文章编号: 1671-0444(2018)01-0010-08

聚多巴胺涂覆改性聚丙烯腈纳米纤维膜 及其油水分离性能

张娇娇^{a, b}, 左晓飞^{a, b}, 覃小红^{a, b}, 张弘楠^{a, b}, 王荣武^{a, b}

(东华大学 a. 上海市微纳米纺织重点实验室;b. 纺织学院,上海 201620)

摘要:以聚多巴胺(PDA)为涂层剂,静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜为基体,制备了 PDA/PAN 纳 米纤维复合材料,测试多巴胺涂层处理对复合材料的表面形貌、力学性能、孔径分布、纯水通量与乳化 油截留率等相关性能的影响。研究结果表明:涂层后的静电纺纳米纤维断裂强度明显增加;膜纯水通 量明显增大,在涂层液质量浓度为1 mg/mL 时静电纺纳米纤维膜纯水通量最高达到 14 656 L/(m² • h),较未改性纳米纤维膜增加 63%;在涂层液质量浓度为 1.5 mg/mL 时纤维膜获得 了最小孔径,其乳化油截留率也达到最佳值(96.1%),同时可以保证高水通量和高乳化油截留率。 关键词:聚多巴胺;静电纺;聚丙烯腈纳米纤维膜;涂层;纯水通量;乳化油截留率 中图分类号:TQ 342.69 文献标志码:A

Properties of Polydopamine-Coated Electrospun Polyacylonitrile Membrane in Oil/Water Separation

ZHANG Jiaojiao ^{a, b}, ZUO Xiaofei^{a, b}, QIN Xiaohong ^{a, b}, ZHANG Hongnan^{a, b}, WANG Rongwu^{a, b} (a. Key Laboratory of Micro-nano Textile of Shanghai;

b. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract:Polydopamine(PDA)/polyacrylonitrile(PAN) nanofiber composite membranes were prepared by electrospinning PAN nanofiber membranes coated with PDA. The surface morphology, mechanical property, pore size distribution, pure water flux and emulsion rejection rate were tested to characterize the coating effect. Results show that after coating, the tensile strength is increased; pure water flux is improved distinctly and up to 14 656 L/(m² • h) when the concentration of coating solution is 1 mg/mL, increasing by 63% compared to the neat PAN nanofiber membranes; the minimum pore size is obtained when the concentration of coating solution is 1.5 mg/mL, and the emulsion rejection rate is reached to the best value of 96.1%, ensuring high pure water flux and high emulsion rejection rate simultaneously. Key words: polydopamine; electrospun; polyacylonitrile nanofiber membrane; coating; pure water flux; emulsion rejection rate

当前我国水资源污染严重,为改善水质环境实现可持续发展,国务院及环境保护部制定了一系列

环境保护方面的意见与规划,随着相应措施的实施, 需要环境治理技术的改进以及新型有效处理材料的

收稿日期:2016-08-11

作者简介:张娇娇(1990—),女,河北张家口人,硕士研究生,研究方向为静电纺丝,E-mail:zhangjiaojiao1990@outlook.com 王荣武(联系人),男,教授,E-mail: wrw@dhu.edu.cn

基金简介:长江学者(青年学者)计划资助项目(51373033);国家自然科学基金资助项目(11172064);教育部重点支持资助项目(113027A); 上海市科委"扬帆计划"资助项目(14Y1405100);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目;东华大学励志计划资助项目

研究^[1]。含油污水量大且来源广,虽然传统的化学 法、物理法、生物法等技术较为成熟,但是存在成本高 且易造成水体二次污染、后续处理困难^[2]等问题,而 膜处理技术^[3]因其分离效率高、设备简单、操作方便、 无相变、节能等优点^[1],已被广泛应用于废水处理。

静电纺丝作为一种制备膜材料的新技术,所制 备的膜材料具有孔径小、孔隙率高、孔连通性好、面 密度小等优点[4],相对传统滤膜,其具有过滤效率 高、水通量大的特点。文献[5]采用静电纺丝法制备 了 PVA(聚乙烯醇)/PAN(聚丙烯腈)双层纳米纤维 复合膜,对表层 PVA 进行水蒸气和化学交联处理形 成栅栏薄膜层,由这种方法制得的复合膜纯水通量 达到 2 101 $L/(m^2 \cdot h)$ 且乳化油截留率高达 99.9%。 文献[6]采用了涂层法制备了静电纺 PAN/壳聚糖 复合纤维膜,测得纯水通量比传统商业膜高一个数 量级。文献[7] 制备了 PVDF(聚偏氟乙烯)/PAN 共混膜,得出在最佳共混比 7:3 时,纤维膜的纯水通 量达到 4 665 $L/(m^2 \cdot h)$,乳化油截留率为94.04%。 然而如何在保持膜材料本体结构不改变的情况下, 同时改善静电纺膜的过滤效率和水通量,研究者们 进行了诸多探索,而多巴胺以其自聚涂覆功能及其 聚合物聚多巴胺(PDA)的强亲水性引起了人们的 关注。

多巴胺是一种绿色物质。文献[8]使用多巴胺 涂层各种基体进行表面改性,尝试用多巴胺改性金 属、聚合物、氧化物、半导体、陶瓷等不同的基底,并成 功在这些基底上都沉积了一层聚多巴胺涂层,经过多 巴胺涂层改性后,基体材料的亲水性明显增强。文献 [9]在酸性、中性以及碱性溶液条件下,用过硫酸铵作 为氧化剂引发多巴胺的聚合反应,试验结果证明,多 巴胺在不同的基底上氧化自聚合,成功形成黑色的 聚多巴胺涂层,基底表面活性官能团数量明显增多, 亲水性明显变好,表面形貌变得更加粗糙。文献 [10]研究了多巴胺表面涂覆聚酰胺反渗透膜在油水 分离中的应用,探索了多巴胺溶液浓度、聚多巴胺涂 覆时间、缓冲溶液的初始 pH 值对纯水通量与截留 率的影响。文献「11]制备聚多巴胺纳米颗粒,然后 制备 PVDF/PDA 共混膜,该共混膜的膜表面形成 均匀的孔洞,纯水通量和拉伸强度都得到改善,并且 在水处理环境中表现出稳定性和耐久性。

本文利用课题组自行设计的无针式静电纺丝机 制备的 PAN 静电纺纳米纤维膜为基材,以多巴胺为 涂层剂,制备 PDA/PAN 复合纳米纤维材料,改善 PAN 纳米纤维膜相对蓬松和低强的特点,并强化静 电纺纳米纤维膜在水处理上的优势,希望能够提高 其水通量并保证较好的油水分离性能。

1 试 验

1.1 试验材料

PAN 粉末(相对分子质量为 80 000)、重铬酸钾标 准溶液、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris,相对分子质量为 121.14,分析纯),上海国药集团化学试剂有限公司; N-N二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海凌峰化学试 剂有限公司;盐酸多巴胺(dopamine hydrochloride, 189.64),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;浓盐 酸(HCl),分析纯,质量分数为36%~38%,昆山晶 科科微电材料有限公司;聚丙烯(PP)非织造布;API-SG型机油,上海安曼润滑油有限公司。

1.2 试验仪器

无针式静电纺丝机,课题组自行设计;84-1A型 磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司;pH 计,METTLER TOLEDO;C350 - S 型实验室高剪切乳化机; YG141N型数字式织物厚度测试仪;傅里叶变换红 外-拉曼光谱仪,NEXUS-670型,美国 Nicolet;XQ-2型单纤维强力仪,上海利浦应用科学所;Model 8400型杯式过滤器;TM-3000型扫描电子显微镜 (SEM),日本 JEOL; S-4800型场发射扫描电子显微 镜,日本 HITACHI;Porometer3G型孔径分析仪。

1.3 试验过程

1.3.1 PAN 静电纺纳米纤维膜的制备

配制质量分数为 10%的 PAN 溶液,使用实验 室自行设计的伞状喷头无针式静电纺丝装置^[12]纺 制纳米纤维膜,如图 1 所示。设置纺丝电压为 60 kV,接收装置与伞状静电纺丝喷头间的距离为 15 cm,接收装置接地。



1.3.2 PDA/PAN 涂层膜的制备

首先配制 10 mmol/L 的 Tris-HCl 缓冲液,用 pH 计调节 pH 值为 8.5,将盐酸多巴胺溶解于缓冲 溶液中配制出一定浓度的多巴胺溶液;然后将制备 的 PAN 静电纺纳米纤维膜在溶液中浸渍 18 h,之后 用去离子水冲洗、浸泡 24 h;最后在真空干燥箱 40 ℃下烘干备用。

1.4 表征与测试

扫描电子显微镜(SEM)测试。对静电纺纳米 纤维膜涂层前后的表面形态进行 SEM 表征,计算涂 层的厚度,计算式为

$$T=\frac{d-d_0}{2}$$

式中:T为聚多巴胺涂层的厚度,nm;d为涂层处理 后的静电纺纳米纤维直径,nm;d。为原样静电纺纳 米纤维直径,nm。

场发射扫描电子显微镜(FESEM)测试。清晰 地观察到多巴胺涂覆浓度变化对静电纺纤维膜的纤 维表面形貌的影响。

傅里 叶 变 换 红 外 光 谱 (FTIR)测 试。使 用 NEXUS-670 型红外扫描仪,采用溴化钾压片测定, 以表征纳米纤维膜表面的化学组成的变化。

静电纺纳米纤维膜的力学性能测试。纤维膜均 在单纤维强力仪上进行力学性能测试,试样加持长 度为 10 mm,预加张力 0.2 cN,每一样品测试 30 个 数据,取其平均值。环境温度为(20±2)℃,相对湿 度为 60%~65%。纤维膜的断裂强度计算式为

断裂强度 $(MPa) = \frac{断裂强力(N)}{膜厚度(mm) \times 膜宽度(mm)}$

静电纺膜的纯水通量测试。储液罐中通入去离 子水,计算单位时间内通过单位面积膜的水体积,即 纯水通量 *J*(L/(m² • h)),计算式为

$$J = \frac{Q}{A \cdot \Delta t}$$

式中:Q为过滤水的体积,L;A为纳米纤维膜的有效 过滤面积, m^2 ; Δt 为测试时间,h。

静电纺纳米纤维膜的孔径测试。对原样品和涂 层处理的样品进行孔径测试。将纳米纤维膜剪成直 径为 40 mm 的圆片,用二甲基硅油完全浸润,通过 测量纳米纤维膜受到的瞬时压力和流经膜孔隙的气体流量,获得干膜和湿膜状态下的压力气体流量 曲线。

静电纺纳米纤维膜的乳化油截留率测试。配置 质量浓度为 1 g/L 的乳化油溶液,用搅拌器以 20 000 r/min 的转速搅拌 3 min,因乳化油浓度较 低,可以保持长时间不分层。将配制好的乳化油放 入储液罐中,经纤维膜过滤之后,取原液和过滤出的 样品液,用重铬酸钾滴定法测试两种液体的化学需 氧量(COD),截留率 R(%)的计算式为

$$R = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right) \times 100\%$$

式中: A_1 为乳化油滤出液的 COD 值; A_2 为乳化油原 液的 COD 值。

静电纺纳米纤维膜的抗污染性能测试。对乳化 油溶液进行过滤试验,通过对比不同改性膜之间的 通量衰减情况,探究多巴胺涂覆改性对 PAN 静电纺 膜抗污染性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 多巴胺涂层膜的形态分析

不同质量浓度多巴胺涂层 PAN 静电纺纳米纤 维膜的 SEM 及纳米纤维直径分布如图 2(a)~(e) 所示。从图 2(a)~(e)中可以看出,聚多巴胺并没 有覆盖在静电纺膜的表面,这表明多巴胺在聚合过 程中进入了膜结构内部,且包覆在单根纳米纤维的 表面。PAN 静电纺纳米纤维膜的内部交结、多孔 的结构使得多巴胺单体能够迅速渗透进入其中,在 纤维表面自聚形成超薄均匀的膜^[13]。纤维直径随 多巴胺质量浓度变化如图 2(f)所示。经涂层处理 后的 PAN 纤维的直径随涂层液质量浓度增大而增 大,在涂层液质量浓度为 2 mg/mL 时纳米纤维直 径达到 172 nm,而纯 PAN 膜的纳米纤维平均直径 为 145 nm。



(a) 纯 PAN 膜



(b) 0.5 mg/mL



(c) 1.0 mg/mL



(d) 1.5 mg/mL



(e) 2.0 mg/mL



- 图 2 纯 PAN 膜和不同涂层质量浓度的 PDA/PAN 复合膜 的纤维形态与 PAN 纤维的平均直径
- Fig. 2 The morphology of neat PAN membrane, PDA/PAN coating membranes with different mass concentration of coating solution and average fiber diameter of above membranes

不同质量浓度多巴胺涂层 PAN 静电纺纳米纤 维膜的 FESEM 图如图 3 所示,聚多巴胺涂层的形 成过程与纤维涂层厚度变化分别如图 4 和 5 所示。 多巴胺在自聚过程中,首先会形成局部薄膜覆盖在 纤维表面,造成单根纤维直径略微增加;在适宜浓度 下会随时间逐渐形成完整均匀的涂层膜,涂层厚度 逐渐增大。涂层液浓度过高,多巴胺自聚形成的膜 体厚度持续增加,并且容易自聚形成聚多巴胺颗粒。



(a) 纯 PAN 膜



(b) 0.5 mg/mL



(c) 1.0 mg/mL



(d) 1.5 mg/mL



(e) 2.0 mg/mL

- 图 3 纯 PAN 膜和不同涂层质量浓度的 PDA/PAN 复合膜的纤维形态
- Fig. 3 PDA/PAN FESEM morphology of neat PAN membrane and coating membranes with different mass concentration of coating solution



□ PAN纤维 ● PDA涂层 ◎ PDA颗粒

图 4 聚多巴胺涂层的形成过程

Fig. 4 Schematic diagram of PDA coating process



Fig. 5 Coating layer thickness with different mass concentration of coating solution

2.2 多巴胺涂覆 PAN 静电纺纤维膜红外光谱测试分析

多巴胺聚合机理如图 6 所示。多巴胺聚合条件虽 然简单,但是自聚过程存在复杂的氧化还原反应和一 系列的反应中间体。为证明聚多巴胺的生成,通过对 膜体的红外光谱测试来研究其表面化学组成,测试结 果如图 7 所示。由图 7 可知,在 1 506 cm⁻¹处为聚多巴 胺 N—H(氨基化合物)的面内剪切振动峰,1 595 cm⁻¹ 处为芳环的伸缩振动峰与 N—H 弯曲振动峰,在 3 600~3 100 cm⁻¹处为 C—N/C—OH 的伸缩振动峰。



Fig. 6 The formation scheme of polydopamine^[14]



图 7 纯 PAN 膜和多巴胺涂覆 PAN 静电纺纤维膜红外光谱图 Fig. 7 ATR-FTIR of neat PAN membrane and coating membrane

2.3 多巴胺涂覆对 PAN 静电纺纤维膜力学性能的 影响

由于 PAN 静电纺纤维膜为多孔结构且纤维均 为纳米级,力学性能成为限制其在水处理中应用的 一大因素。多巴胺质量浓度对 PAN 静电纺纤维膜 力学性能的影响如图 8 所示。





由图 8 可知,经过多巴胺涂层,PAN 膜的断裂 强度明显提升,而断裂伸长率随多巴胺质量浓度增 大有稍许下降,变化并不明显。多巴胺涂层对 PAN 膜断裂强度的改善主要有以下两个原因:一方面, 聚多巴胺的生物胶特性提高了静电纺纳米膜纤维 的相互联系,当聚多巴胺层在纤维之间的空隙处形 成时,纤维在其交叠处黏结,增加了纤维之间的作 用力^[13];另一方面,多巴胺自聚过程中在单根纤维 表面形成一层均匀致密的超薄膜,提高了单根纤维 的均匀度,降低了弱环效应。涂层后的 PAN 膜断 裂伸长率基本稳定,在涂层质量浓度达 1.5 mg/ mL 后稍许下降,这可能是涂层膜的脆性与聚多巴 胺颗粒的聚集造成的。

2.4 涂层厚度对 PAN 静电纺纤维膜纯水通量的 影响

膜纯水通量和涂层厚度随多巴胺质量浓度的变 化趋势如图 9 所示,涂层液对 PAN 膜改性处理时间 为 20 h。



图 9 不同涂层液质量浓度的纳米纤维涂层厚度与膜 体纯水通量

Fig. 9 Coating layer thickness and pure water flux of membranes with different mass concentration of coating solution

由图 9 可知, 纯 PAN 膜的纯水通量为 8 991 L/(m² • h), 经多巴胺涂层后,涂层膜的纯水 通量显著提高。涂覆改性后膜体的纯水通量随涂 层液质量浓度提高先增大后减小。多巴胺质量浓 度为 1 mg/mL 时静电纺膜纯水通量最高达到 14 656 L/(m² • h),较未改性 PAN 膜提高了 63%; 然而当多巴胺质量浓度超过1 mg/mL, 纯水通量逐 渐下降。这是由于在有氧条件下, 多巴胺能够完成 聚合反应生成聚多巴胺^[10]。在涂层过程中, 聚多巴 胺逐渐形成一层薄膜覆盖在静电纺纤维表面, 聚多 巴胺分子中含有胺基、亚胺基、邻苯二酚等具有较强 亲水性的基团,降低了传质阻力, 使水更容易透过孔 隙。因此在涂层液质量浓度较低时,少量 PDA 在纤 维表面聚集,形成局部涂层,厚度较小,但由于 PDA 的强亲水性,使纯水通量显著增加;而适宜质量浓度 的多巴胺更利于与有氧环境的充分接触^[15],纤维表 面形成完整均匀致密的亲水性涂覆层,涂层厚度持 续增加,因此涂层膜的纯水通量增大。然而浓度较 大的涂层液在多巴胺自聚过程中,虽然形成了更厚 的强亲水性涂层,但同时会形成一定量的聚合物颗 粒负载在纳米纤维的表面甚至进入孔隙内部,一定 程度上阻塞了孔隙,使纯水通量降低。

2.5 孔径分布对 PAN 静电纺纤维膜乳化油截留率 与纯水通量的影响

经不同质量浓度多巴胺涂层处理的 PAN 膜孔 径分布如图 10 所示。由图 10 可知,多巴胺涂层处 理后纤维膜的孔径分布明显变窄,孔径变小。



图 10 不同冻层液质重浓度的 FAN 纳木纤维族的 孔径分布

Fig. 10 Pore size distribution of membranes with different concentration of coating solution

不同质量浓度多巴胺涂层 PAN 膜的平均孔径 与乳化油截留率和纯水通量的关系分别如图 11 和 12 所示。原 PAN 膜样品和经多巴胺质量浓度为 0.5、1.0、1.5 和 2.0 mg/mL 涂层液涂覆后的纳米 纤维 膜 平 均 孔 径 分 别 为 0.702 3、0.503 3、 0.486 0、0.431 2 和 0.526 1 μm,呈现先减小后增 加的趋势。这是由于高多巴胺质量浓度时聚多巴胺 黏结点的增加,扩大了纤维之间的距离和纤维层与 层之间的空隙^[16]。膜的孔径大小与过滤效果直接 相关^[17],膜的孔径越大,截获乳化油粒子的效率相 对越差。随着多巴胺质量浓度的增加,PAN 膜孔径 先减小后增加,乳化油截留率先增加后减小。PAN 膜在经质量浓度为 1.5 mg/mL 多巴胺涂层液处理 后获得了最小孔径,相对乳化油截留率也得到最佳 值 96.1%。纯水通量的变化趋势与乳化油截留率 一致。由于 PDA 涂层的强亲水性,孔径大小对纯水 通量的直接影响作用并不明显。



图 11 不同多巴胺质量浓度涂层液涂覆 PAN 膜的平 均孔径与乳化油截留率

Fig. 11 Average pore size and emulsion rejection rate of membranes with different mass concentration of DA coating solution



图 12 不同多巴胺质量浓度涂层液涂覆 PAN 膜的平均 孔径与纯水通量

Fig. 12 Average pore size and pure water flux of membranes with different mass concentration of DA coating solution

表1列举了几种常见静电纺纳米纤维膜的纯水 通量与乳化油截留率。

some electrospun nanofiber membranes			
Fable 1	The pure water flux and emulsion rejection rate of		
表 1	几种静电纺纳米纤维膜的纯水通量与乳化油截留率		

静电纺纳米纤维膜	纯水通量 / (L・m ⁻² ・h ⁻¹)	乳化油 截留率/%
$PVDF^{[7]}$	4 019	95.3
$PVDF/PAN^{[7]}$	4 665	94.0
$PAN^{[7]}$	4 370	92.1
PAN/PVA ^[5]	2 101	99.9
PAN/PDA	13 896	96.1

2.6 多巴胺涂覆对 PAN 静电纺纤维膜通量衰减的 影响

多巴胺溶液质量浓度对膜体乳化油溶液过滤通 量衰减的影响如图 13 所示。



图 13 多巴胺质量浓度对乳化油溶液过滤通量衰减 的影响



由图 13 可知,长时间过滤后,所有的 PAN 静电 纺纤维膜均出现一定程度的通量衰减,但涂层膜的 乳化油通量均高于纯 PAN 静电纺纤维膜。过滤进 行 3 h,纯 PAN 静电纺纤维膜的通量衰减率为 35. 6%,经多巴胺涂覆改性后,通量衰减率减小并在涂 层液多巴胺质量浓度为 2.0 mg/mL 时达到最小值 10.6%。这是由于在过滤过程中,污染物质在膜体 表面的聚集对传质阻力有很大的影响。聚多巴胺涂 覆层可以在静电纺纤维膜表面形成亲水层,油滴不 易附着在膜表面或空隙中,减小传质阻力,改善了纳 米纤维膜的抗污染性能^[10]。由图 13 可看出,涂层 液质量浓度的提高并不会持续优化膜体的抗污染性 能,但适当地增加多巴胺质量浓度使膜体过滤过程 更加稳定且通量衰减率减小。

需要指出的是,在初始一段时间内的通量衰减 并不是完全由污染造成。过滤开始时,静电纺纤维 膜在压力作用下被压紧,孔径减小,也会造成一定程 度的通量衰减^[6]。

3 结 论

(1) PAN 纳米纤维的直径随着多巴胺质量浓度的增加而增大。多巴胺在自聚过程中,首先会形成局部薄膜覆盖在纤维表面,在适宜浓度下会随时间逐渐形成完整均匀的涂层膜,涂层液浓度过高,多巴胺自聚形成的膜体厚度增加并且容易自聚形成聚多巴胺颗粒。

(2) 多巴胺涂层处理的 PAN 静电纺纤维膜的 断裂强度明显增大,当涂层液多巴胺质量浓度为 0.5 mg/mL时,纤维膜的断裂强度提高了 40%,多 巴胺质量浓度为 2 mg/mL 时,断裂强度提高了 112%;涂层后的纤维膜断裂伸长率基本稳定,保持 在 40%以上。

(3)涂层膜的纯水通量明显高于纯 PAN 膜,在 多巴胺质量浓度为 1 mg/mL 时静电纺膜纯水通量最 高达到 14 656 L/(m² • h),较未改性膜增加 63%。

(4) 多巴胺涂层处理后纤维膜的孔径分布明显 变窄,孔径变小,PAN 静电纺纤维膜在经质量浓度 为1.5 mg/mL多巴胺涂层液处理后获得了最小孔 径,相对乳化油截留率也得到最佳值 96.1%。

(5) 多巴胺涂层处理的 PAN 静电纺纤维膜在 保证一定乳化油截留率的同时,纯水通量显著提高, 即同时保证了过滤速度和截留效果。

(6) 多巴胺涂覆改性后的 PAN 静电纺纤维膜 的通量衰减率减小,抗污染性能得到改善。

参考文献

- [1] 王新鹏,郭周义.多巴胺在污水处理中的应用与展望[J]. 工业 水处理,2015,35(2):19-22.
- [2] 吴晓根,韩永忠,李俊,等. 含油废水处理技术进展[J]. 环境科 技,2010,23(2):64-67.
- [3] MCCIOSKEY B D, PARK H B, JU H, et al. A bioinspired fouling-resistant surface modification for water purification membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 413/414 (9):82-90.
- [4] 丁彬,俞建勇.静电纺丝与纳米纤维[M].北京:中国纺织出版 社,2011:242-243.
- [5] WANG X F, ZHANG K, YANG Y, et al. Development of hydrophilic barrier layer on nanofibrous substrate as composite membrane via a facile route[J]. Journal of Membrane Science, 2010,356(1/2):110-116.
- [6] YOON K, HSIAN B S, CHU B, et al. High flux ultrafiltration nanofibrous membranes based on polyacrylonitrile electrospun scaffolds and chitosan coating [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 47(7): 2434-2441.
- [7] 赵文敏,蒋国军,李方,等.静电纺 PVDF/PAN 共混纳米纤维膜 对含油污水的过滤性能[J].东华大学学报(自然科学版), 2015,41(5):565-571.
- [8] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Musselinspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [9] WEI Q, ZHANG F, LI J, et al. Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings [J]. Polymer Chemistry, 2010, 1(9): 1430-1433.

(下转第 32 页)

的制备及光催化性能[J]. 无机材料学报,2014,29(6);605-613.

- [8]钟明,费鹏,许晶晶,等. Ag/TiO2中空纳米纤维结构材料的太 阳光催化性能[J]. 湖北大学学报(自然科学版),2013,35(4): 415-420+426.
- [9] 武丁胜, 凤权.静电纺再生纤维素复合纳米纤维的制备及其性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 2015, 30(1):61-65.
- [10] 缪月娥,刘天西.基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤 维复合材料的研究进展[J].高分子学报,2012(8):801-811.
- [11] 夏鑫,凤权,魏取福,等. PVA/SnO₂杂化纳米纤维的光催化及 力学性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(8): 12-16.
- [12] 李跃军,曹铁平,王长华,等. CeO₂/TiO₂ 复合纳米纤维的制备 及光催化性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(21): 2597-2602.
- [13] 李跃军,曹铁平,梅泽民. 异质结型 BaTiO₂/TiO₂复合纳米纤维 的制备及光催化性能[J]. 无机材料学报,2014,29(7):741-746.
- (上接第17页)
- [10] KASEMSET S, LEE A, MILLER D J, et al. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 425/426; 208-216.
- [11] JIANG J H, ZHU L P, ZHANG H T, et al. Improved hydrodynamic permeability and antifouling properties of poly (vinylidene fluoride) membranes using polydopamine nanoparticles as additives[J]. Journal of Membrance Science, 2014,457:73-81.
- [12] JIANG G J, ZHANG S, QIN X H. High throughput of quality nanofibers via one stepped pyramid-shaped spinneret [J]. Materials Letters, 2013, 106: 56-58.
- [13] HUANG L W, ARENA J T, MANICKAM S S, et al. Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification[J]. Journal of Membrane Science, 2014,

[14] 苏碧桃,孙佳星,胡常林,等. 模板法制备的 Fe³⁺/TiO₂中空纳 米纤维的光催化性能[J]. 无机化学学报,2009,25(11):1988-1993.

- [15] 滕乐天,赵康,汤玉斐. 静电纺丝制备 TiO₂纳米纤维的光催化 性能[J]. 硅酸盐学报, 2012,40(8):1215-1219.
- [16] LEE K H, KIM H Y, RYU Y J, et al. Mechanical behavior of electrospun fiber mats of poly (vinyl chloride)/polyurethane polyblends[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(11): 1256-1262.
- [17] 陶亚茹,谢汝义,张琳萍,等. 可见光催化剂 BiOI 的制备及其对 活性蓝 KN-R 的降解机理[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2015,41(6): 774-780.

(责任编辑:杜 佳)

460:241-249.

- [14] 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.
- [15] 杨林明. 利用聚合多巴胺及 PEG 对 PVDF 中空纤维膜进行表 面功能化的研究[D]. 上海:东华大学环境科学与工程学院, 2014:40-41.
- [16] WANG Z, ZHAO C C, PAN Z J. Porous bead-on string poly (lactic acid) fibrous membranes for air filtration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015,441:121-129.
- [17] ARKHANGELSKY E, DUEK A, GITIS V. Maximal pore size in UF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394:89-97.

(责任编辑:杨 静)