



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112323491 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 202011225683.2

D06M 11/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.05

D06M 101/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 周劭聪

申请公布号 CN 112323491 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(73) 专利权人 苏州大学

地址 215000 江苏省苏州市吴中区石湖西路188号

(72) 发明人 邢铁玲 颜小洁 谢爱玲 陈国强

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙) 32257

专利代理师 王玉仙

(51) Int.Cl.

D06M 13/328 (2006.01)

D06M 15/37 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法,本发明选择废弃棉织物作为基底材料,在减轻环境压力的同时进行再次利用,采用多巴胺及长链烷基胺对废弃棉织物进行处理,无需进行脱色等处理即可直接进行改性修饰。通过多巴胺在废弃棉织物表面构建微纳结构来提高表面粗糙度,后采用长链烷基胺降低废弃棉织物表面的表面能,从而最终得到超疏水废弃棉织物。本发明过程简单,反应周期短,材料环保,且整理的超疏水废弃棉织物具有较好的耐用性能等,具有油水分离等广泛的应用价值。

1. 一种多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法,其特征在于,由以下步骤组成:

(1) 将废弃棉织物以浴比1:20~1:50浸入2~5mM的三价铁盐水溶液中,处理温度为40~60℃,得到铁离子配合的棉织物;所述三价铁盐选自氯化铁和/或硫酸铁;

(2) 以浴比1:20~1:50,使用5~20mM的多巴胺溶液处理所述铁离子配合的棉织物,处理温度为40~60℃,然后向溶液中加入氧化剂以原位氧化多巴胺,加入氧化剂后在40~60℃水浴中震荡处理30~70分钟,所述氧化剂的浓度为5~20mM,得到氧化聚合的棉织物,然后将所述氧化聚合的棉织物洗涤、干燥;所述氧化剂选自过硼酸钠和/或过氧化氢;

(3) 再次重复步骤(1)和(2)1-2次,得到多层多巴胺包覆的棉织物;

(4) 将所述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:20~1:50浸入含有低表面能物质的溶液中,在40~60℃中处理,处理完毕后洗涤、干燥,得到超疏水棉织物;其中,所述低表面能物质选自十四胺、十六胺和十八胺中的一种或几种;所述含有低表面能物质的溶液中,低表面能物质的浓度为1~10mM。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述废弃棉织物包括废弃的白色棉织物、经活性染料染色、经直接染料染色或经还原染料染色的棉织物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤(1)-(2)中,处理方式均为震荡处理。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤(4)中,含有低表面能物质的溶液所使用的溶剂为乙醇/水溶液,其中乙醇:水的体积比为5~7:3~5。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤(4)中,处理时间为2~6小时。

## 多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废弃棉织物的改性技术,尤其涉及一种多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法。

### 背景技术

[0002] 棉织物是一种常见的天然纤维织物,由于其天然的来源和舒适的服用性能而受到人们的广泛喜爱。而随着人们日新月异的服装需求,对纺织品的需求量越来越大,这也造成了许多的环境问题,如原材料的短缺和废弃纺织品的堆积。而我国作为纺织大国,有数据显示,2011年我国的废弃纺织品的总产量超过2600万吨,但进行回收利用的仅有230万吨,其回收利用率不足10%,因此如何有效回收利用废弃纺织品,是我国乃至全世界刻不容缓有待解决的问题。

[0003] 超疏水材料(接触角达到 $150^{\circ}$ 以上)是一种具有特殊润湿性能的材料,其最初灵感来源于“荷叶效应”,荷叶表面的纳米级突起和凹陷以及纳米棒的二元结构和覆盖的蜡状材料赋予荷叶超疏水性,由于微观粗糙结构和蜡状物质将水滴和荷叶表面形成一层空气膜,使水滴无法浸润且容易滑落。超疏水材料在生活中有多种多样的用途,如油水分离,表面自清洁、防雪、抗腐蚀等,具有广泛的应用价值。迄今为止,已经有大量的关于超疏水材料制备方法的研究,如等离子体刻蚀法、溶胶-凝胶法、电化学沉积法、模板法等,而自多巴胺仿生贻贝化学的发现,其在表面功能整理领域也引起了广泛研究者的研究热潮,但其整理方法大多存在一些问题,如操作复杂、反应周期长、使用含氟长链化合物作为低表面能物质,而这种化合物存在着严重的环保问题。

[0004] 棉纤维由于表面具有大量的羟基基团,容易被改性,因此许多研究选择棉织物进行改性,但废弃棉纺织品大多曾经过染整加工过程,使用过染料等化学品处理,在再次利用过程中会受到影响,因此许多整理方式在废弃纺织品上无法奏效,例如常用于棉织物染色的活性染料和直接染料。其中活性染料作为反应性染料,其上染机理是染料的活性基团通过亲核加成-消除取代反应(简称亲核取代反应)与纤维负离子( $\text{Cell-O}^-$ )通过共价键结合,均匀分布固着于纤维上,因此在染色过程中会覆盖棉纤维上的羟基基团,而后续的整理中若由于棉织物上的羟基减少而导致无法在其表面生成足够的微纳粒子以提高表面粗糙度,或无法与足够的疏水化合物结合以优化化学成分降低表面能,都将对疏水效果产生影响。而直接染料是通过氢键和范德华力等分子间作用力吸附于纤维表面,其上染吸附过程同时符合朗格缪尔(Langmuir)吸附方程和弗莱因德利胥(Freundlich)吸附方程,说明纤维素纤维分子上虽然没有蛋白质纤维上的氨基、羧基等“染座”,但也存在着特定的化学吸附位置,当这些化学吸附位置被染料占据,亦有可能对改性整理化学品的吸附沉积产生影响,若由于这些吸附位点对整理化学品的吸附变弱,而导致化学品在织物表面整理不均匀,最终导致“短板效应”。在这些情况下,废弃棉织物往往需要进行染料解吸等处理,而后进行改性整理,其中步骤较为繁复。因此,发明一种不需要将废弃织物进行染料脱色等复杂前处理便可进行超疏水改性整理的方法十分必要。

[0005] 多巴胺(DA)是一种来源于海洋贻贝足丝蛋白的天然儿茶酚胺类物质多巴的类似物,由于其具有多巴相同的儿茶酚胺结构,因此具有类似贻贝足丝蛋白的粘附力。多巴胺可以氧化聚合成聚多巴胺,但机理十分复杂,至今没有定论,结合目前所知的研究,其聚合机理大致为其儿茶酚结构容易氧化聚合生成邻苯醌结构进而与其伯胺基成环自聚生成多巴胺的关键环化产物5,6-二羟基吲哚(DHI),最终通过电荷转移, $\pi$ 堆积和氢键相互作用组合形成单体的超分子聚集体——聚多巴胺。聚多巴胺由于邻苯二酚部分与底物之间强烈的共价/非共价相互作用,而具有优秀的黏附能力,可以沉积在各种基质表面。

## 发明内容

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法,本发明提供了一种将废弃棉织物进行超疏水整理以再次利用的方法,该方法不需将废弃棉织物进行染料脱色等复杂前处理。

[0007] 本发明的目的是提供一种多巴胺对废弃棉织物进行超疏水改性的方法,由以下步骤组成:

[0008] (1) 铁离子的原位配合:将废弃棉织物以浴比1:20~1:50浸入2~5mM的三价铁盐水溶液中,在40~60℃水浴中处理5-20分钟,得到铁离子配合的棉织物;

[0009] (2) 多巴胺的原位配合及原位氧化聚合:以浴比1:20~1:50,使用5~20mM的多巴胺溶液处理铁离子配合的棉织物,处理温度为40~60℃,处理时间为5~30分钟;然后向溶液中加入氧化剂以原位氧化多巴胺,溶液中氧化剂的浓度为5~20mM,得到氧化聚合的棉织物,然后将氧化聚合的棉织物洗涤、干燥;

[0010] (3) 重复整理:再次重复步骤(1)-(2)1-2次,得到多层多巴胺包覆的棉织物;

[0011] (4) 超疏水处理:将多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:20~1:50浸入含有低表面能物质的溶液中,在40~60℃中处理,处理完毕后洗涤、干燥,得到超疏水棉织物;其中,低表面能物质选自C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>烷基胺。

[0012] 进一步地,在步骤(1)之前,还包括将废弃棉织物清洗干净,去除可溶性杂质的步骤。

[0013] 进一步地,在步骤(1)中,废弃棉织物包括废弃的白色棉织物、经活性染料染色、经直接染料染色或经还原染料染色的棉织物。

[0014] 本发明中,原料废弃的白色棉织物、经活性染料染色、经直接染料染色和经还原染料染色的棉织物的亲水角为0°,均是超亲水织物。

[0015] 进一步地,在步骤(1)中,三价铁盐选自氯化铁和/或硫酸铁。

[0016] 进一步地,在步骤(1)-(2)中,处理方式均为震荡处理。

[0017] 进一步地,在步骤(2)中,氧化剂选自过硼酸钠、和/或过氧化氢。

[0018] 进一步地,在步骤(2)中,加入氧化剂后在40~60℃水浴中震荡处理30~70分钟。

[0019] 进一步地,在步骤(2)中,洗涤、干燥具体是使用水洗涤3次,取出后在60~100℃下干燥。

[0020] 进一步地,在步骤(3)中,重复整理时,按照先进行步骤(1)再进行(2)的顺序重复整理。

[0021] 进一步地,在步骤(4)中,低表面能物质选自十四胺、十六胺和十八胺中的一种或

几种。优选为十八胺。

[0022] 进一步地,在步骤(4)中,含有低表面能物质的溶液中,低表面能物质的浓度为1~10mM。

[0023] 进一步地,在步骤(4)中,含有低表面能物质的溶液所使用的溶剂为乙醇/水溶液,其中乙醇:水的体积比为5~7:3~5。

[0024] 进一步地,在步骤(4)中,处理时间为2~6小时。

[0025] 进一步地,在步骤(4)中,处理方式为震荡处理。

[0026] 进一步地,在步骤(4)中,洗涤是先用乙醇洗涤3次,再用水洗涤3次。

[0027] 基于聚多巴胺的对基底无选择性的特点,本发明使用聚多巴胺对废弃棉织物进行超疏水整理,且通过金属盐和氧化剂对多巴胺的聚合进行催化以促进多巴胺的聚合速度,以加速反应,改善多巴胺聚合速度慢的问题,此方法快速高效且环保。具体地,本发明的原理如下:

[0028] 使用铁离子与羟基配位的原理使铁离子复合到棉织物上,然后利用未完全配位的铁与多巴胺的强配位,使多巴胺通过铁离子复合到棉织物的表面,然后采用氧化剂来催化氧化,促使多巴胺氧化聚合生成邻苯醌结构进而与其伯胺基成环自聚生成多巴胺的关键环化产物5,6-二羟基吲哚(DHI),最终通过电荷转移, $\pi$ 堆积和氢键相互作用组合形成多巴胺的超分子聚集体—聚多巴胺,聚多巴胺粘附于棉织物表面形成超疏水结构。本发明在制备过程中不使用含氟化合物,主要利用聚多巴胺在棉织物表面快速沉积构造二次微纳粗糙结构,形成水与棉织物表面的纳米空气膜。最后利用儿茶酚结构被氧化剂氧化形成的邻苯醌结构,与伯胺基发生席夫碱反应生成C=N键,接枝低表面能物质烷基胺,覆盖于聚多巴胺包覆的棉织物表面,烷基胺的长碳链与聚多巴胺构造的微纳结构共同作用使废弃棉织物达到超疏水的效果。

[0029] 借由上述方案,本发明至少具有以下优点:

[0030] 1. 本发明使用废弃纺织品作为原材料,不但有益于解决废弃纺织品所造成的环境压力和破坏,而且成本低廉,来源广泛。

[0031] 2. 聚多巴胺由于其儿茶酚结构,具有优秀的粘附性,无需脱水等处理即可直接对废弃的染色棉织物进行直接改性,改性后织物稳定性好,有较好的耐用性能,其整理的超疏水废弃棉织物具有广泛的应用前景。

[0032] 3. 多巴胺来源天然动植物,易于降解,因此不会使整理的超疏水废弃织物对环境造成二次污染。

[0033] 4. 本发明通过多巴胺在废弃棉织物表面构建微纳结构来提高表面粗糙度,后采用长链烷基胺降低废弃棉织物表面的表面能,从而最终得到超疏水废弃棉织物。本发明过程简单,反应周期短,材料环保,且整理的超疏水废弃棉织物具有较好的耐用性能等,具有油水分离等广泛的应用价值。

[0034] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合详细说明如后。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于

说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

#### [0036] 实施例1

[0037] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的白色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:40浸入2.4mM的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,在50℃水浴中震荡10分钟,取出。

[0038] (2) 多巴胺的原位配合:配制10.5mM的多巴胺溶液,以浴比1:30向其中加入铁离子配合过的棉织物,在50℃水浴中震荡10分钟。

[0039] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过硼酸钠,使过硼酸钠的浓度为15mM,在50℃水浴中震荡60分钟。

[0040] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0041] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0042] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:50浸入5mM十八胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为7:3),在50℃中震荡反应4小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水棉织物。

#### [0043] 实施例2

[0044] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的白色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:30浸入4mM的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,在40℃水浴中震荡20分钟,取出。

[0045] (2) 多巴胺的原位配合:配制20mM的多巴胺溶液,以浴比1:30向其中加入铁离子配合过的棉织物,在40℃水浴中震荡30分钟。

[0046] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过氧化氢,使过氧化氢的浓度为20mM,在40℃水浴中震荡70分钟。

[0047] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0048] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0049] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:20浸入5mM十六胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为6:4),在40℃中震荡反应6小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水棉织物。

#### [0050] 实施例3

[0051] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的白色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:50浸入2mM的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中,在60℃水浴中震荡5分钟,取出。

[0052] (2) 多巴胺的原位配合:配制10mM的多巴胺溶液,以浴比1:20向其中加入铁离子配合过的棉织物,在60℃水浴中震荡10分钟。

[0053] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过氧化氢,使过氧化氢的浓度为15mM,在60℃水浴中震荡30分钟。

[0054] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0055] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理

得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0056] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:30浸入5mM十四胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为5:5),在60℃中震荡反应2小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水棉织物。

[0057] 实施例4

[0058] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的活性蓝染料染色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:50浸入5mM的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,在50℃水浴中震荡10分钟,取出。

[0059] (2) 多巴胺的原位配合:配制10.5mM的多巴胺溶液,以浴比1:50向其中加入铁离子配合过的棉织物,在50℃水浴中震荡10分钟。

[0060] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过硼酸钠,使过硼酸钠的浓度为15mM,在50℃水浴中震荡70分钟。

[0061] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子水洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0062] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0063] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:50浸入5mM十八胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为7:3),在50℃中震荡反应4小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水活性蓝染色棉织物。

[0064] 本实施例超疏水活性蓝染色棉织物的接触角可达 $158.7 \pm 2.56^\circ$ ,因此活性染料染色的棉织物对此整理方法没有产生影响,仍然具有优秀的超疏水效果。

[0065] 实施例5

[0066] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的直接枣红染料染色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:40浸入2.4mM的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,在50℃水浴中震荡10分钟,取出。

[0067] (2) 多巴胺的原位配合:配制10.5mM的多巴胺溶液,以浴比1:40向其中加入铁离子配合过的棉织物,在50℃水浴中震荡10分钟。

[0068] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过硼酸钠,使过硼酸钠的浓度为10mM,在50℃水浴中震荡50分钟。

[0069] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子水洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0070] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0071] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:50浸入5mM十八胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为7:3),在50℃中震荡反应4小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水活性蓝染色棉织物。

[0072] 本实施例超疏水直接枣红染色棉织物的接触角可达 $156.9 \pm 2.49^\circ$ ,因此直接染料染色的棉织物对此整理方法没有产生影响,仍然具有优秀的超疏水效果。

[0073] 实施例6

[0074] (1) 铁离子的原位配合:将废弃的还原桃红染料染色棉织物清洗干净,去除可溶性杂质。取清洗过的棉织物以浴比1:50浸入2.4mM的 $\text{FeCl}_3$ 溶液中,在50℃水浴中震荡10分钟,取出。

[0075] (2) 多巴胺的原位配合:配制10.5mM的多巴胺溶液,以浴比1:30向其中加入铁离子配合过的棉织物,在50℃水浴中震荡10分钟。

[0076] (3) 多巴胺的原位氧化聚合:在多巴胺原位配合反应过的溶液中加入过硼酸钠,使过硼酸钠的浓度为10mM,在50℃水浴中震荡50分钟。

[0077] (4) 洗涤干燥:将原位氧化聚合过的棉织物用去离子洗涤3次,取出在60℃烘箱中干燥。

[0078] (5) 重复整理:将干燥整理过的棉织物按上述(1)-(4)工艺步骤再次处理1遍,整理得到多层多巴胺包覆的棉织物。

[0079] (6) 超疏水处理:将上述多层多巴胺包覆的棉织物以浴比1:50浸入5mM十八胺的乙醇/水溶液中(乙醇、水的体积比为7:3),在50℃中震荡反应4小时,取出先用乙醇洗涤三次,再用去离子水3次,然后干燥,得到超疏水活性蓝染色棉织物。

[0080] 本实施例超疏水还原桃红染色棉织物的接触角可达 $155.8 \pm 2.38^\circ$ ,因此直接染料染色的棉织物对此整理方法没有产生影响,仍然具有优秀的超疏水效果。

[0081] 表1是实施例1及实施例4-6中原料及所制备的超疏水织物的水接触角测试结果,从表中可看出,经本发明方法整理后,织物具有优秀的超疏水效果。

[0082] 表1不同实施例的原料及处理后的织物的水接触角

	样品	接触角(°)	样品	接触角(°)
	实施例1的废弃的白色棉织物	0	实施例1超疏水棉织物	$160.5 \pm 3.37$
[0083]	实施例4的废弃的活性蓝染色棉织物	0	超疏水活性蓝染色棉织物	$158.7 \pm 2.56$
	实施例5的废弃的直接枣红染色棉织物	0	超疏水直接枣红染色棉织物	$156.9 \pm 2.49$
	实施例6的废弃的还原桃红染色棉织物	0	超疏水还原桃红染色棉织物	$155.8 \pm 2.38$

[0084] 以上仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。