萃取、超高压萃取、超声波辅助萃取和亚临界水萃取等方法，已成功提取天然染料^[96, 97]。然而，这些方法因其昂贵的设备和严格的操作条件与环境存在限制，能源消耗较为严重，设

备要求高，不利于产业化。

近年来的研究表明，DES 从天然植物中提取色素具有良好的潜力。Liu^[98]等人通过柠檬酸和葡萄糖形成的天然低共熔溶剂（NADES）对黄花蒿天然色素的提取物，研究表明姜黄素天然色素在 NADES 提取物中比在有机溶剂提取物中更稳定，提取率较高，具有较高的抗氧化性，可以轻松且直接地从 NADES 提取溶液中收集和回收姜黄素。Stupar^[99]等人制备了一系列基于脂肪酸的疏水 NADES，建立了 β -胡萝卜素的高提取效率，提高了南瓜提取类胡萝卜素的稳定性。Darlane^[100]等人以氯化胆碱/甘油/柠檬酸制备 NADES 进行蓝莓花青素提取，与传统的有机溶剂的效率相当，可作为有机溶剂更便宜的替代品。

（3）印染废水脱色：纺织工业是废水产生的主要生产者之一，主要来自常规操作，如预处理、染色、整理、涂层和还原清洗^[101]。其中，主要的废水排放来自染色过程产生的复杂废水，含有对水生生物有毒的染料，以及一些染色助剂，如碱、盐、分散助剂或氧化还原剂。传统废水的修复方法，基于物理（过滤、凝固和吸附）、氧化（先进化学）或生物（酶或微生物降解）方法等废水处理存在技术具有破坏性，随着染料的完全矿化，产生活化的污泥需要残渣处理等缺点，同时还具有成本高，脱色效率低等问题^[102]。目前部分研究者已经证明了 DES 具有作为萃取溶剂的能力，其中包括染料回收的应用。Abubakar^[103]等人采用质子化交联壳聚糖低共熔溶剂（PCCDES）和磁性纳米壳聚糖低共熔溶剂（MNCDES）吸附剂对孔雀石绿（MG）染料的吸附性能，结果表明该吸附剂可有效从水溶液中去除 MG 染料，具有良好的经济优势以及适用性。Asla^[101]等人提出了利用 DES 对纺织废水进行完全脱色的方法，以大大降低用水量，同时可以大幅减少废物的产生和大气排放。Paramjit^[104]等人制备了氯化胆碱/乙醇酸 DES 体系，并应用其利用液-液微萃取法从水溶液中提取乙醇铬黑 T（EBT）染料。

（4）助剂溶胀：溶胀剂可以扩大纤维中的非晶区域，使染料分子易于渗透，使纤维可以在较低的温度下染色^[105]。在聚酯、芳纶和其他合成纤维上已经得到了很好地研究和实践。苯胺、苯氧基、硝基苯、硝基苯和苯酮类等化合物常被用作溶胀剂，因为这些有机化合物具有强极性，使它们与纤维有强烈的相互作用。但是常规的溶胀剂会使得印染废水加重对环境的负担^[106]。

Pawar^[106]等人利用绿色环保的氯化胆碱/尿素（ChCl/Ur）DES 体系提高丝织

物的着色强度。研究表明 DES 的溶剂辅助丝染色效果良好, 纱线在 DES 中的溶胀性能优于水。同时有研究表明, DES 也可用于纤维素的溶胀, 并进一步促进纤维素水解、衍生化和纤维素基(纳米)材料的生产, 对溶剂化磁性探针化学位移的研究表明, 氯化胆碱/尿素(1:2)混合物的化学环境保持恒定, 直到 30 wt% 的水含量与之前的分子模拟一致^[107]。将 DES 作为膨胀剂代替传统有机化合物是一种绿色可持续环保方法。

1.5 论文研究的目的、内容及创新点

1.5.1 本论文的研究目的

随着人们对环境保护和绿色化学概念认识的不断提高, 开发对人类和生态系统无害、绿色、环保的工艺研究日益加强。PET 纤维的主要成分是聚酯, 使其具有高度疏水性, 其专用染色分散染料难以渗透扩散到纤维内部, 染料利用率低, 对环境造成污染。除此之外, PET 纤维表面存在大量惰性基团, 导致功能化率低、能耗高等多个关键技术问题尚未解决, 所以, 基于“碳达峰、碳中和”理念的再次深化, 针对采用以更加环保、低温的方式改善 PET 的亲水性能以及染色性能的领域还鲜有人关注。然而, 该方向对于 PET 材料及其功能性衍生产品的再次革新及可持续发展具有重大研究意义和应用价值。因此, 在温和条件下研发一种新技术来改良 PET 表面具有非常重要的现实意义。

为此, 通过本论文的研究将实现以下三个目标:

(1) 探究胆碱类 DES 对 PET 纤维与分散染料的影响因素与作用机理, 通过从温度和时间等工艺参数出发, 制备出具有尺寸稳定性、亲水性能明显提升的 PET 纤维织物与高效稳定性液体分散染料。

(2) 探究 DES 对 PET 纤维与分散染料的染色性能的影响, 与常规染浴进行染色性能对比, 并对 DES 处理前后进行染色动力学参数对比实验。

(3) 采用 DES 体系下 PET 纤维表面功能改性新技术, 根据 DES 对 PET 纤维的溶胀作用, 通过浸涂法赋予 PET 纤维织物功能性, 进一步拓展 PET 纤维的应用领域, 同时阐明相关作用机制。

1.5.2 本论文的研究内容

为实现上述研究目标, 本论文将开展以下三个方面的研究工作, 具体研究内容为:

(1) 最佳 DES 体系的选择、DES 处理 PET 与高效稳定性液体分散染料的制备及相关基础性能研究：针对 PET 染色问题，拟定出酸碱性不同的三种 DES 体系对 PET 纤维与分散染料预聚体进行处理。处理 PET 纤维通过亲水性能进行对比分析，以挑选出最佳 DES 体系及其最佳处理时间；并对 DES 处理 PET 的纤维形貌特征、聚集态结构及表面化学结构进行分析，借助超声波探究 DES 对 PET 纤维间的作用对 PET 织物尺寸稳定性的影响。同时采用上述三种 DES 体系处理分散染料滤饼，通过紫外光谱测试，以挑选出最佳 DES 体系及其最佳处理条件，通过相关测试探究 DES 体系溶解对染料的影响。该阶段主要是基于测试结果选择出最佳工艺条件与合适的 DES 体系，分别对 PET 与分散染料预聚体进行处理，制备出亲水性能提升、尺寸稳定性明显增强的 DES 处理 PET 与预聚体粒径大幅度减小、高效稳定性的液体分散染料，对后续实现提高 PET 染色性能以及制备功能性 PET 具有重要的基础指导意义；

(2) DES 对 PET 纤维分散染料染色行为的影响及动力学的探究：采用 DES 溶解处理的液体分散蓝 79 与液体分散红 343 对 PET 织物进行染色，并与传统染浴相同染色温度下进行染色对比，通过 K/S、干/湿摩擦牢度探究 DES 处理对分散染料染色性能与染色条件的影响，测试 DES 溶解制备的液体分散染料相较于传统助剂染料的染色性能提升原因与染色规律，此阶段主要探讨了小粒径的高效稳定性液体分散染料是否可在低温条件下以及不影响常规染色工艺设备与流程的前提下有效提高其染色性能；并研究传统染料染浴染色常规处理 PET 织物与 DES 染料染浴染色 DES 处理 PET 织物的染色动力学过程的差异，染色动力学主要研究染料上染纤维的速率以及上染纤维的过程，对探讨 ChCl/EG 溶解处理的高效稳定性液体分散染料的染色机理具有重要理论意义。

(3) DES 体系下表面改性新技术制备功能性 PET 及其测试表征：基于前期 DES 对 PET 的刻蚀、溶胀作用，并促进纤维对微纳米粒径材料的吸附，通过含有功能性材料的 DES 体系或者复合液采用浸涂法赋予 PET 织物功能性。通过 SEM、ATR-FTIR、EDS、XPS、功能性测试等对比研究了处理前后 PET 织物的微观形貌、化学结构，以及功能化赋予情况，系统阐述 DES 作用 PET 纤维的内在作用机制。经 CTS-ChCl/OA 复合液处理的 PET 纤维表面负载有壳聚糖成分，对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 92.04%和 92.16%，同时纤维亲水

性能显著提升。采用新型 ChCl/GH/PH-DES 体系赋予 PET 阻燃功能性，PET 纤维表面成功接枝 P 基团元素，极限氧指数提升了 11.18%，损毁长度从 22.5 cm 缩短至 6.7 cm，且无熔滴。以上实验结果将进一步丰富 DES 在 PET 纤维表面改性和功能修饰的应用，首次探究溶解有功能性材料的 DES 溶液对 PET 纤维织物的功能修饰的作用机制，为开发 PET 绿色改性技术提供技术支撑。

1.5.3 本论文的创新点

(1) 通过对 DES 类型及用量、工艺参数的调整，针对 PET 染色的两个难题，分别对 PET 进行表面改性与分散染料预聚体溶解。首次在 PET 单根纤维自身形貌、化学结构以及亲疏水性能的改变等方面之外，考察 DES 改性对 PET 相邻纤维间形貌、相互作用力的影响规律，实现 PET 纤维的表面刻蚀与溶胀以及纤维间的绿色“焊接”；同时首次将 DES 用于对分散染料预聚体的溶解，通过强氢键力破坏染料分子间的范德华力与库仑力，阻止染料分子间发生团聚，同时染料粒径大幅度地减小，抗沉降性能得到提升；

(2) 将新型绿色的胆碱类 DES 对分散染料预聚体进行溶解处理，可有效改善分散染料粒径大、易沉降、染色要求高等问题，同时可有效提高 PET 亲水性能、溶胀、与尺寸稳定性，赋予 PET 强极性与强负载性以衍生出更多功能性 PET 织物，不仅为提升 PET 的亲水改性与尺寸稳定性提供了一种全新的方案，又可提高 PET 染色性能、避免染色助剂的使用以及开发出更多功能性 PET 方向的应用。

(3) 基于 PET 纤维在 DES 中的刻蚀、溶胀效果，采用含有功能性材料的 DES 处理 PET 并赋予其相应的功能性。CTS-DES 制备出的 CTS-PET 具有优异的抗菌性能与亲水性能，ChCl/GH/PH-DES 处理可赋予 PET 优异的阻燃功能性，在一定程度上扩大其应用领域，提高其火灾安全性具有重要的现实意义。该功能改性技术研究成果将拓展化学惰性材料的表面修饰改性理论，为高性能 PET 的改性制备提供新思路。

第2章 DES 对 PET 纤维及分散染料的作用机制与影响规律

2.1 引言

如前所述，PET 纤维表面存在大量惰性基团，极度疏水、造成其难以染色。DES 作为一种新型的环保溶剂，在天然材料、化学纤维、染料等材料的表面改性和功能修饰中具有独特优势，可替代传统 ILs 和有机溶剂。

本章设计合成了三种不同酸碱度的 DES，PET 纤维与分散染料进行 DES 处理改性，分别挑选出最佳 DES 处理体系并进一步对不同配比的 DES 进行实验，选出最佳修饰温度与 DES 配比，优化处理时间。系统探究 DES 处理对 PET 纤维表面结构和亲水性能的影响规律；通过粒径测试、抗沉降测试、SEM、FTIR 探究 DES 体系溶解对染料粒径、抗沉降、微观形貌、化学结构的影响。该阶段主要是基于分析结果选择出最为合适的 DES 处理体系与最佳处理工艺条件对 PET 与分散染料预聚体进行处理，制备出亲水性能提升、尺寸稳定性明显增强的 DES 改性 PET 与染料粒径大幅度减小、高效稳定性的液体分散染料，对后续实现提高 PET 染色性能以及制备功能性 PET 具有重要的基础指导意义。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：涤纶（100 %）平纹机织物（经线密度 99/ inch，纬线密度 74/ inch，78 g/m²），由浙江伟星实业发展股份有限公司提供；本章实验中所用的主要化学试剂见表 2-1 所示；分散染料粉末由染料滤饼直接研磨制得，未添加分散剂，由浙江山峪染料化工有限公司提供，分散染料信息见表 2-2、图 2-1 所示。

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
氯化胆碱	AR	麦克林生化科技有限公司
草酸二水合物	AR	麦克林生化科技有限公司
乙二醇	AR	麦克林生化科技有限公司
尿素	AR	麦克林生化科技有限公司
石油醚	AR	麦克林生化科技有限公司

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

名称	规格	生产厂家
分散染料	商品	浙江山峪染料化工有限公司

表 2-2 分散染料名称、CAS 号及类型

Table 2-2 Disperse dye name, CAS number and type

染料名称	CAS 号	染料类型
分散红 343 (C.I.Disperse Red 343)	99035-78-6	偶氮型
分散红 167 (C.I.Disperse Red 167)	26850-12-4	杂环型
分散橙 44 (C.I.Disperse Orange 44)	12223-26-6	偶氮型
分散橙 30 (C.I.Disperse Orange 30)	5261-31-4	偶氮型
分散黄 211 (C.I.Disperse Yellow 211)	86836-02-4	偶氮型
分散黄 114 (C.I.Disperse Yellow 114)	61968-66-9	偶氮型
分散蓝 354 (C.I.Disperse Blue 354)	104137-27-1	杂环型
分散蓝 79 (C.I.Disperse Blue 79)	12239-34-8	偶氮型



图 2-1 分散染料光学图像与染料结构

Fig.2-1 Optical image of disperse dye with dye structure

2.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 2-3 所示。

表 2-3 实验设备

Table 2-3 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
傅立叶变换红外光谱仪	Spectrum Two	美国 Perkin-Elmer 公司
光学接触角张力测量仪	OSA 60	德国 LAUDA Scientific 公司
X-射线光电子能谱	Escalab 250Xi	美国 Thermo Scientific 公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海秋佐科学仪器有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	上海标和仪器有限公司
电子织物强度测试仪	YG(B)026G	温州大荣纺织仪器有限公司
紫外/可见分光光度仪	UV-2600	日本岛津公司
马尔文电位粒度分析仪	Zetasizer Advance	英国马尔文仪器有限公司
流变仪	RST-CPS	美国博勒飞
pH 计酸碱检测仪	PHS-3C	上海仪电科学仪器股份有限公司
分析天平	SOPTOP	舜宇恒平科学仪器有限公司
三频数控超声波清洗器	KQ-100VDB	昆山市超声仪器有限公司
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司

2.2.3 胆碱类 DES 的制备

具体制备流程：选择酸碱性不同的胆碱类 DES 体系作为代表，将氯化胆碱/乙二醇（ChCl/EG）、氯化胆碱/草酸（ChCl/OA）、氯化胆碱/尿素（ChCl/Urea）分别作为中性、酸性及碱性溶剂的典型代表，首先按照各自的摩尔比加入密闭反应瓶中，置于恒温磁力搅拌器上，在 100℃下搅拌至澄清透明，制得 DES^[65, 108, 109]。

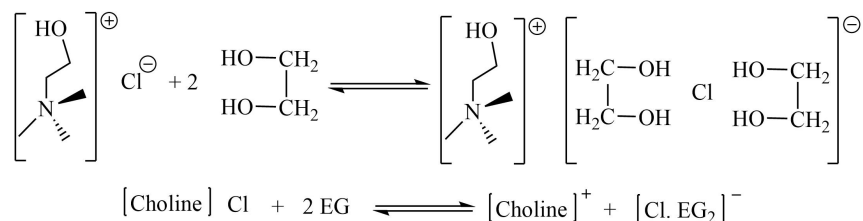


图 2-2 ChCl/EG DES 体系的制备

Fig.2-2 Preparation of the ChCl / EG DES system

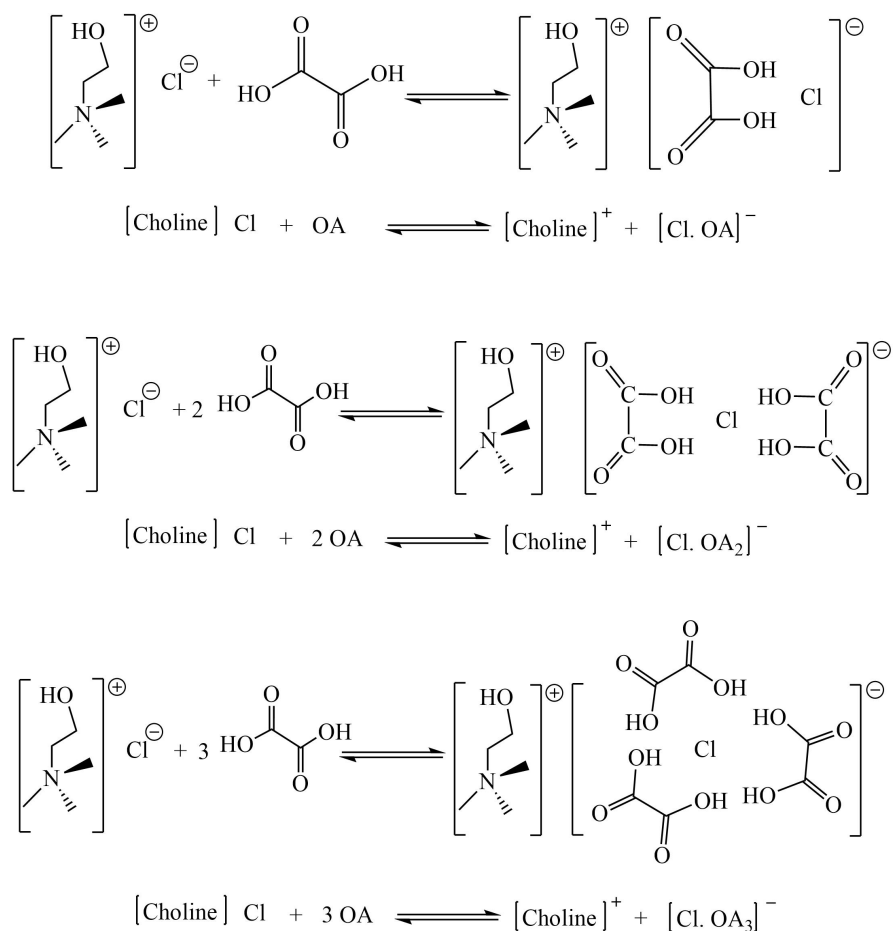


图 2-3 ChCl/OA DES 体系的制备

Fig.2-3 Preparation of the ChCl / OA DES system

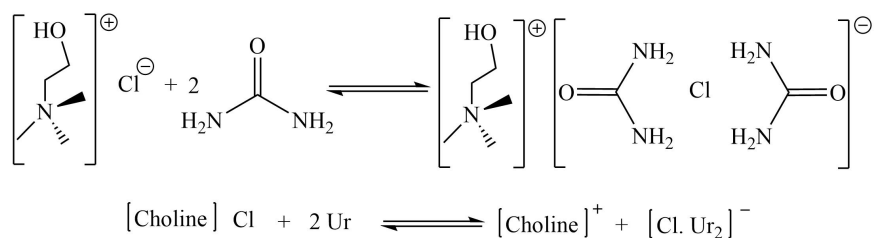


图 2-4 ChCl/Ur DES 体系的制备

Fig.2-4 Preparation of the ChCl / Ur DES system

2.2.4 胆碱类 DES 对 PET 纤维的处理

如图 2-5 所示为 PET 处理流程图。首先，清洗干净 PET 织物，去除织物表面灰尘及附着物，烘干后精确剪取 5 cm×5 cm 尺寸织物。在 90℃温度下浸渍于预先合成的 DES 中（PET 与 DES 的质量比为 1:100）1 h，后将处理时间以及处理温度作为自变量，结合测试筛选出最佳实验参数，取出 PET 后用去离子水充分洗涤，去除表面粘附的 DES 后，在 70℃下烘干，记为 W-PET，待测。

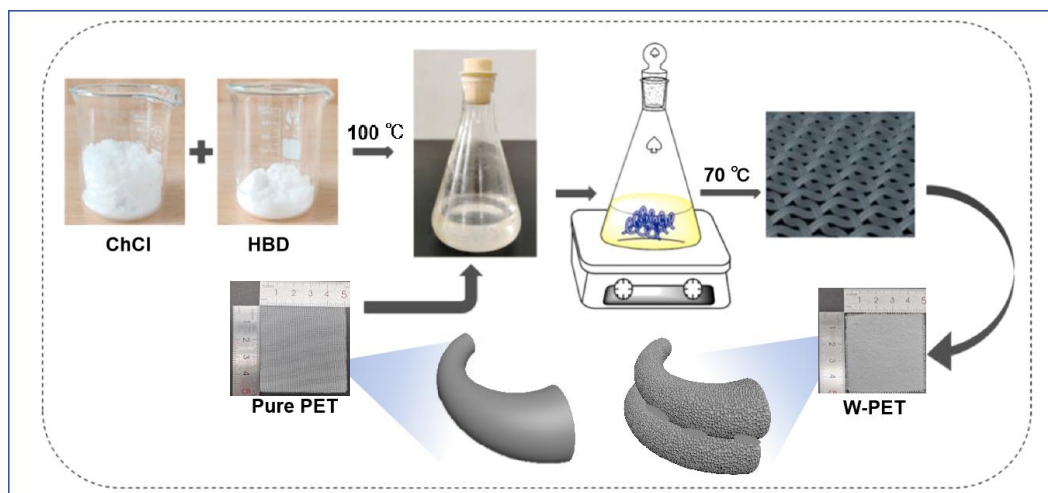


图 2-5 PET 处理流程图

Fig.2-5 PET processing flow chart

2.2.5 胆碱类 DES 对分散染料滤饼的处理及溶解参数优化

如图 2-6 所示为分散染料溶解流程图。首先将分散染料粉末烘干至恒重，后精确称取 1.0 g，溶于 100 g 预先制备的 DES 中，在磁力搅拌下加热至不同温度，将处理时间以及处理温度作为自变量，结合测试筛选出最佳实验参数，在 5500 rpm 条件下离心 15 min，制备液体分散染料，取上层溶液，用于测试。此外，本研究中液体分散蓝 79 和液体分散红 343 分别以 L-Blue 79 和 L-Red 343 表示。

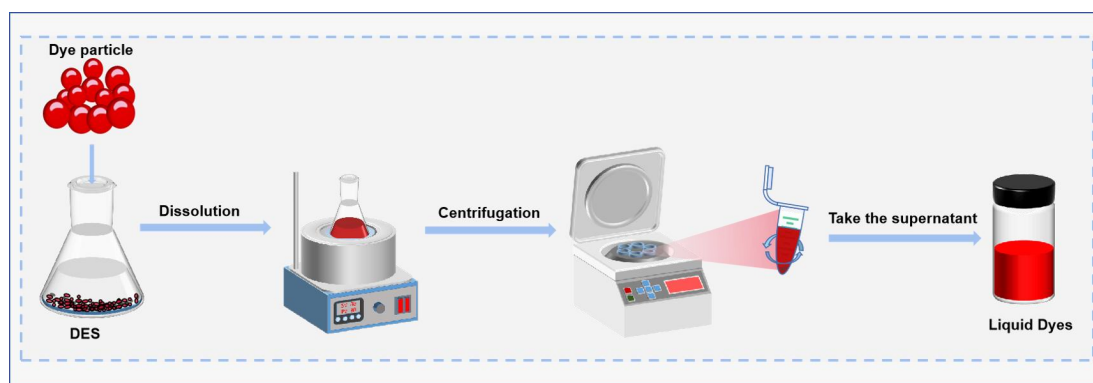


图 2-6 分散染料溶解流程图

Fig.2-6 Flow chart of disperse dye dissolution

2.2.6 测试与表征

2.2.6.1 表面接触角测试

采用 OSA 60 视频光学接触角张力测量仪在 25℃和 60 %相对湿度 (RH) 下测量 PET 编织物样品的水接触角 (WCAs)，以去离子水为试液，试液滴体积为 5 μ L，通过多点试验得出平均值。

2.2.6.2 微观形貌测试

采用 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察修饰前后 PET 纤维与分散染料预聚体的形态结构变化, 将镀金试样放置于扫描电镜置物台上, 抽真空后, 在加速电压为 15 kV 下拍摄各个样品的形貌结构。ChCl/EG 溶解的分散染料, 经石油醚萃取、旋蒸后得到溶解染料的颗粒进行微观形貌测试^[110], 同时对染料粉末原样进行测试, 用于对比分析。

2.2.6.3 失重率测试

采用 SOPTOP 型电子分析天平准确测量经 DES 修饰前后 PET 的质量, 确保处理期间没有任何纤维脱落, 以防测试影响结果的精确性。根据公式 (2-1) 计算出 PET 纤维的失重率。

$$W = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中, W 为纤维的失重率, %; W_1 为纯 PET 的质量, g; W_2 为经各体系 DES 处理后的 DES 改性 PET 质量, g。

2.2.6.4 X-射线衍射测试

采用 D8 系列 X-射线衍射仪分别对 PET 与 DES 处理 PET 的结晶结构进行测试, 具体参数如下: $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$), 测试电压和电流分别为 45 kV 和 30 mA, 衍射扫描范围 (2θ) 为 $5^\circ - 90^\circ$, 扫描步长 $0.027^\circ/\text{sec}$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.2.6.5 表面结构测试

采用 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪在 KBr 压片模式下对制备的 DES、分散染料进行测试, 分析其融合机制; 在 ATR 模式下对比测试了处理前后 PET 的表面基团组成, 设置扫描波长 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 s^{-1} 。

采用 Escalab 250Xi 型 X-射线光电子能谱仪研究了 PET 和 DES 处理 PET 纤维表层的元素组成和原子比。

2.2.6.6 力学性能测试

根据 GB/T 3923.1—2013《纺织品织物拉伸性能第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定 (条样法)》, 采用 YG (B) 026G 型电子织物强力仪分别对 PET 纤维织物的断裂强力及断裂伸长率进行测试, 设置织物大小为 $300 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的条状, 夹持距离为 200 mm , 拉伸速度为 50 mm/min 。

2.2.6.7 尺寸稳定性能

PET 织物与 DES 处理 PET 织物经过超声波振动处理 60 min 后在 50℃条件下干燥，准确计算织物面积。面积损失率计算公式（2-2）如下：

$$sl(\%) = \frac{s_0 - s_1}{s_0} \quad (2-2)$$

其中，sl 为织物的面积损失率（%）， s_0 为未超声波清洗的织物面积， s_1 为经超声波清洗后的织物面积。

2.2.6.8 织物的热稳定性

采用 TGA/DSC 同步热分析仪(STA449F5)，氮气条件，氮气流量为 20 mL/min，30~800℃，升温速率为 10 °C/min，对 PET 织物和 W-PET 织物的热稳定性进行分析。

2.2.6.9 服用性能测试^[11]

将 PET 织物和 W-PET 织物样品浸没在去离子水中 10 min，取出后用镊子挤出多余的水分，并按公式（2-3）测量其吸水性能。公式如下：

$$w\% = \frac{w_a - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

其中， w_0 是吸水前织物的质量， w_a 是吸水后织物的质量，w %是织物的吸水率，每组样品均重复测三次取平均值。

在直径为 15 毫米的试管中，加入去离子水，使水面距离试管口约 3 毫米。然后使用 PET 织物和 W-PET 织物封住试管口，并用橡皮筋固定。记录 24 小时内试管中水质量的变化。计算织物透气性公式（2-4）如下：

$$T(g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}) = \frac{m_0 - m_a}{\pi \cdot r^2} \quad (2-4)$$

在测试中， m_0 代表试管内水的质量，在测试后代表为 m_a ，r 是试管的内壁半径，T 表示织物表面每天每平方米透出去水的质量，单位为 $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 。每组样品都会进行三次重复测试，并取平均值进行透气性能测试。

使用圆环法（IS 7016 Part 11）来评估 PET 织物和 W-PET 织物的柔软性。在测试之前，准备尺寸为 4.0 cm×16.0 cm 的织物样品，并将它们连接成一个圆环放置在水平面上，然后测量圆环的高度。圆环越低，表示灵活性越大，柔软性越好。

2.2.6.10 染料溶解液吸收光谱及稳定性能

将分散染料溶解于 DES 中，取上层溶液，采用 UV-2600 紫外/可见分光光度仪（日本岛津公司）测试了其吸收光谱，具体以 DES 为参比，波长范围为 400 ~ 800 nm；同时将染料溶解液放置于透明玻璃管中，静置密闭存放，间隔 24 h 观察溶解液的分层与沉降情况，记录光学图像。

2.2.6.11 染料的渗透性能

采用渗圈法测试了染料的渗透性能^[112]，具体采用移液枪精准吸取 0.1 mL 染料溶液，滴到定性滤纸上，采用 VHX-970F 超景深三维显微镜（日本基恩士公司）观察染液的渗圈状态以及滤纸背面附照染料形貌特征，测试中采用同轴照明，放大倍数为 500 倍。

2.2.6.12 染液的粒径分析

采用马尔文电位粒度分析仪对处理后的染液进行染料粒径测试，以去离子水为分散介质将染液稀释 100 倍，所有样品的测试均在室温下进行并重复三次。

2.3 结果与讨论

2.3.1 DES 的结构与性能

按照 2.2.3 的方法制备出胆碱类 DES，其制备后的相关基础性质如表 2-4 所示：

表 2-4 胆碱类 DES 的制备及基本性质

Table 2-4 Preparation and basic properties of cholinergic DES

样品	氢键受体 (HBD)	氢键供体 (HBA)	物质的量比	pH 值	黏度 (mPa · s)
1			1:1	1 ~ 2	146
2		草酸 (OA)	1:2	1 ~ 2	173
3	氯化胆碱 (ChCl)		1:3	0.5~1	270
4		乙二醇 (EG)	1:2	6 ~ 7	44
5		尿素 (Urea)	1:2	8 ~ 9	702

实验合成的 DES 均为澄清透明的液体，密闭存放 24 h，DES 不变色，透明度无变化，表观黏度不降低，表明 DES 具有较好的稳定性。氯化胆碱/草酸 (ChCl/OA) 的 pH 在 0.5 ~ 2、氯化胆碱/乙二醇 (ChCl/OA) 的 pH 在 6~7、氯化胆碱/尿素 (ChCl/Urea) 的 pH 在 8 ~ 9，与文献报道相一致^[65]。

图 2-7 示出了 DES 的红外吸收光谱, 氯化胆碱的官能团在 DES 形成后很少共存, 其中 3200 cm^{-1} 和 $1200\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ 的振动带对应于羟基或氨基 (N-H 第一拉伸和 C-N⁺第二对称拉伸), 同时 $2990\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ 和 $1480\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ 对应为烷基特征吸收峰, 1480 cm^{-1} 对应为 CH₂ 弯曲振动, 以上均为在所有 DES 中检测到的 ChCl 特征吸收峰^[65, 109, 113]; 与 ChCl 和 HBD 两组分的单一红外光谱不同, DES 在 $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰明显变宽, 这是由于 ChCl 和 HBD 混合过程中, 组分之间形成了大量氢键, 降低了 ChCl 的晶格能^[114]。

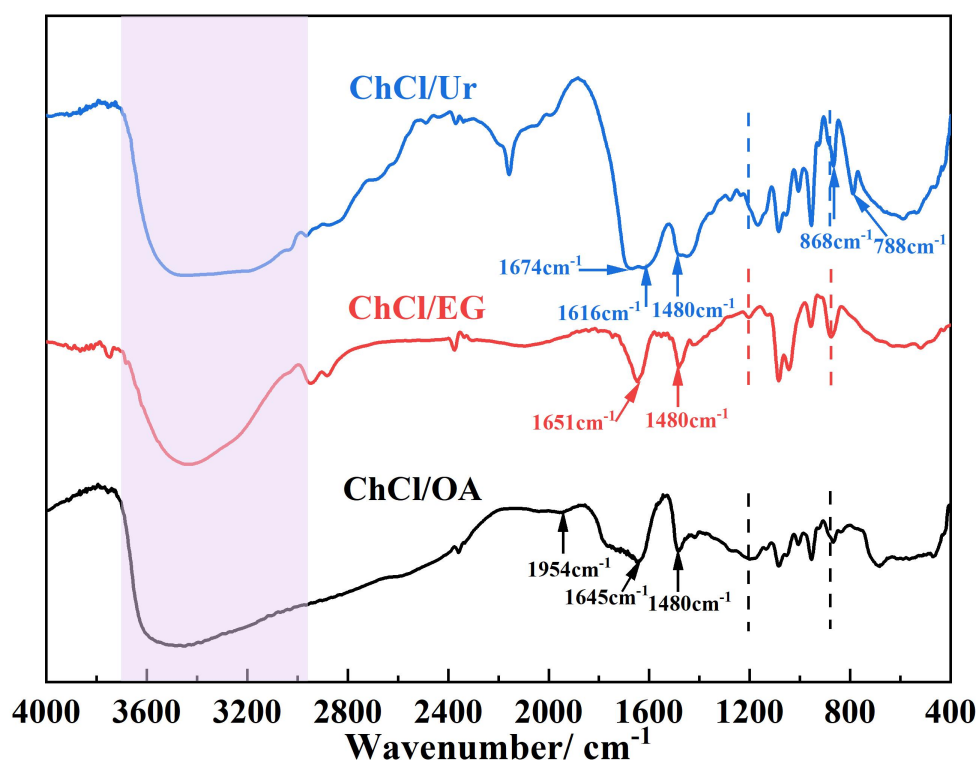


图 2-7 DES 的 FTIR 图

Fig.2-7 FTIR spectra of DES

除此之外, 在 ChCl/OA 的红外光谱中 ChCl 的 C-N 拉伸振动的红外吸收峰消失了, 由于 Cl⁻ 的强电负性和感应效应, 草酸的 C=O 振动吸收峰向更高的波数方向延伸 (从 1640 cm^{-1} 到 1645 cm^{-1} 和 1954 cm^{-1})^[108]; ChCl/EG 的红外吸收光谱中, 3300 cm^{-1} 为乙二醇 (EG) 的特征吸收峰, 对应于 EG 的 -OH 伸缩振动模式 (VOH) 基团的特征吸收^[113], 1651 cm^{-1} 、 1477 cm^{-1} 为 ChCl 的特征吸收峰, 分别对应酰胺 N-H 键的剪切振动与 N⁺(CH₃)₃ 的不对称变形振动^[115, 116]; ChCl/Ur 的光谱显示, 868 cm^{-1} 对应为 C-N⁺对称拉伸, 1674 cm^{-1} 、 1616 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 均为尿素的官能团, 分别为对酰胺的 C=O 拉伸、N-H 剪切振动、N-H 弯曲振动^[65];

进一步表明 DES 是组分间形成的混合体系,同时,氢键作用力是构成 DES 的主要作用力。以上表明 OA、EG、Urea、与 ChCl 之间均形成了 DES 所必需的 O-H、N-H 等分子间氢键^[108, 109, 117, 118],可证明它们与 ChCl 成功合成了所期望的 DES,所有 DES 制备成功后分别对 PET 与分散染料预聚体进行处理,制备出相应的 DES 改性 PET 与高效稳定性液体分散染料。

2.3.2 不同 DES 对 PET 纤维表面改性效果的影响规律

为选取最为适宜处理 PET 的 DES 体系,采用不同酸碱性胆碱类 DES 对 PET 处理的对比实验,根据最为快速、便捷的静态接触角判断织物处理效果,进行多点静态接触角测试选择最合适的 DES 体系与处理条件。

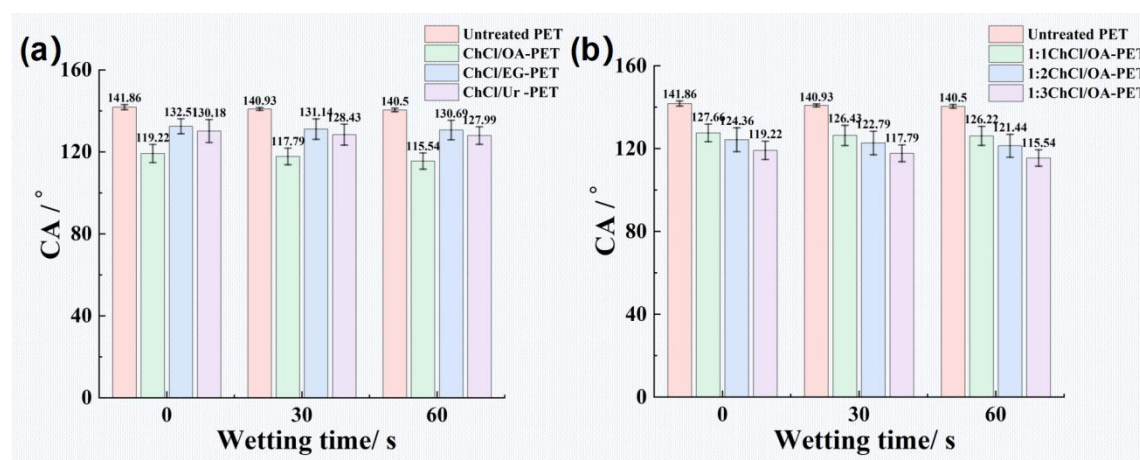


图 2-8 不同酸碱性胆碱类 DES 对 PET 处理的静态接触角: (a) DES 相同处理条件下 PET; (b) 不同物质的量比 ChCl/OA 处理 PET

Fig.2-8 Static contact angles of PET treated with different DES systems: (a) PET treated under the same conditions as DES; (b) PET treated with different molar ratios of ChCl/OA

结果如图 2-8 所示,在相同的处理条件下,酸性体系的 ChCl/OA 对极度疏水的 PET 织物的影响最明显,接触角(CA)从 141.86°降至 115.54°,而中性体系的 ChCl/EG 与碱性体系的 ChCl/Ur 对 PET 的影响效果较差,尤其是 ChCl/EG,CA 仅降至 130.69°。同时,实验针对不同物质的量比 ChCl/OA 体系对 PET 在相同条件下进行处理,如图 2-8 (b) 所示,物质的量比为 1:3 的 ChCl:OA DES 对 PET 的影响最为明显。

进一步优化处理条件,如图 2-9(a)、2-9(b)所示,物质的量比 1:3 的 ChCl/OA 处理 PET 织物在 90℃条件下处理 30 min 后即可达到该体系较为合适的处理条件。

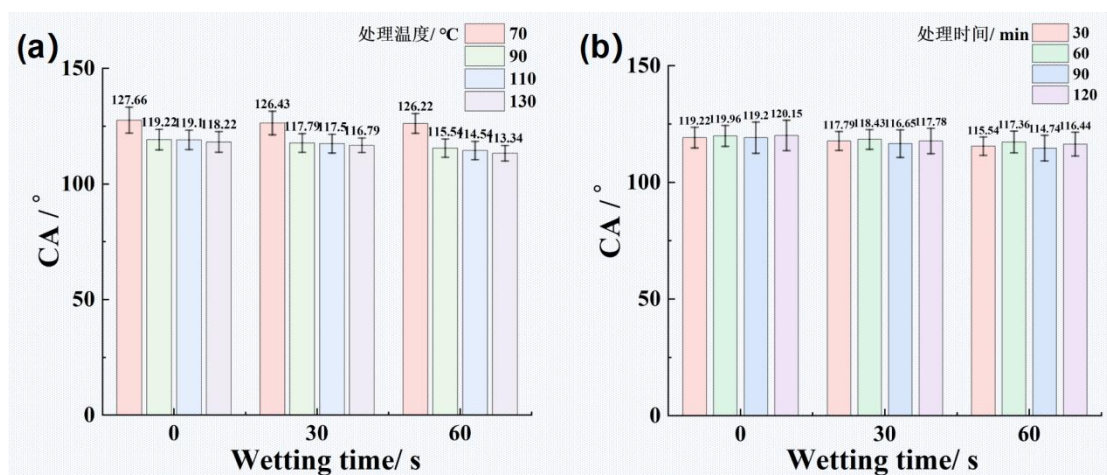


图 2-9 ChCl/OA（物质的量比 1:3）处理 PET 的静态接触角：（a）不同温度处理 PET；
（b）不同时间处理 PET

Fig.2-9 Static contact angles of PET treated with different ChCl/OA: (a) ChCl/OA (substance volume ratio 1:3) treated PET at different temperature; (b) ChCl/OA (substance volume ratio 1:3) treated PET at different times

2.3.3 ChCl/OA 对 PET 纤维微观结构与表面结构的影响

经 ChCl/OA 改性后，研究了 PET 纤维的表面微观形态和表面结构变化。

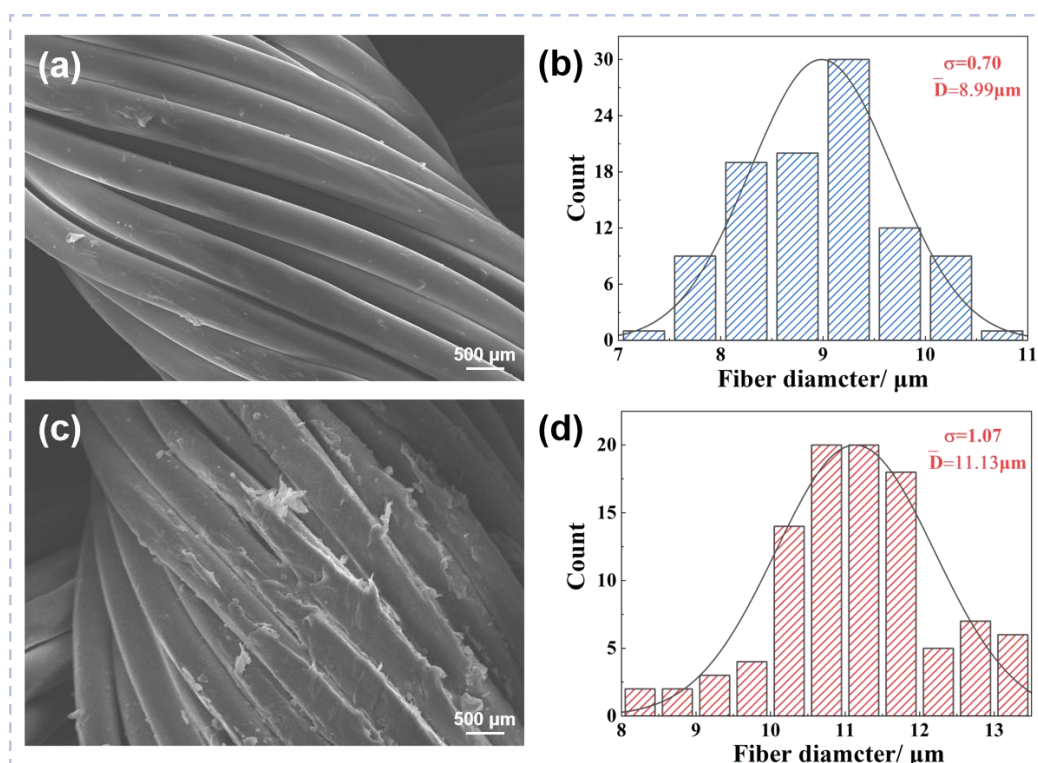


图 2-10 (a、c) PET、W-PET 纤维的 SEM 图像；（b、d）PET、W-PET 的直径分布

Fig.2-10 (a, c) SEM images of PET and W-PET fibers; (b, d) Diameter distribution analysis for PET and W-PET

如图 2-10 所示, PET 纤维表面光滑, 直径约为 $8.99\ \mu\text{m}$, ChCl/OA 对 W-PET 的表面进行了刻蚀, 表面粗糙度增加。同时, 与 PET 相比, W-PET 的直径 ($11.13\ \mu\text{m}$, 图 2c, 2d) 增加了约 23.80 %, DES 的膨胀效应使纤维发生了溶胀, 增强了 PET 的链迁移率, 可以产生更大的自由体积, 与传统促进剂在高温条件下 (140°C) 的溶胀效果相当^[119]。

为了研究 ChCl/OA 处理对 PET 织物结晶性能的影响, 对 PET 和 WPET 的 XRD 光谱进行了对比, 如图 2-11 所示, PET 织物在 16.4° 、 22.7° 和 25.2° 附近有三个峰, 分别对应于 PET 纤维的 (010)、(110) 和 (100) 晶体结构^[72]。W-PET 织物的 XRD 光谱所属的特征峰未发生明显的偏移, PET 和 W-PET 的衍射曲线非常相似, 每个衍射峰的位置和形状基本相同。结果表明, PET 织物处理前后的晶粒尺寸和平面间距没有明显的变化。这一结果可以证明 ChCl/OA 对 PET 纤维进行表面微雕改造, 即“焊接”处理后的 PET 织物的结晶度仍然非常稳定, PET 的晶体结构几乎没有变化。

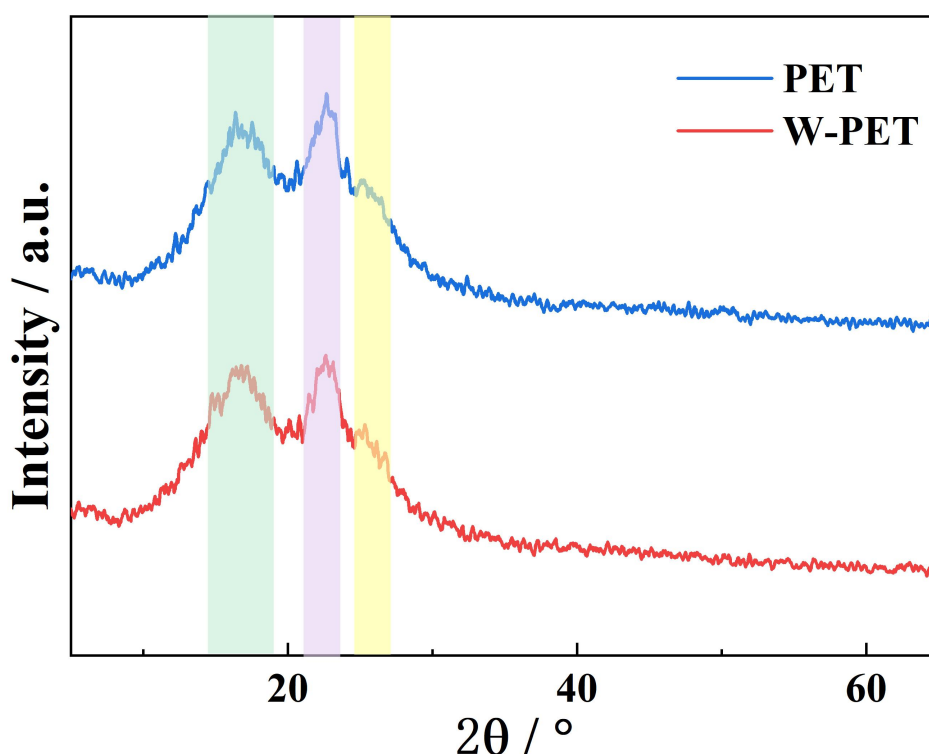


图 2-11 PET 纤维处理前后的 XRD 光谱图

Fig.2-11 XRD spectra of PET fibers before and after treatment

实验进一步对织物的热稳定性进行测试, 图 2-12 (a) 显示了 PET 和 W-PET 热解过程的 TG-DTG 分析结果。热解过程中 PET 织物的质量损失过程可以分为

三个阶段^[120]。第一阶段的温度范围为 40℃至 370℃，其中质量损失率为 1.62%，这是由于小分子物质和二氧化碳的挥发；主要失重阶段在 370~500℃的温度范围内，失重率为 84.06%，由于 PET 分解生成复杂的碳环分子，所以在 439℃时 DTG 曲线出现明显的峰；第三阶段为 500~800℃的加热阶段，无明显质量损失。由表 1 可知，“焊接”前后 PET 织物的起始分解温度 ($T_{5\%}$) 和最大失重率 ($T_{\max}$) 的温度均分别为 370℃和 500℃。在终止温度时，W-PET 织物质量保留率为 9.44%，略大于 PET 织物的 8.60%。进一步由 DTG 曲线可知，W-PET 织物最大降解速率对应的热降解温度为 436.67℃与 PET 织物的热降解温度基本相同。以上结果说明，采用 ChCl/OA 处理不会对 PET 织物原有的结构性质产生影响，两种样品的热稳定性没有较大的变化，这与 XRD 的分析结果相一致。

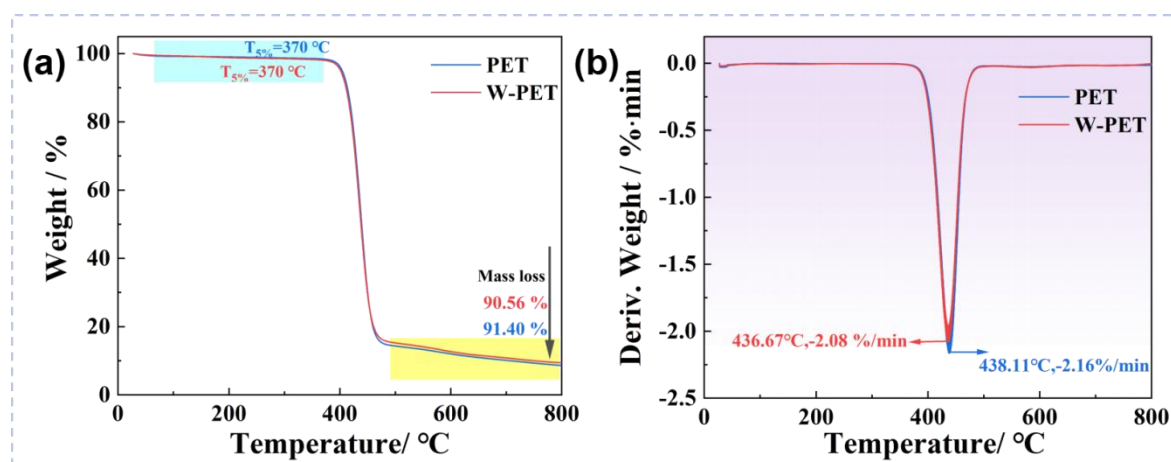


图 2-12 PET 纤维处理前后的热稳定性: (a) TG 曲线; (b) DTG 曲线

Fig.2-12 Thermal stability of PET fiber before and after treatment: (a) TG curve; (b) DTG curve

表 2-5 处理前后 PET 织物的 TG 和 DTG 数据

Table 2-5 TG and DTG data of the PET fabric before and after processing

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$CT_{5\%}/\text{wt}\%$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$CT_{\max}/\text{wt}\%$	$C_{800^{\circ}\text{C}}/\text{wt}\%$
PET	370	98.38	500	14.32	8.60
W-PET	370	98.05	500	15.22	9.44

注: $CT_{\max}$ 和 $C_{800^{\circ}\text{C}}$ 分别代表 $T_{\max}$ 和 800℃ 下织物的质量保留率。

实验进一步探讨 DES 对 PET 纤维的表面再造,通过 FTIR 和 XPS 方法对 PET、W-PET 进行表面化学分析。采用了 ATR-FTIR 测试了 PET 和 W-PET 的红外光谱,如图 2-13 (a) 所示。

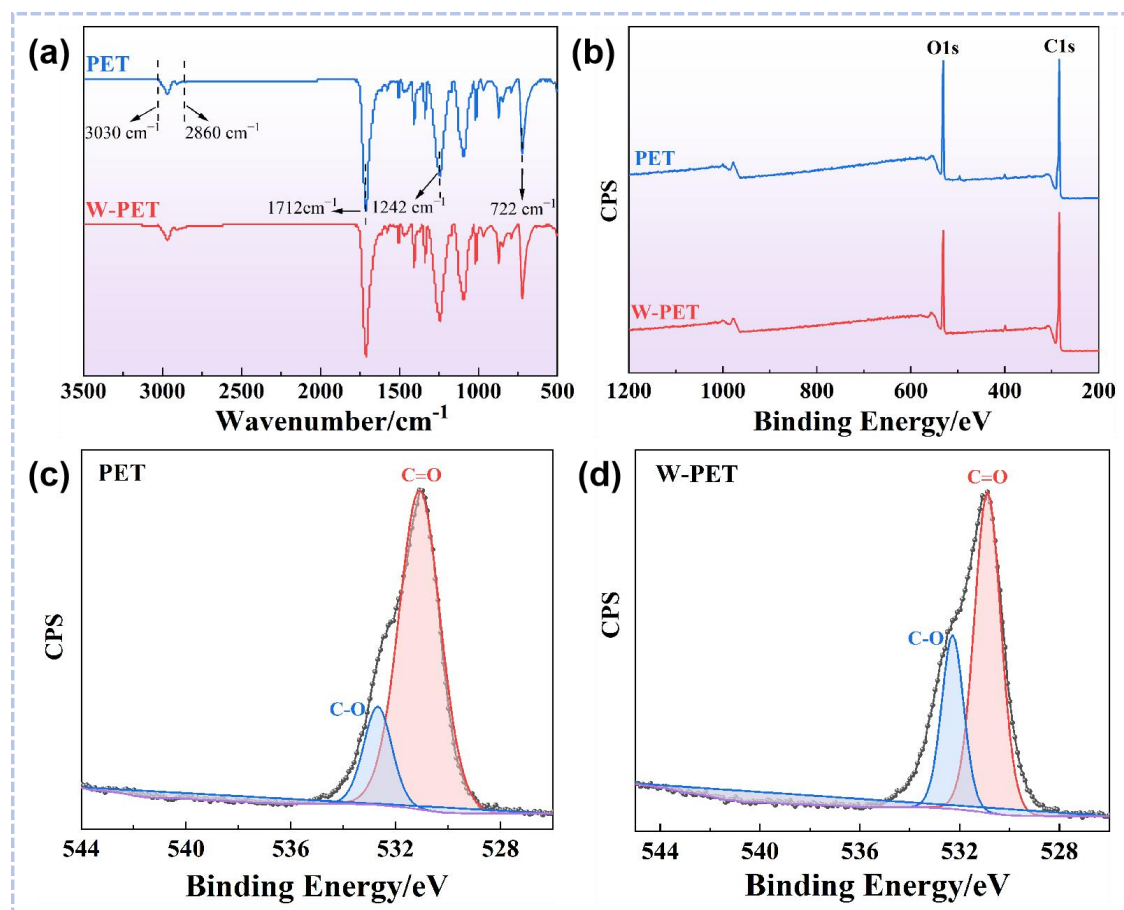


图 2-13 PET 纤维处理前后的化学结构：(a) 红外光谱图；(b) XPS 光谱；(c) PET 织物 O 1s 的高分辨率光谱；(d) W-PET 织物 O 1s 的高分辨率光谱

Fig.2-13 Chemical structure before and after PET fiber treatment: (a) Infrared spectrum; (b) XPS spectrum; (c) High resolution spectrum of PET fabric O 1s; and (d) High resolution spectrum of W-PET fabric O 1s

表 2-6 PET 与 W-PET 的表面化学成分

Table 2-6 Surface chemistry of PET versus W-PET

Samples	Atomic composition (%)	
	O=C	O-C
PET	82.61	17.39
W-PET	68.89	31.11

其中，PET 在 $3030\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ 处为 C-H 特征吸收， 1712 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动， 1242 cm^{-1} 处为 -COO- 的伸缩振动， 722 cm^{-1} 处代表了两个羰基取代基在芳香环上的相互作用^[121, 122]；根据 W-PET 的 ATR-FTIR 显示，并未出现新的特征峰，说明 DES 处理对 PET 纤维表面化学结构没有显著影响。此外，通过 XPS 光谱对 PET、W-PET 的元素价态进行分析，如图 2-13 (b) 所示。PET、W-PET 的

XPS 光谱分别在 284.08 eV 和 531.08 eV 处有两个明显的散射峰,分别对应于 C 1s 和 O 1s 信号,各组分的结合能位置与文献数据非常吻合^[72],结果与红外光谱一致,在 W-PET 织物表面没有 DES 溶剂残留,并对改性织物进行了彻底清洗同时。其中对 PET 与 W-PET 的 O 1s 元素的高分辨率的单扫描光谱如图 2-13 (c-d) 所示, PET 织物出现的结合态有两种,在 530.88 eV 和 532.28 eV 附近处分别对应于 C=O 键^[123]和 O-C 键^[124], W-PET 织物具有相似的高分辨率光谱。由表 2 可知, W-PET 织物 O-C 含量有所增加,此外, 532 eV 附近的 O 元素来自样品表面上的 -OH,表明 ChCl/OA 处理时 PET 表面刻蚀暴露出更多的 -OH 极性基团^[125],使 W-PET 织物极性增强^[72]。

综上, W-PET 纤维表面出现的刻蚀物理, ChCl/OA 处理使得 PET 的极性有所增加。经过实验发现,处理时间对效果影响并不明显,因此我们选择了 30 min 作为最佳处理时间。在 DES 对 PET 进行充分处理的基础上,我们追求更短的处理时间,以达到节能低碳的目标。最终确定 ChCl/OA DES 作用于 PET 的最佳时间参数为 30 min、最佳温度参数为 90℃,以确保在改性效果优异的前提下实现“短时+低碳”的目标。

2.3.4 ChCl/OA 对 PET 纤维织物形貌与尺寸稳定性的影响

在最优处理条件下(处理时间: 30 min; 处理温度: 90℃)进一步探究 ChCl/OA 处理对 PET 纤维集合体的影响。按 2.2.5.9 所述方法对 PET 织物与 W-PET 织物进行尺寸稳定性测试,如图 2-14 (a-b) 所示。PET 织物在超声波的机械效应和声空化作用下纤维间发生滑移出现纤维脱落、形变等现象,织物面积损失达到了 43.72 %;而 W-PET 织物几乎未受到超声波的影响,织物的尺寸稳定性明显提升。为探究这一变化的原因,对 W-PET 纤维集合体的微观形貌进行观察,如图 2-14 (c) 所示。PET 原样纤维表面光滑,纤维间存在较大空隙,而 W-PET 纤维集合体除了表面出现刻蚀外,纤维间出现了或强或弱的“焊接”点,出现这种现象是因为在 ChCl/OA 的处理过程中 PET 相邻的纤维溶胀后发生熔融,移至水相后 PET 纤维表面实现再造,纤维间发生粘合。说明纤维间的粘合与刻蚀可有效提升 PET 纤维的防滑脱能力,从而增强织物的尺寸稳定性。

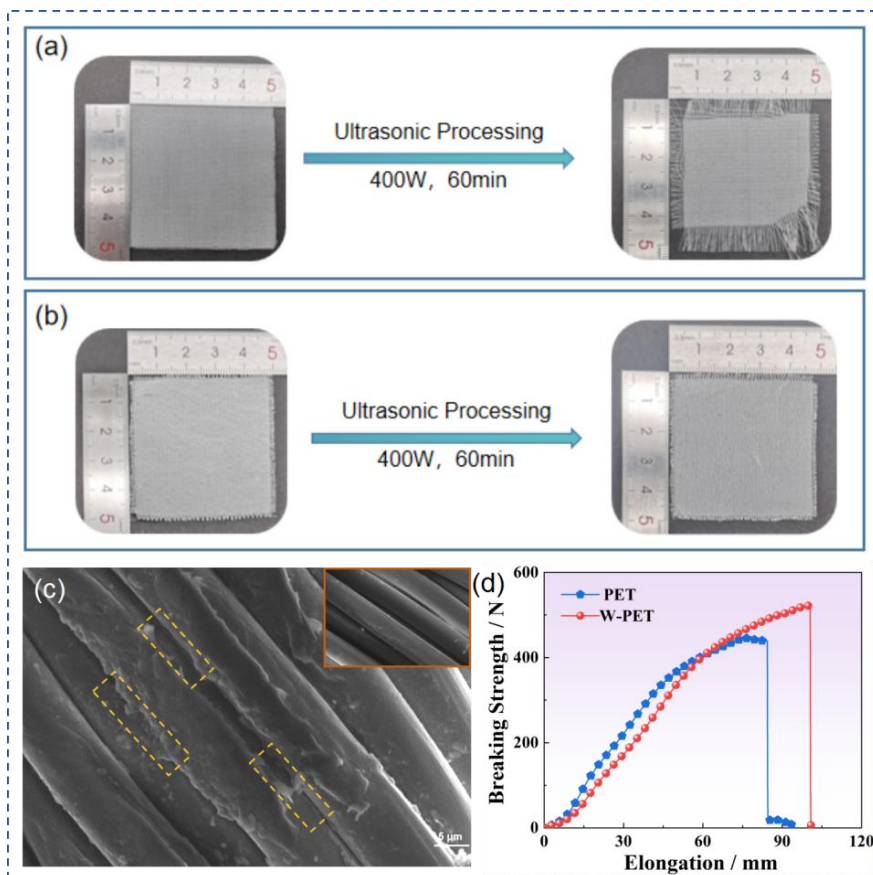


图 2-14 (a) PET 织物超声波处理图像; (b) W-PET 织物超声波处理图像; (c) PET 纤维集合体处理前后的 SEM 图像; (d) PET 织物处理前后的拉伸断裂曲线

Fig.2-14 (a) Ultrasonic processing image of PET fabric; (b) Ultrasonic processing image of W-PET fabric; (c) SEM image before and after processing of PET fiber aggregate; (d) Tensile fracture curve before and after processing of PET fabric

值得说明的是经过 ChCl/OA 处理的 W-PET 织物失重率为 0.5 %,为研究 DES 处理对 PET 纤维集合体的拉伸断裂强力性能的影响,对比了 PET 织物与 WP-PET 织物的拉伸断裂曲线,如图 2-14 (d) 所示。PET 织物的断裂强力达到了 448.6 N, 而 W-PET 织物断裂强力可提高至 521.4 N, 同时该织物的断裂伸长率更大, 即 W-PET 织物的弹性更好,说明 ChCl/OA 处理未对 PET 织物的强力产生负面影响, 且 W-PET 纤维集合体间产生的粘合与纤维刻蚀提升了纤维间的摩擦力, 织物的力学性能随之提升。

图 2-15 为 PET 织物与 W-PET 织物服用性能的对比测试。PET 织物的吸水率从 62.18 %提高至 112.67 %。对 PET 织物的透气性能进行了对比测试, 结果如图 2-15 (b) 所示, PET 织物的透气性为 $1426.88 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 而 W-PET 织物透气率为 $1479.90 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 且透气效果更为均匀, 这是由于 W-PET 织物的亲水性能

与吸水性能均有所提升, 所以 W-PETT 织物的导湿效果更好。实验对 PET 织物的柔软度进行了对比测试, 如图 2-15 (d) 所示, 经过 DES 处理后 PET 织物的圆环高度从 1.10 m 降为 0.55 cm, W-PET 织物表现出良好的柔软性, 比未处理的织物更柔韧, 这一结果与常规碱性处理结果一致^[36]。这是因为在 ChCl/OA 的强氢键作用下的 PET 纤维发生溶胀与刻蚀, 可有效提升 PET 织物的亲水性能并提高其柔软性。

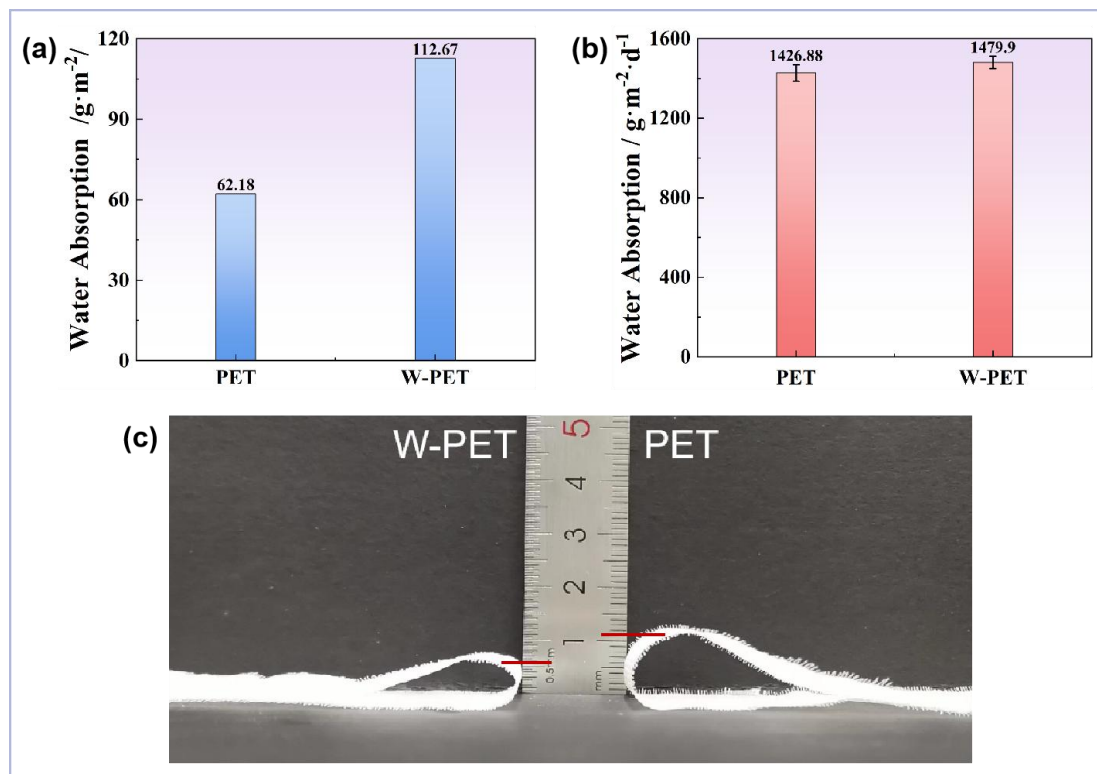


图 2-15 PET 纤维织物处理前后的服用性能: (a) 吸水率; (b) 透气率; (c) 柔软度

Fig.2-15 Performance of PET fabric before and after treatment: (a) Water absorption; (b) Air permeability; (c) Softness

2.3.5 DES 种类对分散染料的作用规律与结构表征

分散染料在不同酸碱性的 DES 中溶解处理后紫外吸收光谱对比如图 2-16 所示。染料在相同处理条件下, 经过 ChCl/OA 处理后的 8 种分散染料紫外最大吸收波长皆发生了改变。如图 2-16 (a1-d1) 所示, 分散染料的最大吸收波长的位置都向箭头方向发生了偏移, 说明染料发色结构遭到了强氢键与强酸破坏^[126]。除此之外, ChCl/Ur 处理的部分分散染料同样紫外光谱发生了偏移。造成这一现象的原因是染料结构中的供电子对与 DES 发生反应形成氢键时, 染料分子的推拉效应失衡, 破坏了染料结构, 导致染料发色失效^[127]。ChCl/Ur 处理的分散染料

中仅有分散红 343、分散黄 211、分散蓝 354、分散蓝 79 的紫外光谱未发生变化，主要因为以上染料结构中不存在供电子对，且与 ChCl/Ur 的碱性强度远低于 ChCl/OA 体系的酸性强度，所以染料结构未发生破坏。ChCl/OA 的强酸性与氢键作用力导致染料结构遭到破坏，影响发色，并不适合作为染料溶解介质。通过图 2-16 (a1-d1) 可得知，在 ChCl/EG 体系中，分散染料的紫外光谱最大吸收波长未发生偏移，且在相同的稀释倍数下，ChCl/EG 的溶解效率均高于 ChCl/Ur 的溶解效率。综上，中性体系的 ChCl/EG 最为适合作为分散染料预聚体的溶解介质。

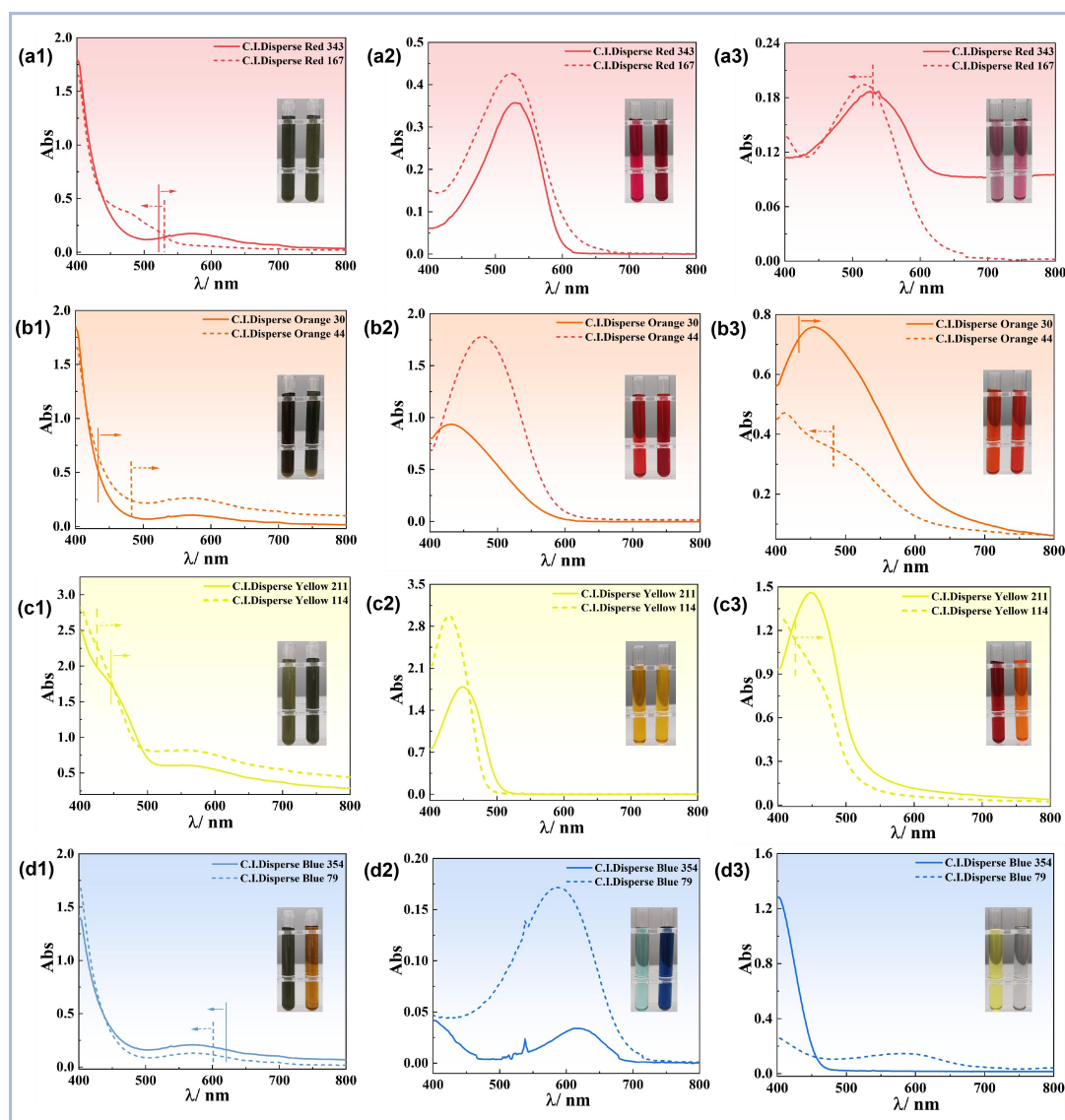


图 2-16 DES 处理后分散染料紫外光谱图 (a1、b1、c1、d1 均为 ChCl/OA 处理体系；a2、b2、c2、d2 均为 ChCl/EG 处理体系；a3、b3、c3、d3 均为 ChCl/Ur 处理体系)

Fig.2-16 The dispersed dye ultraviolet spectra after DES treatment (a1, b1, c1, d1 represent the ChCl/OA treatment system; a2, b2, c2, d2 represent the ChCl/EG treatment system; a3, b3, c3, d3

represent the ChCl/Ur treatment system)

2.3.6 ChCl/EG 溶解处理分散染料的结构表征

图 2-16 示出了 ChCl/EG 溶解处理后各分散染料的粒径分布图。

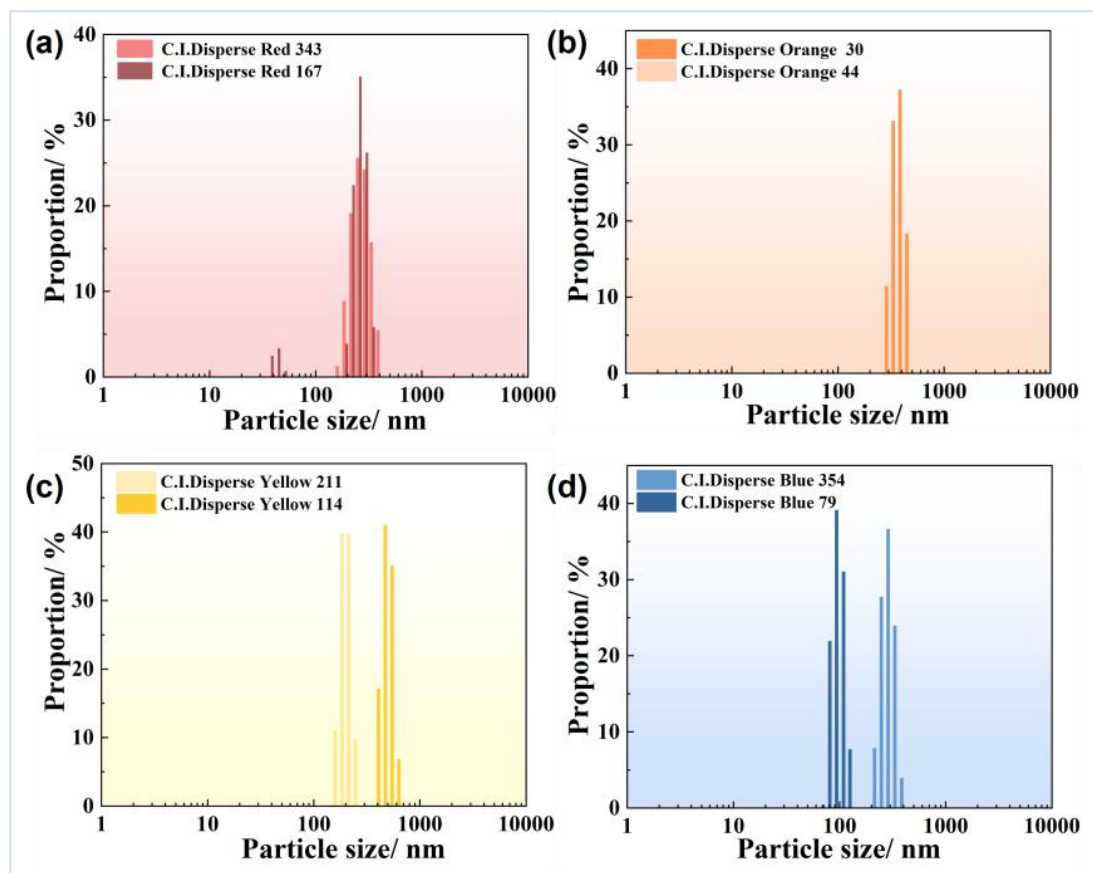


图 2-17 DES 处理后分散染料粒径图：（a）分散红 343、分散红 167；（b）分散橙 30、分散橙 44；（c）分散黄 114、分散黄 211；（d）分散蓝 79、分散蓝 354

Fig.2-17 Scattered dye particle size distribution after DES treatment: (a) Disperse Red 343, Disperse Red 167; (b) Disperse Orange 30, Disperse Orange 44; (c) Disperse Yellow 114, Disperse Yellow 211; (d) Disperse Blue 79, Disperse Blue 354

由图 2-17（a）可知，分散红 167 与分散红 343 溶解后染料粒径分布相似，经 ChCl/EG 溶解后分散红 167 的粒径集中分布在 220~295 nm 区间，占比 83.7%，粒径小于 200 nm 的染料占比可达 10.42%，而分散红 343 的染料粒径主要分布在 220~342 nm，占比高达 84.60%，粒径小于 200 nm 的染料占比为 10.08%；ChCl/EG 溶解处理分散红 167 的效果略胜一筹，与前期紫外光谱测试结果相对应。由图 2-17（b）可知，经 ChCl/EG 溶解后分散橙 30 的染料粒径分布在 295~495 nm 区间，而未检测到分散橙 44 的粒径分布，紫外光谱中分散橙 44 的澄清度也远低于分散橙 30，说明经 ChCl/EG 溶解后该染料并未达到微纳米级别。如图 2-17（c）、2-17（d）所示，经 ChCl/EG 溶解后分散黄 211 粒径分布在 164~255 nm，分散黄

114 粒径分布在 396~615 nm; 分散蓝 79 粒径分布在 68~122 nm, 分散蓝 354 粒径分布在 220~396 nm。ChCl/EG 溶解可有效溶解分散染料预聚体并大幅度减小染料粒径, 具有较好的普适性。

为进一步探究 ChCl/EG 体系 DES 溶解处理分散染料的最佳处理温度以及处理时间, 选取分散蓝 79 与分散红 343 对液体分散染料进行相关性能测试, 采用最为直观的紫外光谱作为评判标准。

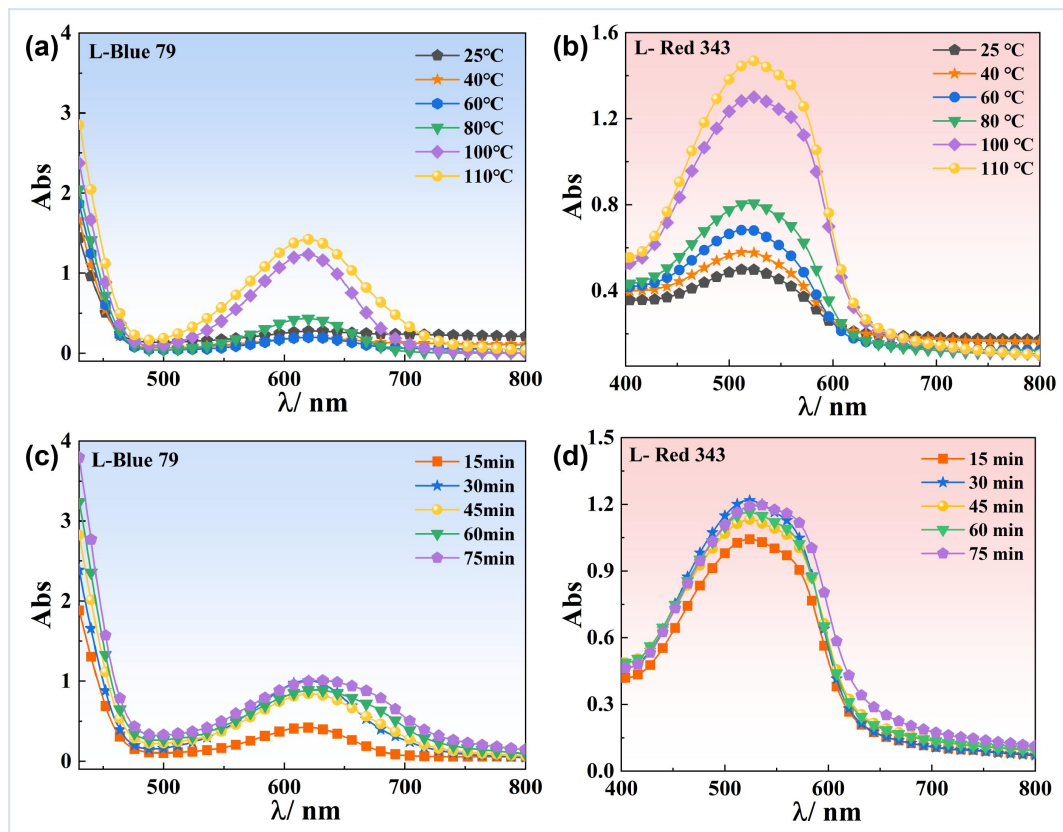


图 2-18 液体分散染料的紫外吸收光谱: (a) 不同处理温度的 L-Blue 79; (b) 不同处理温度的 L-Red 343; (c) 不同处理时间的 L-Blue 79; (d) 不同处理时间的 L-Red 343

Fig.2-18 UV absorption spectrum of liquid disperse dyes: (a) L-Blue 79 at different treatment temperatures; (b) L-Red 343 at different treatment temperatures; (c) L-Blue 79 at different treatment times; (d) L-Red 343 at different treatment times

为研究影响分散染料在 ChCl/EG 中溶解性能的工艺因素, 实验首先测试了不同温度下分散蓝 79 染液与分散红 343 染液的吸收光谱, 溶解时间同为 30 min, 结果如图 2-18 (a)、2-18 (b) 所示, 常温下分散染料即可溶于 ChCl/EG, 分散蓝 79 染液与分散红 343 染液的最大吸收波长分别为 620 nm、520 nm, 与商品化分散染料 (添加分散剂 NNO) 在水溶液中的最大吸收波长是一致的^[22]; 进一步分析可知, 在 25~60°C 范围内, ChCl/EG 对染料的溶解有限, 溶解液的颜色较浅,

但持续升高溶解温度，染料的溶解量增加，吸光度大幅提升，具有明显的温度效应，推测原因在于：升高溶解温度将加速 ChCl/EG 和染料分子的热运动，促进 ChCl/EG 向染料预聚体中的渗透扩散，ChCl/EG 的强氢键作用力将溶胀破坏染料分子之间原有的色散力、库仑力和范德华力，同时与染料分子的-CN 等极性基团形成新的氢键作用力，促进染料的溶解^[22]。

将分散染料在 100°C 下溶于 ChCl/EG 中，测试了不同溶解时间下染液的光谱曲线，如图 2-18 (c)、2-18 (d) 所示。溶解 15 min 染液即达到较高浓度，延长溶解时间，染液的吸光度进一步提升，但超过 30 min 后，再持续延长溶解时间，染液的吸光度值变化不大，表明染液已接近达到饱和，由此可知 ChCl/EG 对分散染料的溶解所需时间很短，仅需 30 min 左右即可达到最大溶解量，表现出较高的溶解效率。

进一步采用上述最佳处理条件制备液体分散染料，并进行相关性能测试，结果如图 2-19 所示。分散染料自身不溶于水，染料粉末沉淀在水底，上层呈无色透明状，如图 2-19 (a)、2-19 (b) 所示；与之不同的是，分散蓝 79 与分散红 343 在 ChCl/EG 中均具有优异的溶解性能，溶解了染料后的 ChCl/EG 经激光笔照射呈现光亮“通路”，即“丁达尔效应”^[128]，表明分散染料在 ChCl/EG 中溶解形成了均匀的染料分子胶体。

按 2.2.5.12 所述方法，测试了液体分散染液的分散稳定性能，结果如图 2-19 (c)、2-19 (d) 所示。染液密封静置存放，间隔 24 h 记录染液的分层和自然沉降情况，结果表明静置 72 h 内，分散蓝 79 染液与分散红 343 染液颜色均未发生变化，同时也没有分层和染料析出现象，表明染液具有较好的稳定性能。将分散蓝 79 与分散红 343 的 ChCl/EG 溶解液滴到滤纸上，观察其渗透扩散性能，如图 2-19 (e)、2-19 (f) 所示，染液在滤纸上快速扩散，扩散速率达到 4 cm/min；分散蓝 79 溶解液中染料分子和 ChCl/EG 溶剂几乎同步扩散，且均匀渗透到滤纸背面；采用超景深显微镜下观察，染液渗透到滤纸纤维内部，滤纸表面未见分散蓝 79 的颗粒分布。与分散蓝 79 不同，分散红 343 溶解液中仍有少量的染料分子沉积到滤纸正面，如图 2-19 (g)，借助超景深显微镜液发现了分散红 343 微小颗粒嵌在滤纸散纤维之间。

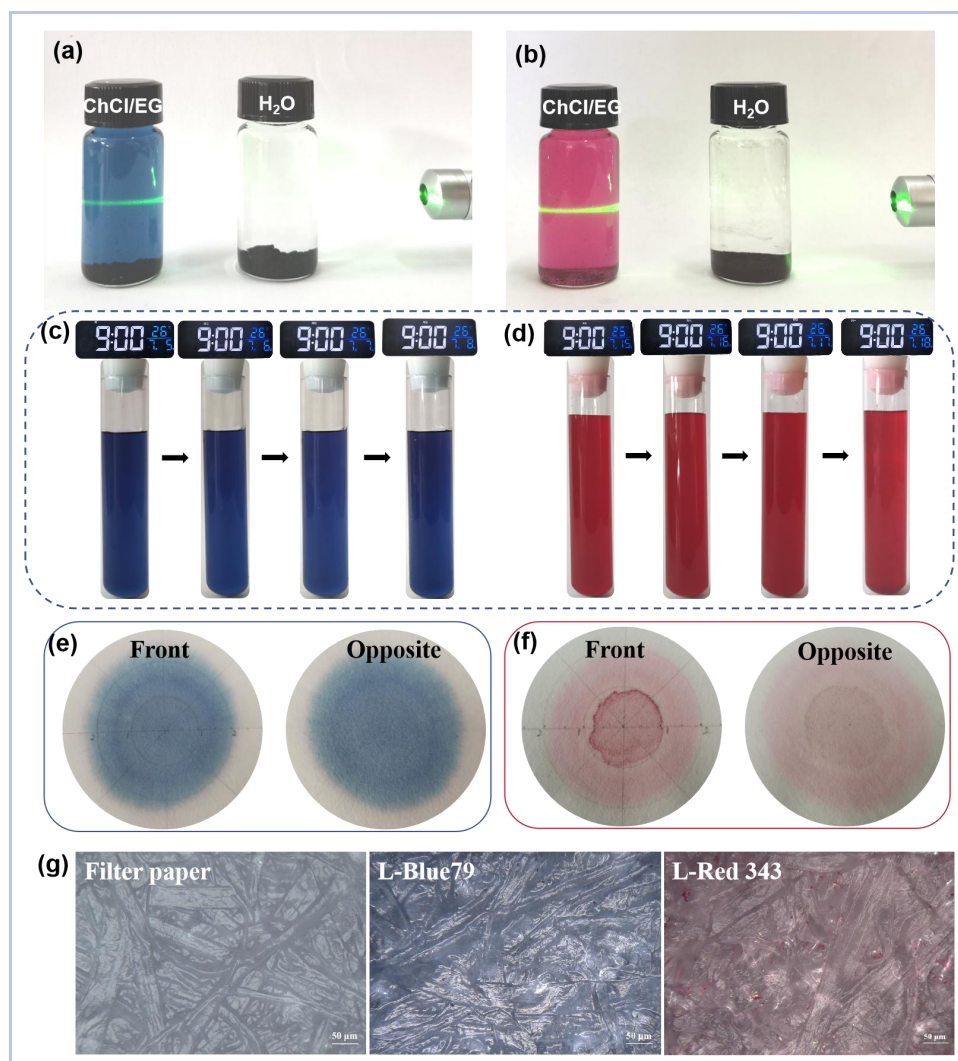


图 2-19 液体分散染料的性能测试：（a）L-Blue 79 的丁达尔现象；（b）L-Red 343 的丁达尔现象；（c）L-Blue 79 的稳定性；（d）L-Red 34 稳定性；（e）L-Blue 79 的扩散性能；（f）L-Red 343 的扩散性能；（g）液体分散染料的扩散性能

Fig.2-19 Performance test of liquid dispersion dyes: (a) Tindal phenomenon of L-Blue 79; (b) Tindal phenomenon of L-Red 343; (c) Stability of L-Blue 79; (d) Stability of L-Red 34; (e) Diffusion performance of L-Blue 79; (f) Diffusion performance of L-Red 343; (g) Diffusion performance of liquid dispersion dyes

根据 2.2.5.2 方法测试了经 ChCl/EG 溶解前后两种分散染料的微观形貌，结果如图 2-20、图 2-21 所示。两种染料的原样皆以团聚体形式存在，呈不规则的大块状颗粒，且颗粒之间相互粘连，这是由于染料分子在范德华力、氢键、色散力的作用下^[129, 130]，染料分子间发生团聚，如图 2-20（a-b）、2-21（a-b）所示；经 ChCl/EG 溶解后，染料粒径明显变小，呈较好的分散状，且颗粒间无粘连，如图 2-20（a-b）、2-21（a-b）所示。综上，经 ChCl/EG 溶解后，染料预聚体解

聚，粒径明显缩小，并形成了稳定的微纳颗粒胶体，这与染料溶解液呈现的“丁达尔效应”相一致。

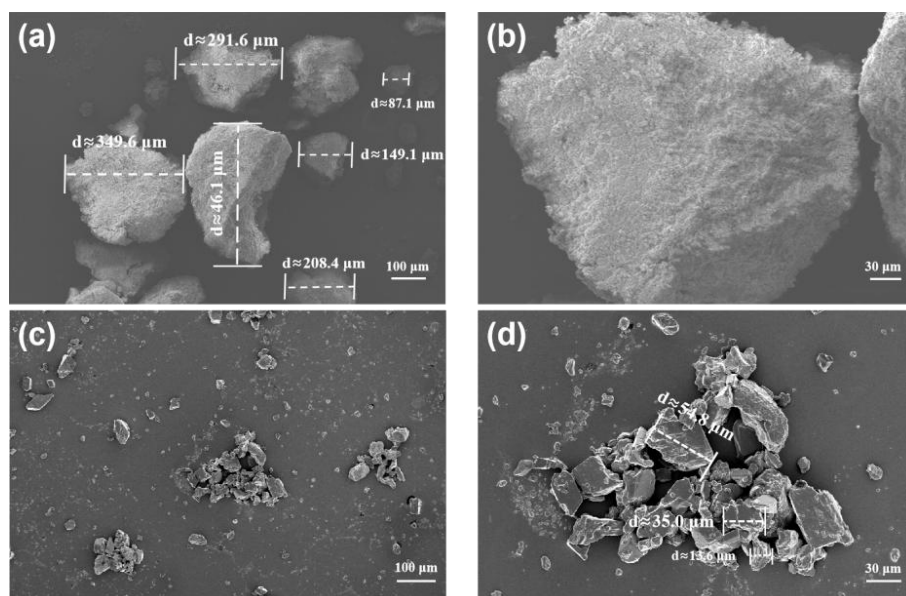


图 2-20 ChCl/EG 溶解对分散蓝 79 微观形貌的影响：（a）染料原样；（b）染料溶解后染料局部放大；（c）溶解后染料；（d）溶解后染料局部放大

Fig.2-20 Effect of ChCl/EG dissolution on the micromorphology of (a) Blue 79; (b) Partial enlargement of Blue 79; (c) L-Blue 79; (d) Partial enlargement of L-Blue 79

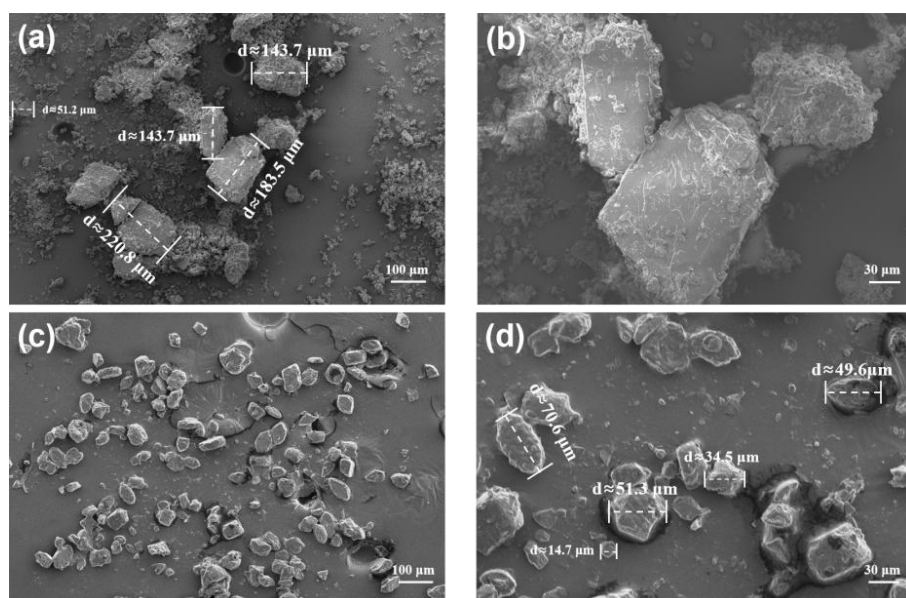


图 2-21 ChCl/EG 溶解对分散红 343 微观形貌的影响：（a）染料原样；（b）染料溶解后染料局部放大；（c）溶解后染料；（d）溶解后染料局部放大

Fig.2-21 The effect of ChCl / EG dissolution on the microscopic morphology of dispersed red 343:
(a) Original dye; (b) Local amplification of dye after dissolution; (c) Dye after dissolution;
(d) Local amplification of dye after dissolution

图 2-22 示出了 ChCl/EG 溶解前后分散染料的红外光谱, ChCl/EG 分散溶解前后, 染料特征峰位没有任何变化, 其中 3448 cm^{-1} 处代表的是 N-H 伸缩振动峰^[131, 132]; 在 1611 cm^{-1} 、 1492 cm^{-1} 代表苯环骨架振动峰; 在 1630 cm^{-1} - 1575 cm^{-1} 为结构芳环 N=N 伸缩振动^[133]; 在 1355 cm^{-1} 、 1286 cm^{-1} 代表的是 N 原子连接苯环的 C-N 特征吸收峰^[134]; 1650 cm^{-1} - 1900 cm^{-1} 代表 C=O 伸缩振动; 1201 cm^{-1} 代表分散红 343 染料结构中-S=O 伸缩振动; 400 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} 代表 C-O、C-N 伸缩振动, 以及分散蓝 79 染料结构中 C-Br 伸缩振动, 表明 ChCl/EG 溶解不破坏染料自身的化学结构, 这与分散染料最大吸收波长未发生变化是呼应的。但, 进一步发现, ChCl/EG 溶解后分散染料特征峰吸收强度都稍有减弱, 推测这与染料分子的存在状态、粒径大小直接相关, 粒径小, 对光谱的吸收效应减弱, 红外特征吸收峰强减弱。

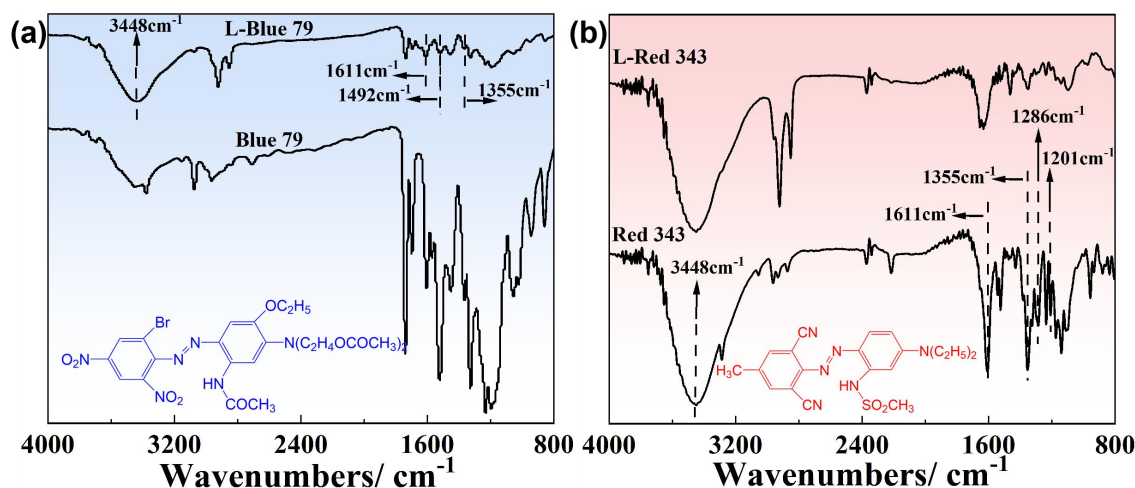


图 2-22 染料处理前后的红外光谱图: (a) 分散蓝 79; (b) 分散红 343

Fig.2-22 IR before and after dye treatment: (a) Dispersion blue 79; (b) Dispersed red 343

2.4 本章小结

(1) 设计合成了氯化胆碱/草酸 (ChCl/OA)、氯化胆碱/乙二醇 (ChCl/EG)、氯化胆碱/尿素 (ChCl/Urea) 三种不同酸碱度的 DES, 研究结果表明 PET 纤维在物质的量比为 1:3 的 ChCl/OADES 中改性后, 亲水效果改善最为明显, 改性条件为 90°C 处理 30 min, DES 处理 PET 的时间短、温度低, 处理过程简便、环保、无附加产物生成。

(2) ChCl/OA 处理的 PET 纤维发生溶胀, 纤维细度增加了 23.80 %; 经水洗烘干, PET 纤维表面出现刻蚀形貌, 纤维粗糙度增加, 同时相邻纤维间相互“焊

接”，增加了纤维间的摩擦力，超声波清洗 PET 纤维织物未出现脱丝，织物尺寸稳定性提升。

（3）根据紫外光谱结果，选定中性 ChCl/EG 体系对分散染料进行处理，染料粒径可达到微纳米级别。采用 ChCl/EG 分别溶解分散蓝 79 与分散红 343，在 90 °C 下，仅需 30 min 左右即可达到最大溶解量，表现出较高的溶解效率；且溶解后的染料溶液具有优异的稳定性能，可避免分散助剂的使用。

第3章 DES 对 PET 纤维染色行为的理论分析

3.1 引言

为探究 DES 处理 PET 与分散染料对 PET 染色性能的影响,采用第 2 章方法分别制备 C.I.Disperse Red 343、C.I.Disperse Blue 79 两种液体分散染料与常规染浴对 PET 织物在相同染色工艺处方进行上染实验,并采用 Datacolor 测试颜色指标、摩擦色牢度判断液体分散染料对 PET 织物染色性能的影响,探究经 DES 溶解处理后稳定性已得到明显改善的分散染料是否可有效提高其染色性能。该阶段主要是对稳定性得到明显增强与粒径大幅度减小的 DES 溶解处理高效稳定性液体分散染料进行染色,判定其在不添加分散助剂的条件下,与传统染浴在相同条件下的染色效果,以及传统染料染浴染色常规处理 PET 织物与 DES 染料染浴染色 DES 处理 PET 织物的染色动力学过程的差异,判定 PET 纤维溶胀是否可以使得染料更容易进入纤维无定形区,提升染料以及染色效果。为提升 PET 染色性能提供全新思路并对后续实现抗菌性以及阻燃性的功能性 PET 具有重要的指导意义。

文中所有 DES 处理 PET 均指物质的量比为 1:3 的 ChCl/OA DES 处理 PET;高效液体分散染料均指 ChCl/EG DES 溶解处理分散染料。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料:DES 处理 PET (100 %) 平纹机织物(经线密度 99/inch, 纬线密度 74/inch, 78 g/m²), PET 漂白布(100 %) 平纹机织物(经线密度 99/inch, 纬线密度 74/inch, 78 g/m²), 由浙江伟星实业发展股份有限公司提供;本章实验中所用的主要化学试剂见表 3-1 所示;

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
分散红 343 (C.I.Disperse Red 343)	商品	浙江山峪染料化工有限公司
分散红 167 (C.I.Disperse Red 167)	商品	浙江山峪染料化工有限公司
分散蓝 79 (C.I.Disperse Blue 79)	商品	浙江山峪染料化工有限公司

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

乙二醇	AR	麦克林生化科技有限公司
冰醋酸	AR	麦克林生化科技有限公司
分散剂	商品	苏州市鸿禧化工有限公司
氯化胆碱	AR	麦克林生化科技有限公司

3.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 3-2 所示。

表 3-2 实验设备

Table 3-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
红外线全能机	HTY-12	靖江市华夏科技有限公司
电脑测色配色仪	Datacolor 650	美国 Datacolor 公司
紫外-可见分光光度计	UV-2600	日本岛津公司
电子单纱强力仪	YG(B)021DL	温州大荣纺织仪器有限公司
摩擦牢度仪	Y-571B	温州方圆仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9053A	上海索普仪器有限公司
电子天平	JC503	上海精科天平
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-01S	上海秋佐科学仪器有限公司
紫外-可见分光光度计	UV-2600	日本岛津公司

3.2.3 DES 处理前后分散染料对 PET 纤维织物的染色

取分散蓝 79 与分散红 343 的高效液体分散染料溶液 5 ml，溶于蒸馏水中，测试染液的吸光度值，在浴比为 1:50 的条件下对 PET 织物进行染色，染色温度分别设定在 100 和 130℃，染色时间同为 30 min，染色后的织物用去离子水冲洗，烘干测试。本实验中的液体分散蓝 79 和液体分散红 343 分别表示为 L-Blue 79 和 L-Red 343。

为对比分析，精确称取分散染料原样，用 3 g/L 分散剂的水溶液进行溶解稀释，至染液达到相同的吸光度值，在相同浴比、染色温度和时间下进行染色，染色后的织物用去离子水冲洗，烘干测试。本实验中的分散蓝 79 和分散红 343 分别表示为 C-Blue 79 和 C-Red 343。

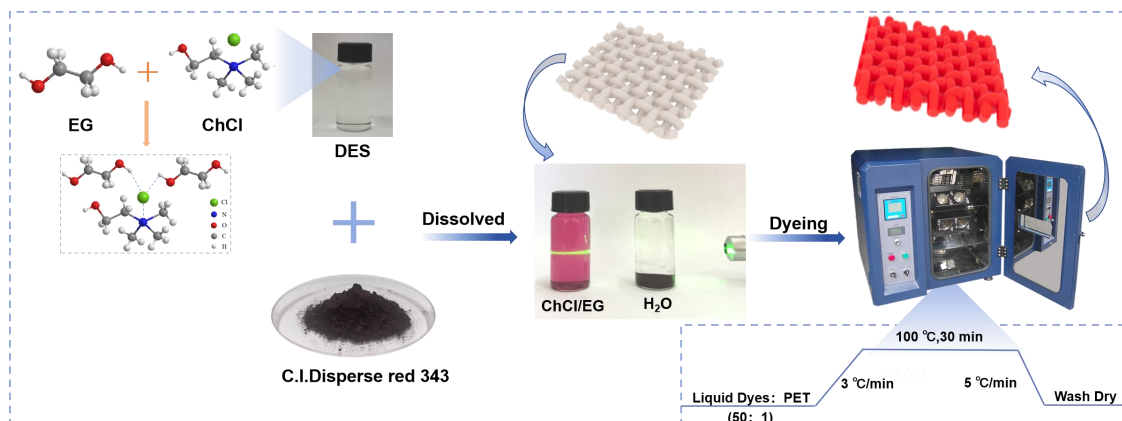


图 3-1 高效液体分散染料的染色实验流程图

Fig.3-1 Flow chart of the staining experiments for highly efficient liquid dispersion dyes

3.2.4 DES 染色动力学^[135, 136]

3.2.4.1 标准工作曲线的绘制

取定量分散红 167 染料滤饼溶至 ChCl/EG 中，搅拌溶解后将染料加热至澄清透明的状态，配制成高效稳定性液体染液母液，以去离子水为参比溶液测试光谱，确定最大吸收波长，分别移取不同量的母液并用去离子水稀释，以染料浓度和对应最大吸收波长处的吸光度为横纵坐标，绘制标准曲线。同理，采用去离子水并添加 NNO 分散剂配制传统染料母液，绘制标准曲线。

3.2.4.2 上染速率曲线的绘制

将 PET 织物置于 80°C 烘箱中烘干至恒重。将烘干的 PET 织物精确称取 10 块 0.1 g PET 织物待用；取染料母液 2 % owf 配制成 200 mL 染液，其中常规染料染浴加入冰醋酸（0.1 g/L）调节 pH 值，升温至 130°C 保持一段时间，确保无染料颗粒后降温至 100°C，DES 染料染浴升温至 100°C 温度保持一段时间，染色浴比 1:2000，可以看作是近似标准状态下的无限染浴，在 100°C 染色条件下分别在 0 min、5 min、10 min、20 min、30 min、45 min、60 min、80 min、100 min、120 min、160 min、200 min 时取出染色织物，并用紫外分光光度仪在最大吸收波长处测定染色残液的吸光度，由标准工作曲线得到纤维上染料量和染液中的染料量，绘制恒温上染速率曲线。

3.2.4.3 平衡上染量、染色速率常数、半染时间

分散染料在纤维上的上染速率可用以下的双曲线方程描述：

$$\frac{t}{C_t} = \frac{I}{C_\infty} \cdot t + \frac{I}{k \cdot C_\infty^2} \quad \text{公式 (3-1)}$$

式中, k —染色速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C_t — t 时刻时染料吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 该公式描述了 $t/C_t=f(t)$ 的线性关系, 设 $\text{tg}\alpha$ 为线性方程的斜率, b 为截距, 则平衡上染量 (C_∞)、染色速率常数 (k)、半染时间 ($t_{1/2}$) 可分别由以下公式计算:

$$C_\infty = \frac{1}{\text{tg}\alpha} \quad \text{公式 (3-2)}$$

$$k = \frac{1}{b \cdot C_\infty^2} \quad \text{公式 (3-3)}$$

$$t_{1/2} = \frac{I}{k \cdot C_\infty} \quad \text{公式 (3-4)}$$

根据 t - C_t 图建立上染速率曲线模型, 从而推算 DES 溶解处理高效稳定性液体分散染料在无助剂染色过程中的平衡上染量、染色速率常数和半染时间。

3.2.4.4 扩散系数

染料的扩散是一类分子运动, 吸附在纤维表面的分子由于纤维内外染料浓度的不同而向纤维内部扩散, 染料扩散的动力即为浓度梯度。按照扩散介质的浓度梯度变化可分为稳态扩散和非稳态扩散两类, 而实际染色时随着染料不断从染液中上染到纤维上, 染液中的染料浓度会降低, 吸附在纤维表面的浓度不断增加, 纤维中各处的浓度不断发生变化, 分散染料上染涤纶纤维为非稳态扩散。因此分散染料上染 PET 纤维中的恒温上染速率曲线用菲克第二定律非稳态扩散方程进行研究。

对菲克第二定律非稳态扩散方程化简得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (3-5)$$

克兰克解菲克扩散第二定律方程式得:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[-D \frac{(2m+1)\pi^2 t}{l^2} \right] \quad (3-6)$$

在染色时间相对较短的情况下, 对公式进一步化简得:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (3-7)$$

式中：r 为纤维半径，t 为染色时间，D 为纤维表面扩散系数， C_t 为染色时间 t 时纤维上的染料浓度， C_∞ 为染色平衡时纤维上的染料浓度。 $t^{1/2}$ 和 C_t 呈直线关系，以 C_t/C_∞ 对 $t^{1/2}$ 作图的斜率即可计算出表观扩散系数 D。

3.2.5 测试与表征

3.2.5.1 染色光谱

采用 Datacolor 650 测色仪（美国 Datacolor 公司）在 D65 光源 10° 下测试染色 PET 织物的光谱曲线，每个样品测试 5 次，取平均值。从每个织物样品中选取不少于 5 个 K/S 值的数据点，计算 K/S 值的标准偏差 S_r ，如下所示：

$$[S_r(\lambda)] = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_{i\lambda}}{(\overline{K/S})_{\lambda}} - 1 \right]^2}{n-1}} \quad (3-8)$$

其中 $\overline{K/S}$ 为每个点的值的平均值，n 为测试数据点的个数， λ 为波长。

3.2.5.2 色牢度测试

参考 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验耐摩擦色牢度》测试染色 PET 织物的干、湿摩擦色牢度。

3.2.5.3 染料吸收光谱

采用 UV-2600 紫外/可见分光光度计（日本岛津公司）对高效稳定性液体染料与传统分散剂染料进行吸收光谱测试，具体以去离子水为参比，波长范围为 400 ~ 800 nm；

3.3 结果与讨论

3.3.1 DES 处理前后分散染料的染色性能分析

按照 3.2.3 的步骤，PET 织物分别用 L-Blue 79、C-Blue 79、L-Red 343 和 C-Red 343 在相同温度条件下染色。如图 3-2（a）和图 3-2（b）所示，四种染色的 PET 织物具有相同的光谱特征，如 $\lambda_{\max}$ ，说明 ChCl/EG 的溶解处理的高效稳定性液体分散染料染色时并没有改变分散蓝 79 和分散红 343 的原始光谱特征。分散蓝 79 和分散红 343 在 ChCl/EG 中溶解后，染色 PET 织物的得色深度（K/S）显著提高，染色温度为 130°C 时，L-Blue 79 的最大吸收波长 620 nm 时的 K/S 值为 1.35，是 C-Blue 79 染色 PET 织物的 1.15 倍，L-Red 343 在 530 nm 吸收波长时的 K/S 值

为 1.42，是 C-Red 343 染色 PET 织物的 1.54 倍。当染色温度降低到 100℃时，L-Blue 79 的 K/S 值仍略高于 C-Blue79，L-Red343 的 K/S 值仍高于 C-Red 343，的 27.5%，总之，可以看出，分散染料被 ChCl/EG 溶解后，分子尺寸变小，可均匀溶解。根据自由体积理论的染色模型，粒径较小的分散染料通常具有较好的分散和渗透性能，在相同的染色温度下更容易进入 PET 纤维的非晶区。同样，具有相同聚集结构的 PET 纤维可以容纳更多的小尺寸染料分子，并表现出更高的 K/S 值。

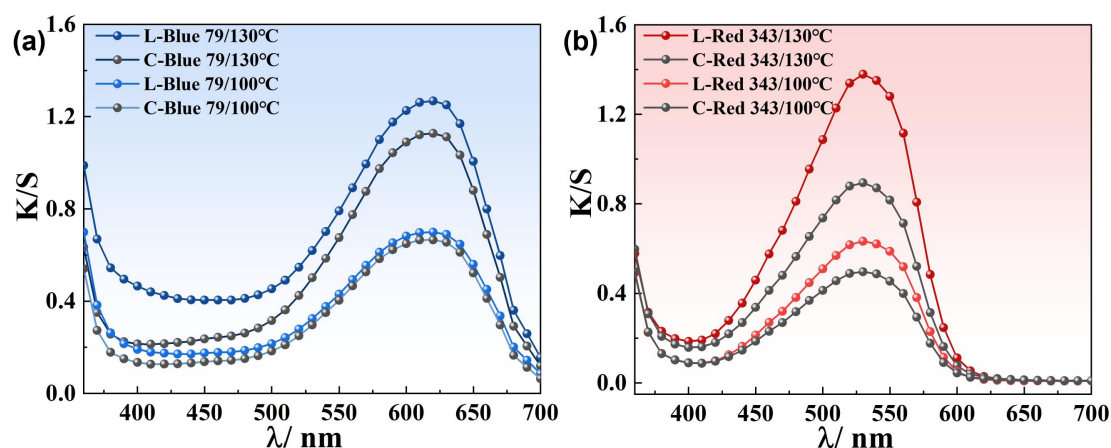


图 3-2 PET 染色织物的 K/S 曲线：（a）分散蓝 79；（b）分散红 343

Fig.3-2 K / S curve of PET dyed fabric: (a) Dispersed blue 79; (b) Dispersed red 343

表 3-3 显示了染色 PET 织物的颜色均匀性和摩擦牢度，L-Blue 和 L-Bue79 和 L-Red 343 的 130℃时的 K/S Sr 均小于 C-Blue 79 和 C-Red 343。K/S Sr 值较小，说明染色织物的表面颜色均匀性提高，通过 ChCl/EG 溶解分散染料后，染料的粒径变小，染料均匀渗透到纤维的非晶区域，使织物表面均匀染色。如图 3-3 所示，通过记录 PET 织物的湿摩擦牢度试验图片，可以直观地看出分散染料和液体分散染料的湿摩擦牢度的差异。L-Red 343 和 C-Red 343 染色 PET 织物的干摩擦牢度可达到 5 级（色牢度最高等级），C-Red 343 染色 PET 织物的湿摩擦牢度仅为 4 级，L-Red 343 染色 PET 织物的湿摩擦牢度有一定增强，可达到 4.5 级。L-Blue 79 和 C-Blue 79 染色 PET 织物的干摩擦牢度只能达到 4.5 级，而 L-Blue 79 染色 PET 织物的湿摩擦牢度比 C-Blue 79 有一定的提高，从 3.5 级到 4 级。综上所述，用高效稳定性液体分散染料染色后，PET 织物的干摩擦牢度保持不变，但由于小粒径染料的均匀渗透，提高了湿摩擦牢度。

表 3-3 染色 PET 织物颜色均匀性及摩擦牢度

Table 3-3 Color uniformity and rubbing fastness of dyed polyester fabrics

Dyes	K/S $Sr \times 100$	Dry rubbing fastness	Wet rubbing fastness
C-Blue 79	0.24	4.5	3.5
L-Blue 79	0.02	4.5	4
C-Red 343	0.27	5	4
L-Red 343	0.02	5	4.5

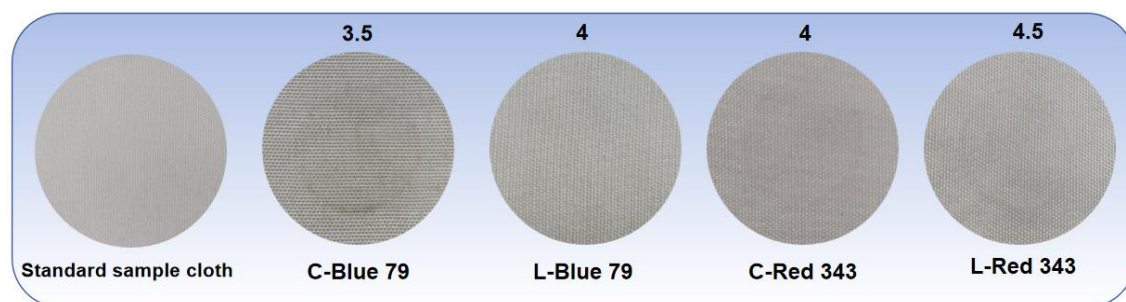


图 3-3 传统分散染料和液体分散染料染色 PET 织物的湿摩擦牢度

Fig.3-2 Wet rubbing fastness of polyester fabrics dyed with disperse dyes and liquid disperse dyes

3.3.2 DES 处理前后 PET 纤维分散染料染色的动力学

3.3.2.1 标准工作曲线

图 3-4 为 C.I.分散红 167 纯染料在不同溶解介质中的标准工作曲线。常规溶解分散染料浓度范围为 2.0 mg/L~5.0 mg/L，ChCl/EG 溶解分散染料浓度范围为 3.0 mg/L~18.8 mg/L，如图所示，两种溶解方式的拟合系数分别为 0.9925 与 0.9981，拟合度良好，可以作为后续实验的理论依据。Y 为波长 512-526 nm 下吸光度，X 为染料浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

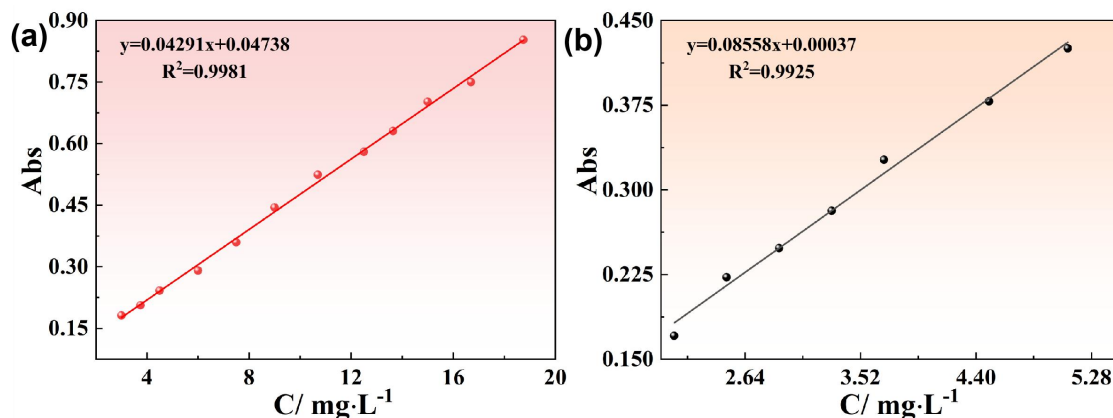


图 3-4 分散红 167 染料标准工作曲线：（a）高效稳定液体分散染料标准工作曲线；

（b）分散助剂染料标准工作曲线

Fig.3-4 Standard working curve of dispersed red 167 dyes: (a) Standard working curve of efficient and stable liquid disperse dyes; (b) Standard working curve of dispersed auxiliary dyes

3.3.3 DES 处理前后染色动力学参数对比

3.3.3.1 平衡吸附量、染色速率常数及半染时间

将高效稳定性液体分散染料母液与传统助剂分散染料母液在 100°C 进行染色，根据分散红 167 染料的最大吸收波长和标准曲线，得出纤维上染料浓度 C_t 绘制 C_t-t 图，如图 3-5 所示，随着染色过程的进行染料的上染速率在染色初期呈现上升趋势随着染色时间延长纤维上的染料量逐渐增加并趋于恒定。结果表明，液体分散染料在上染 DES 处理 PET 纤维时，纤维吸附染料量达到平衡时间为 45 min 左右，传统助剂分散染料上染常规处理 PET 纤维时，纤维吸附染料量达到平衡时间为 30 min 左右；DES 染料染浴的染料吸附量大于传统染料染浴纤维上的染料吸附量，说明微纳米粒径的 DES 分散染料可有效提高染料的上染量，而传统染料中助剂的存在会由于助剂增溶以及染料的大粒径而降低染料的上染量。

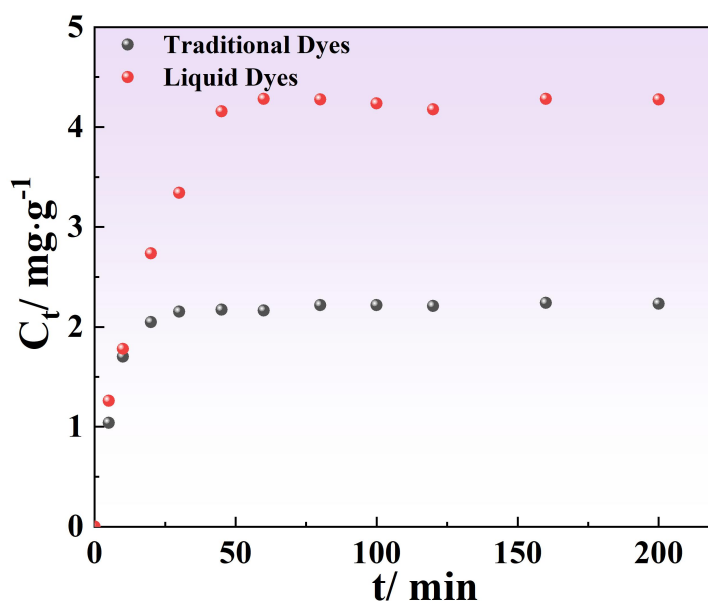


图 3-5 分散染料不同染浴上染速率曲线

Fig.3-5 Dyeing rate curves for different dye baths

选取上述两种染料，绘制 t/C_t-t 曲线并进行线性拟合，根据式 (3-1) 可知曲线斜率为 $1/C_\infty$ ，再根据式 (3-1)、(3-2)、(3-3) 得出平衡吸附量 C_∞ 、上染速率常数 k 和半染时间 $t_{1/2}$ ，如图 3-6 所示。

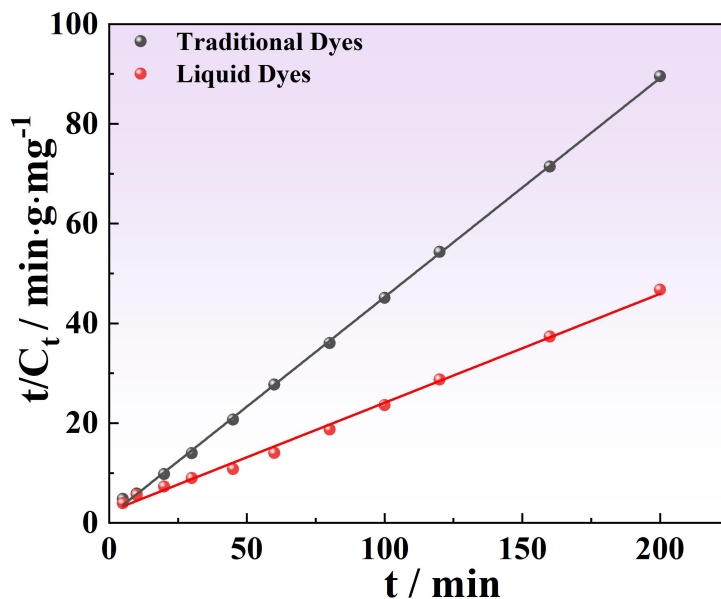
图 3-6 分散染料不同染浴的 t/C_t - t 曲线Fig.3-6 The t / C_t - t curves of the different dye baths of the disperse dyes

表 3-4 分散染料不同染浴平衡吸附量、上染速率常数及半染时间

Table 3-4 The adsorption amount, dye rate constant and half dye time of different dye dyes

染浴类型	t/C_t - t 线性拟合曲线	$C_\infty/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$
传统染料染浴	$y=0.43913x+1.3453$	2.2772	0.1433	3.0635
DES 染料染浴	$y=0.21849x+2.2287$	4.5769	0.02141	10.2050

从表 3-4 可看出, 在染料用量相同的情况下, 经 DES 溶解处理的液体分散染料相较于分散剂处理分散染料平衡上染量得以提高, 即染料的利用率提高; 染料利用率高, 织物得色深, 废水中残留的染料浓度小, 环保效应; 同时, 由于 DES 处理的涤纶纤维大分子链运动增加, 纤维产生空隙增大, 扩散边界层中的染料小分子向纤维内部移动, 两种情况共同作用使染色平衡时间加长, 半染时间增大。

3.3.3.2 扩散系数

根据式 (3-7) 以 C_t/C_∞ 对 $t^{1/2}$ 作图, 如图 3-7 所示。从表 3-4 中可看出, DES 分散染料大于传统分散染料的扩散系数。扩散系数和染料在纤维表面与纤维内部的浓度梯度成正比, 开始时传统染料染浴由于助剂增溶的作用在纤维表面有较高的浓度, 但随着上染的进行大量染料以浮色的形式固着在纤维表面, 未进入纤维内部, 对染液中溶解染料的继续上染产生了阻碍作用。而 DES 染料染浴无助剂

存在，对纤维表面亲疏水性能的调控，对聚集态结构的作用，以及对染料粒径的大幅减小，造成染料更多地进入到纤维无定形区，减少浮色的产生。

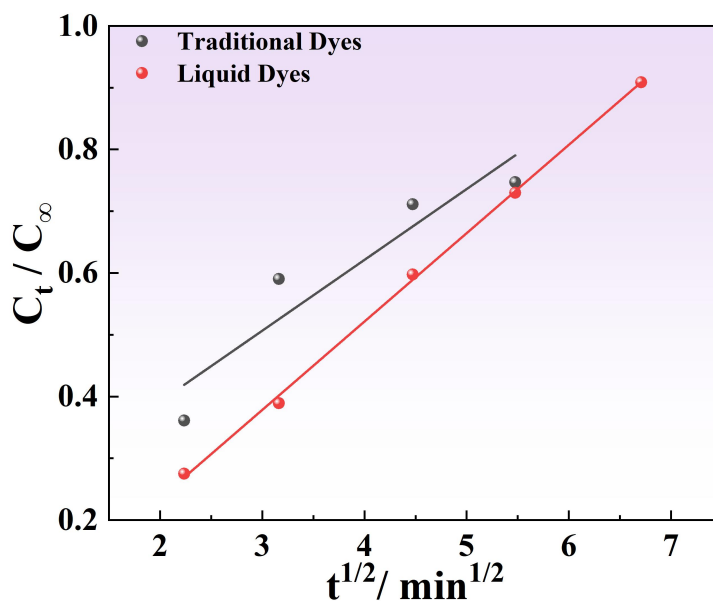


图 3-7 C_t/C_∞ 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线

Fig.3-7 The relationship curve between C_t / C_∞ and $t^{1/2}$

表 3-4 分散红 167 分散染料不同染浴的表观扩散方程与表观扩散系数

Table 3-4 Apparent diffusion equation and apparent diffusion coefficient of different dye baths of dispersed red 167 disperse dyes

染浴类型	表观扩散拟合方程	R^2	表观扩散系数
传统染料染浴	$y=0.11463x+0.16257$	0.88167	0.11463
DES 染料染浴	$y=0.14302x-0.05081$	0.99892	0.14302

3.3.4 染色机制分析

DES 处理对 PET 染色性能影响机理如图 3-8 所示。对一般的分散染料来说，没有分散剂的作用分散染料基本上不溶于水，PET 纤维的结构紧致，所以需在高温条件下才能获得较好的染色效果。经 DES 处理的 PET 纤维与液体分散染料相较于传统处理的 PET 与分散剂分散染料染色具有更加优异的染色性能，可获得较高的颜色深度，原因在于 ChCl/OA 对 PET 纤维的表面产生了刻蚀与溶胀，降低了染料上染、扩散的活化能，同时 ChCl/OA 处理也提升了 PET 的表面亲水性及极性，有利于染料对 PET 纤维表面的吸附、渗透以及扩散，进而产生更大的浓度差，促进染料分子向内部的扩散；另一方面，在 ChCl/EG 的强氢键作用力破坏了染料颗粒间原来的分散力、库仑力和范德华力，导致染料的粒径减小，极

大增强了染料的渗透及扩散能力,导致最终上染至纤维及纤维内部的染料浓度增强。

综上,本章采用 DES 对 PET 纤维与分散染料预聚体进行预处理,重构“染料-水-纤维”多相界面反应体系,通过降低 PET 纤维的染色条件、提高分散染料的稳定性能,多角度灵活提升 PET 纤维的染色品质,通过降低染色温度与分散助剂的使用实现对 PET 纤维的“低温+环保”型染色。

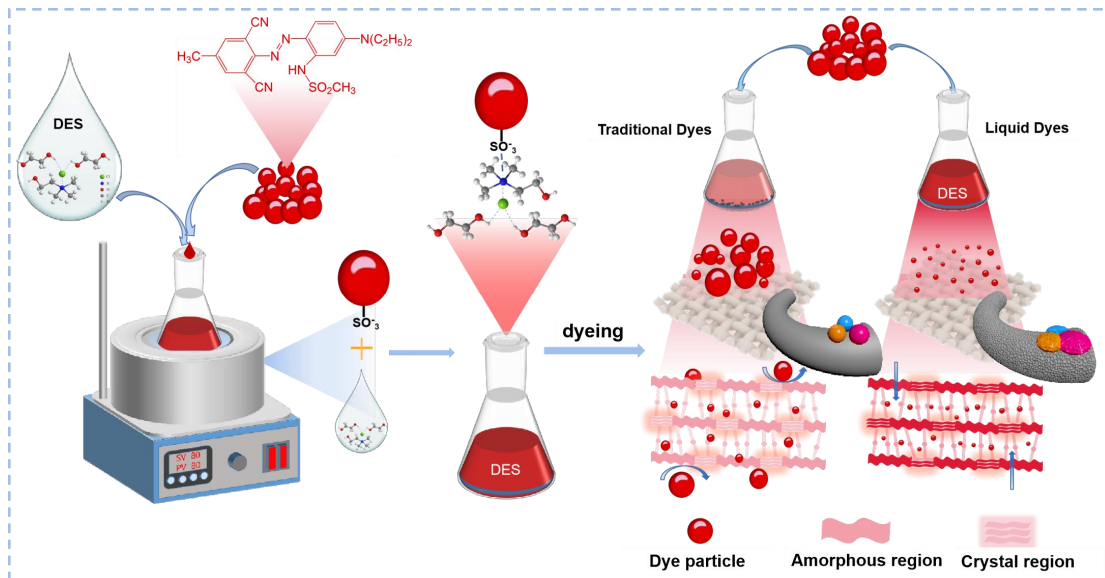


图 3-8 “绿色+低温”高效染色机理图

Fig.3-8 A diagram of the "green + low-temperature" highly efficient staining mechanism

3.4 本章小结

(1) 基于分散染料稳定性能差、染料粒径大、PET 染色技术的显著弊端出发,通过 ChCl/EG DES 溶解处理的液体分散染料实现了无助剂、无还原清洗染色,相较于传统染浴染色,液体分散染料可获得与染料预聚体相同的颜色属性,色泽均匀,在相同染色条件下,液体染料的得色深度(K/S 值)可达到传统染色的 153.65%,小粒径染料进入 PET 纤维的无定形区更高效便捷,摩擦色牢度得到显著提高。

(2) 液体分散染料的初染率略快于分散剂增溶分散染料,但是传统染浴达到染色平衡快于液体分散染料染浴,所以液体分散染料上染达到平衡的时间也相应延长。ChCl/EG 的溶解处理使得分散染料预聚体粒径达到微纳米级别且具有较好的渗透性能与稳定性能,除此之外 DES 处理 PET 纤维表面被刻蚀,纤维发生溶胀,所以液体染料可快速进入纤维内部,初染率略高,导致纤维吸附染料量达

到平衡时间增加，同时增加了染料的利用率，液体分散染料的平衡吸附量较大、染色速率常数较低、半染时间相应延长。DES 预处理使得 PET 纤维溶胀、刻蚀以及分散染料粒径的减小导致的染色扩散系数相较于传统 PET 染色增加。

（3）阐明了 DES 预处理对 PET 纤维染色性能的影响，染前预处理不改变常规染色基本流程，简便易于操作；PET 纤维的溶胀、亲水性能的提升以及分散染料粒径的微纳米化共同作用可提高染料的利用率，有望减少分散剂等染色助剂的使用，DES 成本低，可回收再利用，具有节能减排工艺优势，符合“双碳”目标要求。

第 4 章 新型 DES 对 PET 纤维的表面功能改性与性能分析

4.1 引言

本章根据前期试验基础，通过添加功能组分方式制备新型 DES 用于对 PET 的功能改性，具体合成了氯化胆碱/草酸（ChCl/OA）与氯化胆碱/盐酸胍/磷酸（ChCl/GH/PH）2 种 DES，基于 DES 体系对 PET 纤维溶胀与表面刻蚀作用，创新性地采用表面功能改性新技术赋予 PET 纤维表面功能化。通过较为简便的浸涂法，以抗菌功能化与阻燃功能化为例，将 PET 与含有功能性材料 DES 进行组装，从而构建出不同功能改性 PET 织物，通过 FTIR、XPS、EDS 等测试系统分析了其表面化学结构变化；同时对改性 PET 织物进行功能性测试，对改性效果进行系统检测、分析及评价。本章的研究结果将为 PET 织物功能化的开发应用开辟崭新的途径。

下文中，所有 DES1 均指物质的量比为 1:3 ChCl/OA DES 体系。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：PET 漂白布（100 %）平纹机织物（经线密度 99/inch，纬线密度 74/inch，78 g/m²），由浙江伟星实业发展股份有限公司提供；本章实验中所用的主要化学试剂见表 4-1 所示；

表 4-1 实验主要的化学试剂

Table 4-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
氯化胆碱	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
草酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
盐酸胍	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
磷酸	AR	上海阿拉丁试剂有限公司
壳聚糖	≥ 95%	上海阿拉丁试剂有限公司
蛋白胨	生化试剂	杭州高晶精细化工有限公司
酵母粉	生化试剂	杭州高晶精细化工有限公司
营养琼脂	生化试剂	杭州高晶精细化工有限公司

4.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 4-2 所示。

表 4-2 实验设备

Table 4-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
傅立叶变换红外光谱仪	Spectrum Two	美国 Perkin-Elmer 公司
X 射线衍射仪	D ₈ 系列	德国布鲁克公司
X-射线光电子能谱	Escalab 250Xi	美国 Thermo Scientific 公司
光学接触角张力测量仪	OSA 60	德国 LAUDA Scientific 公司
数显氧指数测定仪	LFY-606B	山东省纺织科学
纺织品垂直燃烧仪	YG (B) 815D-I	大荣纺织仪器有限公司
热重分析仪	DTG-60H	日本岛津公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海秋佐科学仪器有限公司
电子天平	JC503	上海精科天平
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9053A	上海索普仪器有限公司

4.2.3 改性 DES 的制备

4.2.3.1 ChCl/OA-CTS 复合液的制备

按物质的量比为 1:3 的配比精准称量氯化胆碱 (ChCl) 和草酸 (OA)，加入带橡皮塞的锥形瓶中，磁力搅拌下加热至 100°C，直至固体溶解并变成澄清透明状液体后持续再搅拌溶解 1 h，制得 ChCl/OA，记为 DES1。

准确称取壳聚糖 (CTS)，加入预先合成的 ChCl/OA 中，制备质量浓度为 1%的复合体系^[137, 138]，记为 ChCl/OA-CTS (或 DES1-CTS)，密封保存，备用。

4.2.3.2 新型 DES 的制备

按物质的量比 (1:1:2) 取磷酸 (PH)、氯化胆碱 (ChCl) 和盐酸胍 (GH)。首先，在圆底瓶中加入磷酸和氯化胆碱进行加热混合至透明状态，然后加入盐酸胍。混合物在 N₂ 气氛中 70°C 条件下加热，得到新型 ChCl/GH/PH DES 体系，记为 DES2^[80]。

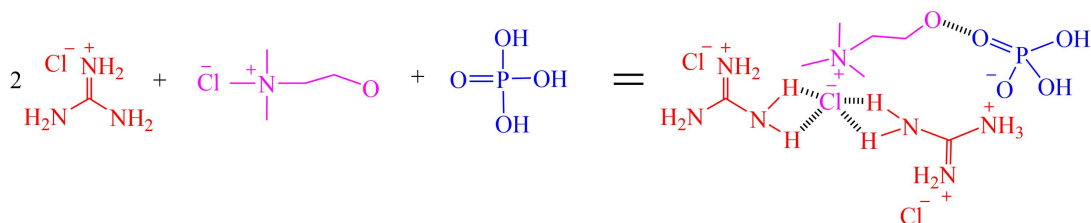


图 4-1 ChCl/GH/PH 的合成分子式

Fig.4-1 Synthetic molecular formula of ChCl / GH / PH

4.2.4 PET 纤维的功能化

4.2.4.1 CTS-PET 的制备

按图 4-2 所示，将 PET 纤维织物浸渍于 ChCl/OA-CTS 溶液中，浴比、处理温度、处理时间同 2.4；处理后取出织物，蒸馏水冲洗，烘干，记为 CTS-PET，待测。

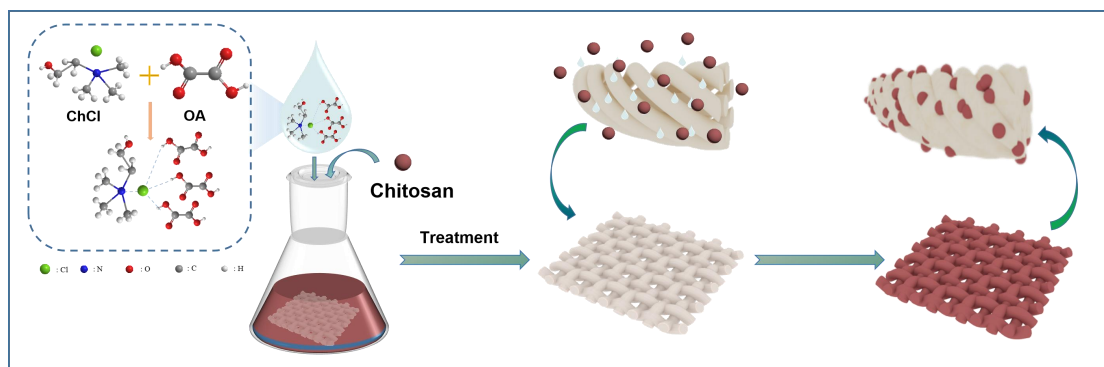


图 4-2 CTS-PET 织物工艺流程图

Fig.4-2 CTS-PET fabric process flow chart

4.2.4.2 FR-PET 的制备

PET 原织物在 90℃条件下在 DES2 中浸渍 30 min、1h、1.5 h、2.0 h 后，放置在烘箱 100℃条件进行 2 h 反应；然后将处理后的织物用去离子水去除织物表面多余的 DES，并在 70℃下干燥；依次制得 FR-PET1、FR-PET2、FR-PET3、FR-PET4，保存待测。

4.2.5 测试与表征

4.2.5.1 微观形貌与表面元素测试

采用 S-4800 扫描电子显微镜（SEM）观察处理前后 PET 纤维的形态结构变化，将镀金试样放置于扫描电镜置物台上，抽真空后，在加速电压为 15 kV 下拍摄各个样品的形貌结构。同时采用扫描电镜配套的能量色散光谱仪测试改性处理的 PET 织物表面的元素分布。

4.2.5.2 X-射线光电子能谱

采用 X-射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 ThermoFischer 公司, EscaLab Xi+) 对比测试 PET 和改性 PET 的特征谱图。全谱为 100 eV, 窄谱为 20 eV, 步长为 0.05 eV, 停留时间为 40~50 ms。

2.2.5.3 傅里叶红外光谱

在 ATR 模式下对比测试了改性前后 PET 的表面基团组成, 设置扫描波长 500~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 s^{-1} 。

4.2.5.4 静态接触角

采用视频光学接触角张力测量仪器 (德国 LAUDA 科学公司, OSA 60) 对比测量 PET 织物和改性 PET 织物的水静态接触角 (WCAs)。以去离子水为试验溶液, 试验液滴体积为 5 μL 。通过多点检验得到平均值。

4.2.5.6 织物的热稳定性

采用 TGA/DSC 同步热分析仪 (STA449F5), 氮气条件, 氮气流量为 20 mL/min , 30~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C/min}$, 对 PET 织物和 FR-PET 织物的热稳定性进行分析。

4.2.5.7 极限氧指数测试

根据 GB/T 5454—1997 《纺织品 燃烧性能试验 氧指数法》, 使用 TM606 型数显氧指数测定仪测试织物的极限氧指数 (LOI)。

4.2.5.8 火焰测试

为了研究 PET 织物的阻燃性能, 对 FR-PET 进行了火焰测试, 观察织物在火焰下的燃烧状态。

4.2.5.9 垂直燃烧测试

根据 GB/T 5455—2014 《纺织品 燃烧性能 垂直方向损毁长度、阴燃和续燃时间的测定》, 使用 CZF-5455 型纺织品垂直燃烧仪测试织物的续燃时间、阴燃时间、损毁长度以及熔滴情况等。

4.2.5.10 织物的热稳定性

采用 TGA/DSC 同步热分析仪 (STA449F5), 氮气条件, 氮气流量为 20 mL/min , 30~800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C/min}$, 对 PET 织物和 FR-PET 织物的热稳定性进行分析。

4.2.5.11 抗菌测试

参照文献^[139]中的抗菌测试方法,通过接触大肠杆菌(ATCC 43895)和金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)对 PET 纤维织物和 CTS-PET 纤维织物进行抗菌性能对比测试。具体操作如下:取菌种置于 4 mL 生理盐水中,涡旋 10 s 混合均匀,对上述菌液进行梯度稀释后,选取适宜的浓度,随后分别取 0.02 mL 对应浓度的菌液滴加于放有织物的载玻片上,接触 1 h 后,取出样品置于 5 mL 生理盐水中,涡旋 10 s 分散样品中的细菌,随后分别取 0.1 mL 细菌悬浮液均匀涂布于固体培养基上,于 37℃培养 24 h 后,观察计算菌落数。每组样品重复测试 3 次。

4.3 结果与讨论

4.3.1 CTS-DES 复合液的测试表征

按照 4.2.3.1 实验步骤制备 CTS-DES 复合液,CTS 可均匀分散在 DES1 中,ChCl/OA 的 pH 值与黏度未发生明显变化。CTS 在复合液中的粒径分布如图 4-3 所示,CTS 的粒径集中分布在 22~300 nm 区间,占比 85.7%,其中在粒径 2~13 nm 的占比可达 14.3%,说明 CTS 在 DES1 中分散较为均匀,且粒径在微纳米级别,与上述液体染料粒径分布相似。

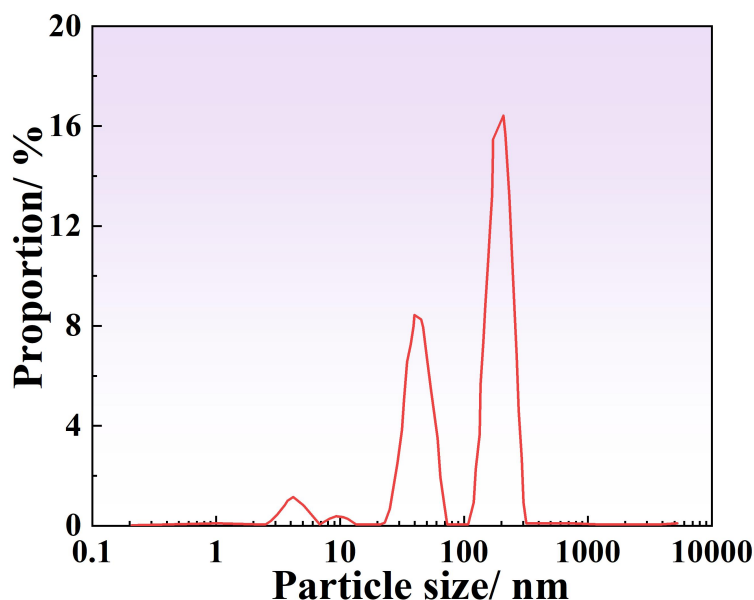


图 4-3 CTS 在 DES 中的粒径分布

Fig.4-3 The particle size distribution of CTS in DES

4.3.2 抗菌 CTS-PET 的表面结构

实验进一步探讨 DES1-CTS 复合液对 PET 纤维的表面再造,通过 FTIR、EDS 和 XPS 方法对 PET、CTS-PET 进行表面化学分析。采用了 ATR-FTIR 测试了 PET

和 CTS-PET 的红外光谱, 如图 4-4 (a) 所示。其中, PET 在 $3030\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ 处为 C-H 特征吸收, 1712 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动, 1242 cm^{-1} 处为 -COO- 的伸缩振动, 722 cm^{-1} 处代表了两个羧基取代基在芳香环上的相互作用^[121, 122]; 而在 CT-PET 的 ATR-FTIR 谱中, 在 3430 cm^{-1} 处出现特征峰, 这可以归因于 CTS 的 -NH₂ 对称伸缩振动^[122, 140]。由图 4-4 (b) CTS-PET 的元素映射图可知, CTS-PET 纤维表面出现了均匀分布的 N 元素, 该元素来源于 CTS, 说明 CTS 已经成功地负载在 PET 纤维表面。

同时实验通过 XPS 光谱对 PET、CTS-PET 的元素价态进行分析, 如图 4-4 (c-e) 所示。PET、CTS-PET 的 XPS 光谱在 284.08 eV 和 531.08 eV 处有两个明显的散射峰, 分别对应于 C 1s 和 O 1s 信号, 除此之外, CTS-PET 在 400.08 eV 处出现波峰, 对应于 N 1s 信号, 各组分的结合能位置与文献数据非常吻合^[141]。图 4-4 (d-e) 分别显示了 PET 和 CTS-PET 的 C 1s XPS 高分辨率光谱, 对于 PET 的 C 1s 谱 (图 4d) 可以分解为以 283.88 eV 、 285.58 eV 和 287.78 eV 为中心的三种结合态, 分别对应苯环的 C-C、C-O 键和 C=O 键^[123, 124, 142], 而 CTS-PET 的 C 1s 谱 (图 4-4 e) 在以上的基础于结合态为 287.58 eV 处出现新的峰来源于 C-N 的结合态^[140], 这部分来源于 CTS 的负载, 表明 PET 已被 ChCl/OA-CTS 成功修饰。

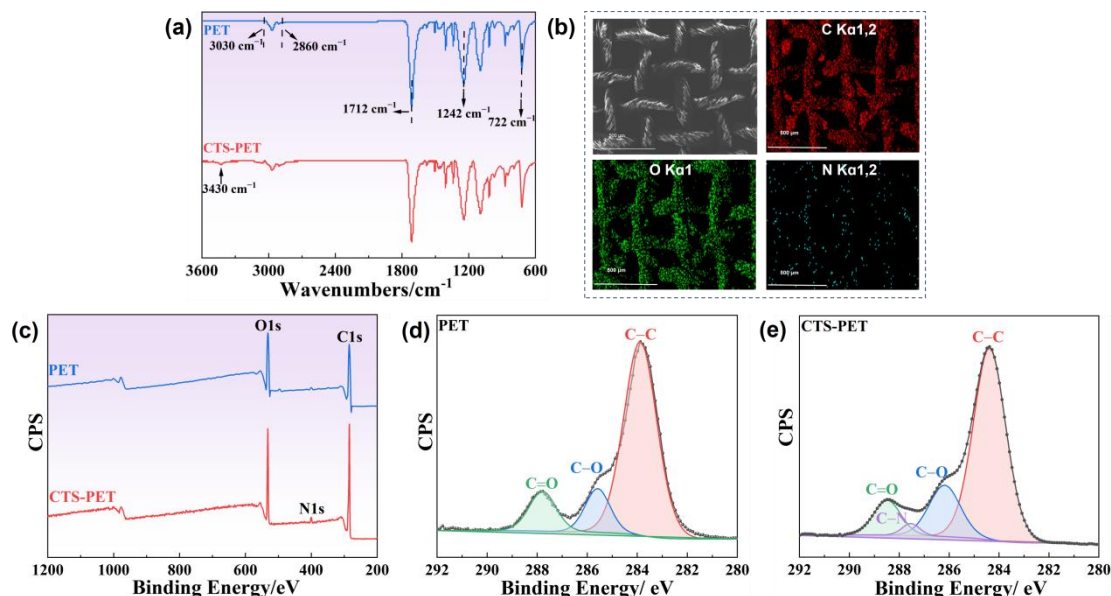


图 4-4 PET 改性前后的化学结构分析: (a) 处理前后 PET 织物的红外光谱; (b) CTS-PET 的元素映射图; (c) 处理前后 PET 织物 XPS 光谱; (d) PET 织物 C 1s 的高分辨率光谱; (e) CTS-PET 织物 C 1s 的高分辨率光谱

Fig.4-4 Analysis of chemical structure before and after PET modification: (a) Infrared spectrum of PET fabric before and after treatment; (b) Element mapping of CTS-PET; (c) PET fabric XPS spectrum before and after treatment; (d) High resolution spectrum of PET fabric C 1s; and (e) High resolution spectrum of CTS-PET fabric C 1s

一般来说, PET 及其纺织品容易形成疏水性织物, 因为它们的结构中有大量的酯基疏水性基团。在图 4-5 中, 通过测量静态水接触角 (CA), 研究了 PET 织物和 CTS-PET 织物的亲水性能。与 PET 相比, CTS-PET 的 CA 为 0° , 表现出良好的亲水性。这一现象可以解释为 CTS 含有大量的亲水官能团 (羟基和氨基), 经 CTS 修饰后的 CTS-PET 形成亲水表面。

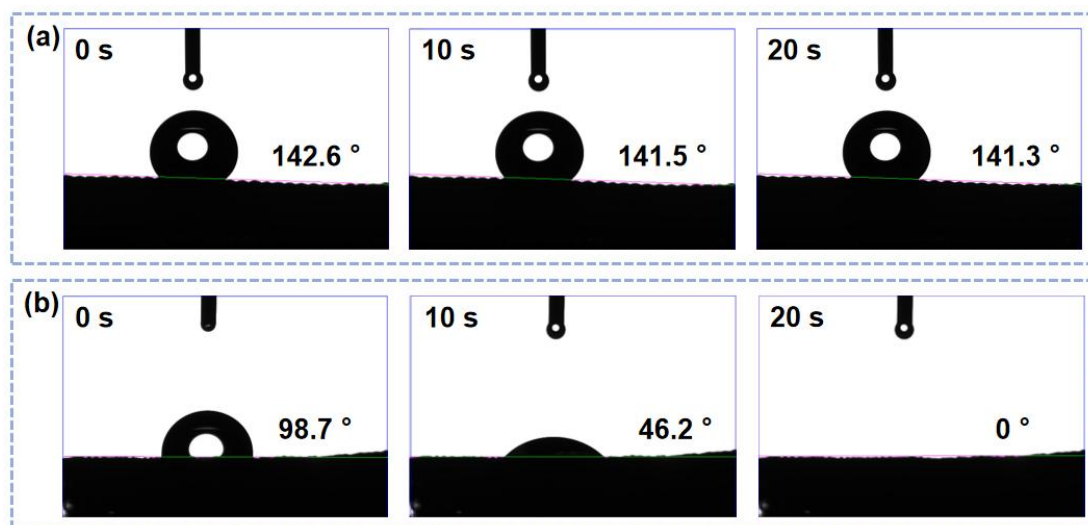


图 4-5 (a) PET 的静态接触角; (b) CTS-PET 的静态接触角

Fig.4-5 (a) Static contact angle of PET; (b) Static contact angle of CTS-PET

4.3.3 抗菌 CTS-PET 的抗菌性能测试

采用振荡法 (GB/T20944.3-2008) 测试了 CTS 改性 PET 织物的抗菌性能。金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长情况如图 4-6 所示。在 PET 织物的培养皿中培养了大量的细菌 (图 4-6a 和 4-6c), 表明这些织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌缺乏抗菌作用。CTS-PET 织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有着明显的抑制作用, 测试皿中出现了少量菌株, 抑菌率分别为 92.16 %和 92.04 %。壳聚糖处理后的 PET 织物具有较好的抗菌性能。表面接枝、涂层等形式的化学改性常应用于聚酯织物的抗菌改性。但上述化学改性法均存在化学稳定性差、耐久性差、洗涤牢度差、环境污染大、抗菌性能差等缺点。壳聚糖处理后的 PET 织物具有较好的抗菌性能。由于壳聚糖处理对 PET 织物进行了表面改性, CTS-PET 的织物表面的物理吸收增加了。CTS-PET 表面的 CTS 在抗菌活性中起着至关重要的

作用，因为 CTS 的 NH_2^+ 在酸性条件下吸附 H^+ 形成 NH_3^+ ，并吸附带负电荷的微生物细胞壁，导致细胞壁溶解和破裂，达到了良好的抗菌效果^[143]。

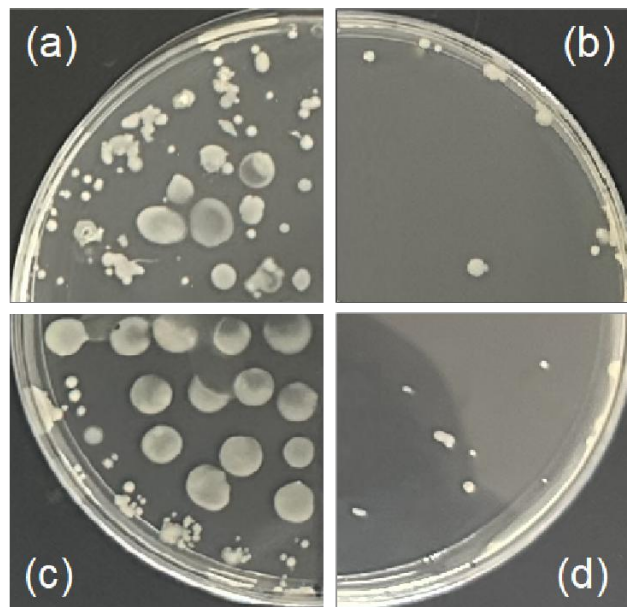


图 4-6 (a) PET 原样对 *E.coil* 的抗菌图片；(b) CTS-PET 对 *E.coil* 的抗菌图片；(c) PET 原样对 *S.aureus* 的抗菌图片；(d) CTS-PET 对 *S.aureus* 的抗菌图片

Fig.4-6 (a) Antibacterial picture of PET as against *E.coil*; (b) Antibacterial picture of CTS-PET against *E.coil*; (c) Antibacterial picture of PET versus *S.aureus*; (d) Antibacterial picture of CTS-PET against *S.aureus*

4.3.4 阻燃 FR-PET 的表面结构

实验进一步探讨 DES2 对 PET 纤维的表面再造，通过 FTIR、EDS 和 XPS 方法对 PET、FR-PET 进行表面化学分析。采用了 ATR-FTIR 测试了 PET 和 FR-PET 的红外光谱，如图 4-7 (a) 所示。其中，PET 在 $3030\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ 处为 C-H 特征吸收， 1712 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动， 1242 cm^{-1} 处为 -COO- 的伸缩振动， 722 cm^{-1} 处代表了两个羰基取代基在芳香环上的相互作用；而在 FR-PET 的 ATR-FTIR 谱中，在 990 cm^{-1} 处对应 P-O 键的伸缩振动特征吸收峰，同时 1020 cm^{-1} 位置的处峰信号增强是由于 P=O 键的伸缩振动峰的出现^[59, 144, 145]。上述特征峰的出现和增强都说明了 DES2 体系中的 P 元素成功接枝到 PET 纤维上，且纤维表面多余的 DES2 已被完全清洗。由图 4-7(b) FR-PET 的 SEM 图与元素映射图可知，FR-PET 纤维表面有明显的刻蚀并出现了均匀分布的 P 元素，该元素来源于磷酸，说明 P 元素已经均匀地附着在 PET 纤维表面。

同时实验通过 XPS 光谱对 PET、FR-PET 的元素价态进行分析，如图 4-7(c-e)

所示。PET、FR-PET 的 XPS 光谱在 283.58 eV 和 531.09 eV 处有两个明显的散射峰，分别对应于 C 1s 和 O 1s 信号，除此之外，在 FR-PET 观察到磷的额外峰，在 134.06 eV 与 191.04 eV 处出现波峰，对应于 P 2p 和 P 2s 信号，表明磷键的保留，各组分的结合能位置与文献数据非常吻合^[59]。图 4-7 (d-e) 分别显示了 PET 和 FR-PET 的 C 1s XPS 高分辨率光谱，对于 PET 的 C 1s 谱（图 4-7d）可以分解为以 283.88 eV、285.58 eV 和 287.78 eV 为中心的三种结合态，分别对应苯环的 C=O 键^[123]、C-O 键^[124]和 C-C 键^[142]，而 FR-PET 的 C 1s 谱（图 4-7 e）可分解为五种结合态，与 PET 相比，在 283.68 eV 和 286.59 eV 出现的新峰分别对应于 C-P 键^[146]和 C-O-P 键^[147]，它们来自 DES2 体系中的磷酸。为了进一步证明磷酸在 PET 表面的附着，P 2p 的 XPS 高分辨率光谱如图 4-7 (f) 所示，分别在 133.39 eV 对于 P-O-C^[147]，134.19 eV 对应于 O-P=O^[148]，135.10 eV 对应于 P-C^[146]。通过对纤维表面元素的分析，证明 P 键已成功接枝到 PET 表面。

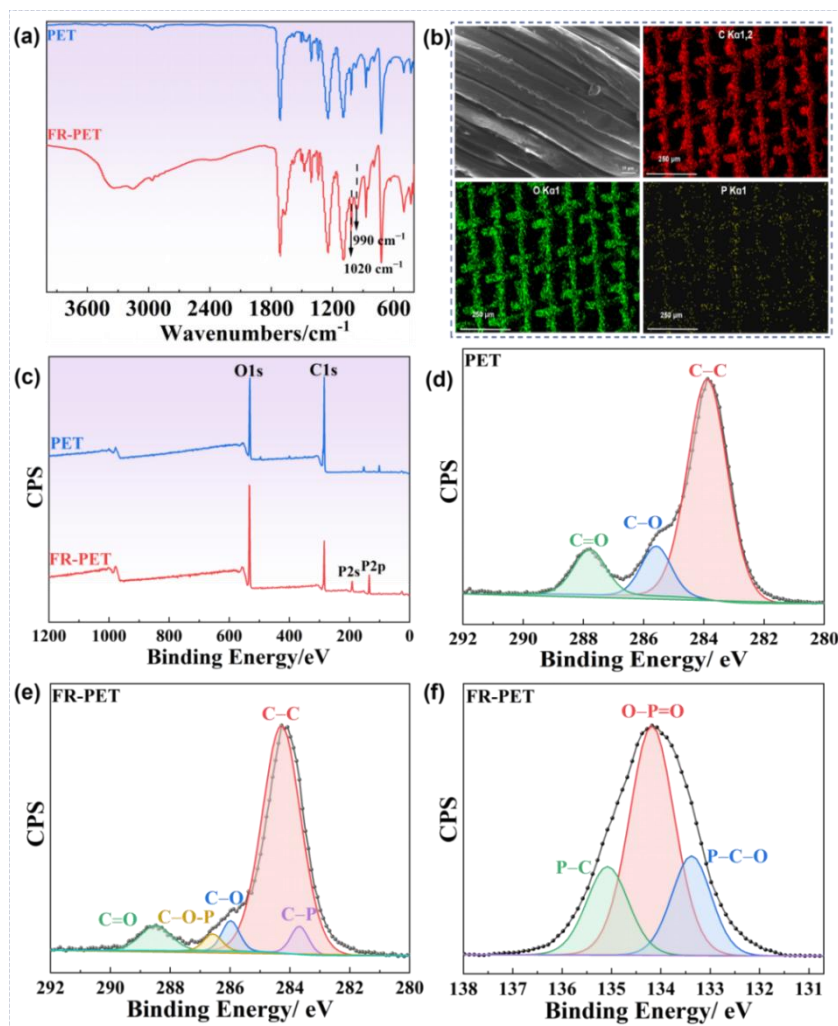


图 4-7 PET 改性前后的化学结构分析：（a）处理前后 PET 织物的红外光谱；（b）FR-PET

的 SEM 图与元素映射图；（c）处理前后 PET 织物 XPS 光谱；（d）PET 织物 C 1s 的高分辨率光谱；（e）FR-PET 织物 C 1s 的高分辨率光谱；（f）FR-PET 织物 P 2p 的高分辨率光谱

Fig.4-7 Analysis of chemical structure before and after PET modification: (a) Infrared spectrum of PET fabric before and after treatment; (b) Element mapping of CTS-PET; (c) PET fabric XPS spectrum before and after treatment; (d) High resolution spectrum of PET fabric C 1s; and (e) High resolution spectrum of CTS-PET fabric C 1s

4.3.5 阻燃 FR-PET 的阻燃性能测试

图 4-8 示出了经 ChCl/GH/PH DES 体系改性后的 PET 火焰测试光学图像，由图像可知 DES2 改性并未改变织物的颜色。当 PET 原织物接触火焰 5 s 时被点燃，燃烧持续 10 s 后织物被完全烧毁并产生大量熔滴。随着改性时间的延长，PET 遇热发生熔缩后被点燃的时间逐渐延长，织物燃烧的时间也逐渐减短，当处理时间达到 90 min 时，火焰在 1 s 内便熄灭。

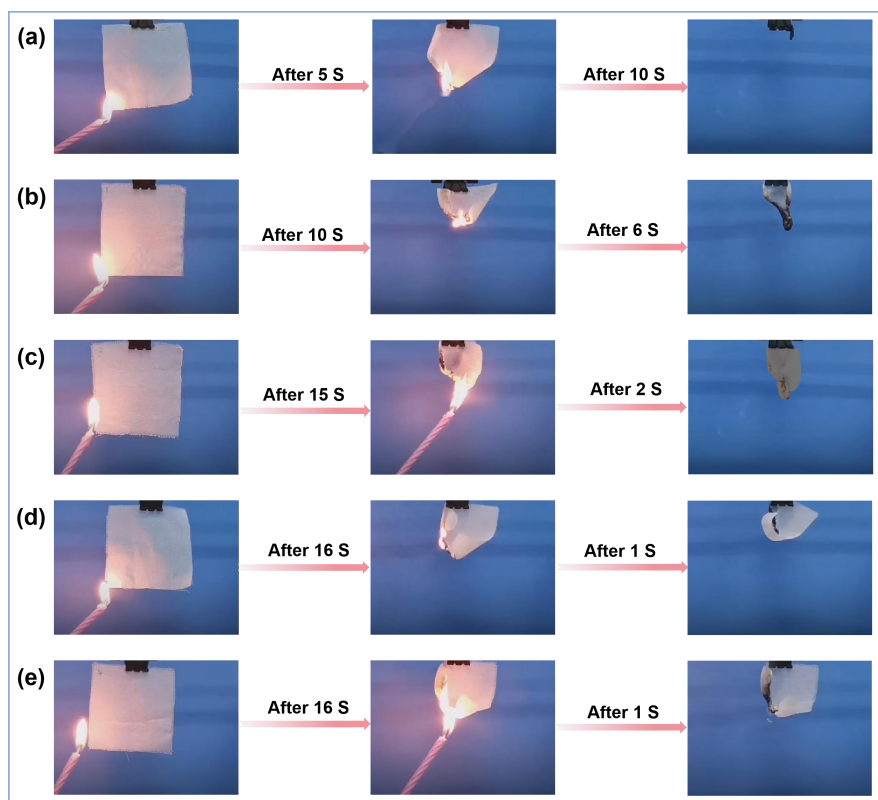


图 4-8 FR-PET 火焰燃烧光学图像：（a）PET 原样；（b）30 min 改性处理 FR-PET1；（c）60 min 改性处理 FR-PET2；（d）90 min 改性处理 FR-PET3；（e）120 min 改性处理 FR-PET4

Fig.4-8 FR-PET flame combustion optical image: (a) PET original; (b) 30 min modified FR-PET 1; (c) 60 min modified FR-PET 2; (d) 90 min modified FR-PET 3; (e) 120 min modified FR-PET 4

进一步对 FR-PET 进行垂直燃烧测试，如图 4-9 所示。FR-PET 织物的燃烧

性能和熔滴情况见表 4-3。ChCl/GH/PH 改性后的 PET 阻燃性能得到了明显的改善,其中改性处理 120 min 效果最为明显,LOI 相较于未改性 PET 增长了 11.18 %,损毁长度从 22.5 cm 缩短至 6.7 cm,且无熔滴,说明 ChCl/GH/PH 处理可得到阻燃效果较好的改性 PET。

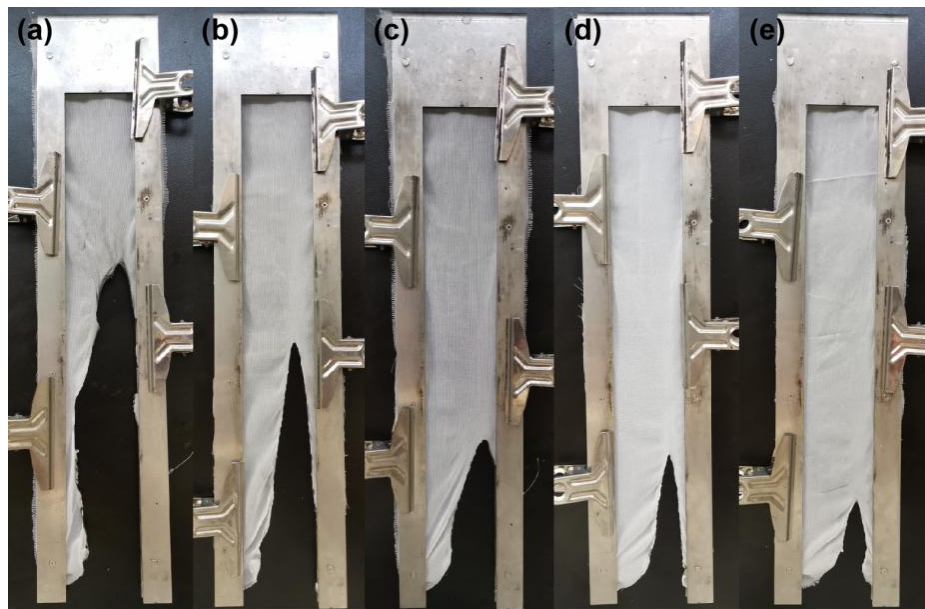


图 4-9 FR-PET 垂直燃烧测试光学图像: (a) PET 原样; (b) 30 min 改性处理 FR-PET1; (c) 60 min 改性处理 FR-PET2; (d) 90 min 改性处理 FR-PET3; (e) 120 min 改性处理 FR-PET4

Fig.4-9 FR-PET vertical combustion test optical images: (a) PET as is; (b) 30 min modified FR-PET 1; (c) 60 min modified FR-PET 2; (d) 90 min modified FR-PET 3; (e) 120 min modified FR-PET 4

表 4-3 PET 织物的燃烧性能和熔滴情况

Table 4-3 Combustion properties and melting drops of PET fabric

织物类型	未处理 PET	FR-PET1	FR-PET2	FR-PET3	FR-PET4
LOI 增长率/ %	—	5.88	8.82	10.29	11.18
续燃时间/ s	3.7	1.4	0	0	0
阴燃时间/ s	0	0	0	0	0
损毁长度/ cm	22.5	17.3	12.7	10.0	6.7
熔滴情况	较多	少量	微量	无	无

根据上述结果,采用 120 min 改性处理的 FR-PET4 对改性前后 PET 织物的热稳定性进行测试,热重 (TG) 和导数热重 (DTG) 曲线见图 4-9,相关数据见表 4-3。由图 4-9(a)与表 4-3 可知,PET 改性后依然有两个失重阶段,但是 FR-PET

的初始降解温度 $T_{5\%}$ 有所降低, 这是由于 FR-PET 表面的 P-O 键稳定性弱于 C-C 键所致^[149], 所以在起始阶段 30°C~330°C 即损失了 9.96 % 的质量; 而 PET 的 $T_{\max}$ 由 449.3°C 提升至 452.7°C 表明生成的含磷炭层具有更优异的隔绝保护作用^[59]; FR-PET 在 800°C 的残炭量略低于原织物, 可能与 DES2 处理对 PET 表面刻蚀导致织物极性增加有关。进一步由 DTG 曲线可知, FR-PET 织物最大降解速率对应的热降解温度为 433.0°C 较 PET 织物的热降解温度有所提升。结果表明 P 元素的接枝提高了 FR-PET 的热稳定性, 提高了高温下的耐烧灼能力。

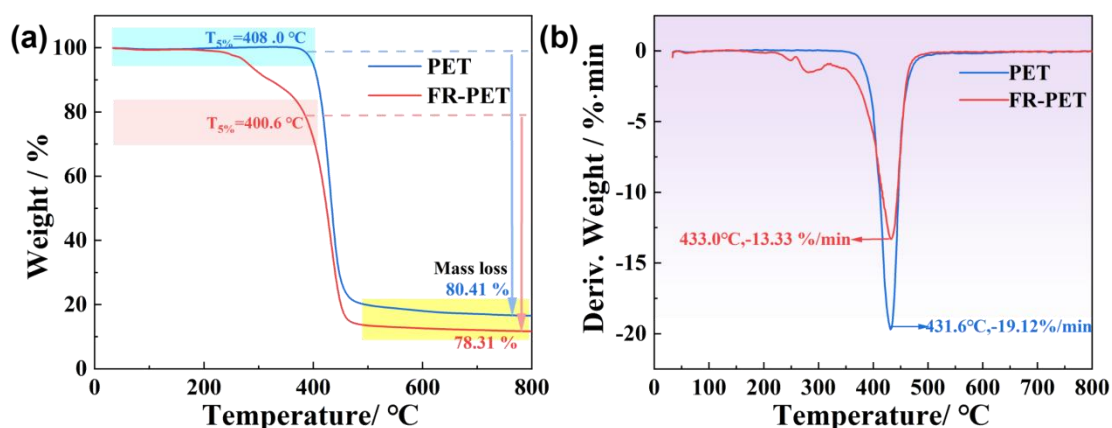


图 4-10 PET 改性处理前后的热稳定: (a) TG 曲线; (b) DTG 曲线

Fig.4-10 Thermal stability before and after PET modification: (a) TG curve and (b) DTG curve

表 4-4 改性前后 PET 织物的 TG 和 DTG 数据

Table 4-4 TG and DTG data for the PET fabric before and after modification

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$CT_{5\%}/\text{wt}\%$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$CT_{\max}/\text{wt}\%$	$C_{800^{\circ}\text{C}}/\text{wt}\%$
PET	408.0	99.94	449.3	28.54	16.53
FR-PET	400.6	78.31	452.7	18.99	11.66

注: $CT_{\max}$ 和 $C_{800^{\circ}\text{C}}$ 分别代表 $T_{\max}$ 和 800°C 下织物的质量保留率。

4.3.6 DES 改性 PET 的作用机理

图 4-11 所示出了 DES 体系下 PET 纤维表面功能改性技术机理示意图。如图 4-11 (a) 所示, 本章采用具有功能性材料的 DES 体系或功能性 DES 复合液通过简单的浸涂法对 PET 纤维进行表面功能改性, 在低温、无助剂的条件下 DES 的强氢键作用力可有效攻击 PET 纤维中酯基的碳, 使纤维表面发生大分子裂解, 纤维发生溶胀^[72]。如图 4-11 (b)、4-11 (c) 所示, 在 DES 溶胀效果的影响下, DES 体系中的功能性材料可有效进入纤维无定形区, 附着/接枝在纤维表面, 对 PET 进行功能改性。如图 4-11 (b) 所示, DES1-CTS 复合液可对 PET 织物进行

表面改性处理，纤维发生溶胀时 CTS 可填充镶嵌在纤维间的交界处与刻蚀点，CTS 可以均匀地负载在纤维表面，所以 CTS-PET 具有较好的亲水性能与抗菌性能，在水相中纤维间实现表面再造，CTS 被锁合在纤维表面，纤维间紧密粘合，所以 CTS-PET 还具有较好的耐水洗性能。除此之外，本章节选择了具有功能性材料的 DES2 体系-ChCl/GH/PH 对 PET 纤维进行功能性改性（图 4-11（c）），在该体系下 PET 纤维发生溶胀、刻蚀，露出更多的极限基团，使得在改性过程中 DES2 中的磷酸与纤维表面裸露出的-OH 官能团之间的氢键相互作用附着，从而赋予 PET 织物良好的阻燃性能。PET 纤维在 DES 中的溶胀与表面的物理刻蚀可在改性过程中使得 DES 体系中的功能性材料在较低温度下进入到纤维无定形区，当移至水相时纤维间实现表面再造，纤维发生改性材料可有效附着/接枝在纤维表面，纤维间紧密粘合，所以改性 PET 还具有较好的耐水洗性能。通过 DES 体系下 PET 纤维表面功能改性新技术，可快速、高效地对 PET 纤维实现表面改性，并减少刺激性化学试剂的使用添加，实现节能减排。

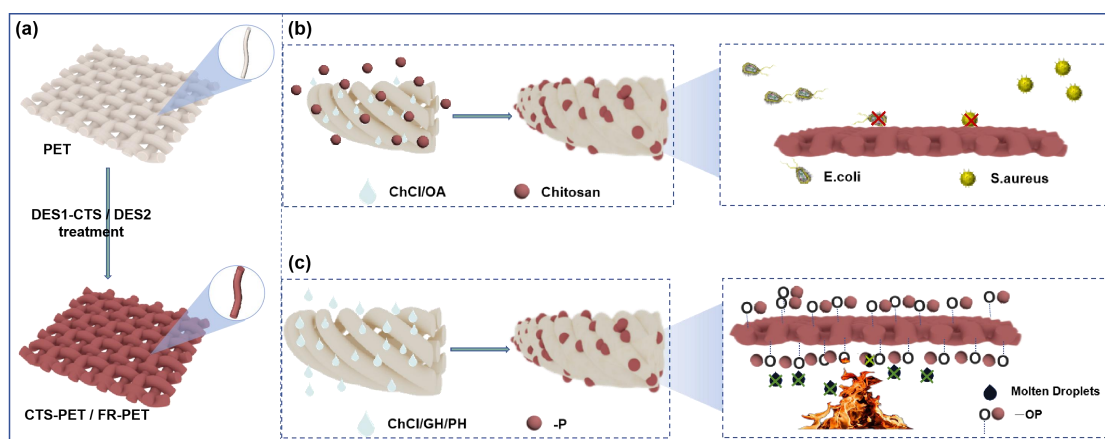


图 4-11 DES 体系下 PET 纤维表面功能改性技术机理示意图：（a）DES 对 PET 纤维的改性；（b）DES1-CTS 复合液对 PET 纤维抗菌功能化机理图；（c）DES2 对 PET 纤维阻燃功能化机理图

Fig.4-11 Schematic diagram of functional modification mechanism of PET fiber surface under DES system: (a) Modification of PET fiber by DES; (b) Antibacterial functional mechanism of PET fiber by DES1-CTS complex; (c) Flame retardant functional mechanism of PET fiber by PES2

4.4 本章小结

（1）研究表明，在 90℃、30 min 条件下 ChCl/OA 即可对 PET 纤维具有良好的处理效果，在该条件下，经溶解有 CTS 的 ChCl/OA（质量浓度为 1 %）

处理的 PET 纤维表面负载有 CTS 成分, 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 92.04 %和 92.16 %, 同时纤维亲水性能显著提升, WCA 从 142.3°下降至 0°。

(2) 采用含有功能性材料的 ChCl/GH/PH DES 通过浸涂法对 PET 纤维进行阻燃改性, 最佳改性条件为: 90℃条件下处理 120 min 后在 100℃的烘箱中反应 2 h。改性后的 FR-PET 纤维成功接枝到 DES2 体系中磷酸的-P, FR-PET 的阻燃性能得到了明显的提升, LOI 相较于未改性 PET 增长了 11.18 %, 损毁长度从 22.5 cm 缩短至 6.7 cm, 且无熔滴。

第 5 章 结论与展望

5.1 主要结论

为响应当前“双碳”目标下，纺织化纤领域存在的诸多环境污染问题，本论文创新性地将绿色溶剂——DES 作用于 PET 纤维材料与分散染料预聚体之上，旨在解决受 PET 染色过程中亲水性差、分散染料稳定性差与粒径大两大方面缺陷导致 PET 纤维的染色技术遭遇瓶颈造成其应用范围受限、大大减少了其产量与其终端衍生功能性产品的开发。基于上述技术壁垒，本文选用不同酸碱性胆碱类 DES 对 PET 纤维与分散染料预聚体进行处理，并开发了 DES 体系下 PET 纤维表面功能改性技术，主要研究内容如下：

(1) ChCl/OA DES 作为酸性胆碱类低共熔溶剂，可以在较为温和的反应条件下（最佳反应条件参数为：30 min、90℃）对 PET 纤维表面进行物理刻蚀、溶胀，并且使得纤维集发生“焊接”，提高了织物的尺寸稳定性能与亲水性能；而中性的 ChCl/EG DES 作为最适合溶解处理分散染料预聚体的体系，不会破坏染料结构，在 90℃条件下溶解 30 min 即可达到最佳处理效果，制备出的液体分散染料具有良好的稳定性，粒径可达到微纳米级别。以上结论为后续实验研究提供理论基础。

(2) 在不添加染色助剂的情况下，液体分散染料可获得与染料预聚体相同的颜色属性，色泽均匀，在相同染色温度下，液体染料的得色深度（K/S 值）可达到传统染色的 153.65%，小粒径染料进入 PET 纤维的无定形区更高效便捷，摩擦色牢度得到显著提高。此外，对 PET 织物的染色动力学过程的差异进行分析，探究 DES 处理对 PET 染色机理的影响，结果表明，经 DES 处理后的 PET 纤维与分散染料在染色过程中染料上染率与初染速率均有所提升，导致纤维吸附染料量达到平衡时间增加，同时增加了染料的利用率，液体分散染料的平衡吸附量增大、染色速率常数较低、半染时间相应延长。

(3) 采用表面功能改性新技术赋予 PET 纤维功能化，通过较为简便的浸涂法，将 PET 与含有功能材料的 DES 或其复合液将 PET 与改性 DES 进行组装，从而构建出不同功能改性 PET 织物。以 ChCl/OA-CTS 复合液与 ChCl/GH/PH DES

体系为例分别对 PET 纤维进行抗菌与阻燃改性。结果表明,在 90℃、30 min 条件下 ChCl/OA 即可对 PET 纤维具有良好的处理效,在该条件下,经溶解有 CTS 的 ChCl/OA (质量浓度为 1 %) 处理的 PET 纤维表面负载有 CTS 成分,对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 92.04 %和 92.16 %,同时纤维亲水性能显著提升, WCA 从 142.3°下降至 0°。采用含有功能性材料的 ChCl/GH/PH DES 通过浸涂法对 PET 纤维进行阻燃改性,最佳改性条件为:90℃条件下处理 120 min 后在 100℃的烘箱中反应 2 h。改性后的 FR-PET 纤维成功接枝到 DES2 体系中磷酸的-P, FR-PET 的阻燃性能得到了明显的提升, LOI 相较于未改性 PET 增长了 11.18 %,损毁长度从 22.5 cm 缩短至 6.7 cm,且无熔滴。

5.2 展望

本论文通过胆碱类 DES 分别针对 PET 纤维的表面改性与分散染料预聚体的溶解处理、改性 PET 纤维与液体分散染料的低温、无助剂的染色性能以及对功能 PET 织物的制备及其性能研究三大板块的系统实验和研究,对 PET 纤维表面极度疏水、纤维结构紧密以及染色助剂污染排放大、染色加工技术受限、PET 功能性衍生产品少、应用领域受限制等缺点提供了较好的解决方案,为 PET 今后在染色印染加工以及功能性材料的开发等领域打下了良好的实验基础,但由于时间以及其他原因限制,本论文仍有许多问题有待进一步研究:

(1) 本论文遴选了三种酸碱性不同、应用广且易于获得的胆碱类低共熔溶剂作为改性溶剂,最终筛选出酸性的 ChCl/OA DES 体系,改性 PET 纤维并未达到较为理想的亲水效果,在此基础上可以继续在此酸性体系的 DES 中细分出其他 DES 作为改性溶液作用于 PET 纤维,观察其亲水性能是否可以得到进一步提升。

(2) 本论文对于 DES 处理作用及染色性能的作用机制可做进一步深入探索,有助于 DES 改性 PET 相关性能与耐久性能的提升以及终端衍生产品的开发提供更加坚实的实验基础。

(3) 可进一步研究纤维表面功能改性新技术的其他功能化,如导电性能,发掘其更多领域中的应用可能性。

参考文献

- [1] Schmiedgruber M, Hufenus R, Mitrano D M. Mechanistic understanding of microplastic fiber fate and sampling strategies: Synthesis and utility of metal doped polyester fibers [J]. *Water Research*, 2019, 155: 423-430.
- [2] Erdogan G, Yucel S, Bilisik K. Textured Polyester Fiber in Three-Dimensional (3D) Carpet Structure Application: Experimental Characterizations under Compression-Bending-Abrasion-Rubbing Loading [J]. *Polymers*, 2023, 15(14): 3006
- [3] Kahoush M, Kadi N. Towards sustainable textile sector: Fractionation and separation of cotton/polyester fibers from blended textile waste [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, 34: e00513.
- [4] Elabid A E A, Zhang J, Shi J J, et al. Improving the low temperature dyeability of polyethylene terephthalate fabric with dispersive dyes by atmospheric pressure plasma discharge [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 375: 26-34.
- [5] Krifa N, Miled W, Behary N, et al. Dyeing performance and antibacterial properties of air-atmospheric plasma treated polyester fabric using bio-based Haematoxylum campechianum L. dye, without mordants [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 19:100372.
- [6] Baig G A. Coloration of poly(lactic acid) based textiles - a review [J]. *Polimery*, 2020, 65(6): 417-429.
- [7] Zuo C L, Liu Y S, Guo Y B, et al. Preparation of a copper porphyrin derivative and its surface modification for simultaneously endowing PET fibers with dyeing, flame retardant and anti-dripping performance [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 209:110273.
- [8] Dong X, Duan R T, Ni Y P, et al. Fire behavior of novel imidized norbornene-containing poly(ethylene terephthalate) copolymers: Influence of retro-Diels-Alder reaction at high temperature [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 146: 105-112.
- [9] Fang P T, Lu X M, Zhou Q, et al. Controlled alcoholysis of PET to obtain oligomers for the preparation of PET-PLA copolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138988.
- [10] Pouloupoulou N, Kasmi N, Siampani M, et al. Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(alkylene furanoate)/Poly(alkylene terephthalate) (PAF/PAT) Blends [J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 556.
- [11] Chen L, Guo Y, Fu T, et al. Targeted Copolymerization in Amorphous Regions for Constructing Crystallizable Functionalized Copolymers [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(9): 4412-4422.
- [12] Harifi T, Montazer M. Application of sonochemical technique for sustainable surface modification of polyester fibers resulting in durable nano-sonofinishing [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 158-168.
- [13] Lee S. Superhydrophobicity and conductivity of polyester-conductive fabrics using alkaline hydrolysis [J]. *Rsc Advances*, 2022, 12(35): 22911-22921.

- [14] Kong Q, Li Z G, Zhang Z L, et al. Functionalization of PET fabric via silicone based organic-inorganic hybrid coating [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 430-437.
- [15] Hansen B B, Spittle S, Chen B, et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1232-1285.
- [16] Nam N N, Do H D K, Trinh K T L, et al. Design Strategy and Application of Deep Eutectic Solvents for Green Synthesis of Nanomaterials [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(7): 1164.
- [17] Li M H, Rao C, Ye X Q, et al. Applications for natural deep eutectic solvents in Chinese herbal medicines [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2023, 13: 1104096.
- [18] Favero U G, Schaeffer N, Passos H, et al. Solvent extraction in non-ideal eutectic solvents - Application towards lanthanide separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123592.
- [19] Suopajarvi T, Sirviö J A, Liimatainen H. Nanofibrillation of deep eutectic solvent-treated paper and board cellulose pulps [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 167-175.
- [20] 付政, 李敏, 何颖婷, 等. 纳米包覆分散染料的制备及其免水洗染色性能[J]. *纺织学报*, 2022, 43(09): 129-136.
- [21] Burkinshaw S M. The roles of elevated temperature and carriers in the dyeing of polyester fibres using disperse dyes: Part 3 model of dye adsorption based on dye solubility [J]. *Coloration Technology*, 2024, DOI: 10.1111/cote.12745.
- [22] 郑嫚嫚, 杨其亮, 赵振国, 等. 分散染料在低共熔溶剂中的溶解性能[J]. *安徽工程大学学报*, 2023, 38(03): 37-42.
- [23] He J J, Luo Y. Novel carboxylate comb-like dispersant used in disperse dyes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(20): 52147.
- [24] 王素利, 郭振福, 庚丽丽. 基于低共熔溶剂的液液微萃取技术测定食用油中的新烟碱类杀虫剂[J]. *食品科学*, 2021, 42(08): 277-282.
- [25] 艾丽, 朱亚伟. 液体分散染料的技术进步及应用[J]. *印染*, 2019, 45(24): 47-52.
- [26] Qin Y L, Yuan M J, Hu Y B, et al. Preparation and interaction mechanism of Nano disperse dye using hydroxypropyl sulfonated lignin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 152: 280-287.
- [27] 石瑜博, 艾丽, 肖瀛洲, 等. 水基液体分散染料的放置稳定性评价研究[J]. *丝绸*, 2021, 58(07): 44-50.
- [28] 王纯怡, 吴伟, 王健, 等. C.I.分散棕 19 在超临界 CO₂ 及水中溶解性的分子动力学模拟[J]. *纺织学报*, 2020, 41(09): 95-101.
- [29] Ding Y Y, Ye M Q, Han A J, et al. Preparation and characterization of encapsulated CI pigment yellow 12 via ball-milling and mini-emulsion polymerization [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117: 69-75.
- [30] Yin X, Xu W F, Pu Y, et al. Preparation of Aqueous Nanodispersions of Disperse Dye by High-Gravity Technology and Spray Drying [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2020, 43(10): 2118-2125.

- [31] Elshemy N S, El-Sayad H S, Abd El-Rahman A A, et al. Optimization and Characterization of Prepared Nano-Disperse Dyes via a Sonication Process and Their Application in Textile Dyeing and Printing [J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(12): 2540-2549.
- [32] 申盛伟, 汪洋, 朱兵兵, 等. 超细粉体制备技术研究进展[J]. *环境工程*, 2014, 32(09): 102-105+124.
- [33] Altay P, Özcan G, Tekçin M, et al. Comparison of conventional and ultrasonic method for dyeing of spunbond polyester nonwoven fabric [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 768-775.
- [34] 付政, 关玉, 孙素梅, 等. 纳米分散染料胶囊的制备及其对涤纶织物轧染染色性能[J]. *精细化工*, 2022, 39(05): 1035-1043.
- [35] Sun L N, Huang L Q, Wang X L, et al. Synthesis and Structural Characterization of Sequential Structure and Crystallization Properties for Hydrophilic Modified Polyester [J]. *Polymers*, 2020, 12(8):1733, 1–18.
- [36] Kabir S M M, Koh J. Alkaline weight reduction and dyeing properties of black dope-dyed poly(ethylene terephthalate) microfibre fabrics [J]. *Coloration Technology*, 2017, 133(3): 209-217.
- [37] Agnhage T, Perwuelz A, Behary N. Eco-innovative coloration and surface modification of woven polyester fabric using bio-based materials and plasma technology [J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 86: 334-341.
- [38] Gao Z T, Qu D H, Qu Y P, et al. A Novel Jig Dyeing Apparatus for Dyeing Polyester with Supercritical Carbon Dioxide and its Dyeing Effect [J]. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(3): 745-750.
- [39] Li H, Pei L J, Zhang H J, et al. Extraction of Cyclic Oligomer and Their Influence on Polyester Dyeing in a Silicone Waterless Dyeing System [J]. *Polymers*, 2021, 13(21): 3687.
- [40] Huang M L, Wu Y Z, Yi N B, et al. Structural colouration on textile fabrics with thin-film coating via magnetron sputtering: A review [J]. *Surface Engineering*, 2022, 38(10-12): 830-45.
- [41] Zhang X, Jiang S X, Cai M, et al. Magnetron sputtering deposition of Ag/Ag₂O bilayer films for highly efficient color generation on fabrics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13342-13349.
- [42] Aizamddin M F, Mahat M M, Ariffin Z Z, et al. Antibacterial Performance of Protonated Polyaniline-Integrated Polyester Fabrics [J]. *Polymers*, 2022, 14(13): 2617.
- [43] Ribeiro A I, Shvalya V, Cvelbar U, et al. Stabilization of Silver Nanoparticles on Polyester Fabric Using Organo-Matrices for Controlled Antimicrobial Performance [J]. *Polymers*, 2022, 14(6): 1138.
- [44] Feng J D, Xu S J, Pan G W, et al. Clean preparation of washable antibacterial polyester fibers by high temperature and high pressure hydrothermal self-assembly [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 1740-1751.
- [45] Li J Y, Meng Y B, Liu J, et al. Antibacterial waterborne polyacrylate coated fabric with underwater superoleophobicity and underoil superhydrophobicity

- p>for continuous oil/water separation [J].
- Progress in Organic Coatings*
- , 2022, 173: 107149.
- [46] Allehyani E S, Almulaiky Y Q, Al-Harbi S A, et al. In Situ Coating of Polydopamine-AgNPs on Polyester Fabrics Producing Antibacterial and Antioxidant Properties [J]. *Polymers*, 2022, 14(18): 3794.
- [47] Feng J D, Feng L L, Xu S J, et al. Universal Preparation Strategy for Ultradurable Antibacterial Fabrics through Coating an Adhesive Nanosilver Glue [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(14): 2429.
- [48] Abdel-Wahab B F, Bekheit M S, Mashaly H M, et al. Novel Dinitrophenylhydrazones Containing 1,2,3-Triazole Nucleus as Disperse Dyes for Polyester Fabric Dyeing and Functional Finishing and Antibacterial Activities [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2023, 43(4): 3342-3352.
- [49] Fahmy H M, Aly A A, Sayed S M. Graft copolymerization of N-vinylpyrrolidone onto stearyl alcohol to impart water repellency and antibacterial properties for cotton/polyester fabric [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 105: 176-182.
- [50] Zhou J L, Wang Y P, Pan W N, et al. High thermal stability Cu₂O@OZrP micro-nano hybrids for melt-spun excellent antibacterial activity polyester fibers [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 81: 58-66.
- [51] Hu X J, Yang L, Zhang Y, et al. Biomimetic helical fiber cellulose acetate/thermoplastic polyurethanes photodynamic antibacterial membrane: Synthesis, characterization, and antibacterial application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126737.
- [52] Fang Y C, Sun W H, Liu H L, et al. Construction of eco-friendly flame retardant and dripping-resistant coating on polyester fabrics [J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(8): 1067-1073.
- [53] Huo S Q, Song P A, Yu B, et al. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives [J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114: 101366.
- [54] Zhang A Y, Wang W H, Dong Z F, et al. Mechanical, Thermal Stability, and Flame Retarding Properties of Phosphorus-Modified PET Blended with DOPO-POSS [J]. *Acs Omega*, 2022, 7(50): 46277-46287.
- [55] Abdalrhman H a O, Pan Y Y, Gu H D, et al. Synthesis of DOPO-Based Phosphorus-Nitrogen Containing Hyperbranched Flame Retardant and Its Effective Application for Poly(ethylene terephthalate) via Synergistic Effect [J]. *Polymers*, 2023, 15(3): 662.
- [56] 应丽丽. 低共熔溶剂作用聚乳酸纤维的表面改性与功能化修饰研究 [D]. 安徽: 安徽工程大学, 2022.
- [57] Hatami M, Sharifi A, Karimi-Maleh H, et al. Simultaneous improvements in antibacterial and flame retardant properties of PET by use of bio-nanotechnology for fabrication of high performance PET bionanocomposites [J]. *Environmental Research*, 2022, 206: 112281.

- [58] Xiang Y S, Gao Y, Xu G M, et al. Thermal degradation behavior and flame retardant properties of PET/DiDOPO conjugated flame retardant composites [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1018998.
- [59] Qi L Y, Wang B Y, Zhang W J, et al. Durable flame retardant and dip-resistant coating of polyester fabrics by plasma surface treatment and UV-curing [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 172: 107066.
- [60] Suna Y, Zhao J Y, Guo Y X, et al. Synthesis and application of silicone modified flame retardant for polyester fabric [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 680: 132679.
- [61] Prabhune A, Dey R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 379: 121676.
- [62] Omar K A, Sadeghi R. Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 384: 121899.
- [63] Macário I P E, Ventura S P M, Pereira J L, et al. The antagonist and synergist potential of cholinium-based deep eutectic solvents [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 597-602.
- [64] Busic V, Molnar M, Tomicic V, et al. Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents as Green Effective Medium for Quaternization Reactions [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7429.
- [65] Juric T, Uka D, Holló B B, et al. Comprehensive physicochemical evaluation of choline chloride-based natural deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 116968.
- [66] Sazali A L, Almasoud N, Amran S K, et al. Physicochemical and thermal characteristics of choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139485.
- [67] Boostani B, Bidoki S M, Fattahi S. Using an eco-friendly deep eutectic solvent for waterless anti-felting of wool fibers [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 386: 135732.
- [68] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2003, (1): 70-71.
- [69] Hayat N, Hussain A, Lohano H D. Eco-labeling and sustainability: A case of textile industry in Pakistan [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252: 119807.
- [70] De Oliveira C R S, Júnior A H D, Mulinari J, et al. Textile Re-Engineering: Eco-responsible solutions for a more sustainable industry [J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2021, 28: 1232-1248.
- [71] Ying L L, Zhao H T, Li C L, 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.
- [72] Zhang Y Y, Ying L L, Wang Z Q, et al. Unexpected hydrophobic to hydrophilic transition of PET fabric treated in a deep eutectic solvent of choline chloride and oxalic acid [J]. *Polymer*, 2021, 234: 124246.

- [73] Xu J, Zhi Y F, Chen L Y, et al. Environmental and performance assessment of hydrophobic and flame-retardant cotton fabrics modified with functional integrated graphene [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(6): 4104-4117.
- [74] Li D Y, Liu L X, Wang Q W, et al. Functional Polyaniline/MXene/Cotton Fabrics with Acid/Alkali-Responsive and Tunable Electromagnetic Interference Shielding Performances [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(10): 12703-12712.
- [75] He X M, Zhu T, Mao H Y, et al. Chitin Whisker/Dopamine Enhancing In-Situ Generation of Silver Nanoparticles for Fabricating Functional Silk Fabrics [J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(5): 1649-1660.
- [76] Lu Z Q, Li D Y, Yuan Z S. Polypyrrole coating on aramid fabrics for improved stab resistance and multifunction [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2022, 17, DOI:10.1177/15589250221081856.
- [77] Xu Q B, Wang X Y, Wang P, et al. Sustainable and superhydrophobic coating from epoxidized soybean oil and stearic acid on cotton fabric etched by deep eutectic solvent [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101211.
- [78] Li J T, Zhang M Z, He J L, et al. Development of multifunctional ionogels derived from a dynamic deep eutectic solvent [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(57): 8814-8817.
- [79] Bhatt J, Mondal D, Devkar R V, et al. Synthesis of functionalized N-doped graphene DNA hybrid material in a deep eutectic solvent [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(15): 4297-4302.
- [80] Khose R V, Bondarde M P, Some S. Novel bio-inspired deep eutectic solvent and graphene functionalized deep eutectic solvent as an efficient flame retardant material for cotton fabric [J]. *Cellulose*, 2021, 28(17): 11199-11208.
- [81] Hasanzadeh E, Mirmohamadsadeghi S, Karimi K. Enhancing energy production from waste textile by hydrolysis of synthetic parts [J]. *Fuel*, 2018, 218: 41-48.
- [82] Sahu M, Hajra S, Panda S, et al. Waste textiles as the versatile triboelectric energy-harvesting platform for self-powered applications in sports and athletics [J]. *Nano Energy*, 2022, 97: 107208.
- [83] Paparella A N, Perrone S, Salomone A, et al. Use of Deep Eutectic Solvents in Plastic Depolymerization [J]. *Catalysts*, 2023, 13(7): 1035.
- [84] Wang Q, Yao X Q, Geng Y R, et al. Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly(ethylene terephthalate)(PET) [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(4): 2473-2479.
- [85] Liu L F, Yao H Y, Zhou Q, et al. Recycling of full components of polyester/cotton blends catalyzed by betaine-based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107512.
- [86] Zhang Y H, Wang S Z, Fang Z Q, et al. Molecular design and experimental study of deep eutectic solvent extraction of keratin derived from feathers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241: 124512.
- [87] Tong J Q, Hu W C, Qin Y Z, et al. Deep eutectic solvent pretreatment for green preparation of nanocellulose [J]. *Cellulose*, 2023, 30(8): 4773-4792.

- [88] Choline Chloride-based Deep Eutectic Solvents for Degradation of Waste Cotton Fibrics to 5-Hydroxymethylfurfural [J]. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(1): 98-106.
- [89] Wang D Y, Tang R C. Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Materials Letters*, 2018, 231: 217-220.
- [90] Mouro C, Gomes A P, Costa R V, et al. The Sustainable Bioactive Dyeing of Textiles: A Novel Strategy Using Bacterial Pigments, Natural Antibacterial Ingredients, and Deep Eutectic Solvents [J]. *Gels*, 2023, 9(10): 800.
- [91] Pawar S S, Maiti S, Biranje S, et al. A novel green approach for dyeing polyester using glycerine based eutectic solvent as a dyeing medium [J]. *Heliyon*, 2019, 5(5): e01606.
- [92] Jiang Z, Cui Y F, Zheng G L, et al. An innovative, low-cost and environment-friendly approach by using a deep eutectic solvent as the water substitute to minimize waste in the textile industry and for better clothing performance [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(15): 5904-5917.
- [93] Hussain N, Hussain S, Mehdi M, et al. Introducing Deep Eutectic Solvents as a Water-Free Dyeing Medium for Poly (1,4-cyclohexane Dimethylene Isosorbide Terephthalate) PICT Nanofibers [J]. *Polymers*, 2021, 13(16): 2594.
- [94] Haripadmam P C, Beryl C, Philip R. Optical Limiting Properties of the Natural Dye Extract from *Alternanthera brasiliana* Leaves [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51(7): 3364-3371.
- [95] Kumbhar S, Hankare P, Sabale S, et al. Eco-friendly dyeing of cotton with brown natural dye extracted from *Ficus amplissima* Smith leaves [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 1161-1166.
- [96] Dalmaz A, Özak S S. Green deep eutectic solvent assisted liquid-liquid microextraction procedure for Sunset Yellow dye in effervescent vitamin C tablets [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2022, 19(6): 2359-2366.
- [97] Martins R, Mouro C, Pontes R, et al. Ultrasound-assisted extraction of bioactive pigments from *Spirulina platensis* in natural deep eutectic solvents [J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 88.
- [98] Liu Y H, Li J, Fu R Z, et al. Enhanced extraction of natural pigments from *Curcuma longa* L. using natural deep eutectic solvents [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 140: 111620.
- [99] Stupar A, Seregelj V, Ribeiro B D, et al. Recovery of β -carotene from pumpkin using switchable natural deep eutectic solvents [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 76: 105638.
- [100] Meenu M, Bansal V, Rana S, et al. Deep eutectic solvents (DESs) and natural deep eutectic solvents (NADESs): Designer solvents for green extraction of anthocyanin [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 34: 101168.
- [101] Asla A, Martínez-Rico O, Otero P, et al. Water decolorization using tuned ternary Deep Eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 381: 121832.
- [102] Priyadharshini S D, Babu P S, Manikandan S, et al. Phycoremediation of wastewater for pollutant removal: A green approach to environmental

- protection and long-term remediation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 117989.
- [103] Sadiq A C, Olasupo A, Rahim N Y, et al. Comparative removal of malachite green dye from aqueous solution using deep eutectic solvents modified magnetic chitosan nanoparticles and modified protonated chitosan beads [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106281.
- [104] Kaur P, Rajani N, Kumawat P, et al. Performance and mechanism of dye extraction from aqueous solution using synthesized deep eutectic solvents [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 539: 85-91.
- [105] Shao D Y, Xu C H, Wang H B, et al. Enhancing the Dyeability of Polyimide Fibers with the Assistance of Swelling Agents [J]. *Materials*, 2019, 12(3): 347.
- [106] Pawar S S, Athalye A, Adivarekar R V. Solvent Assisted Dyeing of Silk Fabric Using Deep Eutectic Solvent as a Swelling Agent [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(2): 405-411.
- [107] Sirviö J A, Haataja R, Kantola A M, et al. Insights into the role of molar ratio and added water in the properties of choline chloride and urea-based eutectic mixtures and their cellulose swelling capacity [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(46): 28609-28620.
- [108] Zhang H, Lang J Y, Lan P, et al. Study on the Dissolution Mechanism of Cellulose by ChCl-Based Deep Eutectic Solvents [J]. *Materials*, 2020, 13(2), DOI:10.3390/ma13020278.
- [109] Ibrahim R K, Hayyan M, Alsaadi M A, et al. Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 276: 794-800.
- [110] Zhou L J, Shi L L, Liu J N, et al. Determination of nine sensitizing disperse dyes in activated sludge by ultrasound-assisted liquid-liquid extraction-ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(2): 487-494.
- [111] 许青波. “雾聚合”法制备功能性棉织物的研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学, 2020.
- [112] Wang C F, Chen Y B, Hu X Y, et al. In-situ synthesis of PA/PVDF composite hollow fiber membranes with an outer selective structure for efficient fractionation of low-molecular-weight dyes-salts [J]. *Desalination*, 2021, 503: 114957.
- [113] Delgado-Mellado N, Larriba M, Navarro P, et al. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 260: 37-43.
- [114] Perkins S L, Painter P, Colina C M. Experimental and Computational Studies of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, 59(11): 3652-3662.

- [115] Yang H X, Reddy R G. Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 513-519.
- [116] Vieira L, Schennach R, Gollas B. The effect of the electrode material on the electrodeposition of zinc from deep eutectic solvents [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 197: 344-352.
- [117] Vilková M, Plotka-Wasyłka J, Andruch V. The role of water in deep eutectic solvent-base extraction [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 304: 112747.
- [118] Grau J, Azorín C, Benedé J L, et al. Use of green alternative solvents in dispersive liquid-liquid microextraction: A review [J]. *Journal of Separation Science*, 2022, 45(1): 210-222.
- [119] Wang J P, Cheng W Q, Gao Y Y, et al. Mechanism of Accelerant on Disperse Dyeing for PET Fiber in the Silicone Solvent Dyeing System [J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 520.
- [120] Sun Y F, Liu C Y, Hong Y, et al. Synthesis and application of self-crosslinking and flame retardant waterborne polyurethane as fabric coating agent [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105323.
- [121] Klébert S, Tilajka S, Románszki L, et al. Degradation phenomena on atmospheric air plasma treatment of polyester fabrics [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 22: 100826.
- [122] Masoomi M, Tavangar M, Razavi S M R. Preparation and investigation of mechanical and antibacterial properties of poly(ethylene terephthalate)/chitosan blend [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(96): 79200-79206.
- [123] Niu H X, Nabipour H, Wang X, et al. Phosphorus-Free Vanillin-Derived Intrinsically Flame-Retardant Epoxy Thermoset with Extremely Low Heat Release Rate and Smoke Emission [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(15): 5268-5277.
- [124] Qiu S L, Zhou Y F, Ren X Y, et al. Construction of hierarchical functionalized black phosphorus with polydopamine: A novel strategy for enhancing flame retardancy and mechanical properties of polyvinyl alcohol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126212.
- [125] Ren Y, Zhao Z Y, Jiang W W, et al. Preparation of Y₂O₃/TiO₂-Loaded Polyester Fabric and Its Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation [J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2760.
- [126] Airinei A, Homocianu M, Dorohoi D O. Changes induced by solvent polarity in electronic absorption spectra of some azo disperse dyes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 157(1): 13-17.
- [127] Mohammadi A, Yazdanbakhsh M R, Farahnak L. Synthesis and evaluation of changes induced by solvent and substituent in electronic absorption spectra of some azo disperse dyes [J]. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 89: 238-242.
- [128] Huang J K, Mo X M, Fu H Y, et al. Tyndall-effect-enhanced supersensitive naked-eye determination of mercury (II) ions with silver nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2021, 344: 130218.

- [129] Singh A, Choi R, Choi B, et al. Synthesis and properties of some novel pyrazolone-based heterocyclic azo disperse dyes containing a fluorosulfonyl group [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 95(3): 580-586.
- [130] Wang S L, Gao L B, Hou A Q, et al. Design, synthesis of novel bisazo disperse dyes: Structure analysis and dyeing performance on PET [J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 196, DOI:10.1016/j.dyepig.2021.109761.
- [131] Mcyotto F, Wei Q N, Macharia D I K, et al. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126674.
- [132] Fang S J, Feng G F, Guo Y Q, et al. Synthesis and application of urethane-containing azo disperse dyes on polyamide fabrics [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 176: 108225.
- [133] Wang Z Q, Li C, Zhang H L, et al. 1-Aminoanthraquinone Diazonium Salt on the Coupling Modification Dyeing of Silk Fibroin with Enhanced Color Fastness [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(10): 2134-2138.
- [134] Tsai C H, Huang W C, Wang W S, et al. Reduced graphene oxide/macrocyclic iron complex hybrid materials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 495: 111-221.
- [135] 张奔. 分散染料微胶囊非条件配色及相关机理研究 [D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [136] 苗俊华. 非水介质体系中涤纶织物的分散染料染色性能及机理研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学, 2021.
- [137] Sun Z X, Yue Y, He W D, et al. The antibacterial performance of positively charged and chitosan dipped air filter media [J]. *Building and Environment*, 2020, 180: 107020.
- [138] Tan J C, Deng H J, Lu F F, et al. Antibacterial Nanocellulose-TiO₂/Polyester Fabric for the Recyclable Photocatalytic Degradation of Dyes [J]. *Polymers*, 2023, 15(22): 4376.
- [139] 万颖萍, 王宗乾, 王英泮, 等. 抗菌羽绒的短流程制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2023, 44(01): 149-155.
- [140] Zemljic L F, Tkavc T, Vesel A, et al. Chitosan coatings onto polyethylene terephthalate for the development of potential active packaging material [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 697-703.
- [141] Behary N, Perwuelz A, Campagne C, et al. Adsorption of surfactin produced from *Bacillus subtilis* using nonwoven PET (polyethylene terephthalate) fibrous membranes functionalized with chitosan [J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2012, 90: 137-143.
- [142] Yan B B, Zhou Q Q, Zhu X W, et al. A superhydrophobic bionic coating on silk fabric with flame retardancy and UV shielding ability [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 929-939.
- [143] Zhang Z B, Zhao Z Y, Zheng Z Z, et al. Functionalization of polyethylene terephthalate fabrics using nitrogen plasma and silk fibroin/chitosan microspheres [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143481.

- [144] Younis A A. Optimization of mechanical, thermal, and ignition properties of polyester fabric using urea and phosphoric acid [J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2020, 49(6): 791-808.
- [145] He Q, Wang J W, Wang G F, et al. Construction of a durable superhydrophobic flame-retardant coating on the PET fabrics [J]. *Materials & Design*, 2023, 233: 112258.
- [146] Zou B, Qiu S L, Ren X Y, et al. Combination of black phosphorus nanosheets and MCNTs via phosphorus-carbon bonds for reducing the flammability of air stable epoxy resin nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121069.
- [147] Jiang Z M, Li H, He Y W, et al. Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 765-775.
- [148] Qiu S L, Ren X Y, Zhou X, et al. Nacre-Inspired Black Phosphorus/Nanofibrillar Cellulose Composite Film with Enhanced Mechanical Properties and Superior Fire Resistance [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36639-36651.
- [149] 包鑫, 陈明双, 李发美, 等. 涤纶织物的阻燃抗熔滴整理[J]. *印染*, 2023, 49(02): 50-54.

攻读学位期间发表的论文目录

发表的论文

1. **Zheng M**, Sun Y, Li C, et al. A novel and eco-friendly approach for dyeing polyester fabrics by liquid disperse dyes treated with deep eutectic solvent[J]. Coloration Technology.DOI: 10.1111/cote.12673. (本人第一作者)
2. **Zheng M**, Yang Y, Yang H, et al. Surface Modification and Antibacterial Functionalization of Polyester Fabrics Using Deep Eutectic Solvent and Its Composite Solution[J]. Fibers and Polymers, 2024, 25(2): 557-564. (本人第一作者)
3. **郑嫚嫚**,杨其亮,赵振国等.分散染料在低共熔溶剂中的溶解性能[J].安徽工程大学学报,2023,38(03):37-42. (本人第一作者)

申请的专利

1. 王宗乾;**郑嫚嫚**;李长龙;王鹏;王勇;杨海伟;张蕙;郭明明.一种染料微纳米化的方法. 中国发明专利, CN202210848057.1. 2023-08-18 (授权发明专利) .
2. 王宗乾;**郑嫚嫚**;王鹏;盛红梅;杨海伟;钟辉.一种提升涤纶织物染色品质的快速高效前处理工艺.中国发明专利, CN202210221483.2.2023-08-29 (授权发明专利) .
3. 王宗乾;**郑嫚嫚**;孙瑞霞;王鹏;卜凡;王心雨.一种提升纺织品染色重现性的方法、染色液专用分散剂. 中国发明专利, CN202111327314.9. 2021-12-28 (实审发明专利) .

获批研究生创新基金项目

1. 环保型高稳定分散染料溶液的制备及其对 PET 纤维织物的染色性能, 安徽工程大学研究生创新项目 (编号: 2022-12)

获得的奖项荣誉

1. 荣获安徽工程大学 2023 年度“优秀共产党员”荣誉称号
2. 荣获 2022-2023 学年度“优秀学生干部”荣誉称号
3. 第八届安徽省“互联网+”创新创业大赛高教主赛道铜奖 (排名第二)
4. 第九届安徽省“互联网+”大学生创新创业大赛银奖 (排名第一)

5. 第十届“挑战杯”安徽省大学生课外学术科技作品竞赛铜奖（排名第一）
6. 第十二届芜湖大学生专利创新创业大赛特等奖（排名第二）
7. 第二届全国纺织高校先进印染大赛鼓励奖（排名第一）
8. 第二届全国纺织高校先进印染大赛三等奖（排名第二）

致 谢

时光荏苒，我的硕士生涯已经进入尾声。这三年的时光漫长又短暂，其中充满了酸甜苦辣，更有收获和成长。几年来感谢陪伴我一起度过美好时光的每位尊敬的老师和亲爱的同学，正是你们的帮助，我才能克服困难，正是你们的指导，我才能解决遗憾，直到学业的顺利完成。

“桃李不言，下自成蹊”我要衷心地感谢我的恩师：王宗乾教授。初次见王老师时，便从他身上感受到了无形而强大的气场，这三年来，王老师教我的不仅是在学术上要实事求是，同时在为人处世方面也要谦虚真诚。本论文从实验方

案的制定到论文的成形，每一步都离不开老师的悉心指导。得遇良师，何其有幸。三年来他以严格的标准要求着我们却在无声处给予我们关心和鼓励，毫不吝惜地把最好的平台和资源提供给学生，能有机会和更多高层次人群接触、学习。他渊博的专业知识、求真务实的工作态度以及掌控全局的大局观让我佩服万分。在此谨向王宗乾老师表示我最诚挚的敬意和感谢。其次，我要感谢 416 课题组的所有老师们，感谢这三年的学习中有你们的陪伴和指导；感谢我的师兄师姐、师弟师妹、室友、朋友，在我遇到困难时给予我帮助，温暖我前进的道路。

还要感谢多年来一直给予我充分的理解和支持的父母，感谢他们一如既往的鼓励和无微不至的关爱！

最后感谢安徽工程大学为我提供了舒适的学习和生活环境，让我在这里能够安心地完成学业！