

DOI: 10.13475/j.fzxb.20181100905

# 氯化铁对多巴胺改性蚕丝织物的功能整理

关晋平, 匡小慧, 唐人成, 陈国强

(苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215006)

**摘要** 为赋予蚕丝织物多功能性, 采用生物基改性剂多巴胺对蚕丝织物进行改性, 在织物的表面引入氨基、酚羟基等官能团, 然后对改性织物进行氯化铁浸渍处理。借助分光测色仪、扫描电子显微镜、氧指数测定仪、微燃烧量热仪等测试手段来表征整理后织物的各项性能, 并对整理后蚕丝织物的耐水洗性进行探讨。结果表明, 聚多巴胺改性蚕丝织物能够提高其成炭性, 并且能成功螯合铁离子, 采用氯化铁整理改性织物后, 织物的氧指数值提高到29.1%, 且其热释放能力和总热释放量分别降低至40 J/(g·K)和2.3 kJ/g, 整理后织物具备一定的紫外线屏蔽性能, 水洗后织物的氧指数值仍达到28.2%。

**关键词** 蚕丝织物; 多巴胺; 氯化铁; 功能整理; 阻燃整理; 抗紫外线

中图分类号: TS 190.6 文献标志码: A

## Functional finishing of dopamine modified silk fabric with ferric chloride

GUAN Jinping, KUANG Xiaohui, TANG Rencheng, CHEN Guoqiang

(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

**Abstract** In order to endow silk fabric with multifunction, the bio-based dopamine was used to modify silk fabric, and functional groups such as amino group and phenolic hydroxyl group were introduced on the surface of the fabric, and then, the modified fabric was immersion treated with ferric chloride. The properties of the finished fabric were characterized by spectrophotometer, scanning electron microscope, oxygen index meter and micro-combustion calorimeter. The laundering durability to washing of the finished silk fabric was discussed. The results show that the polydopamine-modified silk fabric could improve its char formation and successfully chelate the iron ions. After being treated with ferric chloride, the oxygen index of dopamine modified silk fabric increases to 29.1%, and its heat release capacity and the total heat release are reduced to 40 J/(g·K) and 2.3 kJ/g, respectively. The finished fabric has certain UV shielding properties, and the oxygen index of the fabric after washing is still 28.2%.

**Keywords** silk fabric; dopamine; ferric chloride; functional finishing; flame retardant finishing; anti-UV

蚕丝织物作为一种高档的天然纤维织物, 因其独特的光泽、柔软的手感、优异的舒适性而备受消费者的青睐, 在纺织领域被广泛使用, 因其良好的可降解性和生物相容性被应用于化妆品、医药和生物等领域<sup>[1-2]</sup>。蚕丝虽具有多种优良的性能, 但为满足当前消费者的需求, 需要制备高附加值的蚕丝产品, 比如提高其阻燃性、抗紫外线性、抗菌性等。为达到此目的, 国内外学者对织物改性或整理方面进行了

大量的研究<sup>[3-4]</sup>。

Messersmith等<sup>[5]</sup>研究表明多巴胺作为一种贻贝黏附蛋白的衍生物, 可在材料表面形成具有多功能性的聚多巴胺薄膜, 并且聚多巴胺可为后续的反应提供平台, 故多巴胺被广泛应用于各种领域。多巴胺在碱性、有氧气和水的环境中, 可发生自聚合形成多巴胺聚合物(聚多巴胺)<sup>[6-7]</sup>。聚多巴胺与不同材料之间可发生黏附, 并且在碱性有氧条件下, 能与

收稿日期: 2018-11-01 修回日期: 2018-12-05

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号)

第一作者: 关晋平(1976—), 女, 教授, 博士。主要研究方向为纺织品功能改性。E-mail: guanjinping@suda.edu.cn。

含有巯基或氨基的材料表面形成共价键结合,或与金属和金属氧化物的材料表面形成螯合和配位作用;所以,聚多巴胺具有优异的黏附性、亲水性、生物相容性、稳定性和抗腐蚀性等,同时其氧化物能赋予材料一定的颜色<sup>[8-10]</sup>。目前已有将多巴胺应用于棉纤维、涤纶、芳纶纤维的研究,但将其应用于蚕丝织物,对织物进行改性并以此作为二次反应平台螯合金属离子的研究还较少<sup>[11-12]</sup>。

本文以蚕丝织物为基材,采用浸渍一步法,通过多巴胺在织物表面氧化自聚合,引入氨基、酚羟基等官能团,以此作为二次反应平台螯合金属离子。本文选用氯化铁  $\text{FeCl}_3$  金属化合物作为金属化合物整理剂,研究其对于蚕丝织物阻燃和抗紫外线等性能方面的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

织物: 蚕丝电力纺(11206型,面密度  $36 \text{ g/m}^2$ )。

试剂: 多巴胺盐酸盐(DA, 98.5%, 上海源叶生物科技有限公司); 三羟甲基氨基甲烷(Tris, 生物试剂, 上海生工生物工程股份有限公司); 三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl, 99%, 上海源叶生物科技有限公司); 氯化铁(98%, 上海泰坦科技股份有限公司); 亚硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

仪器: BL-500F型精密电子天平(上海丹纳赫西特传感工业控制有限公司), pHS-25型精密pH计(上海英格仪器有限公司), XW-ZDR-25X12型低噪振荡式染样机(中国江苏靖江市新旺染整设备厂), TM3030型台式扫描电镜(日本株式会社日立高新技术那珂事业所), Ultra Scan PRO型分光测色仪(美国Hunter Lab公司), DNG-9123A型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏仪器设备有限公司), FTT0002型氧指数测定仪(英国火灾及燃烧特性测试科技有限公司), FTT0001型微型量热仪(英国火灾及燃烧特性测试科技有限公司), YG815型织物阻燃性能测试仪(垂直法)(宁波纺织仪器厂), UV-1000F型织物抗紫外测定仪(美国Labsphere公司), SwiftED3000型能谱仪(日本株式会社日立高新技术那珂事业所)。

### 1.2 改性蚕丝织物的制备及金属离子处理

将未处理的蚕丝织物记为Silk, 配制  $2 \text{ g/L}$  的多巴胺盐酸盐溶液, 用Tris和Tris-HCl调节溶液的pH值至8.5, 将Silk浸渍在溶液中, 于  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  振荡式染样机中恒温振荡处理24 h, 取出蚕丝织物水洗、烘

干, 得到经过聚多巴胺改性的蚕丝织物, 记为PDA-Silk。

采用亚硫酸钠溶液对改性蚕丝织物进行处理, 烘干后置于  $20 \text{ g/L}$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液中处理, 于  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  振荡式染样机恒温振荡处理1 h, 取出蚕丝织物, 烘干, 得到金属离子处理的改性蚕丝织物, 记为  $\text{FeCl}_3$ -PDA-Silk。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 织物颜色特征测试

在D65光源、 $10^\circ$ 视角下由UltraScan PRO分光测色仪测试。改性前后织物的颜色深度( $K/S$ 值)和颜色特征值( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H$ )。其中:  $L^*$ 表示明度;  $a^*$ 表示偏红绿程度;  $b^*$ 表示偏黄蓝程度;  $C^*$ 表示织物颜色的鲜艳程度;  $H$ 代表色相。

#### 1.3.2 织物表面形貌观察

在加速电压为5 kV的条件下, 采用扫描电子显微镜对整理前后蚕丝织物的形貌进行观察。

#### 1.3.3 织物表面元素分析

室温条件下, 采用能谱仪(EDS)对样品的表面进行元素分析。

#### 1.3.4 织物的抗紫外线性能测试

根据GB/T 18830—2009《纺织品 防紫外线性能的评定》来测试试样的抗紫外线性能, 包括长波紫外线(UVA)和中波紫外线(UVB)的透过率和紫外线防护系数(UPF值)。

#### 1.3.5 织物极限氧指数测试

根据GB/T 5454—2008《纺织品燃烧性能实验 氧指数法》, 采用氧指数测定仪测定蚕丝织物的极限氧指数(LOI)。

#### 1.3.6 织物的微燃烧分析

为研究经过不同处理之后的蚕丝织物的热释放性能, 采用微燃烧量热仪(MCC)对整理前后蚕丝织物的热释放性能进行测试。根据样品耗氧量来测试热释放速率(HRR), 并可获得热释放总量(THR)、热释放速率峰值(PHRR)、热释放能力(HRC)、裂解温度( $T$ )等参数, 从而来评价和预测材料的燃烧危险性。测试条件为: 称取约5 mg样品, 在氮氧混合流(氧气20%, 氮气80%)中受热, 升温速率为  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 实验过程中使用  $40 \text{ }\mu\text{L}$  氧化铝坩埚, 升温范围为  $75 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 1.3.7 织物损毁长度与续燃及阴燃时间测试

根据GB/T 5455—1997《纺织品 燃烧性能测试 垂直法》, 采用YG815型垂直法织物阻燃性能测试仪来测定织物的损毁长度、续燃时间和阴燃时间, 织物规格为  $90 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。

### 1.3.8 织物的耐洗性测试

采用 SW-12 A 型耐洗色牢度试验机进行洗涤, 将整理的蚕丝织物置于浴比为 1:50 的水溶液中, 于 50 °C 洗涤 20 min, 取出织物, 水洗, 烘干。

## 2 结果与讨论

### 2.1 织物的颜色特征分析

采用 UltraScan PRO 分光测色仪来测定经过处理前后蚕丝织物的颜色特征 ( $K/S$  值,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$ ,  $H$ )。

织物的颜色特征及参数如图 1 和表 1 所示。可以看出, 采用多巴胺改性织物后, 其颜色发生了较大的变化: 经过改性之后  $L^*$  值明显降低, 表明织物颜色偏暗;  $a^*$  值和  $b^*$  值相比于之前分别变为 3.90 和 10.13, 即改性后的蚕丝织物的颜色位于色彩空间中的黄红区域;  $C^*$  值发生变化, 改性后织物颜色也比较饱和。总之, 织物表面沉积的聚多巴胺粒子极大地改变了织物的颜色, 使之呈现为带有黄光的棕色。经过  $FeCl_3$  处理后, 织物颜色发生了一定程度的改变: 其  $K/S$  值曲线较 PDA 改性后织物的曲线低;  $L^*$  值变小, 即金属离子处理后, 织物颜色变亮;  $a^*$  值和  $b^*$  值都有所增加, 即颜色较 PDA 改性后织物黄光更明显, 且织物偏红;  $C^*$  值增大, 处理后织物的颜色饱和度增加。

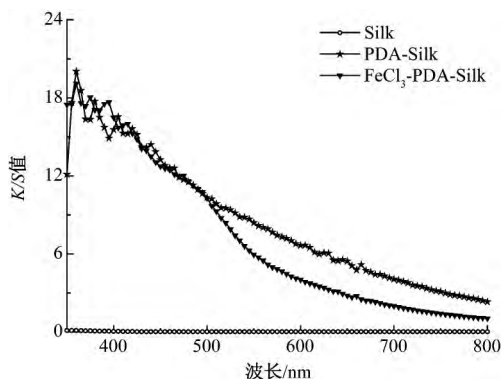


图 1 织物的颜色特征

Fig.1 Color characteristics of fabric

表 1 织物的颜色参数

Tab.1 Color parameters of fabrics

样品	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H$
Silk	94.80	-0.60	2.87	2.94	101.77
PDA-Silk	28.13	3.90	10.13	10.85	68.91
$FeCl_3$ -PDA-Silk	32.73	9.43	17.74	20.09	62.01

### 2.2 织物的表面形貌及元素分析

图 2 示出蚕丝织物的扫描电镜照片。可以看出: 未改蚕丝织物表面很光滑, 几乎没有杂质, 根根

纤维清晰可见; 经过多巴胺改性后, 蚕丝织物表面变粗糙, 沉积着许多颗粒, 织物的缝隙中也存在着些许颗粒, 可知多巴胺成功改性蚕丝织物。基于多巴胺改性后的蚕丝织物进行  $FeCl_3$  处理所得织物表面变得更加粗糙, 覆盖了一层物质, 有少量团聚的颗粒, 织物的空隙被填充, 原因是经过多巴胺改性后的蚕丝织物又覆盖了一层氯化铁物质。

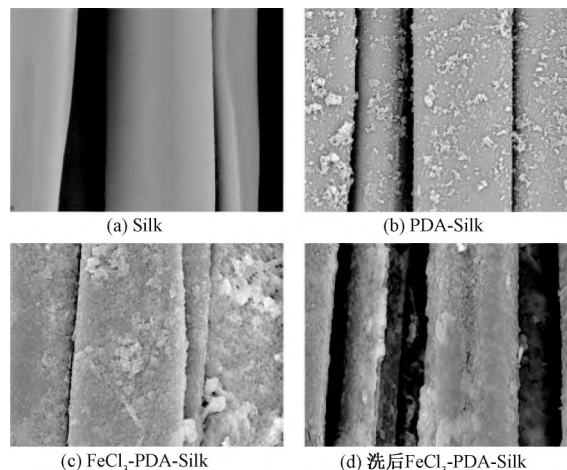


图 2 蚕丝织物的扫描电镜照片 ( $\times 5000$ )

Fig.2 SEM images of silk fabric ( $\times 5000$ ). (a) Silk; (b) PDA-Silk; (c)  $FeCl_3$ -PDA-Silk; (d) Washed  $FeCl_3$ -PDA-Silk

图 3 示出  $FeCl_3$  处理后织物表面的能谱图, 对经过  $FeCl_3$  处理后的织物表面进行元素分析, 可以看到 Fe 元素和 Cl 元素的峰, 证明  $FeCl_3$  成功附着于织物表面。

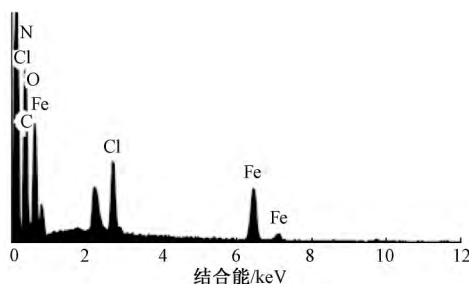


图 3  $FeCl_3$ -PDA-Silk 的能谱图

Fig.3 Energy spectrum of  $FeCl_3$ -PDA-Silk

### 2.3 织物的微燃烧性能

对未处理蚕丝、多巴胺改性蚕丝、 $FeCl_3$  改性蚕丝样品进行 MCC 测试, 所得结果如表 2 和图 4 所示。

表 2 蚕丝织物的微燃烧数据

Tab.2 Micro-combustion data of silk fabrics

样品	HRC/ ( $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$ )	PHRR/ ( $W \cdot g^{-1}$ )	THR/ ( $kJ \cdot g^{-1}$ )	$T/^\circ C$
Silk	146.0	132.8	8.6	310.4
PDA-Silk	132.0	130.0	8.7	313.1
$FeCl_3$ -PDA-Silk	40	38.5	2.3	297.7

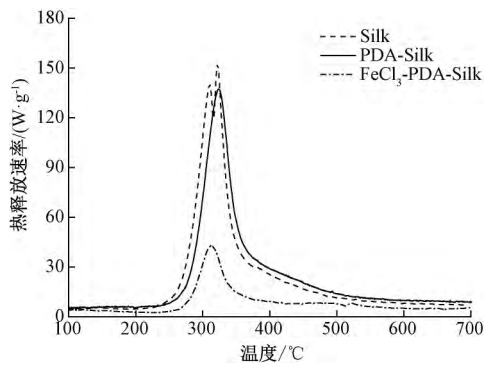


图 4 蚕丝织物的热释放速率

Fig.4 Heat release rate of silk fabric

从图 4 可知,与未整理的蚕丝织物相比较,经过多巴胺改性后蚕丝织物的热释放速率峰值变低,且峰型分布变窄。由表 1 相应数据也可知:改性后蚕丝织物的热释放速率峰值为 130.0 W/g,比未处理蚕丝织物低 2.8 W/g,热释放能力变小,总放热量减小,这说明改性后蚕丝织物的放热速率减慢,放热量减小;经过金属离子处理改性后蚕丝织物,在燃烧过程中曲线峰值显著降低,峰值为 38.5 W/g,热释放能力也显著变慢,只有 40 J/(g·K)。上述结果说明,FeCl<sub>3</sub> 处理改性蚕丝织物能够明显减少燃烧反馈给蚕丝织物表面的热量,降低蚕丝织物的热分解速度和减少总热释放量,有效降低了蚕丝织物燃烧的危险性,从而能起到改善蚕丝织物阻燃性的效果。

### 2.4 织物的燃烧性能分析

采用 FTT0002 型氧指数测定仪测定蚕丝织物的极限氧指数(LOI),测试结果如表 3 所示。原蚕丝织物的 LOI 值为 23.7%;经过多巴胺改性处理后,其 LOI 值变为 23.9%,对于 LOI 的提高没有明显作用;PDA 改性的织物再进行 FeCl<sub>3</sub> 处理,测得其 LOI 值增加到 29.1%,可明显改善织物的燃烧性能。

表 3 蚕丝织物的极限氧指数、损毁长度、续燃时间和阴燃时间

Tab.3 LOI, damage length, afterflame time and afterglow time of silk fabrics

样品	极限氧指数/%	损毁长度/cm	续燃时间/s	阴燃时间/s
Silk	23.7	烧尽	0	0
PDA-Silk	23.9	烧尽	0	0
FeCl <sub>3</sub> -PDA-Silk	29.1	11	0	15.7

整理前后蚕丝织物经过垂直法燃烧测试仪测试后的图像如图 5 所示。未处理的蚕丝织物经过垂直燃烧后烧尽,有少量炭渣;经过多巴胺改性后的蚕丝织物烧尽,但成炭量增加;基于多巴胺改性后经过 FeCl<sub>3</sub> 处理,织物的损毁长度为 11 cm,成炭,炭层很薄,呈褐色,织物离开火焰后没有续燃,但有阴燃现

象,有少量火星。说明多巴胺改性能改善织物的成炭性,金属离子整理之后,能够有效提高织物的阻燃性能。

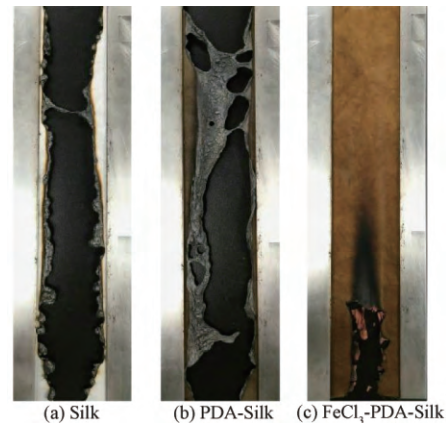


图 5 蚕丝织物的垂直燃烧图像

Fig.5 Vertical burning pictures of silk fabrics

### 2.5 织物的抗紫外线性性能分析

蚕丝织物本身是不具备抗紫外线性能的,由于聚多巴胺结构中含有发色基团,沉积于织物表面后,能赋予其一定颜色,具有吸收和反射紫外线的功能。

图 6 和表 4 示出蚕丝织物的紫外透过率曲线和数据。可以看见:未处理蚕丝织物具有较高的紫外线透过率,其 UPF 值只有 2.77;经过聚多巴胺改性后,织物对于 UVA 和 UVB 的屏蔽效果大大提高,UVA 和 UVB 波段的透过率  $T_{UVA}$  和  $T_{UVB}$  分别为 7.83% 和 7.12%,UPF 值增加了 11.07,表明聚多巴胺整理到织物上具有一定的紫外线屏蔽作用;基于多巴胺改性的蚕丝织物进行 FeCl<sub>3</sub> 整理,其紫外线透过率曲线较只经过多巴胺改性的蚕丝织物的高,对于 UVA 和 UVB 波段的透过率分别增加到 9.29% 和 9.27%,UPF 值减小到 10.79,虽然改性蚕丝织物经过金属离子处理后抗紫外线性性能有所降低,但相对于原蚕丝织物,其紫外线屏蔽性能大大提高。

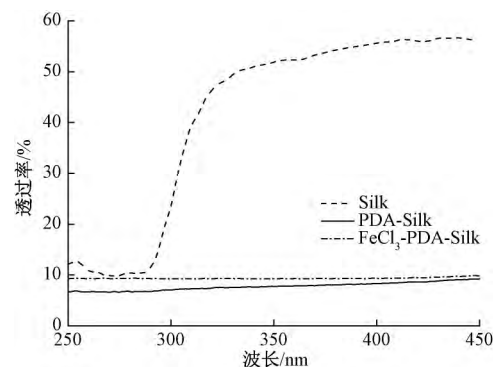


图 6 蚕丝织物的紫外透过率据

Fig.6 UV transmittance of silk fabrics

表 4 蚕丝织物的紫外数据  
Tab.4 UV data of silk fabrics

样品	UPF	$T_{UVA}/\%$	$T_{UVB}/\%$
Silk	2.77	51.83	27.91
PDA-Silk	13.84	7.83	7.12
FeCl <sub>3</sub> -PDA-Silk	10.79	9.29	9.27

### 2.6 织物的耐水洗性分析

由经过 FeCl<sub>3</sub> 整理的织物进行水洗处理后的 SEM 照片(见图 2(d)) 看出, 洗后织物表面团聚的颗粒数量变少, 织物表面仍粗糙, 说明水洗后, 织物表面有一部分结合不牢的金属化合物脱落到洗涤液中, 但其表面仍沉积有一定数量的金属化合物。图 7 示出洗后织物表面的能谱图。可以看出, 水洗后织物的表面仍存在 Fe 元素和 Cl 元素的峰。由氧指数测定仪测得水洗后织物的 LOI 值为 28.2%, 仍具有较好的阻燃性能, 说明经过多巴胺改性后织物能够有效地螯合金属离子, 具备一定的耐水洗性。

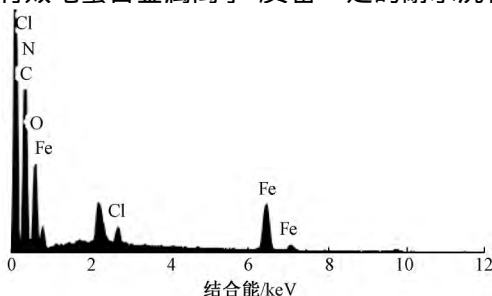


图 7 洗后 FeCl<sub>3</sub>-PDA-Silk 的能谱图  
Fig.7 Energy spectrum of FeCl<sub>3</sub>-PDA-Silk after washing

### 3 结 论

本文以多巴胺为改性剂对蚕丝织物进行改性, 然后采用 FeCl<sub>3</sub> 整理改性织物。通过一系列的测试与表征发现: 聚多巴胺能够提高织物的成炭性, 但不能提高织物的 LOI 值; 经过 FeCl<sub>3</sub> 处理后, 织物表面变得粗糙, 颜色为黄褐色, 织物的 LOI 值为 29.1%, 损毁长度为 11 cm, 能够明显降低蚕丝织物的热分解速度和减少总热释放量, 有效降低蚕丝织物燃烧的危险性, 并且能够屏蔽一定的紫外线, 具有一定的耐水洗性。 **FZXB**

#### 参考文献:

[1] GUAN J P, CHEN G Q. Performance of flame retardancy silk modified with water-soluble vinyl phosphoamide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2335-2341.  
[2] 赵兵, 祁宁, 徐安长, 等. 石墨烯/蚕丝复合材料研究进展 [J]. 纺织学报, 2018, 39(10): 168-174.  
ZHAO Bing, QI Ning, XU Anchang, et al. Research

progress on graphene/silk composite materials [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(10): 168-174.  
[3] 马艳, 李智, 代方银, 等. 蚕丝及蚕丝织物的改性研究综述 [J]. 蚕业科学, 2016, 42(6): 1106-1112.  
MA Yan, LI Zhi, DAI Fangyin, et al. A review on modification of silk and silk fabrics [J]. Science of Sericulture, 2016, 42(6): 1106-1112.  
[4] 关晋平, 陈国强. 真丝绸有机磷系阻燃剂整理研究 [J]. 印染, 2005(11): 7-9.  
GUAN Jinping, CHEN Guoqiang. Flame resistant finish of silk fabric with N-hydroxymethyl (3-dimethoxyl phosphono) propionamide [J]. China Dyeing & Finishing, 2005(11): 7-9.  
[5] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318: 426-430.  
[6] LIU M Y, ZENG G J, WANG K, et al. Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification and biomedical applications [J]. Nanoscale, 2016, 38(8): 16819-16840.  
[7] TRIPATHI B P, DUBEY N C, SUBAIR R, et al. Enhanced hydrophilic and antifouling polyacrylonitrile membrane with polydopamine modified silica nanoparticles [J]. RSC Advances, 2016, 6: 4448-4457.  
[8] 陶彩虹, 马阜生, 刘宝勇, 等. 基于聚多巴胺的表面改性方法研究现状 [J]. 化学通报, 2015, 78(11): 983-990.  
TAO Caihong, MA Fusheng, LIU Baoyong, et al. Research status of the surface modification method based on polydopamine [J]. Chemistry, 2015, 78(11): 983-990.  
[9] 李珍妮, 邓字巍. 仿贻贝黏附性多巴胺的研究与应用进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 185-190.  
LI Zhenni, DENG Ziwei. Progress in research and application of mussel-inspired adhesive dopamine [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(1): 185-190.  
[10] 赵晨旭, 谢银红, 廖芝建, 等. 聚多巴胺对材料表面功能化的研究及应用进展 [J]. 高分子通报, 2015(12): 28-37.  
ZHAO Chenxu, XIE Yinhong, LIAO Zhijian, et al. The research and application progress of polydopamine on the material surface functionalization [J]. Polymer Bulletin, 2015(12): 28-37.  
[11] 石雪. 纳米银在织物表面的原位还原及其抗菌效果的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2011: 1-20.  
SHI Xue. Study on the in situ reduction and antibacterial activity of silver nanoparticle [D]. Shanghai: Donghua University, 2011: 1-20.  
[12] GARGOUBI S, TOLOUEI R, CHEVALLIER P, et al. Enhancing the functionality of cotton fabric by physical and chemical pre-treatments: a comparative study [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 28-36.