

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.009

# 聚多巴胺改性静电纺 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜的热力性能<sup>\*</sup>

巩桂芬, 梁杰睿

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

**摘要:** 由静电纺丝技术制备的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纳米纤维薄膜的力学性能不高, 为了改善薄膜的力学性能, 采用多巴胺对 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纳米纤维膜进行改性。通过宏观形貌观察、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱分析这三种测试方法相结合, 表明多巴胺粘附在纳米纤维上, 并在纤维膜上进行自聚形成聚多巴胺 (PDA)。热失重分析结果表明, 热失重为 10% 时 PDA 改性后的隔膜较未改性的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纯膜提高了 67℃。拉伸性能测试结果表明, 浸泡浓度为 0.015 mol/L 时, PDA 改性后的隔膜拉伸强度比纯膜提高了 11.89 MPa。PDA 改性后薄膜的孔隙率有所下降但吸液率提升明显, 最高达到了 480%。

**关键词:** 静电纺丝; EVOH-SO<sub>3</sub>Li; PDA; 力学性能; 热性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0043-06

## Thermal and Mechanical Properties of EVOH-SO<sub>3</sub>Li Thin Films Modified by Polydopamine

Gong Guifen, Liang Jierui

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** EVOH-SO<sub>3</sub>Li nanofiber films were prepared by electrostatic spinning and their mechanical property show that are not good enough. Dopamine was used to improve mechanical property of the electrospinning EVOH-SO<sub>3</sub>Li nanofiber film. Combining the observation of macroscopic morphology and the results of scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy show that nanofibers are adhered by dopamine, self-polymerization is happened on the surface of the nanofibers and dopamine is turning into polydopamine (PDA). The results of thermogravimetric analysis show that in the case of weight-loss ratio at 10%, the temperature of modified nanofiber film is 67℃ higher than unmodified nanofiber film. In addition, the process of decomposition of the nanofiber film is also changed. The tensile strength test results show that the tensile strength of PDA modified membrane is 11.89 MPa higher than that of the pure membrane when the immersion concentration is 0.015 mol / L. Though the porosity of the films are decreased, liquid absorption rate are increased, up to 480%.

**Keywords:** electrospinning; EVOH-SO<sub>3</sub>Li; polydopamine; mechanical property; thermal property

静电纺丝技术是一种可以直接将聚合物制成连续纤维的方法<sup>[1-2]</sup>。将聚合物以适当的溶剂配成纺丝液, 将纺丝液加入到注射器上, 用推进泵将注射器中的溶液按照一定速度挤出, 在注射器的针头部分接上高压电源 (一般为 5~30 kV), 在外界电场的作用下, 针头处的聚合物溶液克服表面张力和重力, 沿电场方向成细丝状喷出, 并在电场中不断劈裂细化, 最终形成纳米级的纤维丝落在收集装置上<sup>[3]</sup>。

静电纺丝技术的优点是能形成直径较为均一的纤维, 而通过接收装置及接收方式的不同, 可以得到有序或无序的纤维膜。这些纤维膜的特点是孔隙率高。因为有这样的特点, 静电纺丝纳米纤维膜的应用很多, 如抗菌材料<sup>[4-7]</sup>、组织工程<sup>[8-11]</sup>、药物载体<sup>[12-15]</sup>、电池隔膜<sup>[16-17]</sup>、过滤膜<sup>[18-19]</sup>等。但通过静电纺丝法得到的纳米纤维膜, 纤维与纤维之间只是搭

接, 多为范德华力或者氢键, 因此力学性能不足。对此很多学者对电纺膜进行改性, 最为常见的是添加无机纳米粒子<sup>[20-21]</sup>, 但是效果不佳。

多巴胺是贻贝足丝分泌物中的一种有效成分。贻贝能依靠足丝固着在岩石或者轮船底部, 固着力量很大。科学家们对贻贝这种以高粘附强度粘附在不同基质、甚至湿润的表面上的特性进行了长期并深入的研究, 终在界面处发现了 3,4-二羟基苯丙氨酸和丰富的赖氨酸蛋白质两种物质<sup>[22]</sup>。多巴胺易在 pH > 7 的溶液中发生自聚形成聚多巴胺 (PDA), 依旧保持原有的高粘附性, 如图 1 所示<sup>[23]</sup>。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51603057)

联系人: 巩桂芬, 博士, 教授, 主要从事 EVOH 磺酸锂单离子梳型锂离子电池隔膜研究

收稿日期: 2017-10-05

PDA 表面改性主要有三大优势:①对被改性基体无要求,即无论基体为有机还是无机,干燥还是湿润,PDA 均能较牢固地附着在基体表面;②实验操作简单易行;③附着层稳定性较好,且其厚度可通过控制反应温度、pH 值等条件来控制。

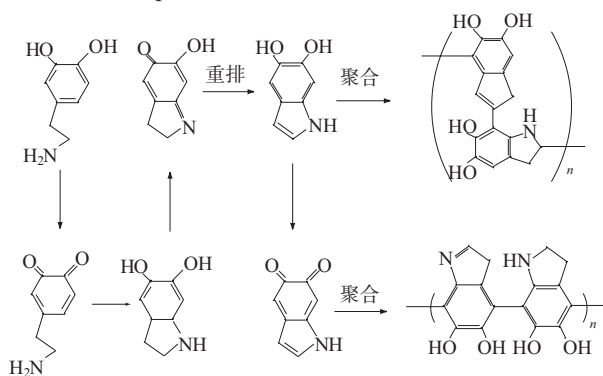


图1 多巴胺在碱性条件下反应生成 PDA 示意图

笔者采用聚乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 为原料,采用静电纺丝法将其制成纤维薄膜,并用多巴胺对其进行浸渍改性,以期提高电纺膜的力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

EVOH: 日本合成化学公司;

叔丁醇锂: 上海欧金实业有限公司;

1,3-丙烷磺酸内酯: 湖北和昌化工有限公司;

N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC): 天津市富宇精细化工有限公司;

盐酸多巴胺: 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

三羟甲基氨基甲烷 (TRIS): 上海蓝季生物科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

电热恒温水浴锅: K-21 型,北京国华医疗器械厂;

精密增力电动搅拌器: JJ-1 型,金坛市江南仪器厂;

电子天平: ALC-210 型,梅特勒-托利多仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Avatar370 型, Thermo Nicolet 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Sirion2000 型,荷兰飞利浦公司;

热重 (TG) 分析仪: CT-0648 型,美国 TA 仪器公司;

电子万能试验机: ACS-J 型,日本岛津公司;

高压静电纺丝机: 自制。装置简图如图 2 所示。

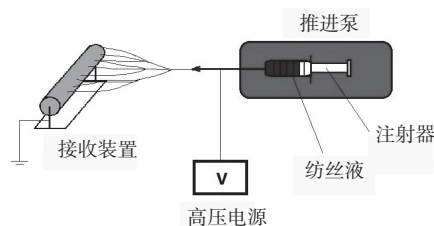


图2 高压静电纺丝机装置简图

该装置主要由推进装置,高压电源和接收部分组成。将装有纺丝液的注射器置入推进装置中,高压电源接在注射器的针头上。推进装置稳定的推出纺丝液,纺丝液在针头处喷出并细化裂化最终收集在接收辊上。

### 1.3 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺膜的制备

在 60℃ 水浴条件下,分别将一定量的 EVOH 和叔丁醇锂溶解到 DMAc 中溶解,待完全溶解后,向叔丁醇锂/DMAc 混合溶液中加入 1,3-丙烷磺酸内酯,搅拌 1 h 使之混合均匀。后将上述两种溶液混合,进行 3~5 h 的反应。反应结束后用丙酮洗涤过滤并烘干,得到棕黄色干燥的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 固体。取一定量的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 固体配制成 40% 的纺丝液,静置除泡后将溶液装入注射器中进行纺丝 8 h。后在接收辊上将电纺 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜取下,放入烘箱将未挥发的溶剂彻底烘干即可。纯 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺膜标记为 0<sup>#</sup> 试样。

### 1.4 PDA 表面改性 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺薄膜

取一定量的 TRIS 溶于去离子水中,并用稀盐酸调节 pH 值为 8.5 (模拟海洋的酸碱度),制得 TRIS-HCl 缓冲液。并利用此缓冲液配置浓度分别为 0.005,0.01,0.015,0.02,0.025 mol/L 的多巴胺溶液。

将上述电纺制得的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 膜浸渍于不同浓度的新配的 TRIS-HCl 缓冲液中,常温、避光、保存。24 h 后取出,并用去离子水反复冲洗,洗净烘干后得到 PDA 改性的电纺膜,并分别标记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>。

### 1.5 性能测试

FTIR 分析采用红外光谱仪,将薄膜制成 0.5 cm × 0.5 cm 小样,进行测试;

SEM 分析采用扫描电子显微镜,进行喷金制样,在 20 kV 电压下观察薄膜表面形貌;

TG 分析采用热重分析仪,将 10 mg 薄膜样品以 10℃/min,在 50~650℃ 条件下进行测试;

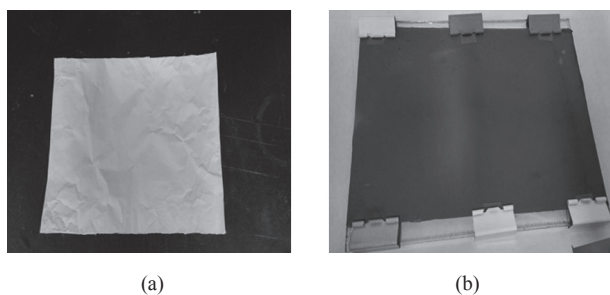
拉伸性能测试采用电子万能试验机,将薄膜样

品制成 150 mm × 10 mm,以 5 mm/min 拉伸速率进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电纺薄膜的宏观外貌

图 3 为 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜浸泡前后示意图。宏观上, EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜表面已经由白色变成棕色,说明 PDA 已经在薄膜表面自聚。



a—改性前; b—改性后

图 3 PDA 改性 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺膜前后外观对比

### 2.2 电纺薄膜 FTIR 分析

图 4 为 PDA 改性 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺膜前后红外光谱图。

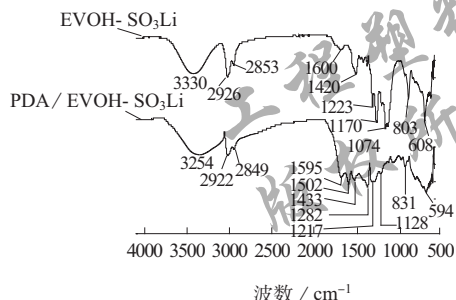


图 4 PDA 改性 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺膜前后 FTIR 谱图

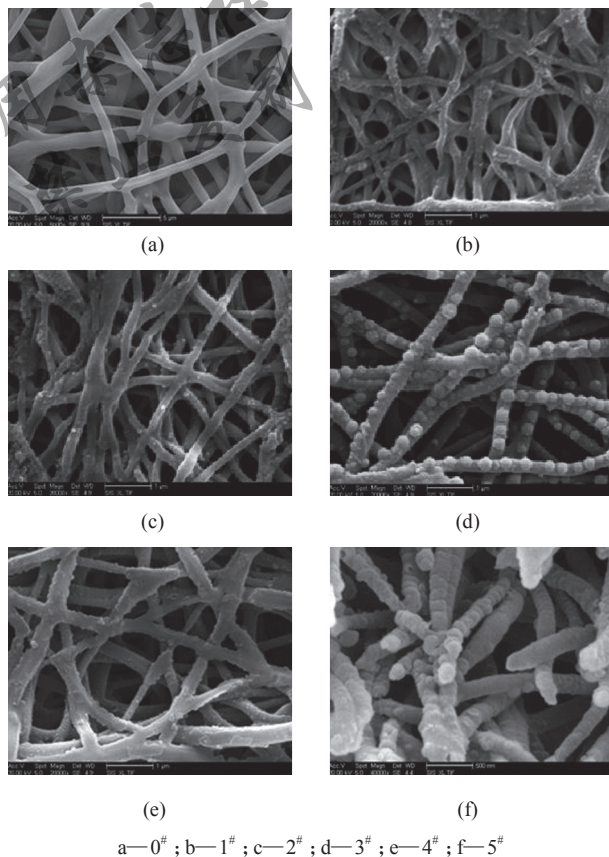
图 4 中纯 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 电纺薄膜在 3330 cm<sup>-1</sup> 处出现宽峰,为羟基振动峰。在 2926 cm<sup>-1</sup> 及 2853 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 伸展振动峰。1600 cm<sup>-1</sup> 处小宽峰应为薄膜在制样时吸收空气中水分而产生的水的 O—H 弯曲振动峰。1420 cm<sup>-1</sup> 处尖峰为 —CH<sub>2</sub>— 的变形振动峰。在 122, 1170 cm<sup>-1</sup> 及 1074 cm<sup>-1</sup> 处尖峰为 R—SO<sub>3</sub>— 的振动峰,803 cm<sup>-1</sup> 处为 S—O 伸展振动峰,608 cm<sup>-1</sup> 处为 S—C 伸展振动峰。以上说明已经成功接枝上 SO<sub>3</sub>Li 基团。PDA/EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜最明显的是出现了位于 1595, 1502, 1433 cm<sup>-1</sup> 这三个芳香化合物的特征峰,说明薄膜已经成功包覆上了 PDA。相较于纯膜的 3330 cm<sup>-1</sup> 峰,产生了偏移,来到了 3254 cm<sup>-1</sup> 处,可能是由于 O—H, N—H, 以及氢键(这三种键的特征峰均在 3500 ~ 3200 cm<sup>-1</sup>) 的相互作用引起的。C—H 的伸展振动峰位置变化不大,说明 PDA 包覆

并未影响整个骨架化学结构。594 cm<sup>-1</sup> 处为 S—C 伸展振动峰。而 1223, 1170, 1074, 803 cm<sup>-1</sup> 处峰都不同程度地发生了红移,出现在 1282, 1217, 1128, 831 cm<sup>-1</sup> 处。

基团稳定性因为 PDA 的加入得到了提高。可以推断 PDA 的加入使得含磺酸锂侧基的空间位置及电子分布发生了改变,因而发生了红移。

### 2.3 电纺薄膜 SEM 分析

图 5a~图 5e 为 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 薄膜分别在 0 ~ 0.02 mol/L, 分五个梯度的 PDA 溶液中浸泡前后 SEM 图,图 5f 为 0.015 mol/L PDA 膜的截面图。可以看到,经过浸泡后薄膜的孔隙并未受到被表面附着的 PDA 影响,仍然保持原有的多孔纤维形貌。没有因为浸泡表面沉积而导致薄膜孔隙被堵塞或者薄膜孔径变小。



a—0<sup>#</sup>; b—1<sup>#</sup>; c—2<sup>#</sup>; d—3<sup>#</sup>; e—4<sup>#</sup>; f—5<sup>#</sup>

图 5 不同浓度 PDA 溶液浸泡过的电纺薄膜 SEM 照片

从图 5 中可以看出,静电纺丝薄膜的纤维直径为 200 ~ 250 nm。未浸泡过多巴胺溶液的纯膜表面随着多巴胺溶液浓度的增加,薄膜会附着上多巴胺然后自聚为 PDA 包裹住纤维丝的表面。从图 5c 中可以明显地看出,纤维之间的结点被 PDA 包覆。而图 5d、图 5f 表明 PDA 在覆盖了整根纤维丝之后均

匀地在纤维上形成珍珠状的 PDA。由此可以推测:多巴胺分子在溶液做布朗运动,当运动到纤维结点处时,因为富集了很多基团 ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3$ ),多巴胺分子受到吸引,在结点处开始自聚,并不断吸引新的多巴胺分子。由初始自聚点开始向外扩张,直到覆盖整根纤维。整根纤维覆盖完成后,除结点外,纤维各处对多巴胺分子的吸引力变得相近,多巴胺便在整根纤维上均匀自聚,但是结点处因聚集的分子较多,吸引多巴胺分子的能力会更大一些,因此可以看到图 5b~图 5e 的纤维结点处都比较厚。另外,从图 5f 可以看到,尽管被包覆了 PDA,纤维的直径也不会受很大的影响。

#### 2.4 电纺薄膜 TG 分析

图 6 为不同浓度 PDA 改性 EVOH- $\text{SO}_3\text{Li}$  薄膜的 TG 曲线。从图 6 可以看出,改性前薄膜有两个分解平台,0.005 mol/L PDA 薄膜也有两个平台,但第二阶段的分解平台明显比改性前薄膜小,并且热失重 10% 时为 343  $^{\circ}\text{C}$ ,比纯膜的 263  $^{\circ}\text{C}$  提高了 30%。随着添加量的增大,很明显地看到第二阶段分解平台消失,10% 失重温度虽有所下降,除 0.025 mol/L PDA 薄膜外,均达到 325  $^{\circ}\text{C}$  以上。结合 SEM 对 PDA 包覆纤维膜的分析可以来解释这些曲线的现象。0.005 mol/L PDA 薄膜,因为加入的量很少,PDA 未能完全包覆在所有的薄膜表面纤维上,大体只覆盖了薄膜纤维的结点,并沿着结点向外生长。随着加入量的增大,PDA 能够完全覆盖纤维膜表面,与之形成整体。PDA 分子的每个结构单元中含有两个苯环,PDA 的引入增加了纤维的刚性;并由红外分析中的结论,PDA 分子影响了磺酸锂侧基的空间结构,PDA 分子上富含大量羟基,使得分子极性增大,这些综合作用导致了内旋转活化能的增加,分解温度也会随之升高。

0.005 mol/L PDA 薄膜的热失重曲线很独特,因为添加量少,未完全包覆薄膜,导致部分薄膜纤维

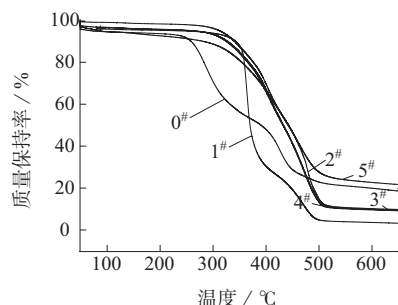


图 6 不同浓度 PDA 改性 EVOH- $\text{SO}_3\text{Li}$  薄膜的 TG 曲线

仍然外露,PDA 对纤维微观分子结构影响较小。这就使得这一曲线既保留了 EVOH- $\text{SO}_3\text{Li}$  的热失重曲线,又能表现经 PDA 改性后薄膜热学性能的显著提高。但 PDA 与基体表面结合机理尚不明确,因此对测试结果有如下推测:PDA 含有大量的氨基与羟基,EVOH- $\text{SO}_3\text{Li}$  薄膜表面也含有大量的羟基。这些基团之间的相互作用,形成化学键;结合 0.005 mol/L PDA 薄膜的 TG 曲线分析,被 PDA 包覆的部分成键,热分解温度提高,而未被 PDA 包覆的暴露部分,则保留了原有的热性能。第二阶段平台的右移及出现平台时的热失重率可以对这个推测进行佐证。

随着加入量的提高,薄膜表面被 PDA 完全包覆,其 TG 曲线趋势也趋于统一。而下降可能是由于表面包覆的 PDA 厚度随着浓度提升,但 PDA 并不是非常耐热的材料,这段分解曲线显示的是 PDA 分子之间的分解。但由于已经全面包覆了薄膜的纤维,因此薄膜纤维表面的羟基已经与 PDA 成键,整体热失重曲线右移,第二平台消失。

#### 2.5 电纺薄膜拉伸性能分析

图 7 为不同浓度 PDA 改性后薄膜的拉伸强度。

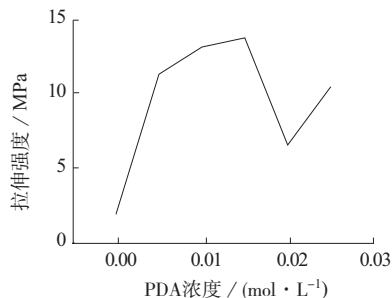


图 7 不同浓度 PDA 改性后薄膜的拉伸强度

拉伸强度测试中,经 PDA 改性后,浓度为 0.015 mol/L PDA 薄膜的表现最好,达到了 13.8 MPa,而改性前薄膜仅为 1.99 MPa,提高了 593%;随着添加量的提高,拉伸强度先增大后减小。

结合 SEM 及 TG 分析,0.005 mol/L 的 PDA 仅部分包覆薄膜纤维,主要在纤维结点处进行包覆,形成化学键,PDA 包覆了部分纤维。但由于静电纺丝的纤维之间是依靠范德华力搭接的,经过拉伸后,纤维之间范德华力被破坏,纤维容易滑移,整体结构被破坏,形成缺陷,造成薄膜断裂。在加入 PDA 之后,PDA 将结点包裹起来,PDA 会与纤维形成化学键,多巴胺自聚的时候也会成键,相当于给纤维与纤维之间建立了一个外骨骼,从而薄膜的力学性能

得到了增强。少量 PDA 增强了静电纺丝纤维之间的结点,使薄膜力学性能得到大幅提高。提高浓度后 (0.01 ~ 0.025 mol/L PDA), PDA 完全包覆住纤维,相当于加强了纤维本身的强度,使力学性能进一步提升。当浓度过大后 (大于 0.02 mol/L PDA),结合 SEM 的测试结果, PDA 层厚度增加,可能由于 PDA 本身具有一定的脆性,导致薄膜的脆性增加,综合力学性能明显下降。

## 2.6 电纺薄膜孔隙率及吸液率分析

静电纺丝法制备的薄膜的最大特点是有极高的孔隙率。从 SEM 分析结果来看,在小范围的微观结构上,多巴胺的自聚行为并未导致纤维膜闭孔。从宏观上用孔隙率和吸液率来检测 PDA 改性这一方法对电纺薄膜整体的影响。采用分子量小的蒸馏水作为试剂,将薄膜在常温下完全浸没在蒸馏水中 4 h,称量其测试前后质量以计算孔隙率和吸液率。

将试样薄膜裁成 1 cm × 1 cm,测量厚度再利用公式 (1) 来计算孔隙率。

$$\phi = \frac{M - M_0}{\rho_b \times V} \times 100\% \quad (1)$$

其中  $\phi$  为电纺薄膜的孔隙率,  $M_0$  为实验前薄膜质量,  $M$  为实验后薄膜质量,  $\rho_b$  为蒸馏水的密度,  $V$  为薄膜试样的体积。

利用公式 (2) 来计算吸液率。

$$\theta = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中  $\theta$  为吸液率,  $M_0$  为实验前隔膜质量,  $M$  为浸试液后隔膜质量。测试结果见表 1 和表 2,  $d$  为薄膜厚度。

表 1 PDA 改性前后电纺膜孔隙率

| PDA 浓度 / (mmol · L <sup>-1</sup> ) | $M_0$ / mg | $M$ / mg | $d$ / μm | 孔隙率 / % |
|------------------------------------|------------|----------|----------|---------|
| 0                                  | 0.5        | 2.7      | 24.3     | 90.5    |
| 5                                  | 0.5        | 2.6      | 25.6     | 82.1    |
| 10                                 | 0.6        | 2.7      | 25.4     | 82.7    |
| 15                                 | 0.5        | 2.4      | 24.8     | 76.6    |
| 20                                 | 0.6        | 2.7      | 26.1     | 80.5    |
| 25                                 | 0.6        | 2.4      | 26.2     | 68.7    |

表 2 PDA 改性前后电纺膜的吸液率

| PDA 浓度 / (mmol · L <sup>-1</sup> ) | $M_0$ / mg | $M$ / mg | 吸液率 / % |
|------------------------------------|------------|----------|---------|
| 0                                  | 1.3        | 3.2      | 246     |
| 5                                  | 0.5        | 2.1      | 320     |
| 10                                 | 1.0        | 4.5      | 350     |
| 15                                 | 0.6        | 3.1      | 426     |
| 20                                 | 0.5        | 2.9      | 480     |
| 25                                 | 1.4        | 7.1      | 407     |

表 1 的孔隙率测试结果表明, PDA 在纤维膜上自聚行为一定程度上增加了纤维丝的直径,从而减

小了薄膜的孔隙率,因此改性膜的孔隙率均比纯膜的要低,孔隙率随着 PDA 添加量的增加整体呈下降趋势。当浓度增加到 25 mmol/L 时,由于添加量较大, PDA 的自聚堵塞了部分孔隙,导致孔隙率下降明显。

由表 2 吸液率测试结果中可以看到,经过 PDA 改性后的电纺薄膜吸液率先升高后下降。静电纺丝薄膜因具有多孔结构,被液体浸润时薄膜厚度会因吸收液体而增加,容纳更多的液体因而具有较高的吸液率。PDA 分子带有许多的极性基团,能更好的锁住水分子等极性分子,因此 PDA 改性薄膜的吸液率均比纯膜要高。表 2 中当 PDA 添加量达到 25 mmol/L 时,吸液率下降,这与表 1 的结果是相一致的。孔隙率明显下降导致吸液率降低。综合表 1 与表 2,控制 PDA 的添加量在 20 mmol/L 以内,薄膜的性能可以保持在一个较高的水平。

## 3 结论

将 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纳米纤维薄膜浸泡到多巴胺溶液中。经过 FTIR, SEM, TGA 分析得出,多巴胺已成功与纤维膜表面基团发生反应,且在碱性溶液中自聚生成 PDA。研究表明,经过改性后,改变了静电纺丝纤维膜的表面形貌,提高了热稳定性和拉伸强度。0.005 mol/L PDA 改性的纳米纤维膜,热失重 10% 时的温度从纯膜的 263 ℃ 提高到 343 ℃,提升了 30%;同时拉伸性能得到了显著的改善,0.015 mol/L PDA 改性的纳米纤维膜,拉伸强度相比纯膜的 1.99 MPa 提高到 13.8 MPa,提升了 593%;经 PDA 改性的薄膜孔隙率有一定程度的降低,但吸液率增加明显,最高达到 480%;结合实验结果,经过 PDA 改性的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纳米纤维薄膜的综合性能明显提高。同时讨论了纳米纤维膜力学性能增强的机理,多巴胺分子在纤维与纤维之间发生反应,增加纤维结点之间的强度,从而有效提高纳米纤维膜的力学性能。

## 参考文献

- [1] 蒋敏,王敏,魏仕勇,等. 基于静电纺丝技术的取向纳米纤维 [J]. 化学进展, 2016, (05):711-726.  
Jiang Min, Wang min, Wei Shiyong, et al. Aligned nanofibers based on electrospinning technology[J]. Progress in Chemistry, 2016, (05):711-726.
- [2] 刘兆香,刘勇,王欣,等. 静电纺丝过程中泰勒锥、射流鞭动和电晕现象分析 [J]. 塑料, 2012, (3):29-34.  
Liu Zhaoxiang, Liu Yong, Wang Xin, et al. Phenomena analysis of

- taylor cone jet whipping and corona in process of electrospinning[J]. Plastics, 2012, (3):29-34.
- [3] 薛聪,胡影影,黄争鸣.静电纺丝原理研究进展[J].高分子通报, 2009(6):38-47.
- Xue Cong, Hu Yingying, Huang Zhengming. Research progress of electrospinning principle[J]. Polymer Bulletin, 2009(6):38-47.
- [4] Tankhiwalf R, Bajpai S K. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging[J]. Colloids Surf B, 2012, 90:16-20.
- [5] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnol Adv, 2010, 28(3):325-347.
- [6] Edmondson D, Cooper A, Dana S, et al. Centrifugal electrospinning of highly aligned polymer nanofibers over a large area[J]. J Mater Chem, 2012, 22(35):18 646-18 652.
- [7] Qian Yiwu, Menu Guowen, Huang Qing, et al. Flexible membranes of Ag-nanosheet-grafted polyamide-nano-fibers as effective 3D SERS substrates[J]. Nanoscale, 2014, 6(9):4 781-4 788.
- [8] 吴刚,董长超,王光林,等. PLGA-丝素-胶原纳米三维多孔支架材料的制备及细胞相容性研究[J]. 中国修复重建外科杂志, 2009(8):1 007-1 011.
- Wu Gang, Dong Changchao, Wang Guanglin, et al. Preparation of three-dimensional porous scaffold of PLGA-Silk fibroin-collagen nanofiber and its cytocompatibility[J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery, 2009(8):1 007-1 011.
- [9] 沈华,沈尊理,陈南樑,等. 不同浓度壳聚糖涂层 PLGA 材料与许旺细胞相容性研究[J]. 中国美容医学, 2009, (11):1 627-1 630.
- Shen Hua, Shen Zunli, Chen Nanliang, et al. The cytocompatibility of PLGA scaffolds coated with different concentration of chitosan with schwann cells in vitro[J]. Chinese Journal of Aesthetic Medicine, 2009, (11):1 627-1 630.
- [10] 王建广,刘俊建,范存义,等. 同轴静电纺丝法制备神经生长因子纳米纤维缓释载体[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008(23):4 440-4 444.
- Wang Jianguang, Liu Junjian Fan Cunyi, et al. Preparation of coaxial electrospinning nanofibers for nerve growth factor delivery[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008(23):4 440-4 444.
- [11] Chutipakdeevong J, Ruktanonchai U R, Supaphol P. Process optimization of electrospun silk fibroin fiber mat for accelerated wound healing[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 130(5):3 634.
- [12] Sill T J, Von R H A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering[J]. Biomaterials, 2008, 29(13):1 989-2 006.
- [13] Thakur R A, Florek C A, Kohn J, et al. Electrospun nanofibrous polymeric scaffold with targeted drug release profiles for potential application as wound dressing[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 364(1):87-93.
- [14] Xie Jingwei, Wang Chihwa. Electrospun micro-and nanofibers for sustained delivery of paclitaxel to treat C6 glioma in vitro[J]. Pharmaceutical Research, 2006, 23(8):1 817-1 826.
- [15] Li Chunmei, Vepari C, Jin H J, et al. Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27(16):3 115-3 124.
- [16] Cheruvally G, Kim J K, Choi J W, et al. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. J Power Sources, 2007, 172(2):863-869.
- [17] Miao YueE, Zhu Guannan, Hou Haoqing, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 226:82-86.
- [18] Yin Guibo, Zhao Qing, Zhao Yahong, et al. The electrospun polyamide 6 nanofiber membranes used as high efficiency filter materials: Filtration potential, thermal treatment, and their continuous production[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (2):1 061-1 069.
- [19] Wang Xuepeng, Chen Xuming, Yoon K, et al. High flux filtration medium based on nanofibrous substrate with hydrophilic nanocomposite coating[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (19):7 684-7 691.
- [20] 肖斌,李从举. 静电纺丝聚乳酸/磷酸钙复合纳米纤维的力学性能[J]. 化工新型材料, 2008(9):53-55.
- Xiao Bin, Li Congju. The mechanical properties of electrospun PLA / calcium phosphate composite nanofibers[J]. New Chemical Materials, 2008(9):53-55.
- [21] 李立,苑克国,张育川,等. 二次锂电池用 PVDF-HFP/SiO<sub>2</sub> 复合聚合物隔膜的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006(2):55-58, 63.
- Li Li, Fan Keguo, Zhang Yuchuan et al. Study on PVDF-HFP / SiO<sub>2</sub> composite polymer diaphragm for secondary lithium battery[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2006(2):55-58, 63.
- [22] 常晓晶. 仿生材料多巴胺对聚偏氟乙烯超滤膜改性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Chang Xiaojing. The investigation of bio-inspired material dopamine on the modification of PVDF membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [23] 蒋钰焯. PDA 复合膜的制备及其性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013:10-11.
- Jiang Yuhua. Preparation and characterization of PDOPA composite membranes[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013:10-11.