

分类号：TS195.6

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220410110

题 目 低共熔溶剂体系下蚕丝纤维的前处理与功能改性  
技术研究

英文并列

题 目 RESEARCH ON PRETREATMENT AND  
FUNCTIONAL MODIFICATION OF SILK  
FIBERS IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS

学生姓名：张蕙

指导老师：王宗乾（教授）

校外导师：金鲜花

专 业：材料与化工

研究方向：先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期：2025 年 5 月 16 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：张 蓁

日期：2025 年 5 月 23 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：张 蓁

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：孙 乾

日期：2025 年 5 月 23 日

## 低共熔溶剂体系下蚕丝纤维的前处理与功能改性技术研究

## 摘 要

蚕丝纤维，因其独特的天然光泽、优异的服用舒适性能和生物相容性，广泛应用于高档服装、家纺用纺织品以及复合材料等领域。前处理和功能改性是蚕丝印染加工的核心工艺，针对现有前处理脱胶工艺以及功能整理中存在的能耗高、纤维损伤大、环境污染等问题，开发高效、环保的脱胶工艺及功能改性技术是非常必要的。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 分别用于对蚕丝纤维的处理和天然色素的高效提取，探究 DES 处理对蚕丝纤维、色素结构及其染色性能的影响，通过相关测试分析，进一步揭示 DES 处理对蚕丝脱胶及染色的作用机制；此外，将 DES 处理与 BTCA 整理相结合，并用于对蚕丝纤维的功能改性，探究内在作用机制。具体研究内容和研究结果如下：

（1）低共熔溶剂体系下蚕丝前处理工艺及其作用机制。以氯化胆碱（ChCl）为氢键受体，分别以乙二醇（EG）、尿素（Urea）、草酸（OA）、草酸二水合物（OA·2H<sub>2</sub>O）为氢键供体，制备不同 DES 体系，通过 pH、黏度表征分析制备 DES 的物化特性，并用于对蚕丝的脱胶处理。研究表明：ChCl/OA·2H<sub>2</sub>O DES 在 90℃、80 min 条件下脱胶率达 24.5%，脱胶蚕丝的白度达到 60.1%，相较于尿素、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 脱胶工艺，脱胶时间显著缩短，纤维损伤率低。结合 SEM 及 XRD 分析表明，DES 的脱胶机制系膨润后溶解脱胶，蚕丝纤维直径由 9.6 μm 膨胀至 11.2 μm，丝胶层逐步溶解至完全剥离；脱胶蚕丝的β-折叠结构峰强度增强，silk I 结构衍射峰减弱，证实 DES 通过氢键破坏与渗透溶胀协同作用高效脱胶，同时保留丝素结构完整性。

（2）低共熔溶剂体系用于天然色素的提取及其对蚕丝的染色性能。对 DES 处理后色素溶液的性能及染色织物的颜色属性、服用性能进行分析，研究结果表明，采用 ChCl/Urea DES 可实现对板栗壳色素的高效提取，萃取率较乙醇法显著提升。板栗壳色素 DES 提取液直接用于脱胶蚕丝的染色，匀染性优异，且染色后织物对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌抑菌率高达 97% 以上，紫外线防护系数（UPF）达到 42.26，且 UVA 的透过率仅为 3.71%，

具有优异的抗紫外线性能。

(3) 低共熔溶剂预处理协同 BTCA 用于蚕丝的抗皱功能整理。将 ChCl/OA DES 预处理与 BTCA 整理相结合, 探究了改性前后蚕丝织物的化学结构与抗折皱性能。研究表明, DES 刻蚀显著增加纤维表面粗糙度, C-C 键含量降低, C-O/C-N 及 C=O 键含量显著增加, 暴露出更多羟基活性位点, 促进 BTCA 酯化交联。改性后织物的增重率提升, 白度和透气性略有降低, 折皱回复角提升至  $164.8^{\circ}$ , 抗折皱性能显著提升。

**关键词:** 低共熔溶剂, 蚕丝, 脱胶, 天然色素, 染色性能, 功能性

---

# RESEARCH ON PRETREATMENT AND FUNCTIONAL MODIFICATION OF SILK FIBERS IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS

## ABSTRACT

Silk fiber is widely used in high-end clothing, home textiles and composite materials because of its unique natural luster, excellent wearing comfort and biocompatibility. Pretreatment and functional modification are the core processes of silk printing and dyeing processing. In view of the problems of high energy consumption, fiber damage and environmental pollution in the existing pretreatment degumming process and functional finishing, it is necessary to develop an efficient and environmentally friendly degumming process and functional modification technology. Deep eutectic solvent (DES) is a rapidly emerging green solvent that can replace traditional organic solvents and ionic liquids, and has broad application prospects in fiber surface modification. In this paper, choline chloride DES was used for the treatment of silk fibers and the efficient extraction of natural pigments, respectively. The effects of DES treatment on the structure and dyeing properties of silk fibers and pigments were investigated. Through relevant test analysis, the mechanism of DES treatment on silk degumming and dyeing was further revealed. In addition, DES treatment was combined with BTCA finishing and used to modify the function of silk fiber to explore the internal mechanism. The specific research contents and results are as follows :

(1) Silk pretreatment process and its mechanism in deep eutectic solvent system. Different DES systems were prepared by using choline chloride (ChCl) as a hydrogen bond acceptor and ethylene glycol (EG), urea (urea), oxalic acid (OA) and oxalic acid dihydrate ( $\text{OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) as hydrogen bond donors, respectively. The physicochemical properties of the prepared DES were analyzed by pH and viscosity characterization, and used for degumming of silk. The results showed that the degumming rate of  $\text{ChCl}/\text{OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES reached

24.5% at 90°C for 80 min, and the whiteness of the degummed silk reached 60.1%. Compared with the urea and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  degumming process, the degumming time was significantly shortened and the fiber damage rate was low. Combined with SEM and XRD analysis, the degumming mechanism of DES was dissolution and degumming after swelling. The diameter of the silk fiber expanded from 9.6  $\mu\text{m}$  to 11.2  $\mu\text{m}$ , and the sericin layer gradually dissolved to complete peeling. The intensity of the  $\beta$ -sheet structure peak of the degummed silk was enhanced, and the diffraction peak of the silk I structure was weakened, confirming that DES efficiently degummed through the synergistic effect of hydrogen bond destruction and osmotic swelling while retaining the structural integrity of the silk fibroin.

(2) The deep eutectic solvent system is used for the extraction of natural pigments and its dyeing properties for silk. The properties of the pigment solution after DES treatment and the color properties and wearability of the dyed fabric were analyzed. The results showed that  $\text{ChCl/Urea}$  DES could achieve efficient extraction of chestnut shell pigment, and the extraction rate was significantly higher than that of the ethanol method. The chestnut shell pigment DES extract was directly used for the dyeing of degummed silk with excellent levelness. The antibacterial rate of the dyed fabric against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* was as high as 97%, the ultraviolet protection factor (UPF) reached 42.26, and the transmittance of UVA was only 3.71%, which had excellent ultraviolet resistance.

(3) Deep eutectic solvent pretreatment combined with BTCA was used for anti-wrinkle functional finishing of silk. The chemical structure and crease resistance of silk fabrics before and after modification were investigated by combining  $\text{ChCl/OA}$  DES pretreatment with BTCA finishing. The results showed that DES etching significantly increased the surface roughness of the fibers, decreased the content of C-C bonds, and significantly increased the content of C-O/C-N and C=O bonds, exposing more hydroxyl active sites and promoting esterification and crosslinking of BTCA. After modification, the weight gain rate of the fabric increased, the whiteness and air permeability decreased slightly, the crease recovery angle increased to  $164.8^\circ$ , and the crease resistance was significantly improved.

ZHANG Hui(Materials and Chemical Engineering)

Supervised by WANG Zongqian

KEY WORDS: deep eutectic solvents, silk, degumming, natural pigments, dyeing properties, functionality

## 目录

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 摘 要 .....                         | I   |
| ABSTRACT .....                    | III |
| 目录 .....                          | VI  |
| 第 1 章 绪论 .....                    | 1   |
| 1.1 研究背景 .....                    | 1   |
| 1.2 蚕丝前处理及功能改性研究现状及发展趋势 .....     | 1   |
| 1.2.1 蚕丝纤维概述 .....                | 1   |
| 1.2.2 蚕丝的脱胶、漂白 .....              | 3   |
| 1.2.3 蚕丝的功能改性 .....               | 5   |
| 1.3 低共熔溶剂及其在纤维加工领域的应用 .....       | 9   |
| 1.3.1 低共熔溶剂概述 .....               | 9   |
| 1.3.2 低共熔溶剂的性质与应用 .....           | 10  |
| 1.3.3 低共熔溶剂在纤维加工领域中的研究进展 .....    | 13  |
| 1.4 本论文研究目的、内容及创新点 .....          | 17  |
| 1.4.1 本论文的研究目的 .....              | 17  |
| 1.4.2 本论文的研究内容 .....              | 17  |
| 1.4.3 本论文的创新点 .....               | 18  |
| 第 2 章 低共熔溶剂体系下蚕丝前处理工艺及其作用机制 ..... | 19  |
| 2.1 引言 .....                      | 19  |
| 2.2 实验部分 .....                    | 19  |
| 2.2.1 实验材料及化学试剂 .....             | 19  |
| 2.2.2 实验主要设备 .....                | 19  |
| 2.2.3 低共熔溶剂的制备 .....              | 20  |
| 2.2.4 低共熔溶剂对蚕丝的脱胶工艺参数优化 .....     | 20  |
| 2.2.5 低共熔溶剂对蚕丝的辅助漂白 .....         | 20  |
| 2.2.6 测试与表征 .....                 | 20  |
| 2.3 结果与讨论 .....                   | 21  |
| 2.3.1 不同 DES 对蚕丝脱胶性能的影响规律 .....   | 21  |

|       |                                   |    |
|-------|-----------------------------------|----|
| 2.3.2 | 不同脱胶工艺下蚕丝性能对比分析 .....             | 22 |
| 2.3.3 | 微观形貌分析 .....                      | 23 |
| 2.3.4 | 低共熔溶剂脱胶蚕丝表面结构分析 .....             | 24 |
| 2.3.5 | 低共熔溶剂辅助蚕丝漂白性能分析 .....             | 25 |
| 2.3.6 | 蚕丝脱胶机制阐释及模型构建 .....               | 25 |
| 2.4   | 本章小结 .....                        | 26 |
| 第 3 章 | 低共熔溶剂体系用于天然色素的提取及其对蚕丝的染色性能 ..     | 27 |
| 3.1   | 引言 .....                          | 27 |
| 3.2   | 实验部分 .....                        | 27 |
| 3.2.1 | 实验材料及化学试剂 .....                   | 27 |
| 3.2.2 | 实验设备 .....                        | 27 |
| 3.2.3 | 低共熔溶剂的制备 .....                    | 28 |
| 3.2.4 | 低共熔溶剂对天然色素的高效提取 .....             | 28 |
| 3.2.5 | DES 色素提取液用于蚕丝织物的染色 .....          | 28 |
| 3.2.6 | 测试与表征 .....                       | 28 |
| 3.3   | 结果与讨论 .....                       | 29 |
| 3.3.1 | DES 种类对板栗壳色素的作用结构表征 .....         | 29 |
| 3.3.2 | 色素溶解液的结构表征 .....                  | 30 |
| 3.3.3 | 染色蚕丝的颜色指标及耐水洗性能分析 .....           | 32 |
| 3.3.4 | 染色蚕丝的抗菌性能分析 .....                 | 33 |
| 3.3.5 | 染色蚕丝的抗紫外性能分析 .....                | 34 |
| 3.3.6 | 染色机制分析 .....                      | 35 |
| 3.4   | 本章小结 .....                        | 36 |
| 第 4 章 | 低共熔溶剂预处理协同 BTCA 用于蚕丝织物的抗皱整理 ..... | 38 |
| 4.1   | 引言 .....                          | 38 |
| 4.2   | 实验部分 .....                        | 38 |
| 4.2.1 | 实验材料与化学试剂 .....                   | 38 |
| 4.2.2 | 实验设备 .....                        | 38 |
| 4.2.3 | ChCl/OA DES 对蚕丝织物的预处理 .....       | 39 |
| 4.2.4 | 蚕丝织物的抗皱整理 .....                   | 39 |
| 4.2.5 | 测试与表征 .....                       | 39 |

---

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 4.3 结果与讨论 .....                           | 40 |
| 4.3.1 ChCl/OA DES 预处理蚕丝的测试表征 .....        | 40 |
| 4.3.2 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的微观形貌及化学结构 ..... | 41 |
| 4.3.3 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的服用性能分析 .....    | 42 |
| 4.3.4 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的作用机制分析 .....    | 43 |
| 4.4 本章小结 .....                            | 44 |
| 第 5 章 结论与展望 .....                         | 45 |
| 5.1 结论 .....                              | 45 |
| 5.2 展望 .....                              | 45 |
| 参考文献 .....                                | 47 |
| 攻读学位期间发表的论文目录 .....                       | 56 |

## 第1章 绪论

### 1.1 研究背景

蚕丝纤维是一种由家蚕分泌的天然蛋白质纤维，约占全球天然纤维市场的10%。其主要成分是丝素和丝胶<sup>[1]</sup>。蚕丝纤维因其优异的生物相容性、舒适性和良好的机械性能而广泛应用于服装、医疗材料、家纺等领域<sup>[2-4]</sup>。然而，蚕丝在使用过程中存在易变形及对光的敏感性等问题，且蚕丝的染色性能相对较弱，染料分子难以渗透到纤维内部，造成染色均匀性差、色泽不稳定等问题。蚕丝纤维的脱胶方法主要包括热水煮沸法、酶解法和化学试剂处理法<sup>[5,6]</sup>。这些方法虽然能在一定程度上去除丝胶，但存在脱胶效率低、成本高、环境污染等问题。而目前蚕丝纤维改性的方法有物理方法、化学方法、添食养蚕法等不同技术<sup>[7-9]</sup>，其中，化学法是整理最常用的方法，但是存在着结合力不强、洗涤或长期使用时易脱落等弊端。因此，需要开发新的高效、环保的脱胶方法及功能改性技术，以在不损害蚕丝纤维大分子结构的前提下，提高其表面性能和抗菌抗折皱性能，从而拓展其在纺织品和功能性材料中的应用。

低共熔溶剂(DES)作为一种可降解的环保绿色溶剂，已作为传统化学试剂的替代品，广泛应用于萃取与分离、材料表面修饰、纳米材料制备以及催化等多个领域<sup>[10-14]</sup>。其独特的氢键供体和受体结构能够在一定程度上对蚕丝纤维实现高效的脱胶和表面改性，提升其光泽度、柔软度和尺寸稳定性，从而弥补蚕丝自身在某些高端应用中的不足，破解其应用局限。同时可对功能性物质进行高效溶解，制备高效稳定性能的功能性复合溶液，提高其在蚕丝纤维表面的附着率和均匀分布，从而在不使用有害化学助剂的情况下，提升蚕丝纤维的抗菌、抗折皱等性能。本研究开创性地将低共熔溶剂应用于蚕丝纤维的前处理与功能改性，符合国家绿色可持续发展的战略要求和《纺织行业“十四五”发展纲要》的相关要求，研究结果将对蚕丝纤维性能的优化、功能性产品高附加值开发利用及促进可持续发展具有重要的研究意义和应用价值。

### 1.2 蚕丝前处理及功能改性研究现状及发展趋势

#### 1.2.1 蚕丝纤维概述

##### 1.2.1.1 蚕丝的概述

蚕丝是一种历史悠久的天然蛋白纤维，它是由丝素和丝胶组成<sup>[15,16]</sup>，其中丝素约占总重量的70%~80%，是赋予蚕丝优异物理性能的主要成分；丝胶则占20%~30%<sup>[17]</sup>，具有保护丝素的作用。在所有的天然纤维材料中，蚕丝因其柔和的光泽、良好的机械性能、良好的生物相容性及生物降解性而广泛应用于服装、家纺、产业用纺织品及其他领域<sup>[18-20]</sup>。但由于蚕丝自身的抗皱性差、光致发黄老化、易滋生细菌等缺陷<sup>[21,22]</sup>，极大地限制了蚕丝的应用。因此，提高蚕丝的功能性是有必要的。

## 1.2.1.2 蚕丝纤维的性能及应用

随着资源日益匮乏的现状，蚕丝纤维作为可再生及可循环利用的宝贵资源，其重要性愈发凸显。蚕丝凭借奢华大气的外观、如宝石般隐现的光泽、细腻柔滑的触感，以及卓越的吸湿性和透气性，不仅凸显了其独特的生态价值，更在纺织领域中占据了重要地位<sup>[23]</sup>。蚕丝纤维加工性能优良，可塑性强，可被制成多种形态以满足多样化需求，其在纺织服装、化妆品、生物医用敷料以及环境保护等领域的应用研究，展现出重大的实用价值和广阔的发展前景。

(1) 纺织领域：蚕丝作为高档纺织品的核心原料，在服饰、家纺及装饰织物领域实现了产业化发展。蚕丝纤维凭借其天然的吸湿排汗性能、温感调节能力及柔和光泽，被广泛应用于高端睡衣、抗菌床品与艺术刺绣面料中，赋予织物冬暖夏凉的功能特性。然而，为了满足更多消费者对丝织品的需求，针对蚕丝原料成本高昂及其保养、清洗、熨烫要求严苛的问题，后续研究应着重于在保持蚕丝原有品质的前提下探索降低其成本。

(2) 医学领域：蚕丝在医学领域展现出巨大的应用潜力。其显著的机械性能、生物相容性、生物可降解性，使其成为理想的生物医学材料。如图 1-1，在实际应用中，蚕丝凭借其良好的力学性能和可降解性，被广泛用于制作医用缝合线，成为组织修复和伤口结扎缝合线的主要成分<sup>[24]</sup>。此外，蚕丝在组织工程中作为支架材料<sup>[25]</sup>，能够为细胞附着和生长提供稳定的环境，促进组织再生。蚕丝还被用于开发伤口敷料<sup>[26]</sup>，其独特的结构和性能有助于保持伤口湿润、防止感染并加速愈合过程。近年来，蚕丝在电子皮肤<sup>[27]</sup>、健康监测<sup>[28]</sup>等领域的应用也取得了重要进展，为医疗技术的发展提供了新的材料支持。

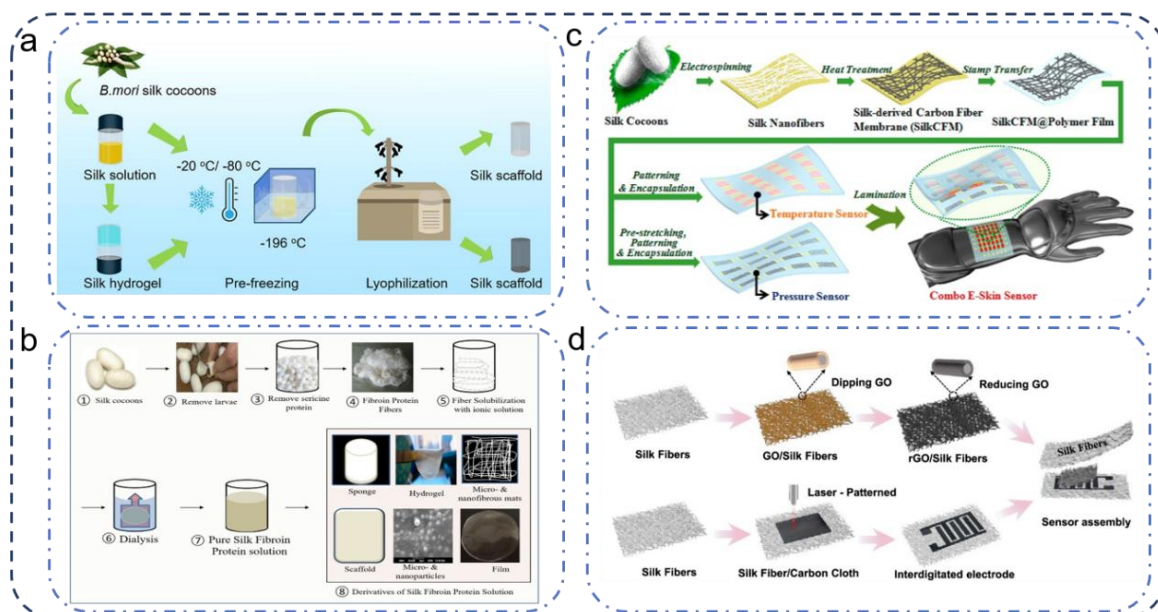


图 1-1 蚕丝在医学领域的应用：(a) 蚕丝水凝胶支架的制备示意图<sup>[25]</sup>；(b) 丝素蛋白 (SF) 及其衍生物在伤口敷料中的应用<sup>[26]</sup>；(c) 电子皮肤的制备<sup>[27]</sup>；(d) 柔性压阻式传感器的制备流程图<sup>[28]</sup>

Fig.1-1 Application of silk in the medical field: (a) Schematic diagram of the preparation of silk hydrogel scaffold<sup>[25]</sup>; (b) Application of silk fibroin (SF) and its derivatives in wound dressings<sup>[26]</sup>; (c) Preparation of electronic skin<sup>[27]</sup>; (d) Preparation flow chart of flexible piezoresistive sensor<sup>[28]</sup>

(3) 化妆品领域：蚕茧由丝胶蛋白和丝素蛋白两种主要成分构成，丝胶蛋白因其

独特的物理化学特性，在化妆品领域的研发应用持续深化，它可作为化妆品中的优选配料用于研发皮肤护理及头发护理专用产品<sup>[29]</sup>。且类型丰富，显著提升了蚕丝的附加值，促进了社会与经济的显著效益。

(4) 环保领域：蚕丝作为一种生物高分子材料，具有出色的吸附能力。如图 1-2，Pilley S 等<sup>[30]</sup>人用丝素蛋白作为原料制备一种新的吸附剂，用于去除水中的 Solochrome Black-T (SB-T) 染料，其具有 20.08 mg/g 的出色吸附能力，可在 60 分钟内实现约 98.6% 的去除效率。Godiya C B 等<sup>[31]</sup>人研究了丝素蛋白材料对水溶液中重金属离子的吸附。

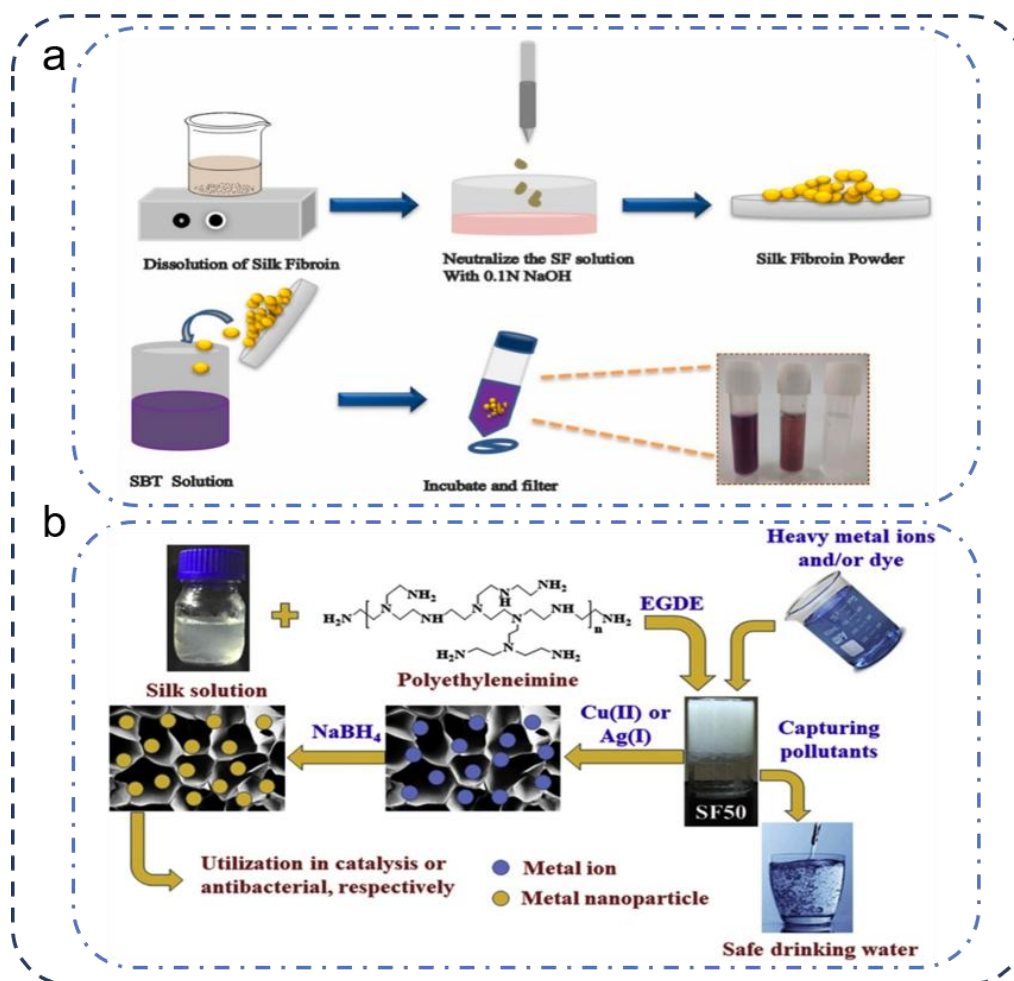


图 1-2 蚕丝在环保领域的应用：(a) 丝素蛋白生物吸附剂对水中染料的去除<sup>[30]</sup>；(b) 丝素蛋白/聚乙烯亚胺 (PEI) 复合水凝胶吸附水中重金属离子<sup>[31]</sup>

Fig.1-2 Application of silk in the field of environmental protection: (a) Removal of dyes in water by silk fibroin biosorbent<sup>[30]</sup>; (b) Adsorption of heavy metal ions in water by silk fibroin/polyethyleneimine (PEI) composite hydrogel<sup>[31]</sup>

## 1.2.2 蚕丝的脱胶、漂白

### 1.2.2.1 蚕丝的脱胶

蚕丝的前处理工艺是功能改性的基础，其核心在于通过精练和漂白去除丝胶及杂质。脱胶是蚕丝加工的关键环节，若脱胶不彻底，丝胶残留会劣化丝织物的光泽、手感及白度等性能；同时，脱胶不均匀还会干扰后续染色和整理的均匀性，导致产品质量下降。因此，脱胶的完整性和均匀性是重要的衡量指标。传统的脱胶方法主要包括水煮沸法、化学试剂处理法和酶解法（如图 1-3），但这些方法仍存在纤维损伤、高成本低效

率 and 环境污染等问题<sup>[32, 33]</sup>。

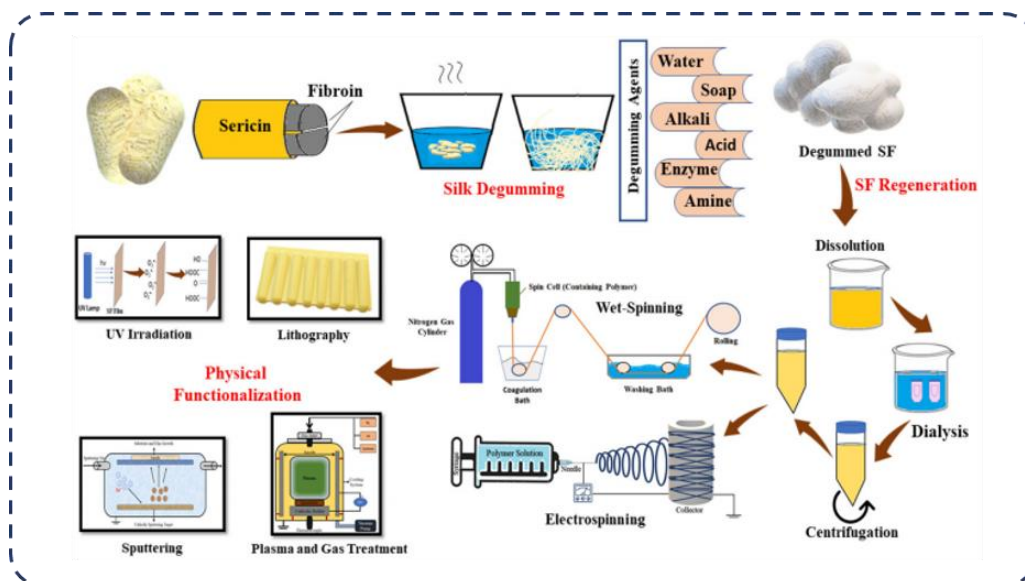


图 1-3 传统的蚕丝脱胶示意图<sup>[34]</sup>

Fig.1-3 Schematic diagram of traditional silk degumming<sup>[34]</sup>

(1) 水煮沸法: Wang 等<sup>[35]</sup>人采用水蒸汽对蚕丝进行进行脱胶处理, 并与常规碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 脱胶进行对比, 结果表明蒸汽脱胶可导致蛋白质氢键断裂, 且脱胶试样的断裂强度与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  处理试样相当, 相比于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶工艺, 蒸汽脱胶具有更高的能源效率和更低的加工成本。

(2) 化学试剂处理法: Khan M M R 等<sup>[36]</sup>人采用 30% 浓度柠檬酸对桑蚕丝纤维进行脱胶处理, 其脱胶率可达到 25% 以上, 但其上染百分率略有下降。Feng 等<sup>[37]</sup>人采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对蚕丝进行脱胶, 结果表明  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  虽然能去除丝胶, 但易造成丝素蛋白的损伤, 且脱胶蚕丝易产生灰伤。

(3) 酶解法: El-Sayed H 等<sup>[38]</sup>人采用嗜热蛋白酶 (TPE) 对生丝进行脱胶处理, 去除了纤维外表面的胶粘层且未对纤维固有性能产生负面影响, 但所获得的丝胶分子量低于常规脱胶工艺。Feng 等<sup>[37]</sup>人采用 3 g/L 木瓜蛋白酶对蚕丝纤维进行脱胶, 丝胶蛋白完全去除且不会对丝素蛋白造成明显损伤, 所获得的丝素蛋白表现出更高的分子量和增强的拉伸性能。

因此, 开发一种新型高效脱胶方法是非常有必要的。低共熔溶剂具有丰富的氢键受体, 可破坏分子间或分子内氢键, 赋予其强大的物理溶剂化能力<sup>[39]</sup>。Farooq 等<sup>[40]</sup>人基于氯化胆碱/尿素 (ChCl/Urea) 可有效破坏梧桐树皮 (FSB) 纤维内的氢键相互作用, 使酚羟基去质子化并裂解不同木质素单元中的  $\beta\text{-O-4}$  键达到有效去除木质素。Deng 等<sup>[41]</sup>人利用氯化胆碱/尿素 (ChCl/Urea) 中的尿素组分破坏丝胶蛋白中的氢键以及氯化胆碱组分与丝胶蛋白之间形成氢键的双重协同效应, 最大限度地减少丝胶和丝素蛋白的损害, 同时, DES 可有效地储存丝胶, 不产生沉淀和变质。

#### 1.2.2.2 蚕丝的漂白

漂白的主要目的是进一步去除残留色素, 提升纤维白度与染色均匀性。蚕丝织物的漂白剂有氧化漂白和还原漂白两大类, 还原漂白主要是利用强还原剂将色素还原为无色

物质，主要有保险粉（连二亚硫酸钠）、二氧化硫脲，因价格高、污染严重等缺点受到限制。

氧化漂白主要包括过氧化氢、过碳酸钠、次氯酸钠等。其中，次氯酸钠因其强氧化性和快速漂白的特点，对蚕丝等蛋白质纤维有破坏作用，导致纤维泛黄和损伤。在使用双氧水对柞蚕丝绵进行漂白过程中，重金属离子的存在会促进双氧水迅速分解<sup>[42]</sup>，从而减弱其漂白效能。张猛等<sup>[43]</sup>人将氧漂激活剂 Dorelan PO liq 应用于柞蚕丝双氧水漂白中，与传统双氧水漂白工艺相比，对纤维损伤较小。

### 1.2.3 蚕丝的功能改性

蚕丝纤维具有诸多优良的性能，但蚕丝在长期保存或暴露日光的条件下易黄变和脆化，蚕丝织物还具有水洗后易折皱的缺陷。蚕丝因自身缺陷而应用受限。现今，为满足蚕丝在多种应用中的需求，常使用合成功能性整理剂对其进行改性。蚕丝的功能整理技术涵盖了增重、抗菌、抗皱以及防紫外线等多种技术手段。

#### 1.2.3.1 蚕丝的增重

在蚕丝纤维的加工过程中，脱胶环节至关重要，但易导致纤维质量大幅度下降，损失率约达 25%。质量损耗不仅造成经济亏损，还损害了蚕丝的本征性能，蚕丝质量的提高成为了亟待解决的关键问题。目前，蚕丝织物的增重技术<sup>[44]</sup>涵盖无机盐增重、单宁增重技术、丝胶蛋白增量处理、丝素蛋白溶液增重和接枝共聚增重工艺等。采用单宁对其增重处理会导致纤维色泽发生变化，故不适用于浅色蚕丝织物的处理。丝胶固着增重则需依赖衍生物、三氯化铬、硫酸铝钾、鞣酸等固胶剂来实现增重，但所得产品的环保性能不佳。相对而言，接枝技术已被广泛用于提升多种聚合物的物理及化学特性。Pavoni 等<sup>[45]</sup>人采用甲基丙烯酰胺（MAA）对蚕丝素蛋白纤维进行接枝改性，拉曼和红外光谱分析表明，由于 MAA 和纤维之间发生了共价键和氢键相互作用，其增重率可达到 2.6% 至 71.4%。此外，利用丝素溶液中的游离氨基等活性基团与蚕丝纤维上的活性基团形成氢键和盐键，该方法的增重率能达 10% 以上，且增重后纤维硬挺度、抗折皱性均有所提高。程浩南<sup>[46]</sup>在含有二价铜离子的过氧化氢溶液中，使蚕丝织物与丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)及其混合物发生接枝共聚反应，接枝后织物折皱回复角由 233° 增至 324°，染色性能、增重率和吸湿性能均显著提高。

#### 1.2.3.2 蚕丝的抗菌改性研究

作为天然蛋白质纤维，由于提供了足够的养分供细菌生长和繁殖，其抗菌性能较低。丝绸表面繁殖了大量微生物，不仅影响蚕丝的美观，还严重削弱了蚕丝的强度及使用寿命。

在染整工业中，抗菌剂分为天然和合成两类。天然抗菌剂具有类似天然染料特性，主要从植物和动物中提取，矿物来源非常少。壳聚糖广泛存在于动物壳中，其低水溶性限制了在纤维领域的广泛应用<sup>[47]</sup>。相较而言，天然植物来源的抗菌剂更为普遍，如茶和姜黄中含有的酚类物质以及黄芩中含有的类黄酮等，都具有较强的抗菌特性<sup>[48, 49]</sup>。因此，由天然植物染料对蚕丝进行上色，能够有效弥补其抑菌性能不足的缺陷。Guo 等<sup>[50]</sup>人采用葡萄籽原花青素（GSP）对蚕丝进行染色处理，由于 GSP 与蚕丝之间的多重相互作用，

低分子量的 GSP 可以扩散到纤维内部，而高分子量的 GSP 会沉积在纤维表面，赋予了蚕丝持久的抗菌功能，且经水洗后，抗菌能力进一步增加。Borah 等<sup>[51]</sup>人提出一种在甲醇/水溶剂中利用绿茶提取物染色蚕丝的可持续方法。结果表明，甲醇/水体系中表现出较高的总多酚、类黄酮和抗氧化活性，其染色织物具有良好的抗菌活性。

合成类抗菌剂可分为有机抗菌剂及无机抗菌剂。有机抗菌剂毒性较大<sup>[52]</sup>，且对织物手感及强力性能造成负面影响。而更多研究表明无机纳米材料可以赋予纺织品优良的抗菌性能。Gao 等<sup>[53]</sup>人采用紫罗兰素对蚕丝织物进行表面改性以原位合成银纳米颗粒（SNP），所制备的功能性蚕丝复合材料（FSC），具有有效的协同抗菌作用，对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌抑制率分别为 99.98%、99.90%和 99.85%。Xiao 等<sup>[54]</sup>人使用原子层沉积（ALD）技术在蚕丝织物上均匀沉积 ZnO 纳米薄膜，研究结果表明，经 800 次 ZnO 沉积循环处理的蚕丝织物表现出优异的抗菌性能，对大肠杆菌的抑菌圈直径高达  $15.1 \pm 0.9$  mm，对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径达到  $17.8 \pm 0.7$  mm。相关实例如图 1-4 所示。

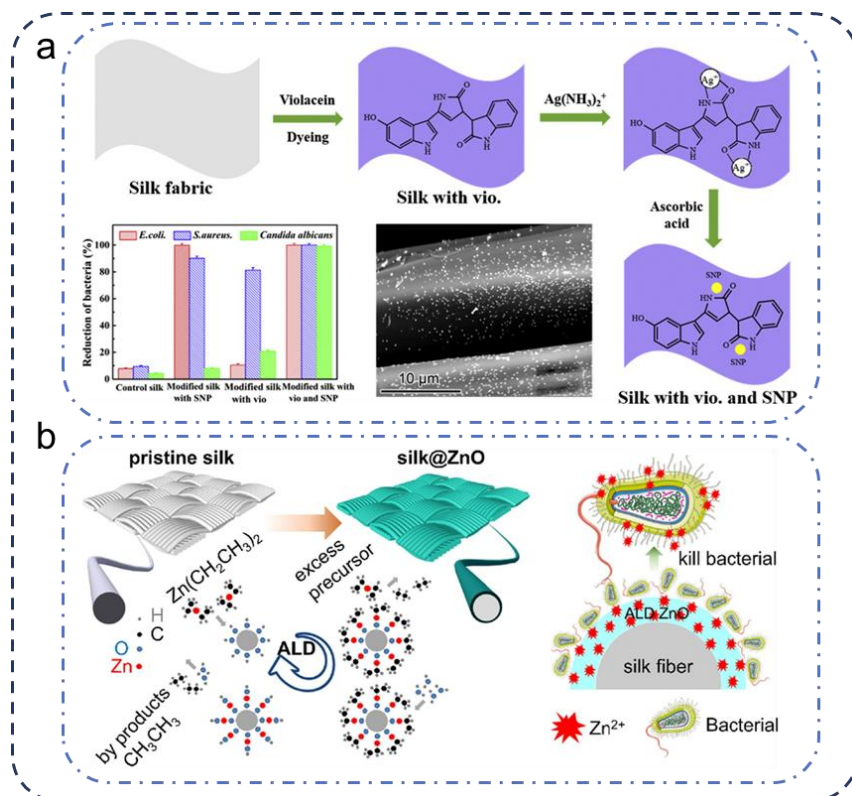


图 1-4 蚕丝的抗菌功能改性相关实例：(a) 经紫罗兰素改性原位合成 Ag SNP 制备抗菌蚕丝织物<sup>[53]</sup>；  
(b) ZnO 纳米薄膜对蚕丝织物进行抗菌改性<sup>[54]</sup>

Fig.1-4 Examples of antibacterial functional modification of silk: (a) Preparation of antibacterial silk fabric by in-situ synthesis of Ag SNP modified by violet<sup>[53]</sup>; (b) Antibacterial modification of silk fabric by ZnO nanofilms<sup>[54]</sup>

### 1.2.3.3 蚕丝的抗皱改性研究

蚕丝织物在日常穿着过程中容易出现折皱，这不仅影响其外观，还降低了使用者的使用体验。为了改善蚕丝的抗皱性能，研究者们开展了多种改性研究。目前，抗皱改性常用的方法主要有两类：一类是通过聚合物涂层技术在蚕丝表面形成一层保护膜以有效减轻皱折的形成；另一类是通过化学交联剂对蚕丝纤维进行处理，增强其内部结构的稳

定性。研究表明, 这些改性方法不仅提高了蚕丝织物的抗皱性能, 而且保持了其天然的透气性和舒适性。

Liu 等<sup>[55]</sup>人通过三聚氯氰 (CNC) 和亚氨基二乙酸 (IDA) 的亲核取代反应制备新型防皱剂 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪衍生物 1、2 和 3, 通过利用氯原子和羧基的交联作用, 以及平面刚性均三嗪环的支撑效果, 有效实现蚕丝的抗皱处理, 整理后的蚕丝织物具有较好的强度保持率、良好的耐水洗性能和耐皱性。方雨婷等<sup>[56]</sup>人通过合成双环氧基封端型聚硅氧烷抗皱剂对蚕丝织物进行抗皱整理, 抗皱剂乳化后, 其粒径减小, 易于扩散至纤维空隙间, 与蚕丝纤维发生更充分的交联反应, 整理后蚕丝织物的干折皱回复角为  $285^{\circ}$ , 湿折皱回复角为  $210^{\circ}$ , 断裂强力保留率约 100%, 并具有良好的柔软性及一定的耐洗性。对于蛋白质纤维, 聚羧酸代表了一种在不使用甲醛的情况下增强耐用性的绿色策略。Jiang 等<sup>[57]</sup>人采用三种无甲醛交联剂: 柠檬酸 (CA)、1,2,3,4-丁烷四羧酸 (BTCA) 和 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)对蚕丝织物进行处理, 多元羧酸通过酯化和酰胺化与蚕丝织物交联, 其中 BTCA 处理织物显示出最高的增重和折皱回复性, PBTCA 处理的蚕丝织物表现出优异的阻燃性能, 对织物的抗皱性及白度指数的影响最小。相关实例如图 1-5 所示。

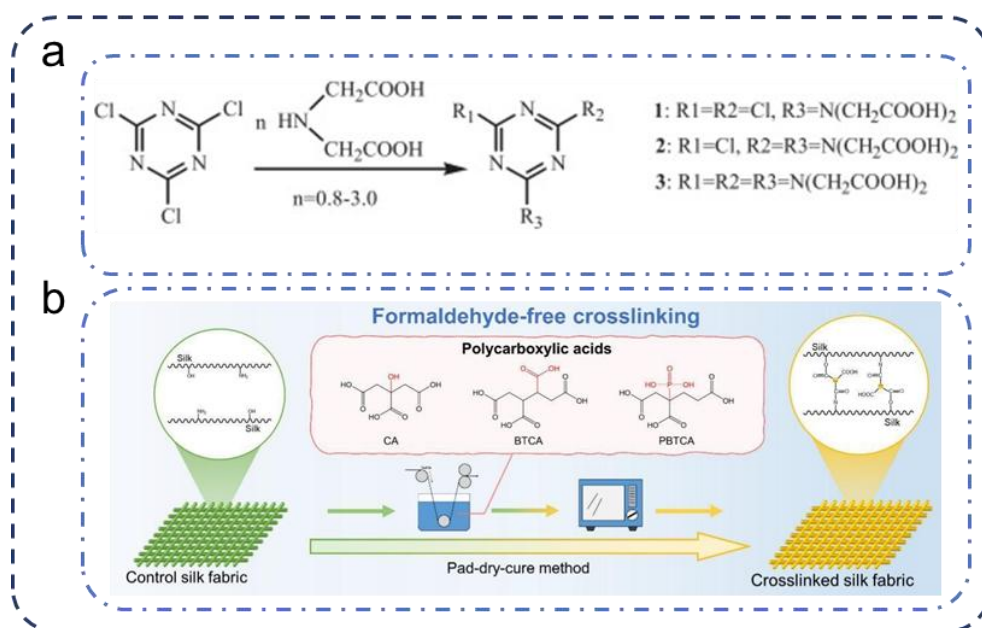


图 1-5 蚕丝的抗皱功能改性相关实例: (a) 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪衍生物 1、2 和 3 新型抗皱剂的合成<sup>[55]</sup>; (b) 聚羧酸与蚕丝织物交联反应的过程<sup>[57]</sup>

Fig.1-5 Examples of anti-wrinkle functional modification of silk: (a) Synthesis of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine derivatives 1,2 and 3 new anti-wrinkle agents<sup>[55]</sup>; (b) The process of crosslinking reaction between polycarboxylic acid and silk fabric<sup>[57]</sup>

#### 1.2.3.4 蚕丝的抗紫外改性研究

衣物具有显著阻挡紫外线的作用, 能有效保护皮肤免受损伤。在常见的纤维材料中, 亚麻及涤纶织物因其较强的紫外线防护性能备受青睐。蚕丝织物多用于夏季服装面料, 由于质地较为轻薄, 紫外线透过率相对较高, 易造成蚕丝织物泛黄和强力损伤<sup>[58]</sup>。因此, 对蚕丝织物进行抗紫外改性显得尤为关键。目前, 紫外防护整理剂主要分为两类: 一类是以苯甲酮类化合物为典型代表的紫外线吸收剂; 另一类是以氧化锌、二氧化钛等金属

氧化物为代表的紫外线阻断剂,利用其高折射率特性,有效将紫外线屏蔽在织物之外<sup>[59]</sup>。上述两类整理剂通常采用浸轧法施加于织物上,但存在耐洗性能不佳的缺陷。

而研究结果显示,天然植物来源染料可为蚕丝织物提供优异的 UV 保护。齐迪等<sup>[60]</sup>人成功以儿茶素作为配体,与亚铁离子进行络合反应,制备铁络合儿茶素植物染料(C-Fe),并对蚕丝织物进行染色,其防紫外线性能明显提升,UPF 值高达 72。Xu 等<sup>[61]</sup>人利用单因素实验和正交实验优化桑葚花青素的提取工艺,进一步采用桑葚花青素用于蚕丝织物的直接染色,研究结果表明,未染色蚕丝织物的 UPF 值为 38.23,染色后织物的紫外线防护性能提升,织物的紫外线透射率较低,UPF 值大于 50,达到了“紫外线防护产品”的标准。贾艳梅等<sup>[62]</sup>人采用柞树落叶为材料制备天然染料用于柞蚕丝的染色,柞叶染料分子中含有发色团苯环及活性基团-OH,通过氢键与纤维的极性基团紧密结合,同时可以通过疏水基团与蛋白质纤维的苯环发生疏水缔合作用<sup>[63]</sup>,从而具有良好的染色牢度及良好的紫外线防护性能,UPF 值达到 40 以上。因此,采用天然紫外吸收剂来增强蚕丝的抗紫外性能,既环保又高效。此外,由于其特有的物理化学特性,无机纳米材料在紫外线保护领域被广泛应用,具有吸收和散射紫外线的双重效果。Cai 等<sup>[64]</sup>人通过缩合反应、静电作用和氢键作用,将氨基修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ) 接枝到蚕丝织物表面,改性织物的抗紫外系数可达 60,经过 20 次洗涤,UPF 值仍能保持在 45 左右。Cai 等<sup>[65]</sup>人通过利用家蚕体内吸收二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 纳米颗粒直接生产内在修饰改性蚕丝,由于  $\text{TiO}_2$  与丝素蛋白分子之间的相互作用, $\text{TiO}_2$  纳米粒子限制了丝素蛋白由无规卷曲及 $\alpha$ -螺旋向 $\beta$ -折叠的构象变化,改性蚕丝的结晶度较低,断裂强度和断裂伸长率可分别提高到  $548\pm33$  MPa 和  $16.7\pm0.8\%$ ,且  $\text{TiO}_2$ -1%改性蚕丝的抗紫外线性能也得到了很好的改善,在紫外线下暴露 3 小时后,断裂强度仅下降 15.9%。

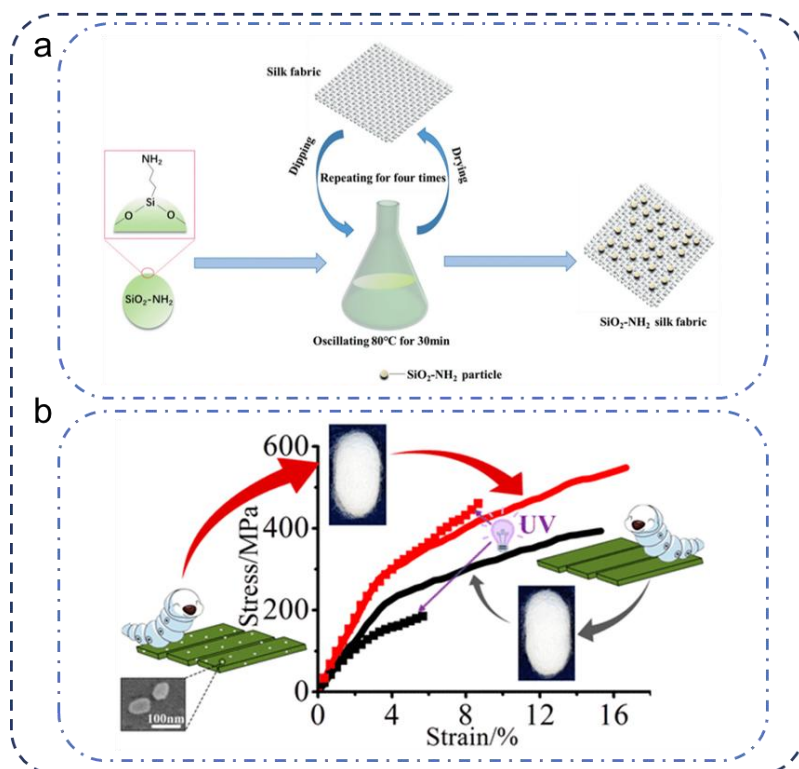


图 1-6 蚕丝的抗紫外功能改性相关实例: (a) 氨基修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  改性蚕丝织物<sup>[64]</sup>; (b) 体内吸

Fig.1-6 Examples of anti-ultraviolet functional modification of silk: (a) amino-modified nano-SiO<sub>2</sub> modified silk fabric<sup>[64]</sup>; (b) In vivo absorption of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified silk<sup>[65]</sup>

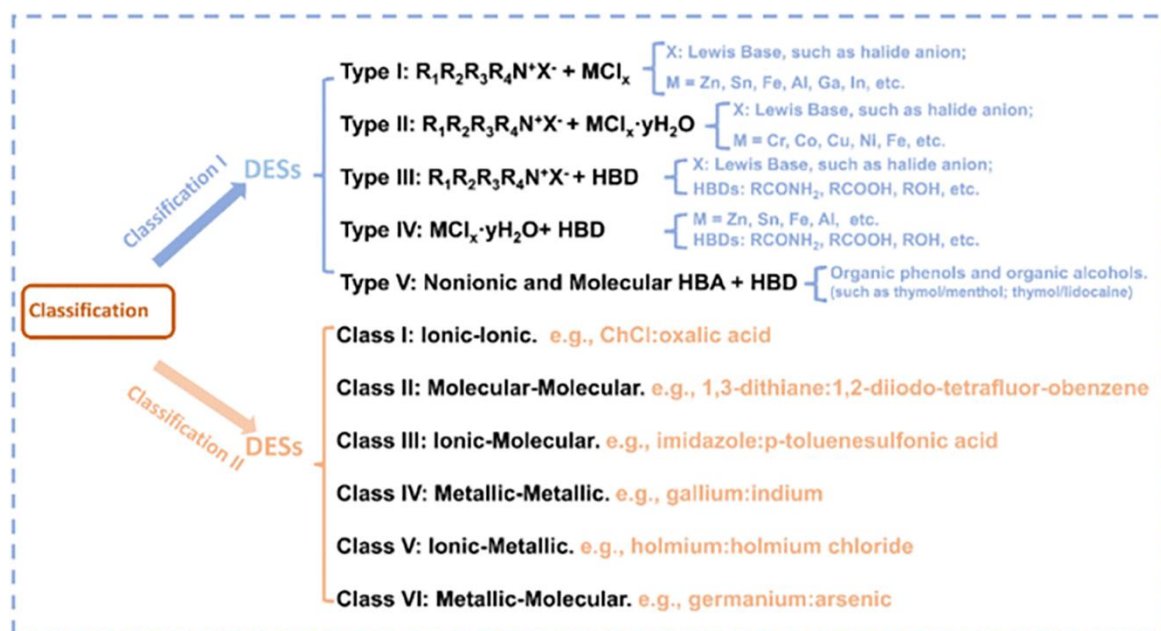
### 1.3 低共熔溶剂及其在纤维加工领域的应用

#### 1.3.1 低共熔溶剂概述

低共熔溶剂（Deep Eutectic Solvents, DES）作为一种新兴的绿色溶剂类型，有望替代传统的有机溶剂和离子液体，具有更好的环保特性、低毒性、较高的稳定性和良好的溶解能力。

##### 1.3.1.1 低共熔溶剂的组成与分类

DES 是由两种或多种固体混合形成的液相完全互溶的溶液，在一定组成条件下，形成的 DES 具有最低熔点，是由氢键供体（hydrogen bond donor, HBD）和氢键受体（hydrogen bond acceptor, HBA）通过相互间作用力结合而成的双组分或多组分低共熔溶剂，HBD 包括酰胺、硫脲、酸、醇以及胺类化合物等；HBA 包括季铵盐、季膦盐、双阳离子盐和分子咪唑等物质，其具有与离子液体相类似的溶解特性<sup>[66, 67]</sup>。

图 1-7 DES 的类型<sup>[68]</sup>Fig.1-7 Types of deep eutectic solvents<sup>[68]</sup>

DES 拥有和离子液体相类似的溶解特性，目前已有用于萃取分离、材料表面改性、纳米材料制备以及催化等方面的报道，与 ILs 相比，DES 廉价、可生物降解、低毒性，DES 是几乎符合绿色溶剂标准的溶剂<sup>[69]</sup>，如安全无毒、不挥发性、热稳定性、可持续性、生物降解性和低成本，现已应用在萃取分离、材料表面改性、纳米材料合成以及催化等多个领域。

- (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。

## 1.3.2 低共熔溶剂的性质与应用

## 1.3.2.1 低共熔溶剂的性质

DES 是由特定比例的氢键受体和氢键供体通过组合形成的二元或多元溶剂系统，具有低熔点、可生物降解、易制备、高度的结构可设计性以及优异的溶解性等独特的物理化学性质<sup>[70]</sup>。其中，基于胆碱类的 DES 是最常见的类型之一，它是由特定化学计量比的胆碱盐（如氯化胆碱）和配位化合物（如金属盐、金属盐水合物或其它氢键供体等）组合而成的低共熔混合体系<sup>[71]</sup>，种类丰富（常见 DES 的成分与结构如图 1-8 所示：常见胆碱类 DES 的氢键供体如图 1-9 所示）。

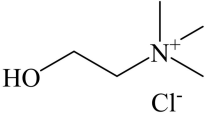
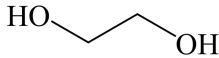
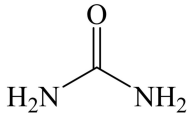
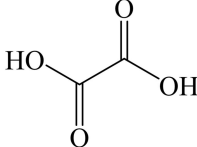
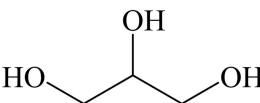
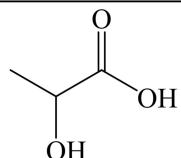
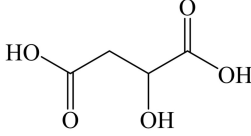
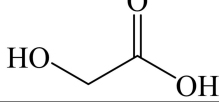
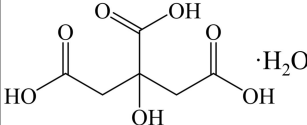
| DES Raegents                                  | Molar Ratio | Structures                                                                          |                                                                                       |
|-----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Choline chloride:Ethylene glycol              | 1:2         |  |    |
| Choline chloride:Urea                         | 1:2         |                                                                                     |    |
| Choline chloride:Oxalic acid                  | 1:1         |                                                                                     |   |
| Choline chloride:Glycerol                     | 1:2         |                                                                                     |  |
| Choline chloride:Lactic acid                  | 1:5         |                                                                                     |  |
|                                               | 1:9         |                                                                                     |                                                                                       |
|                                               | 1:10        |                                                                                     |                                                                                       |
| Choline chloride:Malic acid                   | 1:1         |                                                                                     |  |
|                                               | 2:1         |                                                                                     |                                                                                       |
| Choline chloride:glycolic acid                | 1:3         |                                                                                     |  |
| Choline chloride:Citric acid×H <sub>2</sub> O | 1:1         |                                                                                     |   |
|                                               | 2:1         |                                                                                     |                                                                                       |

图 1-8 DES 的成分与结构  
Fig.1-8 Composition and structure of DES

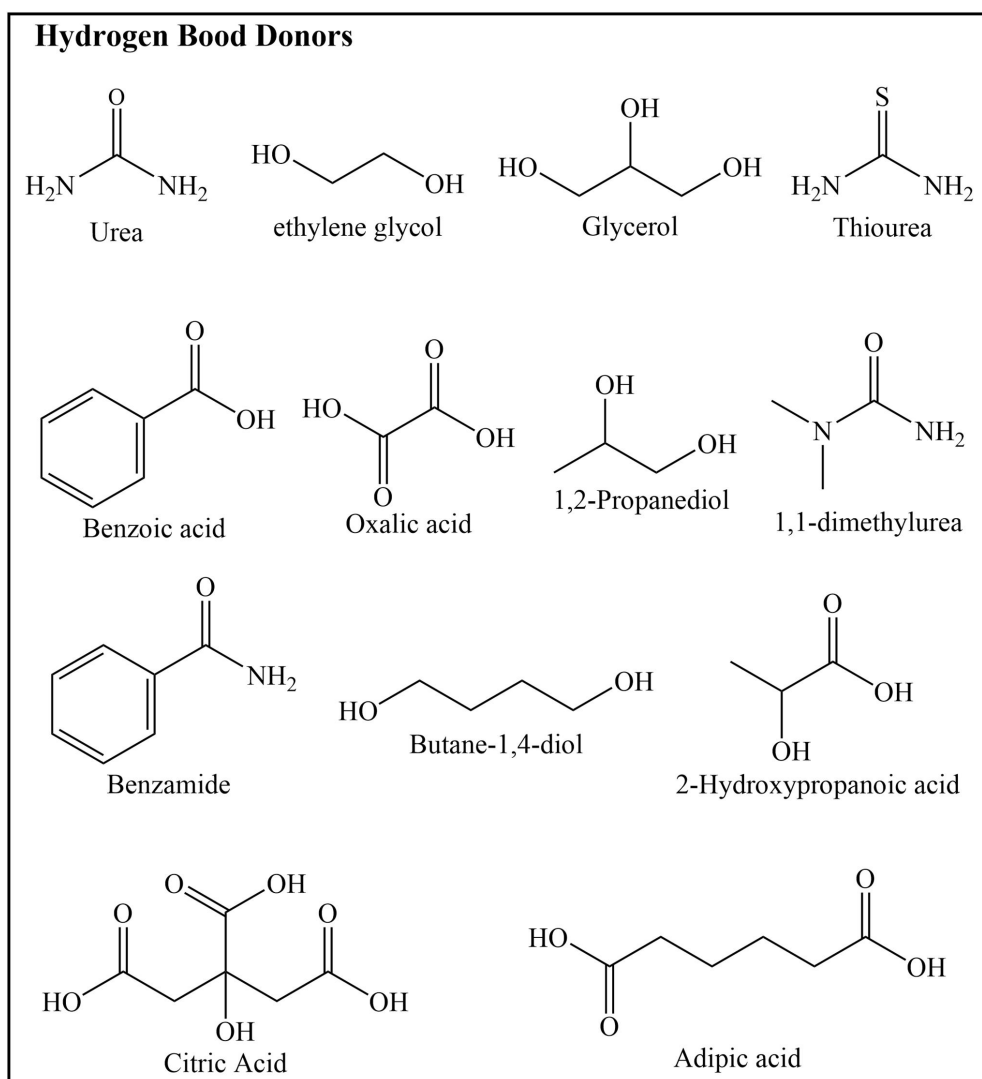


图 1-9 常见的胆碱类 DES 的氢键供体

Fig.1-9 Hydrogen bond donors of common choline DES

(1) 凝固点 (Tt): DES 的凝固点 (Tt) 一般位于  $-38^{\circ}\text{C}$  到  $150^{\circ}\text{C}$  的区间内, 且随着氢键作用的加强, DES 的凝固温度通常会下降。

(2) 溶解性: 溶解性能卓越, 能够溶解多种物质, 涵盖金属氧化物等无机物以及难溶于水的有机化合物。

(3) 粘度: 一般介于  $10$  至  $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  之间, 受到组分结构、混合比例及温度等多重因素的共同作用, 通常粘度较高。

(4) 导电性: 具有优良的导电性能, 其电导率普遍在  $0.1 \sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  之间, 其数值受 DES 的成分及温度因素的共同影响, 一般而言, 温度上升, 导电性能随之增强。

#### 1.3.2.1 低共熔溶剂的应用

传统有机溶剂如甲苯、二氯甲烷等虽然具有良好的溶解能力和反应介质特性, 但它们往往具有毒性、刺激性气味, 并且容易挥发, 对环境造成严重污染。长期使用这些溶剂不仅增加了操作人员的健康风险, 还对生态环境造成了不可忽视的损害。因此, 迫切需要一种更环保、更安全的替代方案。

低共熔溶剂,尤其是基于胆碱类的 DES,展现出显著的优势。这类绿色溶剂的制备简单、成本低廉,在合成过程中不会产生有害副产品,并且具有良好的生物降解性和生物相容性。它们不仅可以作为反应介质、溶剂、吸附剂、助剂和改性材料,还能有效减少化学污染,促进可持续发展。因此,人们对加快这些绿色溶剂在不同领域中的发展和应用有着巨大的需求,以实现更加环保和健康的生产方式。

(1) 萃取分离领域: DES 作为新型、高效的绿色萃取溶剂可以从多种样品中提取和分离不同的目标化合物。其中,氯化胆碱作为 HBA 形成的 DES 已被证明是提取类黄酮和多酚的有效溶剂<sup>[72, 73]</sup>。Cegledi 等<sup>[74]</sup>人利用氯化胆碱/甘油 (ChCl/Gly) DES 与超声微波辅助协同作用从香蕉皮中分离羟基肉桂酸 (HCA) 和类黄酮,并与 30%乙醇提取工艺进行对比,结果表明 ChCl/Gly DES 具有优异的溶解性,DES 中 HCA 的含量为 180.80 至 765.92 mg/100 g,黄酮含量为 96.70 至 531.08 mg/100 g,相比于乙醇提取物中含量大大提升,且 DES 中酚类化合物的含量高出 7 倍,实现了 DES 对类黄酮、多酚化合物的高效萃取分离。Hikmawanti 等<sup>[75]</sup>人利用单因素实验法,采用 17 种不同的 DES 来提取阔苞菊 (*Pluchea indica leaves*) 中的多酚类抗氧化成分。研究结果表明,ChCl/Urea 在提取阔苞菊中的酚类化合物和类黄酮方面表现尤为出色。与 50%乙醇作为溶剂的提取效果相比,所提取的总酚和类黄酮含量分别增加了 1.2 倍和 3.1 倍。

(2) 生物质领域: DES 可以有效地溶解和转化生物质中的活性成分,使废弃物转变为具有经济价值的产品。Meraj 等<sup>[76]</sup>人采用氯化胆碱/乳酸 (ChCl/LA) 对红麻纤维进行预处理,然后通过酸水解进一步得到微晶纤维素 (MCC),研究结果表明,该预处理工艺有效去除了红麻纤维中大部分的木质素和半纤维素,显著提高了纤维素的纯度。所提取的微晶纤维素具有广泛的应用潜力,可用于开发适于食品包装、造纸、生物医学和制药等领域的各种高性能纤维素材料。Yadav 等<sup>[77]</sup>人通过微波辅助氯化胆碱/柠檬酸 (ChCl/CA) 对废弃可可豆荚壳 (CPH) 进行预处理,在此过程中,固体成分的组成发生了显著变化,表现出协同作用,有效去除了 67.3% 的木聚糖,所得到的低聚木糖 (XOS) 产率为 52%。Fu 等<sup>[78]</sup>人通过甜菜碱/甘油 DES 与氯化胆碱/草酸 (ChCl/OA) DES 协同作用于玉米秸秆,对其进行预处理,研究结果表明,DES 混合物改变了表面结构,提高了纤维素酶的可及性,并且葡聚糖和木聚糖的消化率分别达到了 89.51% 和 75.43%,将处理后的玉米秸秆用于乙醇发酵,产量可达到 73.35%。

(3) 材料合成改性领域: DES 在材料合成与改性中展现出独特的优势,凭借其优良的溶解性和可调节性,为提高材料性能和推动新型材料的开发开辟了新的方向。Xiao 等<sup>[79]</sup>人提出一种基于 ChCl/OA DES 对糯玉米淀粉 (WMS) 进行处理以制备淀粉纳米片 (SNPs) 的“自上而下”方法,结果表明,经 2 h 处理后,WMS 的相对结晶度从 28.7% 逐渐下降到 25.2%,结晶层的厚度从 6.38 nm 减小到 5.57 nm。Luo 等<sup>[80]</sup>人通过碱性氯化胆碱/乙醇胺 (ChCl/ETA) DES 对玉米芯碱木质素进行溶解,成功制备了具有良好分散性和稳定性的木质素纳米颗粒 (LNPs),将 LNPs 掺入可生物降解的聚乙烯醇 (PVA) 基体中,所制备的纳米复合膜展现出优异的性能,其拉伸强度达到 82.5 MPa,断裂应变达到 103.3%,同时具备优异的紫外线阻隔性和强疏水性。Wei 等<sup>[81]</sup>人利用氯化胆碱/乙

二醇 (ChCl/EG) DES 作为反应介质, 通过席夫碱缩合反应, 在  $\text{SiO}_2$  表面原位生成由 TAPT 和 DHTA 共价缩合形成的共价有机框架 (COF), 并通过巯基-烯基反应在  $\text{COF@SiO}_2$  表面修饰了聚丙烯酸 (PAA)。结果表明, 所制备的  $\text{PAA/COF@SiO}_2$  复合材料展现出比现有  $\text{COF@SiO}_2$  材料更为优越的性能和稳定性。

(4) 电化学应用领域: 随着对可持续能源的需求持续增长, DES 已被证明是  $\text{CO}_2$  捕获和电化学转化的更经济、更环保的替代品。Tong 等<sup>[82]</sup>人通过在 ChCl/EG DES 中加入水、PC (碳酸丙烯酯)、SL (环丁砜) 三种稀释剂以制备用于电化学还原  $\text{CO}_2$  的混合电解质, 结果表明, 两种极性非质子溶剂 PC 和 SL 展现出比水更明显的增强效果, 随着 PC 和 SL 的加入, Ag 阴极的电流密度分别从 1.7 增加到 8.0 和 5.3  $\text{mA/cm}^2$ , 且  $\text{FE}_{\text{CO}}$  值均超过 90%。Aschemacher 等<sup>[83]</sup>人采用百里酚/乳酸 (TLA) 低共熔溶剂作为脱羧多壁碳纳米管 (MWCNTc) 的分散剂, 并将其应用于玻璃碳纤维电极 (GCE) 的改性, 以构建电化学传感器。研究结果表明, 使用微分脉冲伏安法 (DPV) 能够在 0.004-0.1  $\text{U mL}^{-1}$  的范围内检测  $\alpha$ -葡萄糖苷酶, 检测限为 0.0013  $\text{U mL}^{-1}$ , 显著优于大多数现有方法。Li 等<sup>[84]</sup>人将 N-甲基乙酰胺和双 (三氟甲基磺酰) 酰亚胺锂 ( $\text{LiTFSI}$ ) 合成 DES, 并与 SSH-PEPEA 凝胶剂组合制备一种快速自修复凝胶聚合物电解质 (DSP), 能够在 30 min 内自动平滑其表面裂纹, 且表现出不燃性 (自熄时间  $\text{SET}=4 \text{ s/g}$ )、高离子电导率 ( $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ) 和宽电化学电压 (4.5 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ), 具有良好的热稳定性和阻燃性。

(5) 催化领域: DES 的独特性质不仅为催化反应提供了更高的反应速度和选择性, 还在生物催化、环氧化反应和多相催化等领域展现出广泛的应用潜力。Zhou 等<sup>[85]</sup>人对碳酸酐酶 (CA) 在甜菜碱/甘油 (Bet/Gly) DES 的缓冲液中的相对活性进行研究, 结果表明 55%Bet/Gly DES 更适合作为 CA 的反应介质, 当 CA 在低于  $60^\circ\text{C}$  的温度下处理 12 h, 仍恢复了约 96% 的活性。Noro 等<sup>[86]</sup>人选用了 3 种不同 DES: DES1 (ChCl/Urea)、DES2 (ChCl/Gly)、DES3 (四丁基溴化铵/咪唑), 以及 3 种脂肪酶 (米曲霉 LAO, 念珠菌 LCR 和猪胰腺 LPP), 作为合成糖脂肪酸酯 (SFAE) 的反应介质, 研究结果表明, LAO 或 LCR 与 DES3 的组合能够有效生产月桂酸葡萄糖, 而 LCR 和 LPP 与 DES1 的组合效果更佳, 经 48 h 反应后, 葡萄糖乙酸酯的产量超过 80%。此外, DES2 与 LPP 的组合在反应 24 h 后产物产量达到 98%。Shaabani 等<sup>[87]</sup>人利用 Ugi-4CR 方法在氧化石墨烯 (GO) 表面修饰甲酰胺配体, 并与铜纳米粒子 (Cu NPs) 配位合成了具有高亲和性的新型纳米催化剂 (Cu NP-carboxamide-f-GO), 然后进一步在表面合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) 以制备出 Cu NP 羧酰胺-f-GO@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米复合材料。将 ChCl/Gly DES 作为 CAN 交叉偶联 Ullmann 反应溶剂, 结果表明, 纳米催化剂与 DES 产生了协同效应, 提高了偶联反应效率, 且该催化体系能在较短的反应时间内实现 N-杂环化合物和苯胺衍生物的 N-芳基化反应。

### 1.3.3 低共熔溶剂在纤维加工领域中的研究进展

传统的纤维加工过程中面临着诸多挑战, 其中包括蚕丝纤维的预处理对其物理性能的提升、聚酯织物的疏水性对其功能改性的影响以及功能性纤维织物的制备。在纤维处理过程中通常需要使用大量的有机溶剂, 导致大量有害物质进入空气、水和土壤, 引发

了严重的生态和环境问题。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，寻找可持续、环保的替代材料显得尤为重要。

低共熔溶剂作为一种新型绿色溶剂，具有简单、廉价的制备过程，并且在合成中不会产生有害副产品，具备良好的生物相容性和生物降解性。它们能够有效溶解纤维素，促进纤维的改性和功能化，进而提高纺织品的性能和应用潜力。因此，推动低共熔溶剂在纤维加工中的应用，不仅符合绿色制造的趋势，也能有效解决纺织行业面临的环境挑战。

(1) 蚕丝纤维的预处理：蚕丝纤维的预处理是一个重要的工艺步骤，旨在提高蚕丝的质量和加工性能，有助于后续的染色、整理。Bucciarelli 等<sup>[88]</sup>人将蚕丝纤维浸泡在含有 0.1-0.5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中，可完全去除纤维表面的丝胶蛋白，然而，这种方法不仅耗水耗能，且会破坏蚕丝纤维的物理结构及机械性能。Wang 等<sup>[89]</sup>人提出一种从蚕茧中自脱胶的新策略，成功创制了含胰蛋白酶原蛋白的基因工程自脱胶茧，其蚕丝中胰蛋白酶原蛋白含量为 47.14±0.90 mg/g，在水或 1 mM Tris-HCl 缓冲液（pH = 8.0）中除去自脱胶茧中的蚕丝蛋白，与碱脱胶相比，自脱胶丝素具有更好的洁净度和更好的力学性能。相关实例如图 1-10 所示。

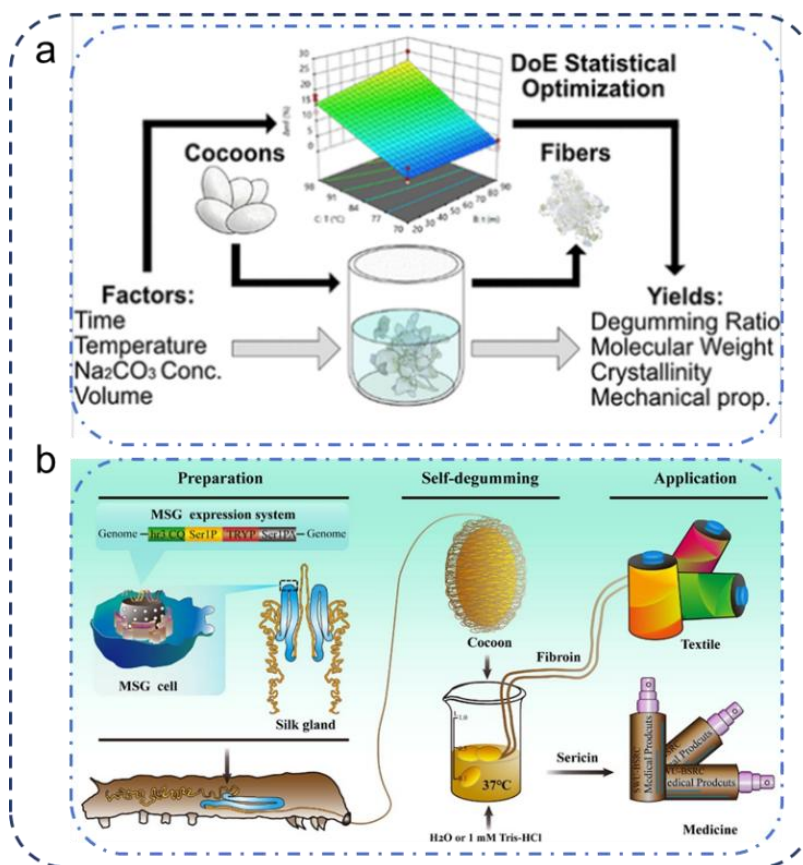


图 1-10 蚕丝纤维预处理的相关实例：（a）Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液用于蚕丝纤维脱胶<sup>[88]</sup>；（b）蚕茧自脱胶新策略<sup>[89]</sup>

Fig.1-10 Examples of silk fiber pretreatment: (a)Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution for silk fiber degumming<sup>[88]</sup>; (b)A new strategy for cocoon self-degumming<sup>[89]</sup>

(2) 聚酯纤维的表面改性：采用先进的表面改性技术，纤维材料不仅能提升其基础性能，还能提供更广泛的应用可能性。Ying 等<sup>[12, 90]</sup>人通过 ChCl/OA DES 体系对聚乳

酸 (PLA) 纤维的物理蚀刻和化学改性的协同作用, 使 PLA 纤维的表面粗糙度和化学活性显著提高, 实现了由疏水变为亲水的转变, 从而赋予其优异的低温染色性能。组成 DES 的氢键供体和氢键受体可以催化和醇化 PET 等聚酯材料的表面, 诱导其化学结构和微观形态发生变化, 从而达成纤维表面结构重构及亲疏水特性的精准调控。经 ChCl/OA DES 改性处理的 PET 织物表面的元素分布、微观形貌均发生改变, 纤维表面粗糙度增加, 织物极性增强, 由疏水转变为亲水, PET 织物的芯吸性能大幅提升。Zhou 等<sup>[91]</sup>人采用氢氧化钠 (NaOH) 与 ChCl/OA DES 相结合的可控表面活化方法对 PET 织物进行预处理, 纤维表面的羟基 (-OH) 和羧基 (-COOH) 增多, 纤维表面的粗糙度增加, 后利用柠檬酸 (CA) 与表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 改性处理后的 PET 织物, 结果表明, 经改性后, 回潮率 (MR) 由 0.41% 增加到 0.64%, 织物由疏水表面变为亲水表面, 且热稳定性略有提高。相关实例如图 1-11 所示。

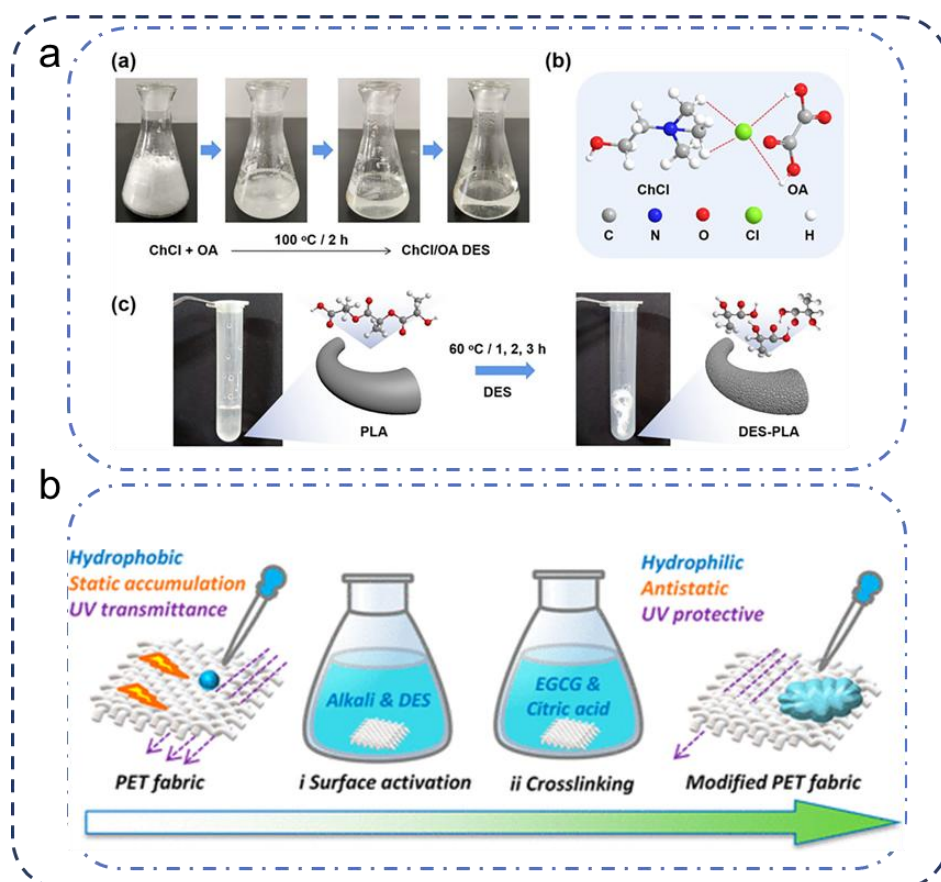


图 1-11 聚酯纤维 DES 亲水改性实例: (a) ChCl/OA 对 PLA 亲水改性<sup>[12]</sup>; (b) NaOH 与 ChCl/OA 对 PET 进行改性<sup>[91]</sup>

Fig.1-11 Examples of hydrophilic modification of polyester fiber DES: (a)Hydrophilic modification of PLA by ChCl/OA<sup>[12]</sup>; (b)Modification of PET by NaOH and ChCl/OA<sup>[91]</sup>

(3) 功能性织物的制备: 随着科技的不断发展, 人们对纺织品的需求日益增长, 在传统纺织品的基本性能上, 逐步实现抗菌、防紫外、阻燃、透气保暖等多元化功能, 极大地丰富了功能纺织品的种类, 也为纺织品在医疗、户外、运动等多个领域的广泛应用奠定了坚实基础。Chen 等<sup>[92]</sup>人采用 ZnO 纳米晶体在棉织物表面原位生成和沉积的方法, 在 ZnO 纳米棒 (NRs) 涂层棉织物 (ZNRC) 的单侧喷涂聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 所制备的棉织物在厚度上可实现润湿性梯度, 在户外展现出良好的反射冷却效果, 具有

优异的抗菌性能。Gao 等<sup>[93]</sup>人通过将聚吡咯-银/氯化银 (PPy-Ag/AgCl) 纳米复合材料原位嵌入棉织物, 以增强光吸收和光热性能, 促进织物光生载流子的产生和分离, 所制备的多功能织物具有良好的抗菌活性, 且展现出显著的太阳能蒸发率 ( $1.73 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), 可用于淡水生产, 并对罗丹明 B (RhB)、亚甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 的降解率可达到 95.2%、89.1% 和 91.1%, 具有优异的光催化降解性能。Yu 等<sup>[94]</sup>人采用原儿茶醛对蚕丝织物进行改性, 制备了一种新型席夫碱结构的蚕丝织物 (CAT@Silk), 后将其浸渍于  $\text{Fe}^{3+}$  溶液中, 得到了多功能蚕丝织物 (CAT@Fe@Silk), 极限氧指数由 23.3% 提高到 35.1%, 经 20 次水洗后仍保持在 32.4%, 具有优异的阻燃耐久性, 且紫外线防护系数可达到 67.74, 具有良好的抗紫外线和抗菌性能。He 等<sup>[95]</sup>人以蚕丝纤维为载体, 壳聚糖为活性成分, 以 3-羧基苯基硼酸 (3-CPBA) 为固色剂, 3-(2, 3-环氧丙基氧) 丙基硅烷 (GPTMS) 为偶联剂, 采用浸轧和真空冷冻干燥技术制备复合织物用于负载木犀草素, 所制备的壳聚糖-水凝胶蚕丝复合织物表现出更好的紫外线防护、机械强度和对木犀草素的吸附能力, 有望成为医用和保健纺织品中药物缓释材料。但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, 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 等<sup>[96]</sup>人采用 ChCl/OA DES 体系刻蚀棉纤维表面, 增加棉纤维表面可接枝的基团, 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。Yang 等<sup>[97]</sup>人采用 ChCl/OA DES 体系刻蚀蚕丝纤维表面, 增加纤维的表面粗糙度, 将丝胶修饰的 MXene 对蚕丝织物进行涂层, 实现了 SSMXene 和纤维之间的牢固界面结合, 所制备的 M-silk 不仅表现出理想的双重热管理性能 (主动电加热和被动辐射加热性能), 而且具有优异的透气性、耐久性和阻燃性。Li 等<sup>[98]</sup>人提出一种由氯化胆碱和  $\alpha$ -硫辛酸组成的新型可聚合动态 DES, 通过环状二硫键的热引发开环聚合 (ROP) 和多重动态相互作用 (二硫键、氢键和配位键), 开发并探索了具有良好综合性能的多功能离子凝胶作为潜在的柔性导体。

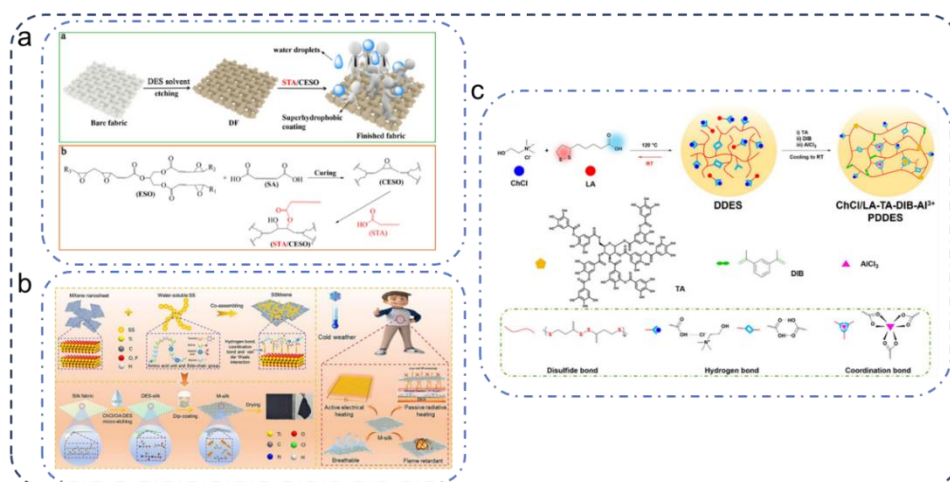


图 1-12 DES 功能改性织物的相关实例: (a) ChCl/OA 刻蚀制备超疏水棉织物<sup>[96]</sup>; (b) ChCl/OA 刻蚀蚕丝制备 SSMXene 涂层织物<sup>[97]</sup>; (c) 新型开发 DES 制备柔性导体<sup>[98]</sup>

Fig.1-12 Related examples of DES functional modified fabrics: (a) ChCl/OA etching to prepare superhydrophobic cotton fabrics<sup>[96]</sup>; (b) ChCl/OA etching silk to prepare SSMXene coated fabric<sup>[97]</sup>; (c) New development of DES to prepare flexible conductors<sup>[98]</sup>

## 1.4 本论文研究目的、内容及创新点

### 1.4.1 本论文的研究目的

随着人们对可持续发展和生态友好材料的关注不断加深，蚕丝的前处理及功能改性研究也逐渐受到重视。蚕丝作为一种天然蛋白质纤维，具有优良的生物相容性和舒适性，但其传统加工方法往往依赖于大量化学品，不仅增加了生产成本，还对环境造成了污染。随着“碳达峰、碳中和”理念的持续深化，积极探寻更加环保的途径以改善蚕丝的亲水性能及进行功能性改性研究具有重大的现实意义和应用价值。因此，在温和条件下研发新型的蚕丝前处理及功能改性技术，不仅可以解决传统加工方法中存在的诸多问题，还能推动蚕丝材料及其功能性衍生产品的可持续发展。

为此，通过本论文的研究将实现以下三个目标：

(1) 探究氯化胆碱类 DES 脱胶蚕丝纤维的作用机理与处理的影响因素，通过从温度和时间等工艺参数出发，筛选出最为合适的  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES 对蚕丝纤维进行处理，相比尿素、碳酸钠脱胶工艺，脱胶时间缩短，所制备的脱胶蚕丝纤维受损程度降低。

(2) 探究 DES 对天然色素染料的提取及其对蚕丝染色性能的影响，并对染色前后蚕丝织物的染色效果及抗紫外、抗菌等性能进行研究。

(3) 采用 DES 预处理与 1,2,3,4-丁烷四羧酸 (BTCA) 协同技术，根据 DES 对蚕丝纤维的溶胀及刻蚀作用，通过浸渍法赋予蚕丝纤维织物功能性，进一步拓展蚕丝纤维的应用领域。

### 1.4.2 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) 以常用的氯化胆碱 ( $\text{ChCl}$ ) 作为氢键受体，以草酸二水合物、草酸、乙二醇、尿素为氢键供体制备 DES，根据文献报道的方法，在加热搅拌的条件下分别制备了氯化胆碱/乙二醇 ( $\text{ChCl/EG}$ )、氯化胆碱/尿素 ( $\text{ChCl/Urea}$ )、氯化胆碱/草酸 ( $\text{ChCl/OA}$ )、氯化胆碱/草酸二水合物 ( $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 四种 DESs；采用 pH、黏度测试等对合成 DESs 进行测试分析，为下一步处理作用机制的研究提供工作基础。合成的 DESs 在相同条件下对蚕丝纤维进行脱胶处理，并与常规溶剂尿素、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶蚕丝作对比分析，对比研究 DES 脱胶前后蚕丝纤维的微观形貌、化学及聚集态结构和力学性能，探究 DES 作用蚕丝纤维的调控规律，阐明 DES 对蚕丝纤维脱胶的作用机制。

(2) 低共熔溶剂体系用于天然色素的提取及其对蚕丝的染色性能：选用板栗壳色素，分别采用不同特征的 DESs 对其在相同条件下进行溶解处理，遴选合适的 DES 体系溶剂处理天然色素，探究 DES 溶解对色素化学结构、光谱特征的影响；改变溶解的温度、时间等工艺参数，研究 DES 处理天然色素的调控规律，探明工作机制，并采用高效稳定性色素染液对蚕丝进行染色，探究 DES 处理对蚕丝染色性能的影响，通过 K/S、匀染性等因素对染色性能进行表征，并对染色蚕丝的抗紫外、抗菌等性能进行研究分析。

(3) 低共熔溶剂预处理协同 BTCA 用于蚕丝的抗皱整理：采用 DES 对蚕丝纤维表面进行刻蚀，增加纤维表面基团的裸露，通过含有功能性材料的复合液采用浸渍法赋予蚕丝织物功能性。采用 SEM、FTIR、XPS、功能性测试对比研究处理前后蚕丝织物的

微观形貌、化学结构以及功能化赋予情况，系统阐述 DES 协同 BTCA 作用蚕丝的内在机制。

### 1.4.3 本论文的创新点

通过上述三项内容的研究，本论文具有以下三个创新点：

(1) 针对传统尿素、碳酸钠脱胶效率低及纤维损伤大等问题，首次设计并优化了基于氯化胆碱/草酸二水合物 ( $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的 DES 体系，该体系在  $90^\circ\text{C}$ 、80 min 的温和条件下即可实现 24.5% 的脱胶率，且白度提升至 60.1%。研究表明，DES 体系不仅显著缩短了脱胶时间，还通过其独特的膨润和溶解特性，有效降低了丝素纤维的损伤程度，同时提高了脱胶均匀性，为后续功能化改性奠定了良好基础。

(2) 本研究创新性地采用  $\text{ChCl/Urea}$  DES 体系实现了板栗壳色素的高效提取和蚕丝织物的生态染色。研究发现，该 DES 体系不仅具有比乙醇更高的色素萃取率和更好的稳定性，还能通过其对蚕丝纤维的溶胀和表面改性作用，显著提升色素溶液与纤维的亲和力。染色过程中，色素分子可深入纤维内部无定形区，与纤维基体形成紧密结合，赋予染色织物优异的耐水洗性能。此外，首次揭示板栗壳色素-DES 协同赋予蚕丝多重功能：优异的抗菌性能，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率高达 97% 以上，同时显著提升了织物的紫外线防护性能，突破了传统染色工艺功能单一的限制，为生态多功能纺织品开发提供了新思路。

(3) 基于蚕丝纤维在 DES 中的刻蚀效果，将  $\text{ChCl/OA}$  DES 预处理与 BTCA 整理相结合，实现了蚕丝纤维的表面重构和性能优化。经 DES 改性后，蚕丝纤维表面比表面积增加，表面反应位点增多，在此基础上，BTCA 进一步对蚕丝进行功能整理，与纤维表面的羟基发生酯化反应，形成了均匀交联网络，提高了蚕丝织物的抗折皱性能。该功能改性技术研究成果不仅为高性能蚕丝纤维的改性制备提供新思路，而且在拓展其应用领域、提升其附加值方面具有重要意义。

## 第 2 章 低共熔溶剂体系下蚕丝前处理工艺及其作用机制

### 2.1 引言

为解决蚕丝使用过程中丝胶造成质量差、成品舒适性差等问题，而前处理的主要目标是脱除蚕丝中胶质与杂质，进而提升其白度和光泽。目前，关于蚕丝脱胶工艺的研究报道已相当丰富，但仍存在造成丝素损伤、脱胶废液中丝胶蛋白难以回收、脱胶成本增加等问题。而 DES 作为一种新型的环保溶剂，在材料表面改性、原纤剥离提取等领域应用广泛。

为此，本章设计合成了四种不同酸碱性的 DES 用于对蚕丝的脱胶，挑选出最佳 DES 处理体系，并进一步优化最佳处理浴比、温度及时间。系统探究了 DES 脱胶处理对蚕丝性能的影响规律，通过微观形貌、红外光谱、X 射线衍射等测试对原蚕丝及脱胶蚕丝的结构特征进行了详细对比；同时从处理蚕丝的白度及光泽度 2 个方面考察了低共熔溶剂的添加对双氧水漂白的的影响。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验材料及化学试剂

实验材料：蚕丝绵片，由安徽六安丝缘蚕丝被有限公司提供。本章实验所涉及的化学试剂见表 2-1 所示：

表 2-1 实验主要的化学试剂  
Table2-1 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 |
| 草酸     | 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 |
| 双氧水    | AR | 麦克林生化科技有限公司 |
| 硅酸钠    | AR | 麦克林生化科技有限公司 |
| 碳酸钠    | AR | 麦克林生化科技有限公司 |

#### 2.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 2-2 所示。

表 2-2 实验设备  
Table2-2 Experimental equipment

| 设备名称       | 设备型号           | 生产厂家            |
|------------|----------------|-----------------|
| 傅里叶变换红外光谱仪 | IR Prestige-21 | 日本岛津公司          |
| 测色配色仪      | Datacolor 650  | 美国 Datacolor 公司 |
| 白度仪        | LB-48B         | 深圳蓝博检测仪器有限公司    |

Table2-2 Experimental equipment

|           |             |                |
|-----------|-------------|----------------|
| X 射线衍射仪   | D8 ADVANCE  | 德国布鲁克公司        |
| 超景深显微系统   | VHX-970F    | 日本基恩士公司        |
| 电子单纤维强力机  | YG (B) 001A | 温州市大荣纺织仪器有限公司  |
| pH 计酸碱检测仪 | PHS-3C      | 上海仪电科学仪器股份有限公司 |

### 2.2.3 低共熔溶剂的制备

具体制备流程：以氯化胆碱为氢键受体，分别以草酸二水合物、草酸、乙二醇、尿素为氢键供体，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中，在 90℃ 下搅拌至澄清透明，制得 4 种不同酸碱性的胆碱类 DES，分别记为氯化胆碱/乙二醇（DES-1）、氯化胆碱/尿素（DES-2）、氯化胆碱/草酸（DES-3）、氯化胆碱/草酸二水合物（DES-4）。

### 2.2.4 低共熔溶剂对蚕丝的脱胶工艺参数优化

精确称取 2 g 蚕丝，在 90℃ 条件下浸渍于预先合成的 DES 中 1 h，蚕丝与 DES 的质量比为 1:50，后将处理时间以及温度作为自变量，结合测试筛选出最佳实验参数，用去离子水洗涤样品并烘干至恒重；为对比常规溶剂对蚕丝脱胶处理的影响规律，实验分别采用尿素、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对蚕丝进行处理，脱胶后采用相同方法水洗，烘干，待测试。

### 2.2.5 低共熔溶剂对蚕丝的辅助漂白

在上述基础上，为进一步研究低共熔溶剂辅助蚕丝漂白的效果，实验采用质量浓度为 5 g/L 双氧水对脱胶蚕丝进行漂白处理，后用相同方法水洗，烘干，待测试。

### 2.2.6 测试与表征

#### 2.2.6.1 脱胶率

以烘干称重法表征其脱胶率，将蚕丝绵片及脱胶处理后的蚕丝置于烘箱中，烘干至恒重，而后用电子天平分别称其质量并计算脱胶率，如式（2-1）：

$$P = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中：P 为脱胶率，%； $m_0$  为脱胶前干重，g； $m_1$  为脱胶后干重，g。

#### 2.2.6.2 白度值

利用 LB-48B 型荧光白度仪对蚕丝绵片、脱胶蚕丝及脱胶后漂白蚕丝进行蓝光白度（R<sub>457</sub>）测试，将蚕丝纤维样品均匀铺展，确保厚度一致，每个样品至少选取 5 个测量点，取平均值；并计算样品某一个位置白度值的标准偏差，用于评价脱胶的均匀性。

#### 2.2.6.3 光泽度

利用 Datascolor 650 型测色配色仪对蚕丝绵片、脱胶蚕丝及脱胶后漂白蚕丝的反射率进行测试。测试光学参数设定为 D65 光源，10°视角，波长范围为 400~700 nm，采样孔径 9 mm，测试 5 次，取平均值。

#### 2.2.6.4 微观形貌测试

利用超景深显微系统对蚕丝的微观形貌进行表征，观察并拍摄蚕丝的微观形貌结

构。具体操作如下：将蚕丝样品置于载玻片上，调整物距，采用同轴侧射照明方式记录形貌特征。

### 2.2.6.5 傅里叶变换红外光谱测试

采用红外光谱分析仪，在 ATR 模式下对脱胶前后蚕丝的化学结构进行测试，设置分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数为 20 次，波数范围为  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

### 2.2.6.6 X-射线衍射测试

采用 D8 ADVANCE X-射线衍射仪，对脱胶前后蚕丝的结晶结构进行测试，选用  $\text{CuK}\alpha$  靶 ( $\lambda=0.154\text{ nm}$ )，设置测试电压和电流分别为  $40\text{ kV}$  和  $30\text{ mA}$ ，衍射扫描范围  $2\theta$  为  $5^\circ\sim 50^\circ$ ，扫描步长  $0.02^\circ/\text{s}$ ，扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ 。

### 2.2.6.7 力学性能测试

按照 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）》，精确称取  $0.005\text{ g}$  DES-4 脱胶蚕丝及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶蚕丝样品，将样品梳理成长度为  $60\text{ mm}$  的纤维集合体，在 YG (B) 001A 电子单纤维强力机上进行测试，设置夹距为  $50\text{ mm}$ ，拉伸速度为  $500\text{ mm/min}$ ，预张力为  $0.5\text{ cN/tex}$ 。每组样品均测试 5 次，取平均值。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 不同 DES 对蚕丝脱胶性能的影响规律

按照 2.2.3 的方法制备出胆碱类 DES，其基础性质如表 2-3 所示：

表 2-3 胆碱类 DES 的制备及基本性质

Table2-3 Preparation and basic properties of cholinergic DES

| 样品 | 氢键受体                   | 氢键供体                                           | 物质的量比 | pH 值 | 粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) |
|----|------------------------|------------------------------------------------|-------|------|----------------------------------|
| 1  |                        | 草酸二水合物( $\text{OA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) | 1:1   | 1.46 | 131                              |
| 2  | 氯化胆碱 ( $\text{ChCl}$ ) | 草酸 ( $\text{OA}$ )                             | 1:1   | 1.25 | 137.5                            |
| 3  |                        | 乙二醇 ( $\text{EG}$ )                            | 1:2   | 6.75 | 65                               |
| 4  |                        | 尿素 ( $\text{Urea}$ )                           | 1:2   | 9.31 | 118.9                            |

实验合成的 DES 均为澄清透明溶液，密闭存放  $24\text{ h}$ ，DES 透明度不变化，表观粘度不降低，表明 DES 具有较好的稳定性。所制备的 DES 的 pH 值均与文献报道相一致。

为选取最适宜脱胶蚕丝的 DES 体系，采用不同酸碱性胆碱类 DES 对蚕丝脱胶处理的对比实验，根据最为快速、便捷的光泽度判断蚕丝脱胶效果，进行光泽度测试选择合适的 DES 体系与处理条件。

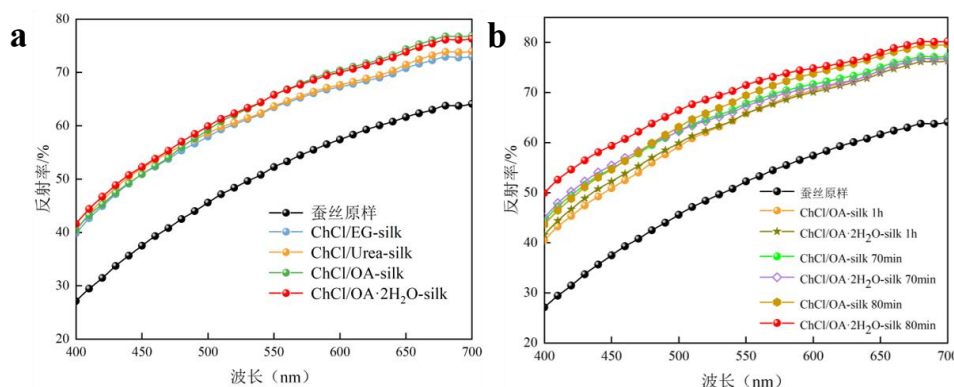


图 2-1 不同酸碱性 DES 脱胶蚕丝的反射率曲线：（a）DES 相同处理条件下脱胶蚕丝；（b）不同时间条件下酸性 DES 处理蚕丝

Fig.2-1 Reflectance curves of different acid-base DES degummed silk : (a) Degummed silk under the same treatment conditions of DES; (b) Degummed silk under different time conditions of acid DES

结果如图 2-1（a）所示，在相同的处理条件下，酸性体系的  $\text{ChCl/OA}$ 、 $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱胶蚕丝的反射率有所提升，而中性体系的  $\text{ChCl/EG}$  和碱性体系的  $\text{ChCl/Urea}$  对蚕丝的脱胶效果较差。同时，实验针对不同时间条件下酸性体系 DES 对蚕丝在相同温度、浴比条件下进行处理，如图 2-1（b）所示， $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES 在 80 min 条件下脱胶蚕丝的效果最为明显。

进一步优化处理条件，如图 2-2（a）、2-2（b）所示， $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES 在  $90^\circ\text{C}$ 、浴比为 1:50 条件下处理蚕丝 80 min 后即可达到该体系较为合适的处理条件。

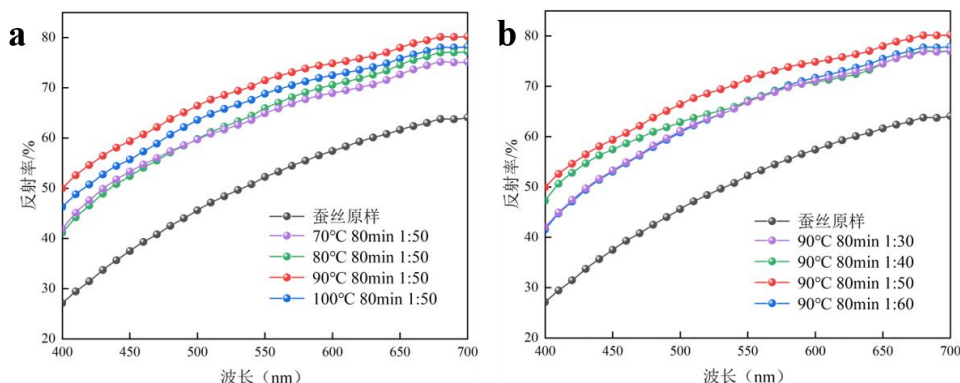


图 2-2  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  处理蚕丝的反射率曲线：（a）不同温度处理蚕丝；（b）不同浴比处理蚕丝  
Fig.2-2 Reflectance curves of silk treated by  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (a) silk treated at different temperatures; (b) silk treated at different bath ratios

### 2.3.2 不同脱胶工艺下蚕丝性能对比分析

在最优处理条件下，采用四种不同低共熔溶剂对蚕丝进行脱胶，测试了蚕丝脱胶率，结果如图 2-3 所示。脱胶率从高到低的顺序分别为 DES-4、DES-3、DES-1、DES-2；DES-1、DES-2 处理蚕丝的脱胶率均低于 20%，意味着脱胶不彻底，导致脱胶后蚕丝手感较硬，其原因在于 DES-1、DES-2 的 pH 值分别为 6.75、9.31，呈中性和弱碱性，不利于丝胶组分的溶解去除。与之不同的是，DES-4、DES-3 两组溶剂呈酸性，可促进丝胶蛋白的溶解去除，同时 DES-4 的表观粘度（131  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）略低于 DES-3 的粘度（137.5  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ），这种较低的粘度使其更有利于对丝胶蛋白的浸润，从而在脱胶过程中表现出更佳的效果。

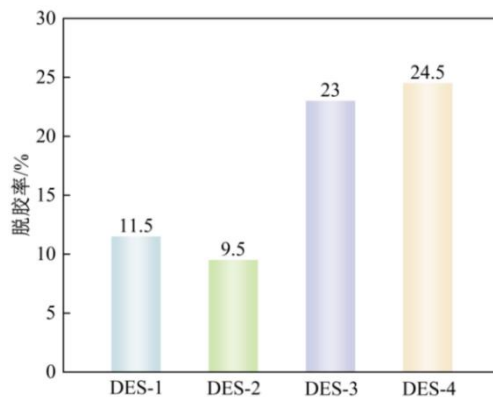


图 2-3 不同 DES 处理蚕丝的脱胶率

Fig.2-3 Degumming rate of silk treated by different DES

为进一步对比 DES-4 对蚕丝处理的脱胶效果,根据文献[99]中所述的尿素和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶工艺分别对蚕丝进行脱胶,测试其白度、脱胶率,结果如图 2-4 所示。与已有文献报道的工艺条件相比,DES-4 对蚕丝的脱胶效果远优于尿素,脱胶时间缩短,表明溶解丝胶更为高效,但其脱胶蚕丝的白度相对较低; $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶蚕丝具有高白度,将丝胶脱除的同时,对丝素纤维造成一定的损伤。图 2-4 (b) 示出了 DES-4 及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶蚕丝的强力曲线,经  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶后的蚕丝断裂强力较差,这与碱体系下造成蚕丝高程度损伤的结果是一致的,相反,低共熔溶剂脱胶有利于保护蚕丝纤维的强力。同时多次测试脱胶蚕丝的白度值,计算 DES-4 脱胶蚕丝白度值的标准偏差为 4.3%,而尿素脱胶蚕丝白度值的标准偏差为 5.0%,表明了 DES-4 对蚕丝的渗透性好,相比尿素对丝胶有更好的溶解性,脱胶更均匀。

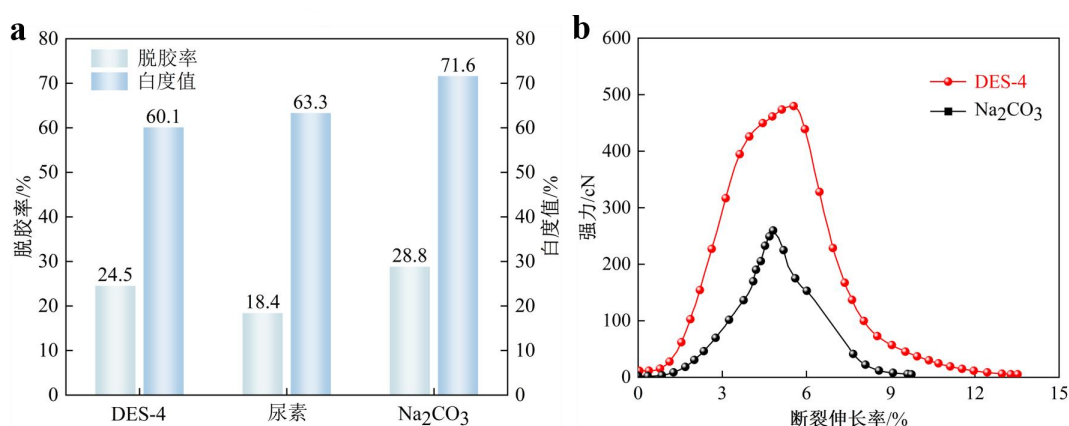


图 2-4 不同工艺处理蚕丝的脱胶率、白度及强力曲线: (a) 不同工艺下蚕丝脱胶率、白度值; (b) 不同工艺脱胶蚕丝的强力曲线

Fig.2-4 Degumming rate, whiteness and strength curve of silk treated by different processes : (a) degumming rate and whiteness value of silk treated by different processes; (b) strength curve of silk treated by different processes

### 2.3.3 微观形貌分析

采用超景深显微系统观察了脱胶前后蚕丝的微观形貌,结果如图 2-5 所示。蚕丝绵片纤维(图 2-5a)表面显得较为粗糙<sup>[100]</sup>,杂质及丝胶蛋白不均匀地覆盖在纤维表面,原蚕丝纤维的直径在  $9.6\ \mu\text{m}$  左右,缘于低共熔溶剂的膨润作用,蚕丝纤维发生了溶胀,依据边界测试脱胶蚕丝纤维(图 2-5b)的直径约为  $11.2\ \mu\text{m}$ ,膨胀率平均达到 1.17 倍,并且观察到纤维脱胶后其表面光滑平整,原蚕丝表面杂质已被完全去除。

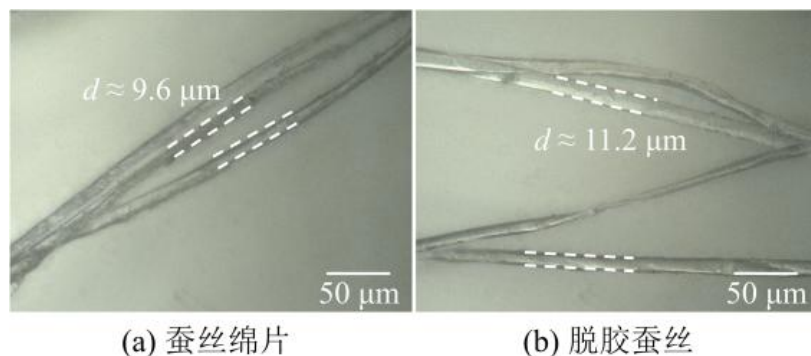


图 2-5 脱胶前后蚕丝的微观形貌变化

Fig.2-5 The morphological changes of silk before and after degumming

### 2.3.4 低共熔溶剂脱胶蚕丝表面结构分析

对脱胶前后的蚕丝纤维进行红外光谱测试,结果如图 2-6 所示。与蚕丝相比,脱胶蚕丝在  $1520\sim1500\text{ cm}^{-1}$ 、 $1230\sim1220\text{ cm}^{-1}$  波段吸收峰强度明显增强,均对应 $\beta$ -折叠结构峰<sup>[101, 102]</sup>。蚕丝在  $1400\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰明显强于  $1440\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰,而对于脱胶蚕丝,  $1400\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰则弱于  $1440\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰,表明 DES-4 可以将蚕丝中的丝胶蛋白脱除<sup>[103]</sup>。

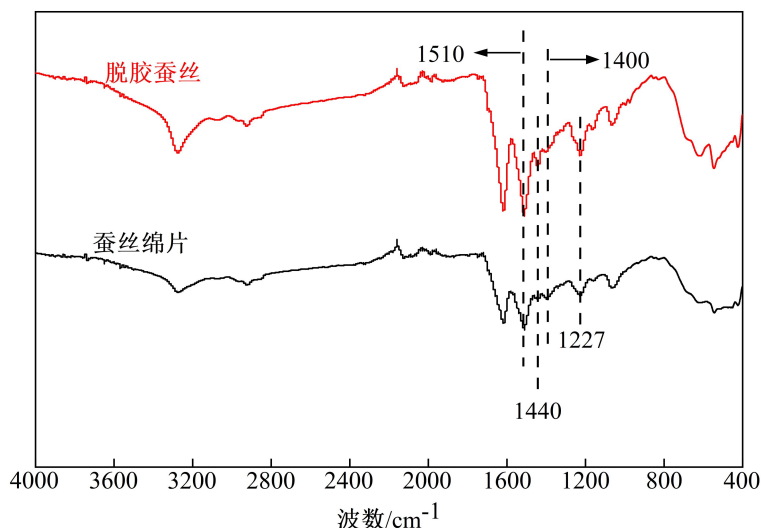


图 2-6 蚕丝绵片及脱胶蚕丝的红外光谱图

Fig.2-6 Infrared spectra of silk sheets and degummed silk

图 2-7 示出脱胶前后蚕丝的 X 射线衍射曲线。可知,蚕丝在  $28.4^\circ$  处出现衍射信号,为丝素I构象特征衍射峰,其中,  $9.1^\circ$  和  $20.5^\circ$  处为丝素II构象特征衍射峰<sup>[36, 104]</sup>。蚕丝中存在丝素I 和丝素II 2 种结构,对于脱胶蚕丝,丝素I 结构衍射峰信号减弱,表明脱胶蚕丝中丝素I 结构比例降低;而脱胶前后蚕丝的丝素II 结构衍射峰位保持不变,但峰强度有所降低,表明脱胶并未改变丝素蛋白中丝素II 的晶体结构<sup>[99]</sup>。

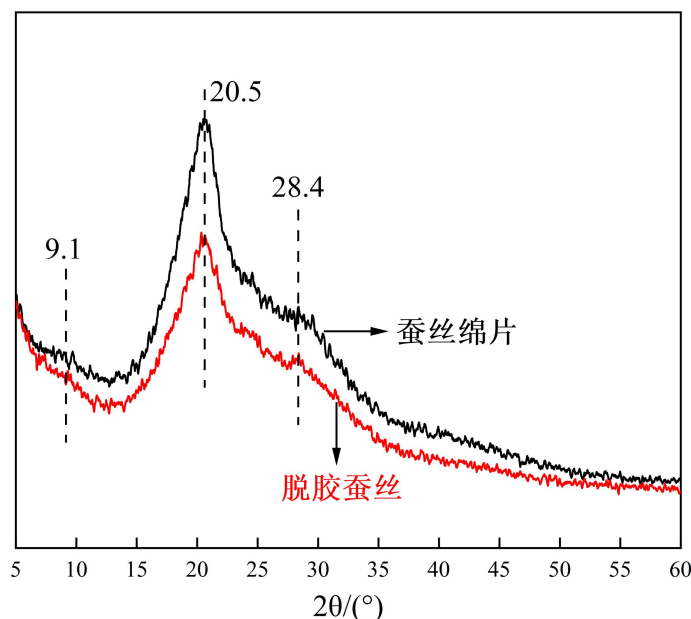


图 2-7 蚕丝绵片及脱胶蚕丝的 X 射线衍射曲线

Fig.2-7 X-ray diffraction curves of silk sheets and degummed silk

### 2.3.5 低共熔溶剂辅助蚕丝漂白性能分析

因 DES-4 脱胶蚕丝的白度相对较低,实验进一步探究低共熔溶剂辅助双氧水漂白蚕丝的影响,对双氧水漂白脱胶蚕丝的反射率及白度进行测试,结果如图 2-8 所示。缘于低共熔溶剂对丝胶的溶解性,蚕丝绵片表面丝胶去除,反射率及白度均有所提升;进一步采用双氧水对脱胶蚕丝进行漂白处理,蚕丝的白度值由 60.1%提升至 62.5%,归因于 DES-4 对蚕丝的膨润作用,纤维发生溶胀,与双氧水之间的有效作用增强,这与蚕丝处理前后反射率的变化趋势是一致的,进一步表明,低共熔溶剂的添加有助于蚕丝的双氧水漂白。

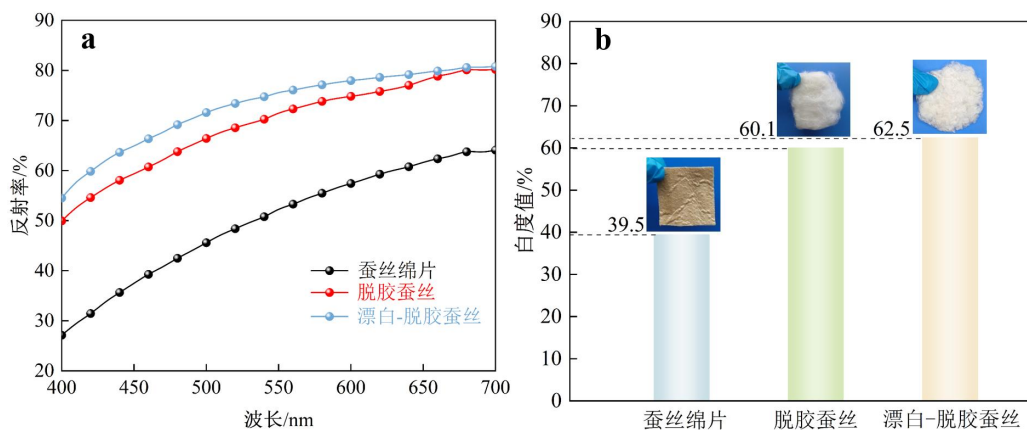


图 2-8 不同工艺处理蚕丝的反射率曲线及白度值: (a) 蚕丝样品的反射率曲线; (b) 蚕丝样品的白度

Fig.2-8 Reflectivity curve and whiteness value of silk treated by different processes: (a) Reflectivity curve of silk sample;(b) Whiteness of silk samples

### 2.3.6 蚕丝脱胶机制阐释及模型构建

采用的  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  低共熔溶剂呈现酸性,其粘度为  $131.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,在加热条件下低共熔溶剂直接作用于蚕丝纤维表面。基于  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  低共熔溶剂的膨润作用,蚕丝纤维发生溶胀,直径几乎膨胀至原来的 1.17 倍(纤维的直径在  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  低共熔溶剂中由  $9.6 \mu\text{m}$  膨胀到  $11.2 \mu\text{m}$ ) ;进一步地,在加热条件下溶解丝胶,达到脱胶的目的,且对蚕丝素的损伤减弱,降低了脱胶蚕丝的强力损伤,表明了  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  低共熔溶剂有较温和、高效的溶解丝胶的能力。

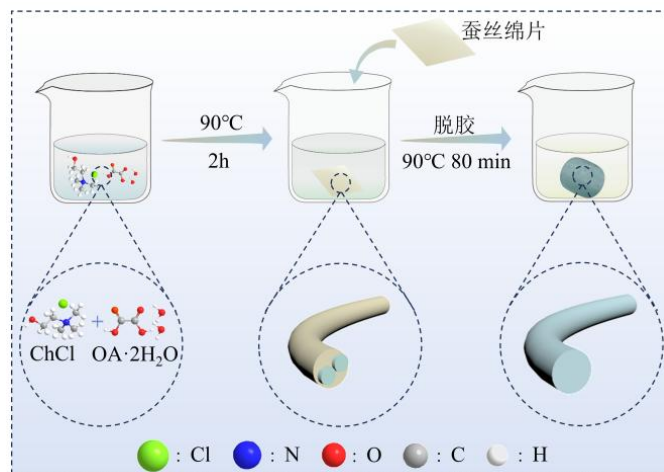


图 2-9 蚕丝脱胶机制示意图

Fig.2-9 Schematic diagram of the degumming mechanism of silk

## 2.4 本章小结

(1) 设计合成了氯化胆碱/尿素 (ChCl/Urea)、氯化胆碱/乙二醇 (ChCl/EG)、氯化胆碱/草酸 (ChCl/OA)、氯化胆碱/草酸二水合物 (ChCl/OA·2H<sub>2</sub>O) 四种不同酸碱度的 DES, 研究结果表明 ChCl/OA·2H<sub>2</sub>O DES 用于蚕丝的脱胶, 在浴比 1:50, 90°C, 80 min 的条件下脱胶率达到 24.5%, 白度提升至 60.1%, 相比尿素、碳酸钠脱胶工艺, 脱胶时间缩短, 丝素纤维受损程度降低, 低共熔溶剂脱胶均匀性更佳。

(2) 经超景深显微系统测试, 脱胶蚕丝纤维的直径由原来的 9.6 μm 膨胀到 11.2 μm, 原蚕丝表面杂质已被完全去除。与蚕丝绵片相比, 脱胶蚕丝的β-折叠结构峰强度增强, silk I 结构衍射峰信号减弱, silk II 结构衍射峰位未发生变化。

(3) 低共熔溶剂凭其优异的膨润和溶解特性, 显著促进蚕丝纤维的溶胀, 加速了丝胶组分的溶解去除, 同时, 有效降低蚕丝素的损伤。此外, 低共熔溶剂与双氧水之间的协同作用进一步增强, 使得脱胶蚕丝的白度得到显著提升。

## 第3章 低共熔溶剂体系用于天然色素的提取及其对蚕丝的染色性能

### 3.1 引言

天然色素因其生物相容性及环境友好特性而受到越来越多的关注。然而，传统提取方法面临效率低、稳定性差、有机溶剂残留等问题，极大制约了其在染色工艺中的广泛应用。为探究低共熔溶剂对板栗壳色素的高效溶解作用及其在蚕丝织物染色中的应用效果。本章将通过 ChCl/Urea DES 提取的板栗壳色素提取液对蚕丝织物进行上染实验，研究不同金属盐对染色效果的影响，并采用 Datacolor 测试颜色指标、耐水洗性能、抗菌性能及抗紫外性能判断 DES 提取色素溶解液对蚕丝织物染色性能的影响。该阶段主要是对板栗壳色素提取液的稳定性及提取率进行分析，以评估金属盐的添加是否能提升蚕丝织物的染色效果。此外，将探讨蚕丝纤维的溶胀与刻蚀是否促进天然色素分子有效进入纤维无定形区，提升染料的吸附及染色效果。该研究为天然色素绿色提取工艺的开发提供全新思路并对后续实现功能化蚕丝织物具有重要的指导意义。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验材料及化学试剂

实验材料：新鲜板栗壳（市售）；纯棉平纹织物（120 g/m<sup>2</sup>）、蚕丝平纹织物（78 g/m<sup>2</sup>）均由杭州志凯化工有限公司提供。实验用水均为去离子水。本章实验所用的化学试剂见表 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         |
|------|------|--------------|
| 氯化胆碱 | 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  |
| 乙醇   | AR   | 麦克林生化科技有限公司  |
| 硫酸铜  | AR   | 麦克林生化科技有限公司  |
| 重铬酸钾 | AR   | 麦克林生化科技有限公司  |
| 碳酸钠  | AR   | 麦克林生化科技有限公司  |
| 蛋白陈  | 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 |

#### 3.2.2 实验设备

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              |
|--------------|----------------|-------------------|
| 扫描电子显微镜      | S-4800         | 日本日立公司            |
| 紫外可见分光光度仪    | UV-2600        | 日本岛津公司            |
| 傅里叶变换红外光谱仪   | IR Prestige-21 | 日本岛津公司            |
| 测色配色仪        | Datacolor 650  | 美国 Datacolor 公司   |
| 高速台式离心机      | TG16-WS        | 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司   |
| 红外线全能机       | HTY-12         | 靖江市华夏科技有限公司       |
| 紫外-可见-近红外光谱仪 | Lambda 950     | 美国 PerkinElmer 公司 |
| 纺织品防紫外性能测试仪  | YG902C         | 西安研硕仪器设备有限公司      |

### 3.2.3 低共熔溶剂的制备

具体制备流程：以氯化胆碱为氢键受体，分别以草酸、乙二醇、尿素为氢键供体，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中，在 90℃下搅拌至澄清透明，制得 3 种不同酸碱性的胆碱类 DES，分别记为氯化胆碱/乙二醇（ChCl/EG）、氯化胆碱/尿素（ChCl/Urea）、氯化胆碱/草酸（ChCl/OA）。

### 3.2.4 低共熔溶剂对天然色素的高效提取

新鲜板栗壳清洗后在干燥箱中烘干至恒重；磨碎过筛（筛网目数为 40 目）后，储存于玻璃瓶中，备用。精确称取 3 g 板栗壳粉末，浸渍于不同酸碱性 DES 中，板栗壳与 DES 的质量比为 1: 15，在 80℃下搅拌溶解，后经快速滤纸抽滤制得板栗壳色素 DES 提取液（DES-CSP），储存备用。为对比研究，在相同工艺条件下，采用乙醇溶解板栗壳，制得板栗壳色素的乙醇提取液（EtOH-CSP）。

### 3.2.5 DES 色素提取液用于蚕丝织物的染色

精确称量 5 cm×5 cm 的蚕丝织物，质量比为 1:30，浸渍于板栗壳色素 ChCl/Urea DES 提取液中，60℃下染色 50 min，后清水洗涤，50℃烘箱中烘干；为对比不同金属盐对色素染色蚕丝织物色泽和牢度的影响规律，实验分别采用 3 g/L 的 CuSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 金属盐进行一浴染色，其他染色条件相同，染色后采用相同方法水洗，烘干，待测试。

### 3.2.6 测试与表征

#### 3.2.6.1 色素溶解液的紫外可见光谱测试

采用 UV-2600 紫外可见分光光度仪对比测试了板栗壳色素的乙醇、DES 提取液的紫外可见光谱，测试中分别以 DES、乙醇为参比液，波长范围为 200~800 nm。

#### 3.2.6.2 色素溶解液的红外光谱测试

采用 IR Prestige-21 型红外光谱分析仪测试色素提取液的红外光谱，具体采用溴化钾压片法，分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>，扫描次数为 20 次，波长范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

#### 3.2.6.3 微观形貌测试

采用 S-4800 扫描电子显微镜（SEM）观察处理前后蚕丝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。

### 3.2.6.4 染色蚕丝的颜色光谱测试

采用 Datacolor 650 型测色配色仪测试染色蚕丝织物的反射光谱曲线以及最大吸收波长下的 K/S 值, 测试中选择 D<sub>65</sub> 光源, 10°视场, 波长范围为 360~700 nm, 测试 10 次, 取平均值; 并参照文献[105]所述方法计算 K/S 的标准差 Sr (式 3-1), 用于评价染色的均匀性。

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

式中  $\overline{K/S}$  每个点的 K/S 的平均值, n 是测试次数。

### 3.2.6.5 耐水洗性能测试

将 0.16 g 染色蚕丝织物浸渍于 20 mL 蒸馏水中, 在 80°C 下搅拌水洗 15 min 后, 更换蒸馏水, 重复上述水洗 3 次, 取出织物, 烘干, 测试最大吸收波长下的 K/S 值, 根据 K/S 值的变化评价染色蚕丝织物的耐水洗性能。

### 3.2.6.6 抗菌性能测试

参照改进的 AATCC 100-1999 方法对染色蚕丝织物的抗菌性能进行测试, 并与全棉织物、蚕丝织物原样的抗菌性能进行对比, 具体操作为: 将大肠杆菌 ATCC 25922 和金黄色葡萄球菌 ATCC 6538 分别置于 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, 分别取 0.02 mL 选定浓度的菌液滴加到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 以分散样品中的细菌, 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°C 培养 24 h 后, 观察计算菌落数, 每组样品重复测试 3 次<sup>[106]</sup>。按式(3-2)计算织物试样对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率。

$$A = \frac{B_1 - B_0}{B_0} \times 100\% \quad (3-2)$$

式中 A 为抑菌率, B<sub>1</sub> 和 B<sub>0</sub> 分别为蚕丝织物和全棉织物试样的菌落数。

### 3.2.6.7 抗紫外性能测试

采用 Lambda 950 紫外可见近红外光谱仪测试蚕丝织物染色前后的紫外透过率曲线, 具体将织物剪成 5 cm×5 cm 大小, 测试波长为 200~860 nm, 步长为 2 nm, 测试 3 次, 取平均值。依据 GB/T 18830-2009 《纺织品 防紫外线性能的评定》标准, 采用 YG902C 型纺织品防紫外性能测试仪测试蚕丝织物染色前后的紫外线防护系数 (UPF) 和紫外线透射率 (T<sub>UVA</sub> 和 T<sub>UVB</sub>), 每块织物测试 3 次, 取平均值。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 DES 种类对板栗壳色素的作用结构表征

按 3.2.3 所述方案提取板栗壳色素, 考察了不同体系下色素提取液的紫外可见光谱曲线, 测试中分别以 ChCl/Urea DES、ChCl/EG DES、ChCl/OA DES 为参比液, 结果如图 3-1 所示。ChCl/EG 提取板栗壳色素溶液呈透明浅棕色, 色素浓度相比于 ChCl/Urea 要低, 表明其提取量较少。而 ChCl/OA 提取板栗壳色素溶液呈深红色, 由于其强酸性,

板栗壳色素的结构发生变化，未出现色素的吸收峰，因此我们选择 ChCl/Urea 作为提取溶剂。

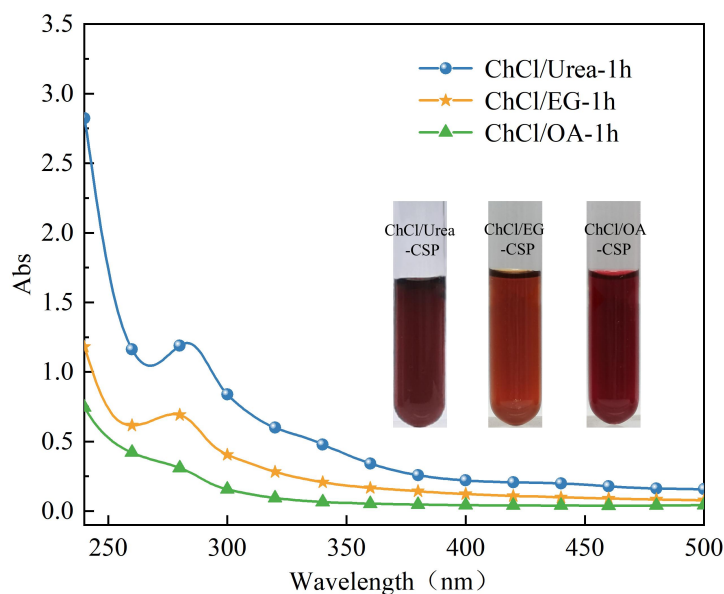


图 3-1 不同 DES 体系提取色素溶液的紫外光谱曲线

Fig.3-1 UV spectral curves of pigment solution extracted by different DES systems

### 3.3.2 色素溶解液的结构表征

同 3.2.3 所述方案提取板栗壳色素，考察了不同时间下色素提取液的紫外可见光谱曲线，测试中以 ChCl/Urea DES 为参比液，结果如图 3-2 所示。ChCl/Urea DES 为无色透明溶液，提取板栗壳色素后，溶液呈透明深咖啡色，在 250-350 nm 波段区间有明显吸收，且在 284 nm 处有一个明显的吸收峰，这与黄酮、酚类组分的吸收信号相同<sup>[107-109]</sup>，推测板栗壳色素成分中含有黄酮及酚类结构或组分。同时，随着提取时间的延长，色素提取液的紫外吸收强度逐渐增强，表明溶液中色素浓度在逐渐提升，色素提取与时间成正相关关系。

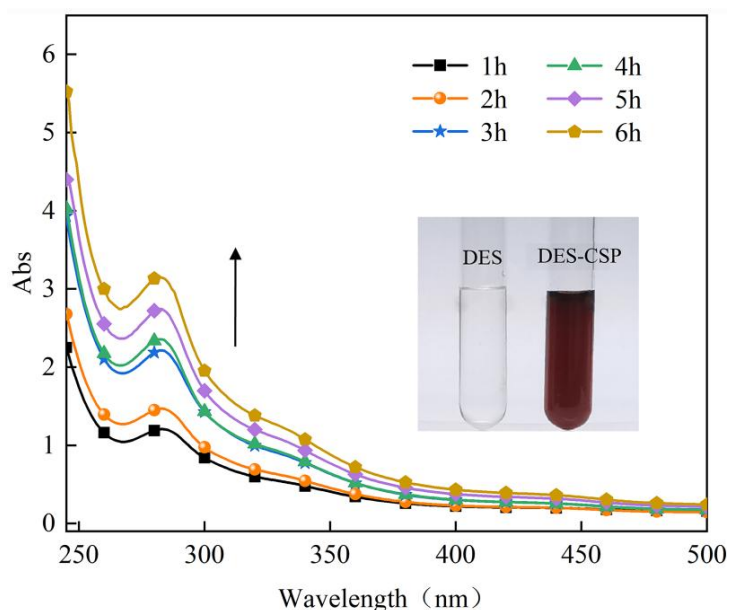


图 3-2 不同提取时间下色素溶液的紫外光谱曲线

Fig.3-2 UV-visible spectrum of DES-CSP at different extraction time

采用压片法测试了 ChCl/Urea DES 提取板栗壳色素溶液的红外光谱曲线, 并与 EtOH 提取板栗壳色素溶液进行对比, 结果如图 3-3 所示。ChCl/Urea DES 的色素提取液呈现了 DES 自身的红外吸收信息, 在  $3500\sim3000\text{ cm}^{-1}$  处存在较宽的吸收峰, 分别对应于  $3320\text{ cm}^{-1}$  处 ChCl 的 -OH 振动和  $3189\text{ cm}^{-1}$  处 Urea 的 -NH 拉伸振动吸收<sup>[110, 111]</sup>, 而在  $1660\text{ cm}^{-1}$  和  $1430\text{ cm}^{-1}$  处还对应 ChCl 酰胺 N-H 键的剪切振动和  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  的不对称变形振动<sup>[112]</sup>。不同的是, ChCl/Urea DES 提取的色素溶液在  $1470\text{ cm}^{-1}$  处出现新的弱吸收信号, 这与 EtOH 提取板栗壳色素溶液的色素吸收峰相对应<sup>[107]</sup>, 除此之外, 再无新的吸收峰出现, 表明 ChCl/Urea DES 提取的色素和 EtOH 提取色素系同类物质。

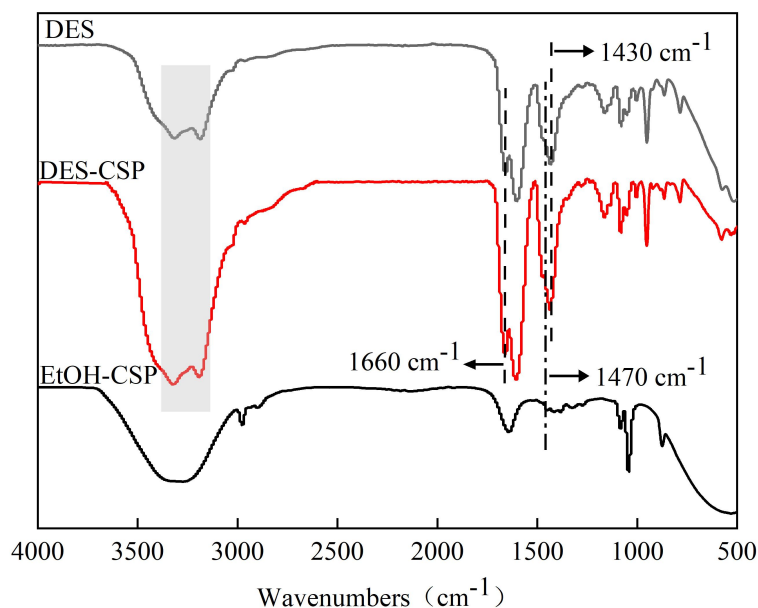


图 3-3 不同提取时间下色素溶液的红外光谱曲线

Fig.3-3 The FTIR spectrum of DES-CSP and EtOH-CSP

图 3-4 (a) 为 ChCl/Urea DES、EtOH 两种溶剂在相同工艺参数下提取板栗壳色素的速率曲线, 依据两条曲线, 可以看出, 短时间内 ( $\leq 3\text{ h}$ ) 时, EtOH 提取的色素溶液紫外吸收强度均高于 ChCl/Urea DES, 其原因可能在于 EtOH 粘度低, 对板栗壳的浸润渗透性好, 而 ChCl/Urea DES 的粘度高, 对板栗壳粉末的浸润和渗透需要更长时间, 但随着溶解提取时间的延长, ChCl/Urea DES 的高效溶解性能逐步显现, 对色素的提取效率和提取量均优于 EtOH, 如图 3-4 (b) 所示; 由于 EtOH 的挥发性, EtOH 提取的色素溶解液难以长期稳定放置, 如图 3-4 (c, d) 所示, DES-CSP 静置 30 天后, DES-CSP 的紫外光谱基本保持不变, 溶液无分层和沉淀现象, 且溶液体积未发生变化, 表明 ChCl/Urea DES 提取的板栗壳色素溶液具有较好的稳定性能, 可长期放置。

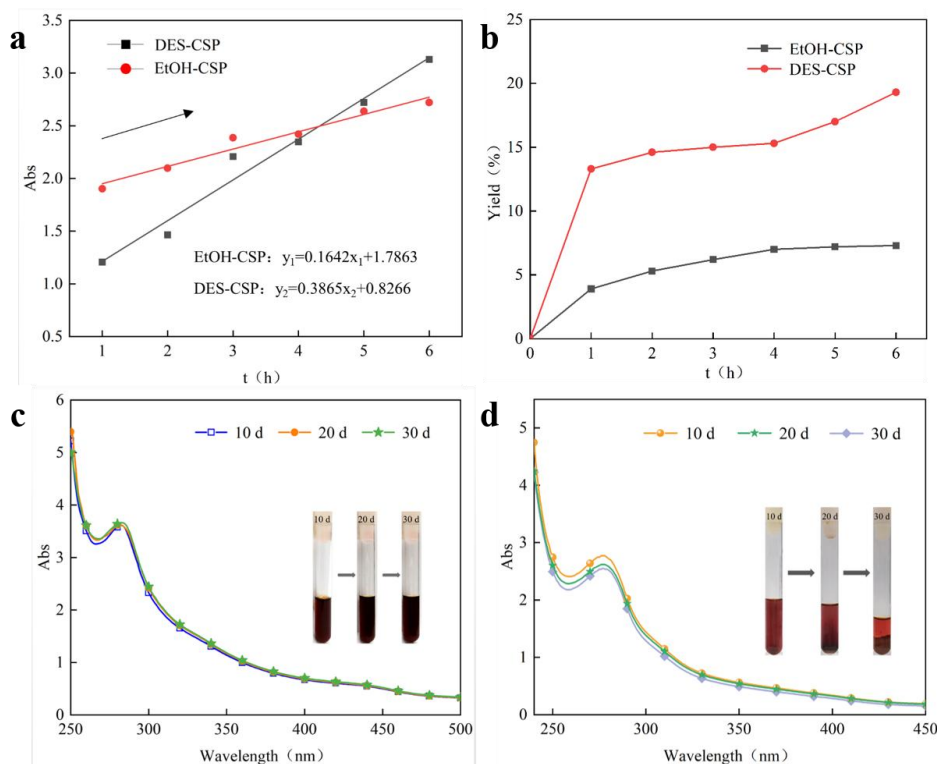


图 3-4 不同溶剂对板栗壳色素提取效率及稳定性的影响：(a) DES-CSP 与 EtOH-CSP 的速率曲线 (b) DES-CSP 与 EtOH-CSP 的产率曲线 (c) DES-CSP 的光学图像及紫外光谱 (d) EtOH-CSP 的光学图像及紫外光谱

Fig.3-4 Effects of different solvents on the extraction efficiency and stability of chestnut shell pigments: (a) rate curves of DES-CSP and EtOH-CSP (b) yield curves of DES-CSP and EtOH-CSP (c) optical images and ultraviolet spectra of DES-CSP (d) optical images and ultraviolet spectra of EtOH-CSP

### 3.3.3 染色蚕丝的颜色指标及耐水洗性能分析

按照 3.2.4 所述方案，直接采用 ChCl/Urea DES 板栗壳色素提取液对蚕丝织物进行染色，同时对比分析不同金属盐媒染对染色蚕丝颜色光谱的影响，结果如图 3-5 所示。色素提取液直接染色的蚕丝织物具有自然柔和的浅咖啡色泽，染色均匀，多次测量 K/S 值，计算 K/S 值的标准偏差  $S_r$  为 0.0451，在 400-700 nm 区间并无明显特征吸收；添加不同金属盐媒染后，染色蚕丝织物的色泽发生变化，色泽的变化与金属盐种类密切相关，这与不同金属盐与色素大分子络合生成的大分子结构有关，大分子结构将改变色素对蚕丝纤维的附着性能以及原有的发色特征<sup>[113, 114]</sup>。金属盐媒染后，颜色深度普遍变深，针对板栗壳色素，CuSO<sub>4</sub> 的增深效果最明显，且媒染后染色 K/S 值的  $S_r$  值分别为 0.0233、0.0601、0.0888，表明除 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 外，其他金属盐媒染后蚕丝的得色均匀性将变差。

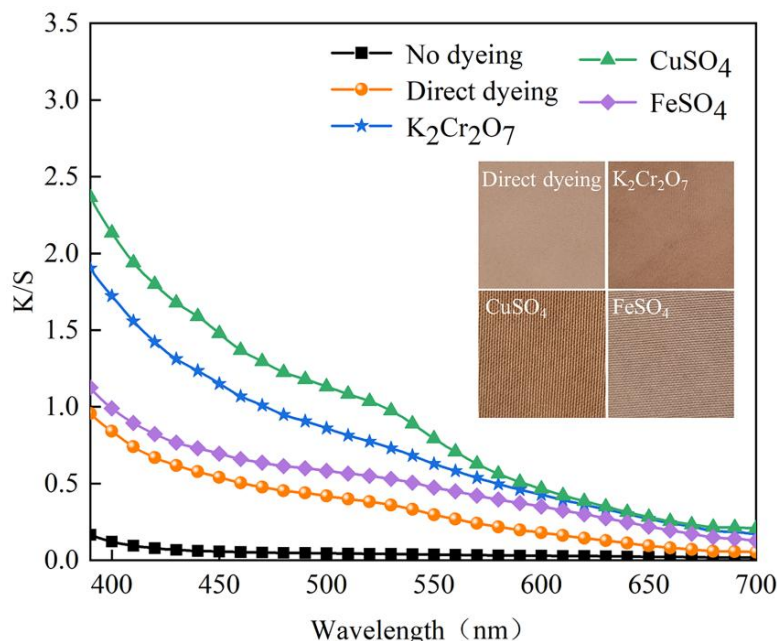


图 3-5 不同媒染条件下蚕丝染色试样的 K/S 值曲线

Fig.3-5 K/S curves of silk fabrics under different mordant conditions

进一步对染色蚕丝织物水洗后的颜色进行测试分析,图 3-6 示出了水洗后蚕丝织物的 K/S 值变化趋势。ChCl/Urea DES 色素提取液直接染色的蚕丝织物 3 次水洗后, K/S 值几乎没有降低。相反,染液加入金属盐后,色素分子发生络合反应,分子量倍增,体积变大,随 DES 进入纤维基体内部的色素分子数量反而减少,更多的色素分子依靠氢键、范式力作用粘附在纤维表面,媒染剂的添加使染色蚕丝织物在未水洗时呈现出鲜艳的色彩,但随着水洗次数的增加, K/S 值逐渐下降,这表明与 DES 体系染色相比,金属盐媒染的耐水洗性能相对较弱,经水洗后,仍有部分粘附在纤维表面的色素分子被洗脱。

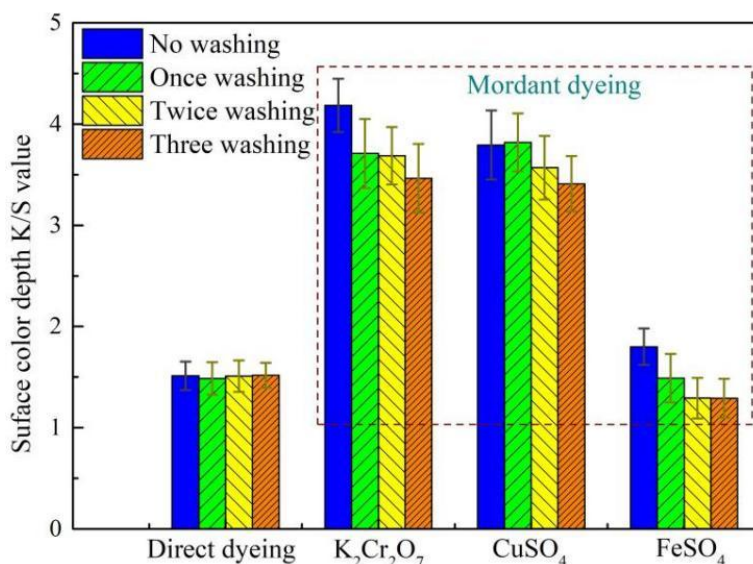


图 3-6 不同染色蚕丝织物多次水洗后的 K/S 值变化

Fig.3-6 The change in the K/S value of different dyed silk fabrics after multiple washings

### 3.3.4 染色蚕丝的抗菌性能分析

采用容量定量分析方法测试板栗壳色素染色前后蚕丝织物的抗菌性能,测试中以纯棉平纹织物为对照样,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长情况如图 3-7 所示。蚕丝织物

原样对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 96.45%和 93.86%，具有优异的抗菌性能，这与蚕丝蛋白氨基酸组成、物理化学结构以及微量金属元素密切相关。经板栗壳色素染色后，蚕丝织物对两种细菌的抗菌的性能均有不同程度的提升，抑菌率最高可达到 98.82%；进一步分析，采用色素直接染色和金属离子络合染色蚕丝的抗菌性能并无明显的差别，这表明染色蚕丝的抗菌性能提升缘于色素大分子的特性，板栗壳色素可赋予染色织物优异的抗菌效果，与之同时，金属盐对板栗壳色素染色织物的抗菌性能的影响较小。

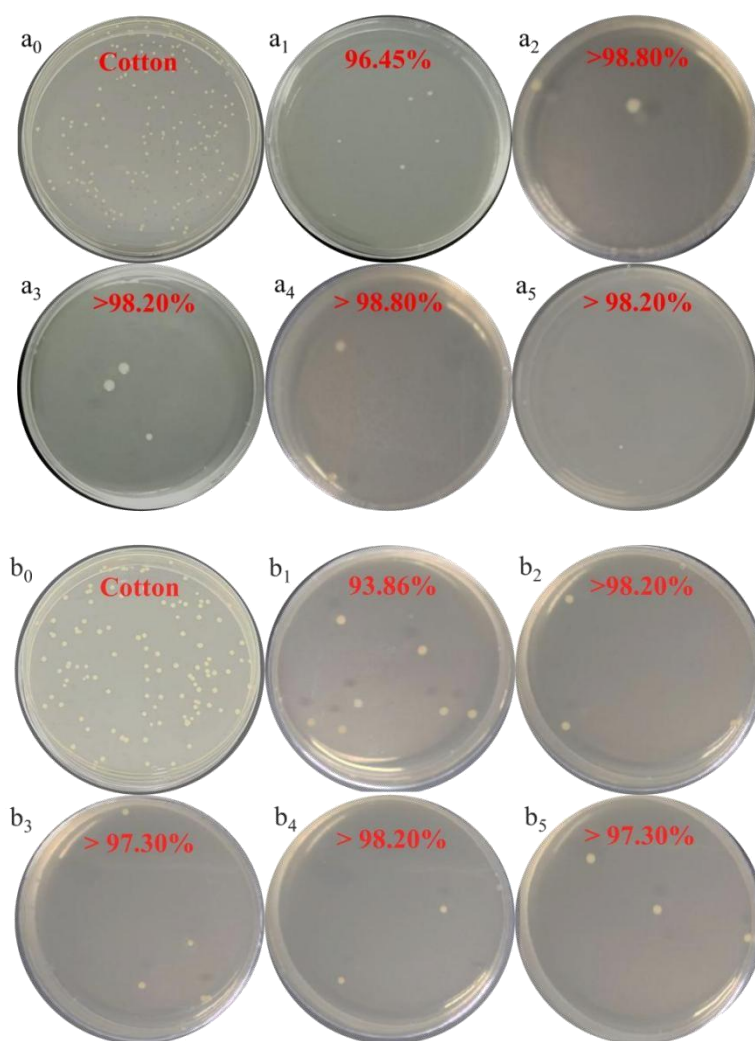


图 3-7 不同工艺下蚕丝织物的抗菌效果图

a<sub>0</sub>-a<sub>5</sub> 分别为对大肠杆菌的抗菌图片，依次为纯棉、蚕丝原样、蚕丝直接染色、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CuSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub> 染色试样；

b<sub>0</sub>-b<sub>5</sub> 分别为对金黄色葡萄球菌的抗菌图片，依次为纯棉、蚕丝原样、蚕丝直接染色、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CuSO<sub>4</sub>、FeSO<sub>4</sub> 染色试样

Fig.3-7 Antibacterial effect of fabrics under different processes

a<sub>0</sub>-a<sub>5</sub> are antibacterial photograph against *Escherichia coli* for cotton, original silk, silk dyed with DES-CSP, mordant of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>; b<sub>0</sub>-b<sub>5</sub> are antibacterial photograph against *Staphylococcus aureus* for cotton, original silk, silk dyed with DES-CSP, mordant of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>

### 3.3.5 染色蚕丝的抗紫外性能分析

图 3-8 示出了不同蚕丝织物在紫外可见光波段的透光率曲线和 UPF 值。蚕丝的透光率与其表观颜色深度 K/S 值密切相关，K/S 值越高，意味着负载到蚕丝表面的色素大分

子越多,基于色素大分子对光波的吸收效应,可透过的光能量越弱。相对于未染色蚕丝,经板栗壳色素染色后蚕丝的透光率明显降低,同时金属盐络合染色可进一步降低透光率。进一步地,基于 UPF 值分析,未染色蚕丝织物的 UPF 值为 13.49, UVA 透过率 14.48%; 经板栗壳色素直接染色蚕丝的 UPF 值达到 42.26, 且 UVA 的透过率仅为 3.71%, 具有优异的抗紫外线性,达到了市场上对“防紫外线产品”的认定标准。同时,经金属盐络合染色蚕丝织物的 UVA 透过率也均小于 5%, 尽管 UPF 值有一定的波动,但也表现出较好的防紫外线性。综上,经板栗壳色素染色后的蚕丝可明显降低紫外可见光波透光率,减少紫外光线对人体的伤害,具有优异的防紫外线辐射功能。

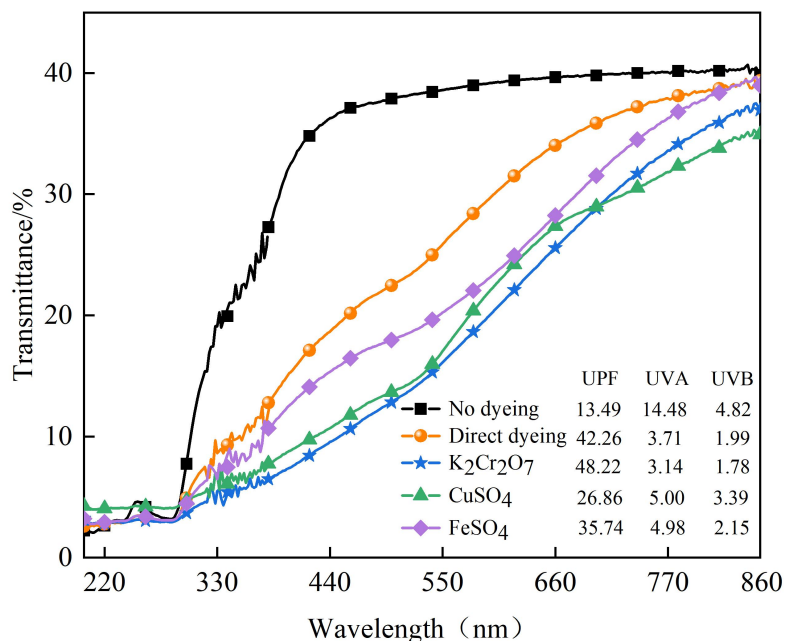


图 3-8 染色前后蚕丝织物的紫外透过率

Fig.3-8 Ultraviolet transmittance and UPF of silk fabrics before and after dyeing

### 3.3.6 染色机制分析

在传统水相中染色,天然植物色素多以范德华力或盐式键与织物表面结合,致使其耐水洗性能差<sup>[115, 116]</sup>。然而,将 ChCl/Urea DES 色素提取液直接用于对蚕丝的染色,缘于 DES 的膨润作用,蚕丝纤维发生明显膨胀,如图 3-9 (a) 纤维细度增加了 3.5%,促进了染色效果的提升。相较于传统染色方法,其染色性能显著增强,能够达到更高的颜色深度,原因在于 ChCl/Urea DES 对蚕丝纤维的表面产生了刻蚀与溶胀<sup>[12, 90]</sup>,纤维的比表面积增加,蚕丝表面接触角由原来的 154.7°降低至 48.3°,亲水性大幅提升,有利于色素对蚕丝纤维的浸润,降低染色能阻,如图 3-9 (c) 所示;此外,在 DES 处理过程中,形成的孔道使得色素分子更容易进入纤维的无定形区,从而提高了色素的渗透能力与浓度差,促使染料分子向内部扩散;染色后,DES 经水洗去除,膨润作用形成的孔道封闭,进入蚕丝纤维内部无定形区的色素大分子被锁合嵌入到纤维内部,从而与纤维基体形成紧密结合体。

综上,本章采用 DES 对板栗壳色素进行高效溶解处理,并将其协同应用于蚕丝染色过程,揭示了其对“染液-水-纤维”多相界面反应体系的重构机制。DES 的膨润和刻蚀作用显著改善了色素分子在无定形区的渗透性能,这一过程不仅降低了染色所需的温度

和能量消耗，还实现了环保染色的目标，为染色工艺的绿色化发展提供了有力的技术支持与理论依据。

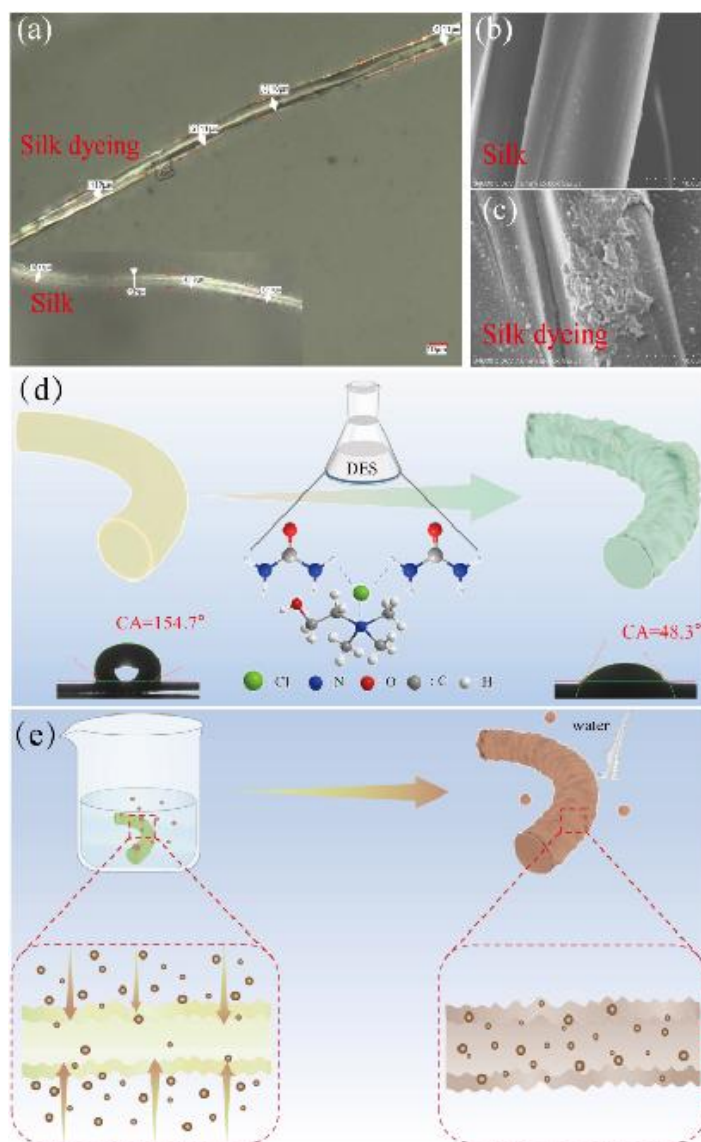


图 3-9 板栗壳色素 ChCl/Urea DES 提取液染色蚕丝的形貌变化及其染色示意图

(a) 染色前后蚕丝纤维图像；(b) 染色前蚕丝纤维 SEM 照片；(c) 染色后蚕丝纤维 SEM 照片；(d) 蚕丝纤维形貌变化示意图；(e) 蚕丝染色示意图

Fig.3-9 Morphological changes and dyeing schematic diagram of silk fibers dyed with DES-CSP: (a) optical image of silk fibers before and after dyeing; (b) SEM image of silk fibers before dyeing; (c) SEM image of silk fiber after dyeing; (d) schematic diagram of morphological changes of silk fibers; (e) schematic diagram of silk dyeing

### 3.4 本章小结

(1) 采用 ChCl/Urea DES 提取的板栗壳色素溶液呈深咖色，其色素溶液的吸光度与时间呈正比关系，且在 284 nm 处有特征吸收，与乙醇相比有更高的萃取率以及更好的稳定性。

(2) 经 ChCl/Urea DES 色素提取液直接染色的蚕丝织物表现出柔和色泽，匀染性好；辅以金属盐络合染色对蚕丝 K/S 值有增深效应。同时，基于 ChCl/Urea DES 对蚕丝纤维的溶胀、表面改性以及高渗透作用，提升了色素溶液与蚕丝纤维的亲合力；染色中色素分子进入蚕丝纤维内部无定形区，嵌入到纤维内部，并与纤维基体形成紧密结合体，

从而具有优异的耐水洗性能，多次水洗后无明显褪色现象。

（3）板栗壳色素染色蚕丝具有优异的抗菌性能，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌率高达 97%以上。同时，将天然色素用于染色使蚕丝织物的紫外线透过率大幅下降，其紫外线防护系数（UPF）得以显著提升，赋予了染色织物良好的紫外线防护性能。

## 第4章 低共熔溶剂预处理协同 BTCA 用于蚕丝织物的抗皱整理

## 4.1 引言

本章根据前期试验基础,针对蚕丝织物的抗皱整理需求,创新性地提出一种氯化胆碱/草酸(ChCl/OA)低共熔溶剂预处理协同 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)的改性策略。研究以 ChCl/OA 低共熔溶剂为预处理介质,利用其对蚕丝织物溶胀和表面刻蚀作用,增强蚕丝纤维的表面活性位点。通过浸涂法将水溶性良好的 BTCA 负载于预处理蚕丝织物,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等表征手段,系统分析了处理前后蚕丝织物表面化学结构的变化。同时,对改性蚕丝织物进行功能性测试,对改性效果进行了全面测试与评价。本章的研究结果将为蚕丝织物的功能化改性提供了新的思路和方法,为其在高端纺织品领域的应用开辟了新的方向。

## 4.2 实验部分

## 4.2.1 实验材料与化学试剂

实验材料:蚕丝平纹织物(78 g/m<sup>2</sup>)由杭州志凯化工有限公司提供。本章实验所需化学试剂见表 4-1 所示:

表 4-1 实验主要的化学试剂  
Table4-1 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            | AR | 麦克林生化科技有限公司 |
| 1,2,3,4-丁烷四羧酸 | AR | 麦克林生化科技有限公司 |
| 次磷酸钠          | AR | 麦克林生化科技有限公司 |

## 4.2.2 实验设备

本章实验所用的主要设备见表 4-2 所示。

表 4-2 实验设备  
Table4-2 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                  |
| 傅里叶变换红外光谱仪 | IR Prestige-21 | 日本岛津公司                  |
| X-射线光电子能谱  | Escalab 250Xi  | 美国 Thermo Scientific 公司 |
| 白度仪        | LB-48B         | 深圳蓝博检测仪器有限公司            |
| 透气量仪       | YG 461E        | 武汉国量仪器有限公司              |
| 电子织物强力仪    | YG (B) 026G    | 温州市大荣纺织仪器有限公司           |
| 智能式织物折皱弹性仪 | YG (B) 541E    | 温州市大荣纺织仪器有限公司           |

### 4.2.3 ChCl/OA DES 对蚕丝织物的预处理

#### 4.2.3.1 ChCl/OA DES 的制备

ChCl/OA DES 的制备方法同 2.2.3 制备

#### 4.2.3.2 DES 对蚕丝织物的预处理

精确称量 5 cm×5 cm 的蚕丝织物，采用去离子水清洗以去除织物表面灰尘、油脂及附着物，置于恒温烘箱中烘干后，在 60℃条件下浸渍于 ChCl/OA DES 中 50 min，质量比为 1:50，取出织物后用去离子水充分洗涤，去除表面粘附的 DES 后，50℃烘箱中烘干，记为 ChCl/OA-silk，待测试。

#### 4.2.4 蚕丝织物的抗皱整理

将 BTCA（质量分数 8%）与 SHP（质量分数 5%）溶于去离子水中，制备均质透明的水基 BTCA 功能整理液，分别将 ChCl/OA DES 处理前后的蚕丝织物浸渍于整理液中，浴比为 1:20，80℃条件下处理 60 min，确保整理液充分渗透至纤维内部，取出置于烘箱中 80℃下预干燥 5 min 以去除表面游离水分，后 150℃下烘焙 3 min，取出用去离子水清洗，记为 B-silk、BCO-silk，待测试。

### 4.2.5 测试与表征

#### 4.2.5.1 微观形貌与化学结构测试

扫描电子显微镜（SEM）测试方法与第 3 章 3.2.5 中相关测试方法相同。

#### 4.2.5.2 傅里叶红外光谱

红外光谱（FTIR）测试方法与第 2 章 2.2.6 中相关测试方法相同。

#### 4.2.5.3 X-射线光电子能谱

采用 X-射线光电子能谱仪（美国 Thermo Scientific 公司，Escalab 250Xi）对比测试蚕丝和改性蚕丝的特征谱图。全谱为 100 eV，窄谱为 20 eV，步长为 0.05 eV，停留时间为 40~50 ms。

#### 4.2.5.4 增重、白度

对原蚕丝及 BTCA 改性蚕丝的质量进行测量，并计算增重率，如式（4-1）：

$$\Delta M = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中： $\Delta M$  为增重率，%； $M_0$  为原蚕丝织物干重，g； $M_1$  为改性后蚕丝织物干重，g。

采用 LB-48B 型荧光白度仪对处理前后蚕丝织物的蓝光白度（ $R_{457}$ ）进行测试，进行 3 次测量取平均值。

#### 4.2.5.5 透气性能测试

依据 GB/T 5453-1997《纺织品 织物透气性的测定》标准，采用透气量仪对织物的透气性能进行测试，选用 4 号喷嘴，设定测试面积为 20 cm<sup>2</sup>，压强降 100 Pa（服用织物）。为确保数据准确性，每个样品均进行测试 3 次重复测试，取平均值。

#### 4.2.5.6 力学性能测试

依据 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）》标准，采用 YG (B) 026G 型电子织物强力仪对处理前后蚕丝织物的断裂强力及断裂伸长率进行测试，将织物裁剪为 300 mm×50 mm 的条状，夹距为 100 mm，拉伸速度为 50 mm/min。每组样品测试 5 次，取平均值。

#### 4.2.5.7 抗折皱性能测试

遵循 GB/T 3819-1997《纺织品 织物折痕回复性的测定（回复角法）》的规范，运用 YG (B) 541E 智能式织物折皱弹性仪对蚕丝织物在处理前后的干态弹性回复角进行测试，每组样品测试 5 次，取平均值。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 ChCl/OA DES 预处理蚕丝的测试表征

实验为探讨 ChCl/OA DES 预处理对蚕丝纤维表面形貌及化学结构的调控作用，通过 SEM 和 XPS 方法对原蚕丝织物、ChCl/OA-silk 进行表面化学分析。采用了 SEM 测试了原蚕丝织物和 ChCl/OA-silk 的表面形貌，如图 4-1（a、b）所示。原蚕丝纤维表面光滑且平整，经 ChCl/OA 处理后，蚕丝纤维表面出现明显的刻蚀现象，表面形成了局部凹陷、沟槽结构，纤维粗糙度增加。

同时实验通过 XPS 光谱对原蚕丝织物、ChCl/OA-silk 的元素价态进行分析，如图 4-1（c-e）所示。原蚕丝织物、ChCl/OA-silk 的 XPS 光谱在 285.08 eV、401.08 eV 和 531.08 eV 处有三个明显的特征峰，分别对应于 C 1s、N 1s 和 O 1s 信号。对于原蚕丝的 C 1s 谱（图 4-1d）可以分解为以 284.8 eV、286.2 eV 和 288.1 eV 为中心的三种结合态，分别对应 C-C、C-O/C-N 键和 C=O 键<sup>[57]</sup>，而 ChCl/OA-silk 的 C 1s 谱（图 4-1e）的 C-C 含量有所降低，其 C-O/C-N 峰占比提升了 19.3%，C=O 峰占比比较原蚕丝显著提升 5.8%，与原蚕丝织物相比，ChCl/OA-silk 的 C、N 含量均有所降低，O 含量增加了 33.9%（见表 4-3），表明了 ChCl/OA 处理显著改变了蚕丝表面的化学组成，含氧基团比例的增加增强了蚕丝的化学反应活性。

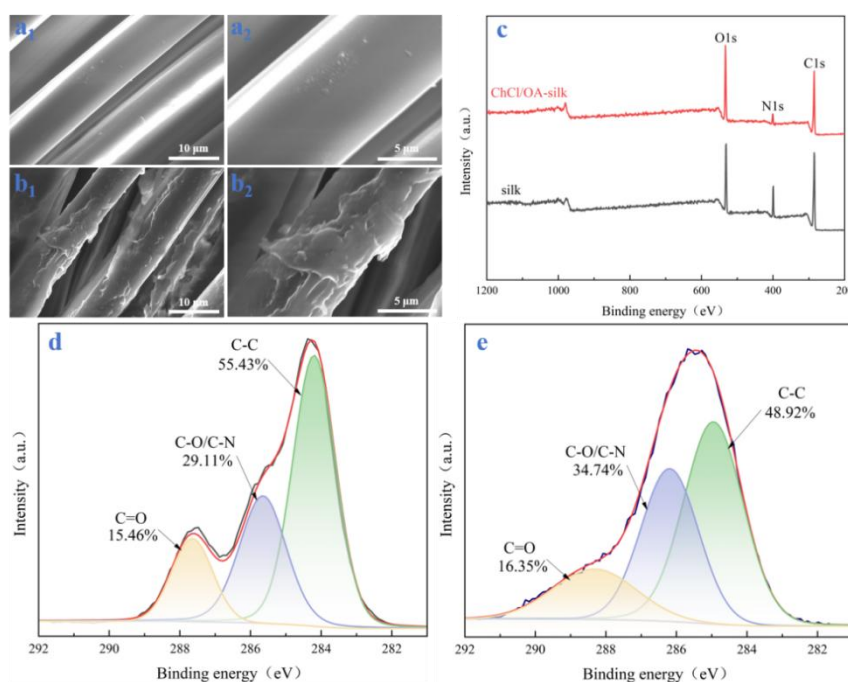


图 4-1 蚕丝改性前后的表面结构分析: (a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>) 原蚕丝织物的 SEM 图像; (b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>) ChCl/OA-silk 的 SEM 图像; (c) 处理前后蚕丝织物 XPS 光谱; (d) 原蚕丝织物的 C 1s 高分辨率光谱; (e) ChCl/OA-silk 的 C 1s 高分辨率光谱

Fig.4-1 Analysis of surface structure of silk before and after modification: (a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>) SEM images of the original silk fabric; (b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>) SEM images of ChCl/OA-silk; (c) XPS spectra of silk fabrics before and after treatment; (d) C 1s high resolution spectrum of the original silk fabric; (e) C 1s high-resolution spectra of ChCl/OA-silk

表 4-3 蚕丝织物与 ChCl/OA-silk 的元素组成

Table4-3 Elemental composition of silk fabric and ChCl/OA-silk

| 样品           | 元素含量 (at%) |       |       |
|--------------|------------|-------|-------|
|              | C          | O     | N     |
| silk         | 66.42      | 20.87 | 12.71 |
| ChCl/OA-silk | 66.01      | 27.94 | 6.05  |

#### 4.3.2 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的微观形貌及化学结构

为进一步探讨 BTCA 整理液对蚕丝织物的表面重构, 采用了 ATR-FTIR 测试了原蚕丝织物和 BCO-silk 的红外光谱, 如图 4-2 所示。其中, 原蚕丝织物在 3275 cm<sup>-1</sup> 处显示出 N-H、1617 cm<sup>-1</sup> 处显示出酰胺 I、1513 cm<sup>-1</sup> 处显示出酰胺 II、1170 cm<sup>-1</sup> 处显示出 C-H 和 1060 cm<sup>-1</sup> 处显示出 C-O 的特征吸收峰。与 BTCA 交联后, BCO-silk 在 3480 cm<sup>-1</sup> 和 3275 cm<sup>-1</sup> 处的峰的强度减小, 表明游离羟基和氨基基团减少<sup>[57]</sup>。此外, BCO-silk 在 1730 cm<sup>-1</sup> 处出现了新峰<sup>[117]</sup>, 对应于酯和羧基羰基的伸缩振动。在 1060 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度降低, 这与羧基中的 C-O 的伸缩振动有关, 表明了蚕丝纤维的羟基和 BTCA 的羧基之间发生酯化反应。

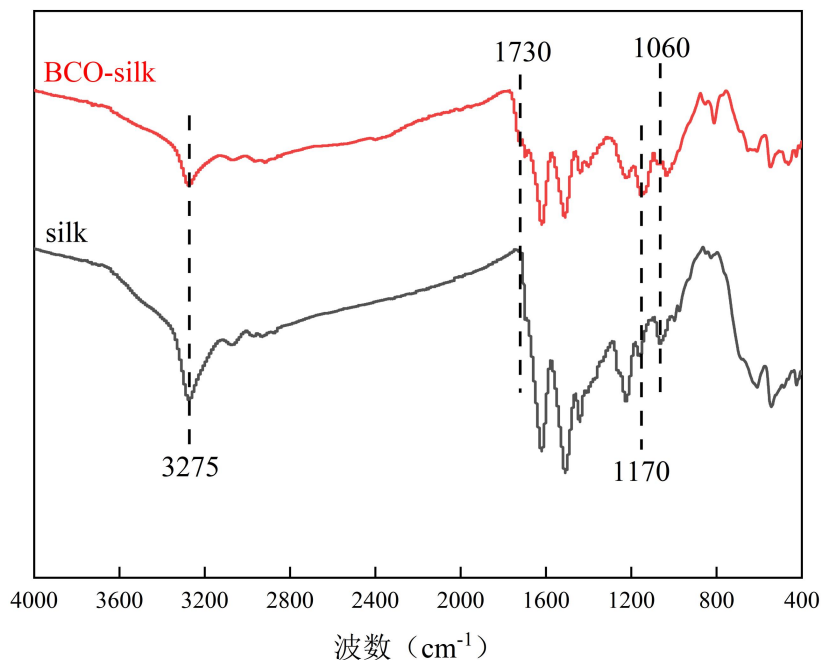


图 4-2 蚕丝织物样品的红外光谱图: (silk: 原蚕丝织物; BCO-silk: DES 协同 BTCA 改性蚕丝织物)  
Fig.4-2 ATR-FTIR spectra of silk fabric samples: (silk: original silk fabric; BCO-silk: DES cooperates with BTCA to modify silk fabrics)

使用扫描电子显微镜 (SEM) 技术对蚕丝织物样品的微观形貌进行了研究分析, 如

图 4-3 所示。原始织物的表面光滑整洁，纤维之间排列紧密，而 BCO-silk 样品的表面比原始样品的表面粗糙，表明了 BTCA 颗粒已成功均匀地附着在蚕丝纤维表面。

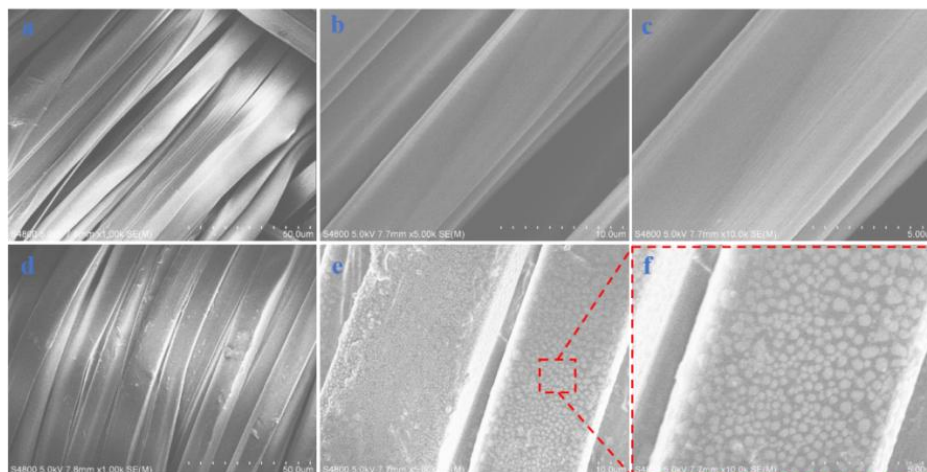


图 4-3 蚕丝织物样品的 SEM 图：（a-c）原蚕丝织物的 SEM 图像；（d-f）BCO-silk 的 SEM 图像  
Fig.4-3 SEM images of silk fabric samples: (a-c) SEM images of the original silk fabric; (d-f) SEM images of BCO-silk

#### 4.3.3 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的服用性能分析

图 4-4 示出了蚕丝织物改性前后的增重率和白度变化规律。如图 4-4(a)所示，BTCA 改性原蚕丝的增重为 10.7%，而经 ChCl/OA 处理后，BCO-silk 样品的增重率提升至 12.9%。这一现象可归因于 ChCl/OA 体系的强极性和高渗透性特征：一方面，ChCl/OA 对蚕丝纤维的处理，促使更多羟基反应位点暴露；另一方面，其溶剂化效应可能促进 BTCA 分子向纤维内部扩散，从而增强交联剂吸附效率。

此外，图 4-4 (b) 中原蚕丝织物白度为 67.45，经 BTCA 单独改性后下降至 62.38，而 BCO-silk 的白度维持在 65.66。这说明 ChCl/OA 对蚕丝的处理在一定程度上有效缓解了 BTCA 单独改性对白度造成的负面影响<sup>[118]</sup>，此外，改性后白度的轻微降低可能与纤维表面的化学交联反应导致的表面物质的沉积有关<sup>[119]</sup>。

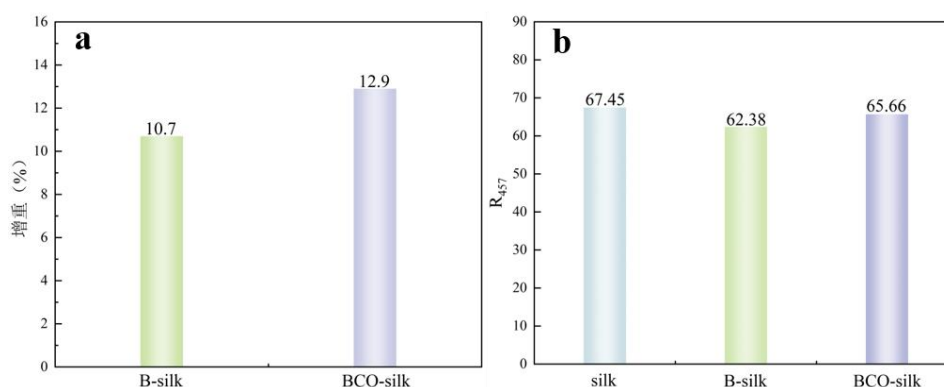


图 4-4 蚕丝织物样品的增重及白度：（a）改性蚕丝织物的增重；（b）蚕丝织物改性前后的白度  
Fig.4-4 Weight gain and whiteness of silk fabric samples: (a) weight gain of modified silk fabric; (b) Whiteness of silk fabric before and after modification

进一步地，对改性蚕丝织物的力学性能进行测试，结果如图 4-5 所示。原蚕丝织物的断裂强力达到了 511.4 N，而 B-silk 和 BCO-silk 的拉伸强度略有降低。对于 B-silk 而言，BTCA 分子与纤维之间的酯化交联反应限制了纤维分子链的运动，导致改性蚕丝织物的拉伸强度降低<sup>[120]</sup>。而 BCO-silk 的断裂强力和拉伸强度较 B-silk 有所恢复，可能是

由于  $\text{ChCl/OA}$  的预处理改善了纤维分子链的取向<sup>[121]</sup>, 从而提高了力学性能。

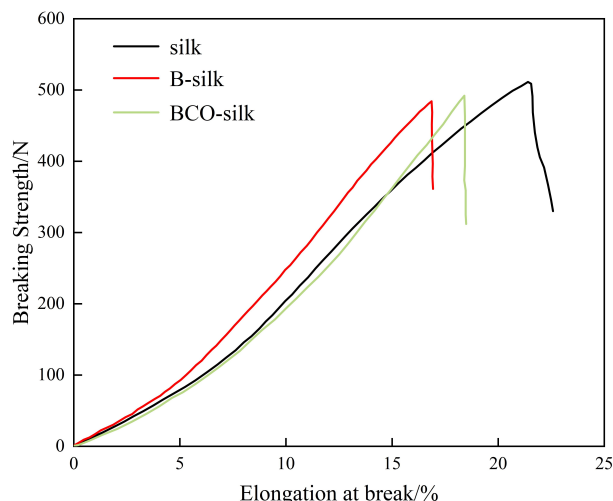


图 4-5 蚕丝织物处理前后的拉伸曲线

Fig.4-5 Tensile curve of silk fabric before and after treatment

实验进一步对蚕丝织物改性前后的透气性能、抗折皱性能进行了对比测试, 结果如图 4-6 (a) 所示, 原蚕丝织物的透气性为  $182.2 \text{ mm/s}$ , 蚕丝织物经改性处理后透气性呈现下降趋势, 这是由于 BTCA 交联反应在蚕丝纤维表面形成了致密的交联网络, 部分堵塞了纤维间的孔隙, 从而阻碍了气体的流通<sup>[122, 123]</sup>。此外, DES 对蚕丝纤维的预处理使 BTCA 分子能够更有效地渗透至纤维内部, 进一步加剧了纤维密实化, 导致透气性进一步降低。

尽管透气性有所下降, 但改性处理显著提升了蚕丝织物的抗折皱性能, 如图 4-6 (b) 所示, 经过 DES 处理后蚕丝织物的折皱回复角由  $112.7^\circ$  提升至  $164.8^\circ$ , 这主要归因于 DES 处理使纤维非晶区比例增加, BTCA 分子在纤维内部分布更均匀, 从而有效提升了交联效率, 构建了更加稳定的三维网络结构。

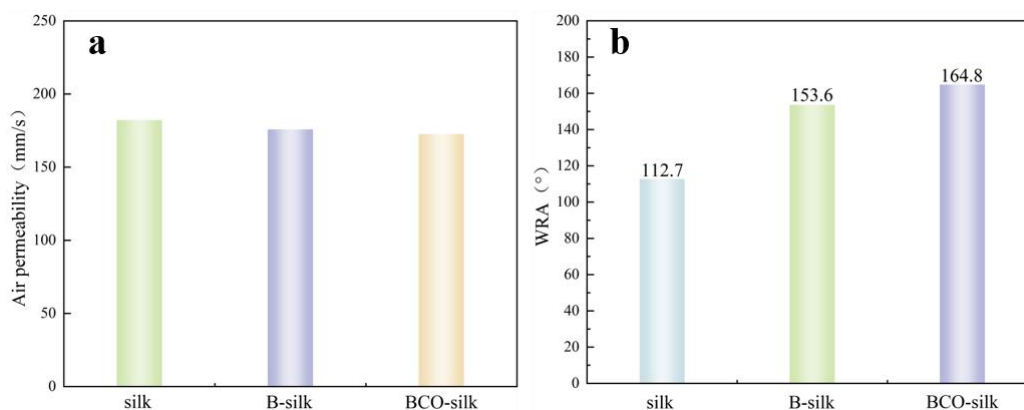


图 4-6 (a) 蚕丝织物处理前后的透气性; (b) 蚕丝织物处理前后的折皱回复角

Fig.4-6 (a) Air permeability of silk fabric before and after treatment; (b) WRA of silk fabric before and after treatment

#### 4.3.4 DES 预处理协同 BTCA 改性蚕丝的作用机制分析

缘于  $\text{ChCl/OA}$  体系的强极性和高渗透性, 对蚕丝纤维预处理后, 能够促使更多羟基反应位点暴露, 且纤维发生溶胀, 内部空隙扩大, 不仅促进了 BTCA 向纤维内部渗透, 还极大地提升了反应的效率和均匀性; 在交联过程中, 蚕丝纤维表面的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 与

BTCA 分子中的羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 发生酯化反应, 形成酯键 ( $-\text{COO}-$ ), 从而在纤维分子链间构建三维交联网络。该过程通过双重机制协同作用: 一方面, BTCA 的羧基与纤维活性位点形成化学键合, 增强分子链间相互作用; 另一方面, 交联剂在溶胀孔隙内的物理填充效应进一步强化结构稳定性。这种化学-物理协同改性机制有效提升了蚕丝织物的抗折皱性, 并赋予其致密化的功能特性。

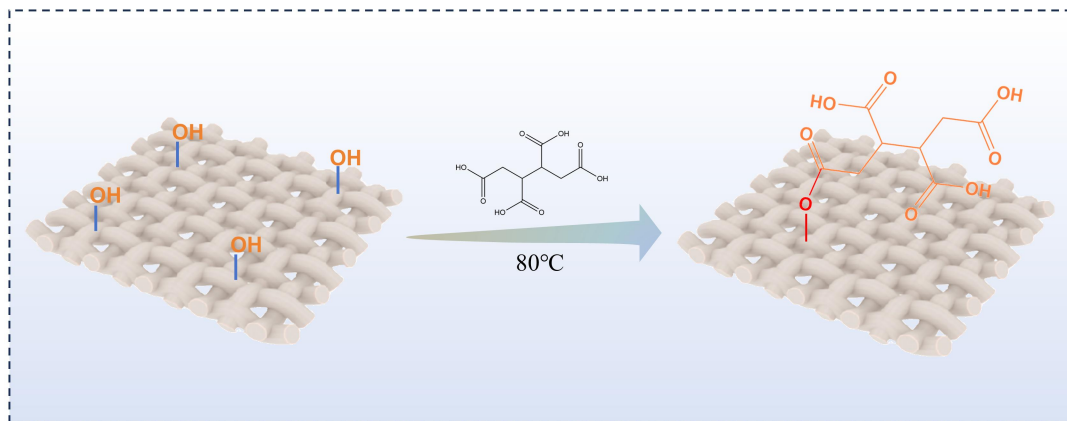


图 4-7 蚕丝抗皱机制示意图

Fig.4-7 Schematic diagram of anti-wrinkle mechanism of silk

#### 4.4 本章小结

(1) 研究表明,  $\text{ChCl/OA DES}$  预处理显著改变了蚕丝纤维的表面形貌和化学组成。经 DES 处理后的蚕丝纤维表面出现明显的刻蚀现象, 纤维粗糙度增加。XPS 分析进一步表明, 处理后纤维表面 C-C 键含量降低, C-O/C-N 和 C=O 键含量显著增加, 且氧含量提升了 33.9%。这些变化增强了蚕丝纤维的化学反应活性, 为后续功能化改性提供了有利条件。

(2) BTCA 整理液对蚕丝织物的表面重构效果显著。通过 ATR-FTIR 和 SEM 分析发现, BTCA 与蚕丝纤维表面的羟基发生酯化反应, 形成了均匀的交联网络, 导致纤维表面粗糙度增加。改性后织物的增重率提升, 白度略有下降, 但抗折皱性能显著提高, 透气性有所降低。 $\text{ChCl/OA}$  预处理进一步增强了交联效率和力学性能, 优化了改性效果。

## 第5章 结论与展望

### 5.1 结论

本论文创新性地将绿色溶剂——低共熔溶剂（DES）应用于蚕丝纤维的脱胶处理与功能改性。传统蚕丝脱胶工艺存在能耗高、纤维损伤大、环境污染等问题，限制了蚕丝纤维的加工性能和应用范围。低共熔溶剂作为一种新型绿色溶剂，具有高效、环保、低成本等优势，在纤维表面改性中展现出广阔的应用前景。本文选用不同酸碱性和胆碱类 DES 对蚕丝纤维与天然色素进行处理，并开发了 DES 体系下蚕丝纤维表面功能改性技术，主要研究内容如下：

（1） $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES 作为酸性胆碱类低共熔溶剂，在  $90^\circ\text{C}$ 、80 min 的温和条件下对蚕丝进行脱胶，实现 24.5% 的脱胶率，蚕丝白度提升至 60.1%，较传统脱胶工艺效率提升显著。DES 的膨润特性使纤维直径从  $9.6\ \mu\text{m}$  膨胀至  $11.2\ \mu\text{m}$ ，加速了丝胶的溶解去除，同时减少丝素损伤。脱胶后蚕丝的  $\beta$ -折叠结构峰强度增强，silk I 结构信号减弱，表明 DES 对纤维聚集态结构具有定向调控作用。此外，DES 与双氧水的协同效应显著提升了脱胶蚕丝的白度。

（2）采用  $\text{ChCl/Urea}$  DES 提取板栗壳色素，其萃取率与稳定性均优于乙醇体系，且在  $284\ \text{nm}$  处呈现特征吸收峰。染色实验表明，DES 的溶胀与表面改性作用增强了色素与蚕丝纤维的亲合力，色素分子通过渗透作用进入纤维无定形区，形成紧密结合，染色织物的 K/S 值提升且匀染性优异，耐水洗性能显著。研究结果表明，染色蚕丝对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均高达 97% 以上，紫外线防护系数（UPF）显著提高，表明 DES 染色兼具生态友好与多功能集成特性。

（3） $\text{ChCl/OA}$  DES 预处理通过刻蚀作用使蚕丝纤维表面粗糙度增加，XPS 分析表明，处理后纤维表面 C-C 键含量降低，C-O/C-N 及 C=O 键比例显著提升，氧含量增加 33.9%，增强了纤维化学反应活性。结合 BTCA 整理液，与蚕丝表面羟基发生酯化交联，形成均匀交联网络，抗折皱性能提升，折皱回复角达到  $164.8^\circ$ ，力学性能优化。DES 预处理与 BTCA 整理的协同作用为蚕丝功能化改性提供了新思路。

### 5.2 展望

本论文通过胆碱类 DES 分别针对蚕丝纤维的脱胶与天然色素的溶解处理、蚕丝纤维与高效稳定性色素染液的染色性能以及对功能蚕丝织物的制备及其性能研究三大板块的系统实验和研究，针对传统蚕丝脱胶工艺高能耗、纤维损伤严重及环境污染问题、应用领域受限制等缺点提供了较好的解决方案，为拓展蚕丝在高附加值纺织品领域的应用提供了新策略，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）本论文采用的  $\text{ChCl/OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  DES 脱胶的工艺参数在工业化生产中需进一步优化能耗与时间成本，因此，需要继续探索不同体系的 DES，并充分利用 DES 的可重复利用性能。

(2) 本论文揭示了 DES 对蚕丝纤维的溶胀、刻蚀作用,可进一步解析 DES 中氢键网络与蚕丝蛋白的相互作用路径,阐明脱胶、染色及表面改性的能量传递与界面反应规律。

(3) 可进一步研究纤维表面功能改性技术的其他功能化,如传感、光热响应等智能特性,发掘其更多领域中的应用可能性。

## 参考文献

- [1] Zhang H, Li F, Wang F, et al. Transgenic PDGF-BB sericin hydrogel potentiates bone regeneration of BMP9-stimulated mesenchymal stem cells through a crosstalk of the Smad-STAT pathways [J]. *Regenerative Biomaterials*, 2023, 10: rbac095.DOI:10.1093/rb/rbac095.
- [2] Ru M, Hai A M, Wang L, et al. Recent progress in silk-based biosensors [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 422-436.
- [3] Li L, Zhou L, Zhu J, et al. Superstrong and tough silk fibers cross-linked with functionalized graphene [J]. *Carbon*, 2024, 226: 119227.DOI:10.1016/j.carbon.2024.119227.
- [4] Huang W, Ling S, Li C, et al. Silkworm silk-based materials and devices generated using bio-nanotechnology [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(17) : 6486-6504.
- [5] Wang F, Zhang Y. Effects of alkyl polyglycoside (APG) on Bombyx mori silk degumming and the mechanical properties of silk fibroin fibre [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 74: 152-158.
- [6] Zhu L, Lin J, Pei L, et al. Recent advances in environmentally friendly and green degumming processes of silk for textile and non-textile applications [J]. *Polymers*, 2022, 14(4) : 659-659.
- [7] Zhang C, Guo F, Li H, et al. Study on the physical-morphological and chemical properties of silk fabric surface modified with multiple ambient gas plasma for inkjet printing [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 157-164.
- [8] Li J, Li Y, Lu S, et al. Dual-performance optimized silks from ultra-low dose polymer dots feeding and its absorption, distribution and excretion in the silkworms [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(4) : 845-858.
- [9] Lu H, Jian M, Yin Z, et al. Silkworm silk fibers with multiple reinforced properties obtained through feeding Ag nanowires [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(3) : 547-555.
- [10] Zainal-Abidin M H, Hayyan M, Hayyan A, et al. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 979: 1-23.
- [11] Chandran K, Kait C F, Wilfred C D, et al. A review on deep eutectic solvents: Physiochemical properties and its application as an absorbent for sulfur dioxide [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 338: 117021.DOI:10.1016/j.molliq.2021.117021.
- [12] Ying L, Zhao H, Li C, et al. Surface reconstruction and low-temperature dyeing performances of a poly (lactic acid) filament pretreated with a choline chloride and oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(14) : 6238-6246.
- [13] Długosz O. Natural deep eutectic solvents in the synthesis of inorganic nanoparticles [J]. *Materials*, 2023, 16(2) : 627.DOI:10.3390/ma16020627.
- [14] Tomé L I, Baião V, Da Silva W, et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials [J]. *Applied Materials Today*, 2018, 10: 30-50.

- [15] Biswal B, Dan A K, Sengupta A, et al. Extraction of silk fibroin with several sericin removal processes and its importance in tissue engineering: A review [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(6) : 2222-2253.
- [16] Li H, Guo Y, Yin J, et al. Critical roles of small silk fibroin molecules in the self-assembly and properties of regenerated silk fibroin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 284: 137926.DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.137926.
- [17] Yuan Y, Nasri M, Manayi A, et al. Sericin coats of silk fibres, a degumming waste or future material? [J]. *Materials Today Bio*, 2024, : 101306-101306.
- [18] Guo C, Li C, Kaplan D L. Enzymatic degradation of Bombyx mori silk materials: a review [J]. *Biomacromolecules*, 2020, 21(5) : 1678-1686.
- [19] Wang M, Du Z, Tong A, et al. Silkworm Silk Can Become a High-Strength and Super-Toughness Spider-Silk-Like Fiber: Multipathway Engineering Strategies and Applications [J]. *Small Structures*, 2025, DOI:10.1002/sstr.202400639: 2400639.DOI:10.1002/sstr.202400639.
- [20] Katashima T, Malay A D, Numata K. Chemical modification and biosynthesis of silk-like polymers [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2019, 24: 61-68.
- [21] Xiao Z, Liu H, Zhao Q, et al. Application of microencapsulation technology in silk fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(25) : e52351.DOI:10.1002/app.52351.
- [22] Li G, Liu H, Li T, et al. Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(4) : 627-636.
- [23] Zhang S, Zhu J, Song Y, et al. Sodium alginate and hydroxypropyl methylcellulose hierarchical control of surface tension on silk fabrics for clean and efficient inkjet printing [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.140981: 140981.DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.140981.
- [24] Yonesi M, Garcia-Nieto M, Guinea G V, et al. Silk fibroin: An ancient material for repairing the injured nervous system [J]. *Pharmaceutics*, 2021, 13(3) : 429.DOI:10.3390/pharmaceutics13030429.
- [25] Bayattork M, Rajkhowa R, Allardyce B J, et al. Tuning the microstructure and mechanical properties of lyophilized silk scaffolds by pre-freezing treatment of silk hydrogel and silk solution [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2023, 631: 46-55.
- [26] Patil P P, Reagan M R, Bohara R A. Silk fibroin and silk-based biomaterial derivatives for ideal wound dressings [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 4613-4627.
- [27] Wang C, Xia K, Zhang M, et al. An all-silk-derived dual-mode e-skin for simultaneous temperature–pressure detection [J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(45) : 39484-39492.
- [28] Li Y, Wei X, Liu Z, et al. Flexible and breathable piezoresistive sensors based on reduced graphene oxide/silk fiber/carbon cloth composites for health monitoring [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(8) : 8813-8822.
- [29] Tengattini S, Orlandi G, Perteghella S, et al. Chromatographic profiling of silk sericin for biomedical and cosmetic use by complementary hydrophylic, reversed phase and

- size exclusion chromatographic methods [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2020, 186: 113291.DOI:10.1016/j.jpba.2020.113291.
- [30] Pilley S, Kularkar A, Hippargi G, et al. Powdered silk: A promising biopolymer for the treatment of dye contaminated water [J]. *Chemosphere*, 2024, 352: 141213.DOI:10.1016/j.chemosphere.2024.141213.
- [31] Godiya C B, Cheng X, Deng G, et al. Silk fibroin/polyethylenimine functional hydrogel for metal ion adsorption and upcycling utilization [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1) : 102806.DOI:10.1016/j.jece.2018.11.050.
- [32] Lu S, Tang X, Lu Q, et al. In vitro and in vivo degradation of silk fibers degummed with various sodium carbonate concentrations [J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102369.DOI:10.1016/j.mtcomm.2021.102369.
- [33] 黄倩, 牛陇星, 梁阿辉, 等. 蚕丝脱胶方法的分析和比较 [J]. *现代丝绸科学与技术*, 2019, 34(05) : 33-37.
- [34] Rastogi S, Kandasubramanian B. Processing trends of silk fibers: Silk degumming, regeneration and physical functionalization [J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2020, 111(12) : 1794-1810.
- [35] Wang R, Zhu Y, Shi Z, et al. Degumming of raw silk via steam treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 492-497.
- [36] Khan M M R, Tsukada M, Gotoh Y, et al. Physical properties and dyeability of silk fibers degummed with citric acid [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21) : 8439-8445.
- [37] Feng Y, Lin J, Niu L, et al. High molecular weight silk fibroin prepared by papain degumming [J]. *Polymers*, 2020, 12(9) : 2105.DOI:10.3390/polym12092105.
- [38] El-Sayed H, Mowafi S, El-Fiky A, et al. Low temperature water-saving bio-degumming of natural silk using thermophilic protease [J]. *Sustainable Chemistry Pharmacy*, 2022, 27: 100681.DOI:10.1016/j.scp.2022.100681.
- [39] Jiang Z, Yuan J, Wang P, et al. Dissolution and regeneration of wool keratin in the deep eutectic solvent of choline chloride-urea [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119: 423-430.
- [40] Farooq A, Khawar M T, Wang Z, et al. Maximizing Degumming Efficiency for Firmiana simplex Bark Using Deep Eutectic Solvents [J]. *Polymers*, 2024, 16(15) : 2112.DOI:10.3390/polym16152112.
- [41] Deng M, Pan J, Sun H, et al. Utilization of deep eutectic solvent as a degumming protocol for raw silk: Towards performance and mechanism elucidation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 274: 132770-132770.
- [42] 于兴凯, 卫杰刚. EDDHA-Na 与  $MgSO_4$  二元体系在柞蚕丝绵漂白中的应用 [J]. *轻纺工业与技术*, 2022, 51(06) : 30-32+109.
- [43] 张猛, 王刚, 王利平, 等. 柞蚕丝低温氧化漂白工艺研究 [J]. *染整技术*, 2015, 37(12) : 21-23+27.
- [44] 沈锦玉, 孙杰, 茅明华, 等. 蚕丝绵增重及鉴别方法探讨 [J]. *纺织科技进展*, 2020, (01) : 41-43.

- [45] Pavoni E, Tozzi S, Tsukada M, et al. Structural study on methacrylamide-grafted Tussah silk fibroin fibres [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 88: 196-205.
- [46] 程浩南. 接枝共聚提高蚕丝染色及抗皱性能的研究 [J]. *化纤与纺织技术*, 2016, 45(04) : 6-13.
- [47] Matica M A, Aachmann F L, Tøndervik A, et al. Chitosan as a wound dressing starting material: Antimicrobial properties and mode of action [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(23) : 5889.DOI:10.3390/ijms20235889.
- [48] Myint K Z, Yu Q, Qing J, et al. Botanic antimicrobial agents, their antioxidant properties, application and safety issue [J]. *Food Packaging Shelf Life*, 2022, 34: 100924.DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100924.
- [49] Álvarez-Martínez F J, Barrajón-Catalán E, Herranz-López M, et al. Antibacterial plant compounds, extracts and essential oils: An updated review on their effects and putative mechanisms of action [J]. *Phytomedicine*, 2021, 90: 153626.DOI:10.1016/j.phymed.2021.153626.
- [50] Guo L, Yang Z, Tang R, et al. Grape seed proanthocyanidins: novel coloring, flame-retardant, and antibacterial agents for silk [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(15) : 5966-5974.
- [51] Borah S, Bhuyan P M, Sarma B, et al. Sustainable dyeing of mulberry silk fabric using extracts of green tea (*Camellia sinensis*): Extraction, mordanting, dyed silk fabric properties and silk-dye interaction mechanism [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 205: 117517.DOI:10.1016/j.indcrop.2023.117517.
- [52] Kang Y, Hao X, Tang M, et al. Synthesis and antibacterial properties of fully bio-based Schiff base and their cerium coordinated complexes [J]. *Applied Materials Today*, 2024, 41: 102447.DOI:10.1016/j.apmt.2024.102447.
- [53] Gao A, Chen H, Hou A, et al. Efficient antimicrobial silk composites using synergistic effects of violacein and silver nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 103: 109821.DOI:10.1016/j.msec.2019.109821.
- [54] Xiao X, Zhang B, Lyu P, et al. Controllable coating of zinc oxide on protein-based fibers/fabrics for superior antibacterial performance preserving wearable abilities [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 610: 155487.DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155487.
- [55] Liu X S, Xing T L, Xu D M, et al. Study on novel eco-friendly anti-creasing agents for natural silk fabric [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(6) : 665-668.
- [56] 方雨婷, 吴明华, 郭文登. 双环氧基封端型聚硅氧烷用于蚕丝织物抗皱整理的研究 [J]. *蚕业科学*, 2015, 41(1) : 92-99.
- [57] Jiang H, Bu Y, Liu G, et al. Comparative study of polycarboxylic acids for sustainable crosslinking of silk fabrics: Evaluating flame retardancy and physical performances [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 273: 133129.DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.133129.
- [58] 曹机良, 李诗宇, 仇旭霏, 等. 氧化石墨烯对蚕丝的紫外线防护整理 [J]. *精细化工*, 2022, 39(07) : 1481-1485+1512.
- [59] 王小龙. 高耐久型纳米紫外线屏蔽剂的制备及其在涂层中的应用研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2014.

- [60] 齐迪, 丁洪, 王祥荣. 儿茶素络合染料的制备及其对蚕丝织物的染色性能 [J]. 纺织学报, 2023, 44(03) : 111-118.
- [61] Xu F, Suo Z, Zhao Z, et al. Study on Dyeing Properties, Color Characteristics, and Color Gamut of Mulberry Anthocyanin-Dyed Silk Fabrics [J]. *Fibers and Polymers*, 2024, 25(6) : 2203-2222.
- [62] 贾艳梅, 于学智. 柞叶染料对柞蚕丝织物的染色及其吸附动力学研究 [J]. 纺织学报, 2023, 44(03) : 119-125.
- [63] Zhou Y, Yang Z, Tang R. Facile and green preparation of bioactive and UV protective silk materials using the extract from red radish (*Raphanus sativus* L.) through adsorption technique [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1) : 3276-3285.
- [64] Cai H, Gao L, Chen L, et al. An effective, low-cost and eco-friendly method for preparing UV resistant silk fabric [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(13) : 5173-5185.
- [65] Cai L, Shao H, Hu X, et al. Reinforced and ultraviolet resistant silks from silkworms fed with titanium dioxide nanoparticles [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(10) : 2551-2557.
- [66] Zhang J, Li S, Yao L, et al. Responsive switchable deep eutectic solvents: A review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(5) : 107750.DOI:10.1016/j.cclet.2022.107750.
- [67] Prabhune A, Dey R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 379: 121676.DOI:10.1016/j.molliq.2023.121676.
- [68] Wang H, Kang X, Han B. Electrocatalysis in deep eutectic solvents: from fundamental properties to applications [J]. *Chemical Science*, 2024, 15(26) : 9949-9976.
- [69] Omar K A, Sadeghi R. Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 384: 121899.DOI:10.1016/j.molliq.2023.121899.
- [70] 卜凡, 应丽丽, 李长龙, 等. 羽绒在乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂中的溶解行为及其机制 [J]. 纺织学报, 2023, 44(10) : 24-30.
- [71] 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.DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.139485.
- [72] Wei J, Ge H, Zhu B, et al. Probing the interaction mechanism of choline chloride-based deep eutectic solvents with flavonoid and polyphenol systems [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 408: 125310.DOI:10.1016/j.molliq.2024.125310.
- [73] 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.DOI:10.1016/j.scp.2023.101168.
- [74] Cegledi E, Dobroslavić E, Pedisić S, et al. Green Approaches for the Extraction of Banana Peel Phenolics Using Deep Eutectic Solvents [J]. *Molecules*, 2024, 29(15) : 3672-3672.
- [75] Hikmawanti N P E, Saputri F C, Yanuar A, et al. Choline chloride-urea-based natural deep eutectic solvent for highly efficient extraction of polyphenolic antioxidants from

- Pluchea indica (L.) Less leaves [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2024, 17(2) : 105537.DOI:10.1016/j.arabjc.2023.105537.
- [76] Meraj A, Jawaid M, Singh S P, et al. Effect of natural deep eutectic solvents on properties of micro crystalline cellulose isolated from kenaf fibre [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 203: 117129.DOI:10.1016/j.indcrop.2023.117129.
- [77] Yadav A, Sharma V, Tsai M, et al. Synergistic microwave and acidic deep eutectic solvent-based pretreatment of Theobroma cacao pod husk biomass for xylooligosaccharides production [J]. Bioresource Technology, 2024, 400: 130702.DOI:10.1016/j.biortech.2024.130702.
- [78] Fu X, Qiao J, Xu Z, et al. Deep eutectic solvent cocktail enhanced the pretreatment efficiency of lignocellulose [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 210: 118040.DOI:10.1016/j.indcrop.2024.118040.
- [79] Xiao Q, Dai M, Zhou H, et al. Formation and structure evolution of starch nanoplatelets by deep eutectic solvent of choline chloride/oxalic acid dihydrate treatment [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 282: 119105-119105.
- [80] Luo T, Wang C, Ji X, et al. Innovative production of lignin nanoparticles using deep eutectic solvents for multifunctional nanocomposites [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 781-789.
- [81] Wei W, Zhao L, Liu Y, et al. Facile synthesis of a novel polymer/covalent organic framework@ silica composite material in deep eutectic solvent for mixed-mode liquid chromatographic separation [J]. Microchimica Acta, 2024, 191(1) : 35.DOI:10.1007/s00604-023-06116-z.
- [82] Tong J, Wang M, Qiu X, et al. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction in Deep Eutectic Solvent: Effect of Water and Organic Diluents [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(37) : 13937-13945.
- [83] Aschemacher N A, Teglia C M, Siano Á S, et al. Development of an electrochemical sensor using carbon nanotubes and hydrophobic natural deep eutectic solvents for the detection of  $\alpha$ -glucosidase activity in extracts of autochthonous medicinal plants [J]. Talanta, 2024, 268: 125313-125313.
- [84] Li Q, Zhang Z, Li Y, et al. Rapid self-healing gel electrolyte based on deep eutectic solvents for solid-state lithium batteries [J]. ACS applied Materials & Interfaces, 2022, 14(44) : 49700-49708.
- [85] Zhou Y, Wu Y, Wang L, et al. Natural deep eutectic solvents as green and biocompatible reaction medium for carbonic anhydrase catalysis [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 190: 206-213.
- [86] Noro J, Cabo J, Freitas D S, et al. Deep Eutectic Solvents as Suitable Solvents for Lipase-Catalyzed Transesterification Reactions [J]. ChemSusChem, 2023, 16(20) : e202300615.DOI:10.1002/cssc.202300615.
- [87] Shaabani A, Afshari R. Magnetic Ugi-functionalized graphene oxide complexed with copper nanoparticles: Efficient catalyst toward Ullman coupling reaction in deep eutectic solvents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 510: 384-394.

- 
- [88] Bucciarelli A, Greco G, Corridori I, et al. A design of experiment rational optimization of the degumming process and its impact on the silk fibroin properties [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, 7(4) : 1374-1393.
- [89] Wang R, Wang Y, Song J, et al. A novel method for silkworm cocoons self-degumming and its effect on silk fibers [J]. *Journal of Advanced Research*, 2023, 53: 87-98.
- [90] Zhang Y, Ying L, Wang Z, 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.DOI:10.1016/j.polymer.2021.124246.
- [91] Zhou Y, Zheng F, Zuo J, et al. Toward a Sustainable Approach for Durably Hydrophilic and UV Protective PET Fabric through Surface Activation and Immobilization Integrating Epigallocatechin Gallate and Citric Acid [J]. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(29) : 38576-38585.
- [92] Chen F, Tian Q, Wang T, et al. Fabrication of a multifunctional antibacterial Cotton-based fabric for personal cooling [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155291.DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155291.
- [93] Gao C, Chen Y, Wang Q, et al. Multifunctional fabrics embedded with polypyrrole-silver/silver chloride nanocomposites for solar-driven steam generation and photocatalytic decontamination [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124477.DOI:10.1016/j.seppur.2023.124477.
- [94] Yu X, Liu Y, Gao L, et al. Preparation of bio-based and phosphorus-free functional coatings for flame retardant, UV-resistance and antibacterial silk fabric [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 195: 108651-108651.
- [95] He X, Mao H, Wang S, et al. Fabrication of chitosan/phenylboronic acid/SiO<sub>2</sub> hydrogel composite silk fabrics for enhanced adsorption and controllable release on luteolin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 248: 125926.DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.125926.
- [96] Xu Q, Wang X, 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.DOI:10.1016/j.mtchem.2022.101211.
- [97] Yang H, Cheng L, Yang Q, et al. Multifunctional and durable thermal management coating from sericin-MXene biohybrid on silk fabric micro-etched by deep eutectic solvent [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 156962.DOI:10.1016/j.apsusc.2023.156962.
- [98] Li J, Zhang M, He J, et al. Development of multifunctional ionogels derived from a dynamic deep eutectic solvent [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(57) : 8814-8817.
- [99] 王宗乾, 杨海伟, 王邓峰. 脱胶对蚕丝纤维的溶解及丝素蛋白性能的影响 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(04) : 69-76.
- [100] Anis P, Toprak T, Yener E, et al. Investigation of the effects of environmentally friendly degumming methods on silk dyeing performance [J]. *Textile Research Journal*, 2019, 89(7) : 1286-1296.

- [101] Schmidt T, Puchalla N, Schendzielorz M, et al. Degumming and characterization of *Bombyx mori* and non-mulberry silks from Saturniidae silkworms [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1) : 19504.DOI: 10.1038/s41598-023-46474-5.
- [102] Ling S, Qi Z, Knight D P, et al. Synchrotron FTIR microspectroscopy of single natural silk fibers [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(9) : 3344-3349.
- [103] 王一通, 龚立, 王菲菲, 等. 蚕茧丝素纳米纤维的绿色提取及结构调控研究 [J]. 蚕业科学, 2022, 48(04) : 332-339.
- [104] 张蕙, 杨海伟, 金鲜花, 等. 氯化胆碱低共熔溶剂在蚕丝绵片脱胶和辅助漂白中的应用 [J]. 纺织学报, 2025, 46(4). DOI:10.13475/j.fzxb.20240602301.
- [105] Cheng L, Farooq A, Yang H W, et al. A low-dosage chemicals, short process alternative approach to reactive dyeing of golden cocoon-like silk fibers with robust color fastness [J]. Polymer Testing, 2023, 123: 108035.DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108035.
- [106] 王心雨, 郭明明, 张乐乐, 等. 耐久性抗菌超疏水棉织物的制备及其性能 [J]. 纺织学报, 2024, 45(11) : 170-177.
- [107] Galiñanes C, Freire M S, González-Álvarez J. Antioxidant activity of phenolic extracts from chestnut fruit and forest industries residues [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2015, 73: 651-659.
- [108] Jia Y, Jiang H, Liu Z, et al. An innovative approach to the preparation of coloured and multifunctional silk material with the natural extracts from chestnut shell and black rice bran [J]. Coloration Technology, 2017, 133(3) : 262-270.
- [109] Shao K, Sun J, Lin Y, et al. Green synthesis and antimicrobial study on functionalized chestnut-shell-extract Ag nanoparticles [J]. Antibiotics, 2023, 12(2) : 201.DOI: 10.3390/antibiotics12020201.
- [110] Sillero L, Prado R, Welton T, et al. Extraction of flavonoid compounds from bark using sustainable deep eutectic solvents [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021, 24: 100544.DOI: 10.1016/j.scp.2021.100544.
- [111] Zhang H, Zhang Y, Wang X, et al. Chestnut shell dyes extracted by deep eutectic solvent in green dyeing of silk fibers for enhanced washable, antibacterial and UV protection properties [J]. Industrial Crops and Products, 2024, 213: 118449.DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.118449.
- [112] 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, 2023, 139(5) : 552-564.
- [113] 李凤艳, 刘丽华. 媒染剂对茶色素染色棉纤维性能的影响 [J]. 纺织学报, 2011, 32(08) : 62-66.
- [114] 李凤艳, 杨巧芬, 洪彩虹, 等. 天然茶色素对棉纤维的铁离子媒染染色 [J]. 纺织学报, 2010, 31(07) : 60-63+68.
- [115] 殷珉扬, 曾科, 高梅, 等. 紫胶色素对锦纶纤维的染色热力学研究 [J]. 纺织学报, 2014, 35(11) : 74-78.
- [116] 张冬, 王潮霞, 王春莹, 等. 商陆茎色素对羊毛织物的染色性能 [J]. 纺织学报, 2012, 33(04) : 74-77.
- [117] 张文. 基于聚赖氨酸的纺织品功能改性研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2022.

- 
- [118] Li X, Tang W, He Y. Integrated understanding of acidic deep eutectic solvent choline chloride: Oxalic acid pretreatment to enhance the enzymatic hydrolysis of rape straw [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 206: 117691.DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117691.
  - [119] 路艳华, 林红, 陈宇岳. 柞蚕丝的改性研究及发展趋势 [J]. *苏州大学学报(工科版)*, 2007, (02) : 5-8.
  - [120] 刘向东, 王宁宁, 李婷婷, 等. 蚕丝织物增强聚乳酸复合材料的制备及其性能研究 [J]. *丝绸*, 2019, 56(04) : 1-7.
  - [121] 刘术, 侯腾, 周乐乐, 等. 桑蚕的强制牵伸抽丝及其纤维性能 [J]. *纺织学报*, 2024, 45(06) : 11-15.
  - [122] 祝国富, 张鸿, 李会涛, 等. 化学交联改性丝素蛋白/海藻酸钠纤维的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(11) : 2571-2579.
  - [123] Wang X, Zhou X, Wu L, et al. Influence of esterification crosslinking structures of rayon fibers with 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid on tensile properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(6) : 3553-3559.

## 攻读学位期间发表的论文目录

### 发表的论文

1. **Zhang H**, Zhang Y, Wang X, et al. Chestnut shell dyes extracted by deep eutectic solvent in green dyeing of silk fibers for enhanced washable, antibacterial and UV protection properties[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 213: 118449. (本人第一作者)
2. **张蕙**,杨海伟,金鲜花,杨超,王宗乾.氯化胆碱低共熔溶剂在蚕丝绵片脱胶和辅助漂白中的应用[J]. 纺织学报.DOI: 10.13475/j.fzxb.20240602301. (本人第一作者)
3. 卜凡,郭明明,张蕙,等.冻融循环老化对PE@桉木粉复合材料性能的影响[J].安徽工程大学学报,2023,38(05):73-78.

### 获得的奖项荣誉

1. “揭榜挂帅”芜湖菁英大学生创新挑战赛《超弹性蚕丝微纳米纤维气凝胶的构筑及其在空气净化领域的应用》 一等奖（排名第一）
2. 第十届“挑战杯·华安证券”安徽省大学生课外学术科技作品竞赛《超弹性蚕丝微纳米纤维气凝胶的构筑及其在空气净化领域的应用》 一等奖（排名第一）
3. 第五届全国大学生绿色染整科技创新大赛《基于低共熔溶剂对生物质纤维色素的高效提取及其功能性无水染色研究》 二等奖（排名第一）
4. 2024 安徽省大学生创新大赛《新型生物质纤维色素的高效提取及“短流程+功能性”无水染色技术》 铜奖（排名第一）

## 致 谢

行文至此，落笔为终。当敲下这行字的时候，才具象的意识到我的学生时代要暂告一段落了。三年的硕士学习阶段转瞬即逝，论文的致谢部分是对学生时代的告别，也是对步入社会的勉励。感谢每一位陪伴我走过这段旅程的人，是你们的帮助与支持，让我得以跨越重重困难，最终顺利完成学业。

首先，我要向我的导师王宗乾教授致以最崇高的敬意和最衷心的感谢。初次与王老师见面时，他那温和而坚定的眼神便给我留下了深刻的印象。三年来，王老师不仅在学术上给予了我严谨的指导，更在生活中教会了我如何为人处世。从实验设计到论文撰写，每一个环节都离不开他的悉心关怀与耐心指导。他以渊博的学识、严谨的治学态度和无私的奉献精神，为我点亮了前行的灯塔。得遇如此良师，是我一生的幸运。

感谢实验室的全体老师和同学们，是你们让这段求学之路充满了温暖与力量。感谢我的师兄师姐们，你们的经验分享和无私帮助让我少走了许多弯路；感谢我的师弟们、师妹江淑宁，与你们的交流互动让我不断反思与成长；感谢我的室友们，那些日夜相伴的时光，是我们青春最美好的回忆；感谢我的朋友们，你们的支持与鼓励是我前进的动力源泉。

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！