

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180301705

# 多巴胺氧化自聚改性聚四氟乙烯纤维制备及其性能

贾慧莹, 蒋志青, 马建伟, 江亮, 陈韶娟

(青岛大学 纺织服装学院, 山东 青岛 266071)

**摘要** 为改善聚四氟乙烯纤维的表面性能, 赋予其亲水性, 利用多巴胺氧化自聚合的特性, 采用多巴胺浸渍改性处理聚四氟乙烯纤维, 借助扫描电子显微镜、原子力显微镜、傅里叶红外光谱仪、静态水接触角测量仪测试改性后纤维的表面特性及化学组成, 研究改性后纤维在不同溶液中的洗脱吸光度, 分析纤维与多巴胺的结合牢度。结果表明: 随着浸渍时间的延长, 聚四氟乙烯纤维表面的聚多巴胺层愈加致密; 当处理时间达 24 h 时, 纤维的静态水接触角由 120° 减小到 69°; 继续延长处理时间, 接触角无明显变化; 改性后的聚四氟乙烯纤维表面引入—COOH、—NH<sub>2</sub> 等亲水基团, 纤维亲水性明显提高; 纤维与聚多巴胺结合稳定, 牢度良好。

**关键词** 聚四氟乙烯; 多巴胺; 亲水性; 结合牢度

中图分类号: TS 102.6 文献标志码: A

## Preparation and properties of modified polytetrafluoroethylene fiber by oxidation self-polymerization of dopamine

JIA Huiying, JIANG Zhiqing, MA Jianwei, JIANG Liang, CHEN Shaojuan

(College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

**Abstract** In order to improve the surface performance in hydrophilicity of polytetrafluoroethylene fibers, dopamine was employed to modify polytetrafluoroethylene fibers by oxidation self-polymerization. The effect of different treatment time for modifying polytetrafluoroethylene fibers was analyzed. Scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectrometer and water contact angle (WCA) tester were employed to analyze the surface morphology and the chemical structures of the modified polytetrafluoroethylene fibers. The binding fastness of the fibers to dopamine was analyzed by testing the elution absorbance of the modified fibers in different solutions. The results show that a dense layer of polydopamine is formed on polytetrafluoroethylene fibers with the increase in modification time, and the WCA decreases gradually from 120° to the platform of 69° when the treatment time is up to 24 h. The modified polytetrafluoroethylene fibers introduces hydrophilic groups such as —COOH and —NH<sub>2</sub>, and the hydrophilicity of the fibers are improved obviously. The binding fastness between fiber and polydopamine is stable.

**Keywords** polytetrafluoroethylene; dopamine; hydrophilicity; binding fastness

聚四氟乙烯 (PTFE) 作为一种新型高性能材料, 具有较高的化学稳定性, 较宽的温度使用范围, 极好的热稳定性, 被广泛应用于纺织、过滤、医疗、环保、军工、建筑等领域。同时 PTFE 是目前已知的表面能最小的固体材料, 具有明显的疏水性和不黏性, 这些特性在一定程度上限制了其应用<sup>[1]</sup>。

为降低 PTFE 的疏水性, 增加其黏结牢度, 需对

PTFE 材料进行表面改性处理。PTFE 表面改性的方法主要有化学腐蚀处理<sup>[2]</sup>、等离子体处理<sup>[3-4]</sup>、辐射接枝处理<sup>[5]</sup>、表面沉积改性<sup>[6]</sup>等。化学腐蚀处理会较大程度地破坏 PTFE 的表面结构, 且化学废液易污染环境; 等离子体处理虽处理时间短, 不产生污染, 但设备昂贵, 改性效果维持时间不长。Lee 等<sup>[7]</sup>提出的多巴胺诱导表面沉积改性是一种新兴的表面

收稿日期: 2018-03-06 修回日期: 2018-07-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0309805-02)

第一作者: 贾慧莹 (1993—), 女, 硕士生。主要研究方向为纤维材料的开发与应用。

通信作者: 陈韶娟 (1969—), 女, 教授, 博士。主要研究方向为纺织材料。E-mail: qdchshj@126.com。

改性方法,多巴胺几乎可附着在所有材料表面,并产生涂覆作用,如 PTFE、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯(PE)、铁、玻璃等<sup>[8]</sup>。多巴胺属于贻贝中黏合蛋白的主要组成部分,是含有儿茶酚的胺类化合物,可作为启发性表面化学的强力修饰剂。其对材料表面的超强黏附行为来源于多巴胺分子中的邻苯二酚和氨基官能团,这种结构可以和材料表面建立共价-非共价相互作用,从而实现多巴胺分子对材料表面的超强黏附行为<sup>[9]</sup>。在氧化条件下,多巴胺在水溶液中自发聚合,其中儿茶酚官能团氧化成醌,在材料表面形成聚多巴胺涂层<sup>[10]</sup>。聚多巴胺依靠共价-非共价作用黏附到被涂覆材料表面,聚多巴胺涂层中的儿茶酚、胺和亚胺等官能团,增加了被涂覆材料表面活性,赋予其新的功能和性质<sup>[11]</sup>,为后续的接枝<sup>[12]</sup>、镀层<sup>[13]</sup>、黏附<sup>[14]</sup>等操作提供了有利的条件。

虽然关于 PTFE 膜的改性已有很多报道,但关于 PTFE 纤维的亲水改性研究还较少,且 PTFE 纤维的改性有一定的意义。如在水处理行业,利用 PTFE 纤维的高化学稳定性,可用于制作酸、碱、盐等废水的过滤材料,但需要纤维具有一定的亲水性。本文利用多巴胺的氧化自聚反应对 PTFE 纤维进行亲水改性,在纤维表面沉积聚多巴胺层,从而降低纤维的静态水接触角,达到亲水目的,同时通过设置不同的改性时间,验证多巴胺改性 PTFE 纤维的时间效应;并对改性前后的 PTFE 纤维性能进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与试剂

PTFE 纤维,线密度为 60 tex,南京英斯瑞德高分子材料股份有限公司;无水乙醇、多巴胺盐酸盐、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl)缓冲液、氢氧化钠(NaOH)、蒸馏水,上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 纤维亲水改性

称取 PTFE 纤维 15 g,浸于无水乙醇中超声清洗 1 h,清除表面油剂及杂质,取出后用蒸馏水清洗至表面中性,烘干备用,均分成 5 份。

取适量盐酸多巴胺溶于蒸馏水中,配制质量浓度为 2.0 g/L 的多巴胺溶液,滴加 Tris-HCl 缓冲液和质量分数为 10% 的 NaOH 溶液调节多巴胺溶液 pH 值至 8.5<sup>[15]</sup>。将上述清洗好的 PTFE 纤维置于盛有多巴胺溶液的烧杯中,浸泡于多巴胺溶液中,分别在 40 °C 恒温水浴振荡 6、12、18、24、30 h 后取出,冲洗、干燥,得到改性后样品,依次标记为 F-1、F-2、F-3、F-4、F-5。反应流程及原理如图 1 所示。在弱

碱性和氧化条件下,多巴胺在 PTFE 纤维表面聚合形成聚多巴胺纳米薄膜。

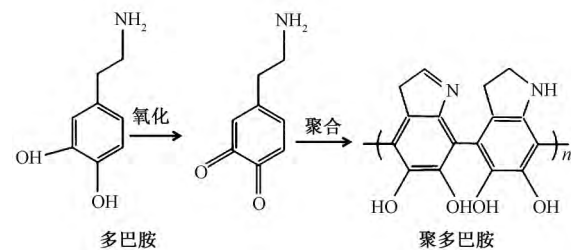


图 1 多巴胺改性 PTFE 流程图

Fig.1 Flow chart of modification of PTFE with dopamine

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 纤维表面形态

使用日本 JEOL 公司的 JSM-6390LV 型扫描电镜(SEM)和本原纳米仪器有限公司的 CSPM 5500 型原子力显微镜(AFM)观察改性前后 PTFE 纤维的表面形貌。

#### 1.3.2 纤维表面化学成分测试

采用 Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪分析改性前后 PTFE 纤维表面化学组成变化,探究 PTFE 纤维经改性后,表面是否有新的基团引入。

#### 1.3.3 接触角测试

采用 XG-CAM 型接触角测量仪,测量样品接触角,以表征纤维表面亲水性的变化。测量液滴为 5  $\mu$ L,每个样品取 5 个点分别测量其左、右接触角,最终结果取平均值。以接触角大小的变化表征纤维亲水性的改善情况,测量在温度为 25 °C、相对湿度为 40%~50% 条件下进行。

#### 1.3.4 涂层稳定性测试

PTFE 纤维常使用于极限环境中,故聚多巴胺涂层的稳定性尤为重要。为表征 PTFE 纤维表面聚多巴胺的稳定性,将改性后的样品分别置于蒸馏水、无水乙醇、0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 中超声清洗 10、20、30 min,采用 PerkinElmer Lambda 750 型紫外可见分光光度计测试清洗后溶液的可见光吸收情况,用以分析多巴胺的洗脱程度,间接反映其结合牢度。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 PTFE 纤维的表面形态分析

图 2 示出 PTFE 纤维浸泡多巴胺溶液后纤维颜色的变化。未改性的 PTFE 纤维为白色半透明状,在浸泡 6 h 后,纤维颜色稍有改变,初步推测纤维(F-1)上沉积的聚多巴胺最少,随着浸泡时间的延长,沉积的聚多巴胺增多,纤维颜色也逐渐加深,

在沉积时间达到 24 h 时,纤维(F-4)颜色达到稳定状态。处理时间为 30 h 的纤维(F-5)的颜色与纤维(F-4)相比,无明显差异。

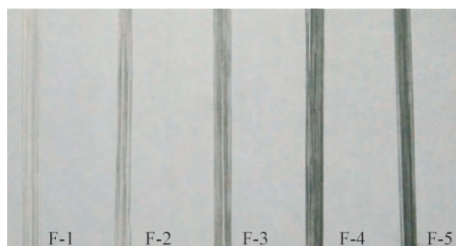


图 2 PTFE 纤维改性后表面颜色的变化  
Fig.2 Changes of surface color of PTFE fibers after modification

图 3 示出改性前后纤维表面的微观形态结构。可以看出,PTFE 原纤维具有光洁的表面形貌。当处理时间为 6 h 时,纤维表面只有少量多巴胺存在,与原纤维表面形态几乎一致。通过多巴胺的氧化自聚,纳米颗粒状聚多巴胺逐渐沉积聚集在纤维表面,并随着沉积时间的延长,颗粒大小逐渐均匀致密。从图 3(e) 可看出,在浸渍时间达到 24 h 时,纤维表面已经形成了较均匀的聚多巴胺沉积层,可认为聚多巴胺已基本覆盖纤维表面。延长浸渍时间,多巴胺继续自聚沉积,聚多巴胺层厚度增加。将纤维表面局部放大,可明显地看到纳米级的聚多巴胺呈颗粒状沉积在样品表面,甚至出现团聚现象。

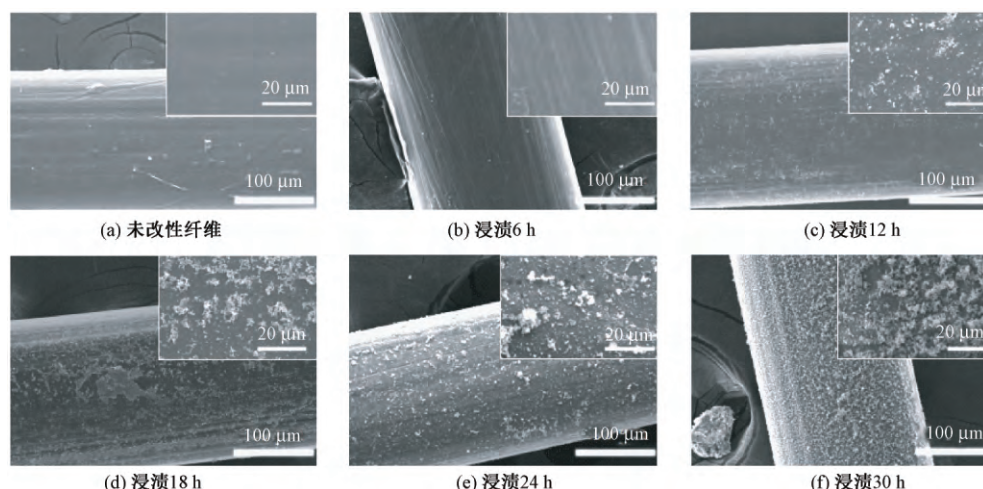


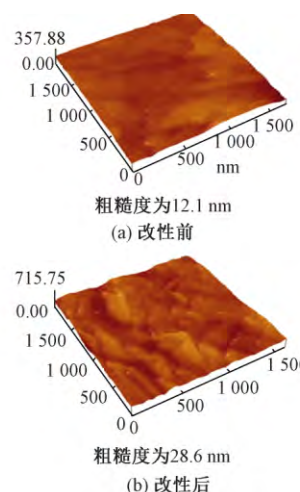
图 3 PTFE 纤维改性前后 SEM 照片

Fig.3 SEM images of PTFE fibers before and after modification. (a) Unmodified fiber; (b) Soaked for 6 h; (c) Soaked for 12 h; (d) Soaked for 18 h; (e) Soaked for 24 h; (f) Soaked for 30 h

根据图 3 选取典型的 PTFE 原纤维和改性 24 h 的纤维,绘制其 AFM 图像如图 4 所示。从图可看出 PTFE 原纤维表面光洁,无明显凹凸变化。当多巴胺处理时间达 24 h 时,聚多巴胺沉积在纤维表面。纤维表面有明显的纳米级的乳突,表明聚多巴胺涂层是由聚集的纳米颗粒组成,这与图 3 所示的 SEM 图像相符。PTFE 纤维经多巴胺处理 24 h 后,平均粗糙度由原纤维时的 12.1 nm 增加至 28.6 nm,这是由于聚多巴胺纳米颗粒在 PTFE 纤维表面聚集具有一定的随机性。

### 2.2 PTFE 纤维的表面化学组成分析

图 5 示出改性前后 PTFE 纤维的红外光谱图。结果显示,多巴胺改性处理后的纤维在  $1510\text{ cm}^{-1}$  附近出现了衍射峰,这表明改性后的纤维存在聚多巴胺苯环  $\text{C}=\text{C}$  骨架振动和  $\text{N}-\text{H}$  剪切振动的叠加峰,  $1620\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{N}-\text{H}$  的弯曲振动峰,在  $3300\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收带,为缔合状态的  $-\text{OH}$  伸缩振动吸收峰。可推断,经改性处理后,纤维表面已



注:坐标刻度值单位为 nm。

图 4 改性前后 PTFE 纤维表面 AFM 形貌图

Fig.4 AFM image of PTFE fibers before (a) and after (b) modification

引入  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等亲水基团,即改性后的纤维

表面存在聚多巴胺。分析吸收峰的宽度和强度可知,聚多巴胺的含量随着改性时间的延长而增多,这与图 3 结果一致。

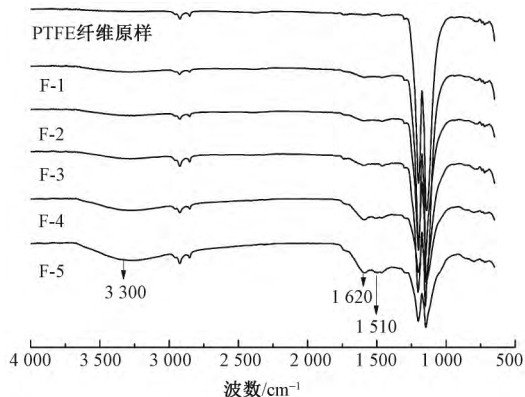


图 5 PTFE 纤维改性前后的红外谱图

Fig.5 Infrared spectra of PTFE fiber before and after modification

### 2.3 PTFE 纤维接触角分析

图 6 示出不同处理时间下 PTFE 纤维接触角的变化。可见,未经处理过的纤维原样接触角为 120°,接触角随改性时间的延长呈下降趋势。在浸渍时间为 24 h 时,测得样品的平均接触角为 69°,与

纯聚多巴胺接触角接近,再继续延长处理时间,接触角不再发生明显变化。结合图 3、5 可推断:纤维接触角与其表面聚多巴胺含量成负相关。当改性时间超过 24 h 时,纤维表面已形成完整的聚多巴胺层,沉积层厚度改变,表面结构不再发生明显变化,接触角处于稳定状态,此时测量的接触角为聚多巴胺膜的静态水接触角。

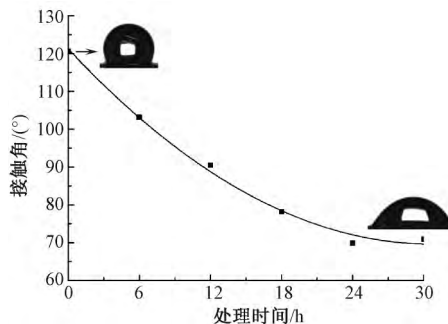


图 6 不同处理时间下纤维接触角的变化

Fig.6 Changes in contact angle of fibers at different treatment times

### 2.4 涂层稳定性分析

图 7 示出改性后 PTFE 纤维在不同洗脱液中的吸光度测试结果。

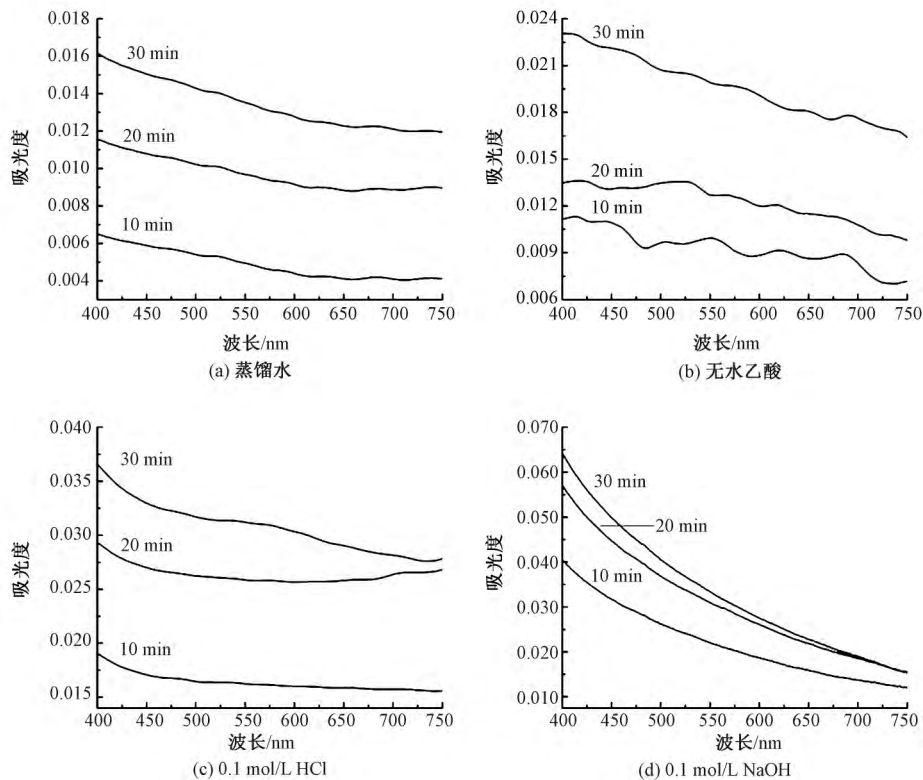


图 7 不同溶液中 PTFE 纤维的吸光度

Fig.7 Absorbance of modified PTFE fiber in different liquids.

(a) Distilled water; (b) Anhydrous ethanol; (c) 0.1 mol/L HCl; (d) 0.1 mol/L NaOH

由图 7 可以看出,随着洗脱时间的延长,吸光度逐渐增加,洗脱条件下的聚多巴胺含量随之增大,但

洗脱量均较小。超声清洗 30 min 时,蒸馏水洗脱液的吸光度仅为 0.016,乙醇洗脱液的吸光度为 0.023,HCl 洗脱液的吸光度为 0.037,NaOH 洗脱液的吸光度为 0.065。聚多巴胺在洗脱溶液中的稳定性由强至弱依次是蒸馏水、乙醇、HCl、NaOH,即聚多巴胺对 NaOH 溶液的耐受能力相对较差,但 PTFE 纤维和洗脱液颜色均未发生明显改变,说明涂层稳定性均较好。

### 3 结 论

1) 随着多巴胺浸渍时间的延长,PTFE 纤维表面的颜色逐渐变深,纤维表面的聚多巴胺愈加致密,静态水接触角随之减小,当处理时间达 24 h 后,静态水接触角达到  $69^\circ$ ,且继续延长处理时间,接触角不再发生明显变化。

2) PTFE 原纤维表面光洁,经多巴胺改性后,聚多巴胺随机沉积在纤维表面,使纤维表面出现明显的纳米级乳突状颗粒。

3) 改性后的 PTFE 纤维表面引入  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  等亲水基团,这是导致 PTFE 纤维由疏水转为亲水的主要原因。

4) 改性后的 PTFE 纤维在蒸馏水、乙醇、HCl 溶液、NaOH 溶液中洗脱时,未发生明显的褪色现象,洗脱液吸光度值较小,稳定性良好。 **FZXB**

#### 参考文献:

- [ 1 ] WANG F , ZHU H , ZHANG H , et al. Effect of surface hydrophilic modification on the wettability , surface charge property and separation performance of PTFE membrane [J]. Journal of Water Process Engineering , 2015 , 8: 11-18.
- [ 2 ] FU C , LIU S , GONG T , et al. Investigation on surface structure of potassium permanganate/nitric acid treated poly( tetrafluoroethylene) [J]. Applied Surface Science , 2014 , 317: 771-775.
- [ 3 ] VESEL A , KOVAC J , ZAPLOTNIK R , et al. Modification of polytetrafluoroethylene surfaces using  $\text{H}_2\text{S}$  plasma treatment [J]. Applied Surface Science , 2015 , 357: 1325-1332.
- [ 4 ] STEFANO Z , RUGGERO B , DELLA P R , et al. Modification of the PTFE wettability by oxygen plasma treatments: influence of the operating parameters and investigation of the ageing behaviour [J]. Journal of Physics D: Applied Physics , 2014 , 47: 32-37.
- [ 5 ] HIDZIR N M , HILL D J T , MARTIN D , et al. Radiation-induced grafting of acrylic acid onto expanded poly( tetrafluoroethylene) membranes [J]. Polymer , 2012 , 53( 26) : 6063-6071.
- [ 6 ] JIANG J , ZHU L , ZHU L , et al. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids , 2011 , 27( 23) : 14180-14187.
- [ 7 ] LEE H , DELLATORE S M , MILLER W M , et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science , 2007 , 318( 5849) : 426-430.
- [ 8 ] YANG H C , LUO J , LV Y , et al. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry [J]. Journal of Membrane Science , 2015 , 483( 6) : 42-59.
- [ 9 ] LEE H , SCHERER N F , MESSERSMITH P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America , 2006 , 103( 35) : 12999-13003.
- [ 10 ] LYNGE M E , VAN d W R , POSTMA A , et al. Polydopamine: a nature-inspired polymer coating for biomedical science [J]. Nanoscale , 2011 , 3( 12) : 4916-4928.
- [ 11 ] SONG H , YU H , ZHU L , et al. Durable hydrophilic surface modification for PTFE hollow fiber membranes [J]. Reactive & Functional Polymers , 2017 , 114: 110-117.
- [ 12 ] SHENG W , LI B , WANG X , et al. Brushing up from anywhere under sunlight: a universal surface-initiated polymerization from polydopamine-coated surfaces [J]. Chemical Science , 2015 , 6( 3) : 2068-2073.
- [ 13 ] HONG S H , HONG S , RYOU M , et al. Sprayable ultrafast polydopamine surface modifications [J]. Advanced Materials Interfaces , 2016 , 3( 11) : 1500857-1500862.
- [ 14 ] SHEN B , XIONG B , WU H. Convenient surface functionalization of whole - teflon chips with polydopamine coating [J]. Biomicrofluidics , 2015 , 9( 4) : 7205-7212.
- [ 15 ] LIU Y , AI K , LU L. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy , environmental , and biomedical fields [J]. Chemical Reviews , 2014 , 114( 9) : 5057-5115.