

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.006

PVDF/多巴胺改性二氧化钛复合膜光阻隔性研究

李同兵^{1,2}, 刘向东², 高秀梅^{1,2}, 纪凡策^{1,2}, 熊征荣², 杨宇明²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 制备了表面包覆聚多巴胺层的二氧化钛($\text{TiO}_2@\text{PDA}$)复合粒子, 并采用溶液刮涂法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)/ TiO_2 和PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 复合膜。利用傅立叶变换红外光谱仪、X射线光电子能谱仪、透射电子显微镜表征了复合粒子的结构, 利用紫外-可见分光光度计、对比率仪表征了复合膜的紫外-可见光阻隔性。结果表明, PVDF/ TiO_2 复合膜对紫外光具有优异的阻隔性, 但对可见光的阻隔性(即不透明度)随 TiO_2 含量增加而先增加后不变, PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 复合膜的不透明度则随 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 含量的增加而单调增大。当薄膜厚度为20 μm , TiO_2 体积分数为10%时, PVDF/ TiO_2 复合膜对比率(CR)值为92.8%, 小于完全不透明临界值98%, 而PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ (多巴胺处理20 min)复合膜CR值为98.39%。一定 TiO_2 浓度下, 随着多巴胺处理 TiO_2 时间的增大, 复合膜达到完全不透明所需的薄膜厚度逐渐减小。

关键词: 多巴胺; 二氧化钛; 聚偏氟乙烯; 紫外-可见光; 不透明度

中图分类号: TQ050.4+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2016)06-0026-06

Study on UV-Vis Light Shielding Performance of PVDF Based Dopamine Coated Titanium Dioxide Composite Films

Li Tongbing^{1,2}, Liu Xiangdong², Gao Xiumei^{1,2}, Ji Fance^{1,2}, Xiong Zhengrong², Yang Yuming²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Poly(dopamine) coated titanium dioxide ($\text{TiO}_2@\text{PDA}$) hybrid particles and PVDF/ TiO_2 , PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ composite films were prepared by casting method. The structure, morphology, and properties of $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ hybrid particles and composite films were investigated by FTIR, XPS, TEM, UV/VIS spectrophotometer and covering power meter. The results showed that the UV screen property of both kinds of composite film was excellent. As to the visible light blocking properties, for the PVDF/ TiO_2 composite films, the opacity increased first and kept unchanged as the TiO_2 concentration increased, however, the opacity of PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ composite films increased monotonically as the fraction of $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ increased. The contrast ratio(CR) of the PVDF/ TiO_2 film with 20 μm thickness and 10vol% TiO_2 was 92.8%, lower than the critical CR 98% for a complete opacity, however, the CR of PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ composite films was 98.39% as the reaction time between TiO_2 and dopamine was 20 min. At a fixed TiO_2 concentration, as the thickness of PDA coating layer increased, the film thickness of the composite film necessary to achieve completely opaque decreased.

Keywords: dopamine; titanium dioxide; poly(vinylidene fluoride); UV-Vis light; opacity

聚偏氟乙烯(PVDF)具有优异的力学性能、耐化学试剂、耐候和耐辐照特性,是制备高分子多层复合膜(如太阳能电池背板、飞艇蒙皮材料、囊体材料等)表面防护层的理想材料^[1-4]。表面防护层的最主要功能之一是对紫外-可见光的阻隔,以使内层材料免受光辐照引发化学反应而降解。PVDF虽然具有优异的耐光辐照性能,但纯PVDF薄膜呈透明态,具有很高的紫外-可见光透过率,不能直接作为防护层材料。

二氧化钛(TiO_2)为一种半导体材料,对小于

390 nm波长的紫外光具有高效的吸收,并可将吸收的紫外光转化为热。此外, TiO_2 是折射率较高的白色颜料之一,通过光散射可阻挡部分可见光。因此PVDF与 TiO_2 共混制备的复合膜具备一定的光阻隔功能,但已有的研究表明,薄膜对可见光的阻隔性(即不透明度)并不随 TiO_2 含量的增加而线性增大。当增加到一定程度时,随着 TiO_2 含量继续增加,不透明度保持不变甚至减小,这是由于“拥挤效应”导

联系人: 杨宇明, 研究员, 主要研究方向为高分子复合材料

收稿日期: 2016-03-12

致 TiO_2 散射效率降低^[5-8]。在常用薄膜厚度下 ($< 30 \mu\text{m}$), 大量增加 TiO_2 填充量不仅不能使薄膜达到完全不透明状态, 还会导致 TiO_2 使用效率降低及复合膜力学性能严重降低。W. W. Focke 等^[9] 的理论计算表明, 对于一个散射体系, 当赋予其较弱的光吸收效应后, 体系的不透明度即可明显提高, 且白度变化很小。

多巴胺是一种儿茶酚衍生物。受到贻贝的启发, H. Lee 等^[10] 发现多巴胺在弱碱性、氧化条件下可发生自聚并牢固粘附在几乎任何固体表面, 开创了材料表面改性的新领域^[11-15]。研究表明, 聚多巴胺 (PDA) 具有和天然黑色素几乎相同的结构和性能, 如具有高效的光吸收性能和抗氧化性^[16-17]。因此, 利用多巴胺对 TiO_2 进行改性, 在 TiO_2 表面包覆 PDA, 预期可制备出具有一定光吸收功能的 PDA 包覆 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{@PDA}$) 复合粒子, 从而在较低的 TiO_2 填充量下制备具有优异紫外-可见光阻隔性的复合薄膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TiO_2 : R69, 美礼联无机化学有限公司;
盐酸多巴胺、三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 分析纯, 上海晶纯生化科技有限公司;

PVDF: Solef 6010, 苏威特种聚合物有限公司;
去离子水: 自制。

1.2 仪器及设备

磁力搅拌器: 90-4 型, 上海振荣科学仪器有限公司;

高速离心机: LG10-2.4A 型, 北京雷勃尔医疗器械有限公司;

真空烘箱: ZK-82 型, 上海实验仪器厂有限公司;

鼓风干燥箱: 上海实验仪器厂有限公司;

超声仪: KQ-300E 型, 昆山市超声仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vertex70 型, 德国 Bruker 公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪: ESCALAB MKII 型, 英国 VG 公司;

场发射透射电子显微镜 (TEM): Tecnai G2 F20 S-TWIN 型, 美国 FEI 公司;

紫外-可见光分光光度计: PE Lambda950 型,

珀金埃尔默股份有限公司;

反射率测定仪: C84-III 型, 光波长 572 nm, 武汉格莱莫检测设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 制备。

取 4 g TiO_2 于 200 mL 去离子水中, 搅拌后超声分散 30 min。向 TiO_2 分散液中加入 0.4 g 盐酸多巴胺, 充分溶解后加入 Tris 0.25 g, 搅拌, 反应开始。在反应时间分别为 5, 10, 20, 30 min 时均取出 50 mL 分散液, 立即高速离心, 倒掉清液后再加入去离子水分散、离心洗涤三次。在 80℃ 真空烘箱中干燥 48 h。根据反应时间由短到长样品分别编号为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#]。未改性 TiO_2 记为 0[#]。

(2) PVDF / $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 复合膜制备。

取适量 TiO_2 或 $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 于 10 mL DMAc 中, 超声分散 20 min, 加入 PVDF, 搅拌至 PVDF 充分溶解。将上述溶液刮涂在干净的玻璃板上, 后放入鼓风干燥箱中, 温度由 80℃ 升至 190℃ 以彻底除尽溶剂。通过调节刮刀缝隙宽度得到不同厚度的复合膜。其中对于 TiO_2 体积分数为 10% 的 PVDF / $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 复合膜样品, 样品编号如表 1。

表 1 样品编号

编号	多巴胺处理 TiO_2 时间 / min
V10-0	0
V10-1	5
V10-2	10
V10-3	20
V10-4	30

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 与溴化钾研磨制样, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 20 次, 测量波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} ;

XPS 表征: 辐照源为 Al K_α (1486.6 eV), 功率范围为 100 ~ 400 W;

TEM 表征: 加速电压 200 kV, 分辨率 0.14 nm;

紫外-可见光分光光度计表征: 采用积分球附件 (积分球直径 60 mm), 测定复合薄膜在紫外-可见光区的漫反射率和透过率;

对比率 (CR) 测定: 利用反射率测定仪分别测量薄膜覆盖在白色基底和黑色基底时的光反射率 (分别记为 R_w 和 R_b), 对比率 $\text{CR} = (R_b / R_w) \times 100\%$ 。当 $\text{CR} \geq 98\%$ 时, 表示薄膜达到完全不透明。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 的表征

图 1 为多巴胺改性前后 TiO_2 的 FTIR 图谱。

由图1可发现,改性前后 TiO_2 的 FTIR 图谱发生明显变化。相比于未改性的 TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 出现了两个明显的新特征吸收峰。其中 1625 cm^{-1} 处为苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 3427 cm^{-1} 处为苯环上酚羟基的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰。此外由于 PDA 含有氨基 ($-\text{NH}_2$), 而 $\text{N}-\text{H}$ 键在 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 之间存在伸缩振动吸收, 因此导致 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收有所加强且峰宽变宽。 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 间的强吸收峰为 TiO_2 的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的伸缩振动吸收峰。

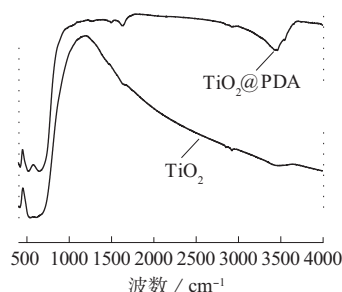


图1 未改性 TiO_2 与 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 的 FTIR 谱图

图2为多巴胺改性前后 TiO_2 的 XPS 谱图。由图2可发现,改性前后 TiO_2 的表面元素组分发生了明显变化。在 TiO_2 的 XPS 图谱中, 531 eV 为 $\text{O}1\text{s}$ 电子结合能特征峰, 458 eV 为 $\text{Ti}2\text{p}$ 的电子结合能特征峰, 而 284 eV 处的 $\text{C}1\text{s}$ 电子结合能特征峰表明, 商品化 TiO_2 已经过了一定程度的表面改性。相比于 TiO_2 的 XPS 图谱, $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 的 XPS 图谱在 399 eV 处出现了 $\text{N}1\text{s}$ 电子结合能特征峰, 且 $\text{Ti}2\text{p}$ 的电子结合能特征峰的强度明显降低, 表明 TiO_2 表面成功包覆了 PDA 层。

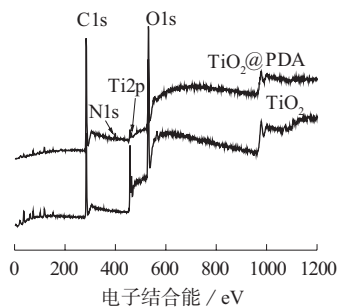


图2 TiO_2 与 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 的 XPS 谱图

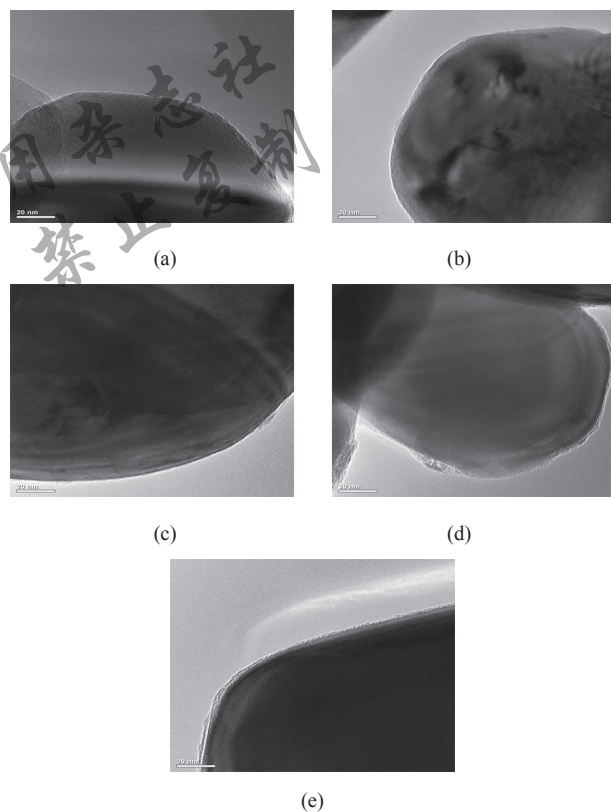
表2示出未改性 TiO_2 与 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 粒子表面的元素组成。从表2可以发现,未改性的 TiO_2 表面不含 N 元素,而随着多巴胺处理时间增加, TiO_2 表面的 N 元素含量逐渐增加,且 Ti 元素的含量逐渐降低,表明 PDA 包覆层厚度随反应时间增加而逐渐增大。由于 PDA 中 C 元素含量较大,而 O 元素

在 PDA 中的含量小于在 TiO_2 中的含量,因此随着 PDA 包覆层的厚度增加, $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 表面的 C 元素含量逐渐增加而 O 元素的含量逐渐降低。

表2 未改性 TiO_2 与 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 粒子表面元素定量分析 %

样品编号	Ti	C	O	N
0 [#]	5.53	57.51	63.96	0
1 [#]	2.39	70.27	27.18	0.16
2 [#]	2.88	67.51	29.45	0.16
3 [#]	1.46	73.64	24.72	0.18
4 [#]	1.52	72.80	25.45	0.24

图3为 TiO_2 改性前后的高分辨 TEM 照片。由图3可以看出,改性前 TiO_2 粒子表面无明显包覆层。随着多巴胺处理时间的增加, $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 粒子表面逐渐出现了浅灰色的包覆层,结合 FTIR 和 XPS 的结果可以判断该包覆层即为 PDA。



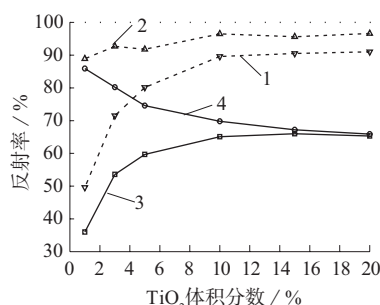
a—0[#]; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]; e—4[#]

图3 未改性 TiO_2 与 $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 的 TEM 照片

2.2 PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 复合膜光阻隔性表征

通常,塑料薄膜对可见光的阻隔性用不透明度来描述,决定薄膜不透明度的性能参数为薄膜的 CR 值。当 $\text{CR} \geq 98\%$ 时,薄膜达到完全不透明状态。图4示出 PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ $\text{TiO}_2@\text{PDA}$ 复合膜的 R_b 和 R_w 随 TiO_2 体积分数的变化曲线(薄膜厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$)。

将薄膜置于标准白板上测得的光反射率值为

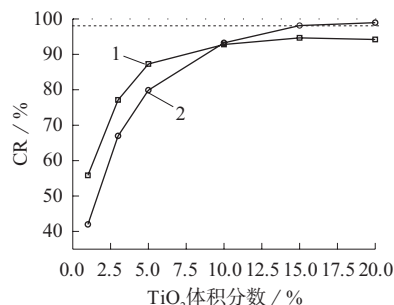


1—PVDF / TiO₂ 复合膜, R_b ; 2—PVDF / TiO₂ 复合膜, R_w ;
3—PVDF / TiO₂@PDA 复合膜, R_b ; 4—PVDF / TiO₂@PDA 复合膜, R_w

图4 复合膜的 R_b 和 R_w 值随 TiO₂ 体积分数变化曲线

R_w , 由于标准白板的反射率约为 100%, 穿过复合膜的光会被标准白板完全反射, 因此对于纯散射体系的 PVDF / TiO₂ 复合膜, 其 R_w 值基本不随 TiO₂ 体积分数变化而变化。将薄膜置于黑色基底上测得的光反射率为 R_b , 由于穿过复合膜的光被黑色基底完全吸收, 因此 R_b 值为复合膜本身的光反射率。如图 4 所示, 对于 PVDF / TiO₂ 复合膜, 随着 TiO₂ 体积分数增加, 单位体积的散射点数量增大, 多重散射效应增强导致 R_b 值逐渐增大。但 R_b 值的增量随 TiO₂ 体积分数增加而逐渐减小, 这是由于随着 TiO₂ 体积分数增大, 粒子间距离逐渐减小, 粒子间近场干涉逐渐增强 (即相关散射) 导致粒子散射效率降低的效应也逐渐增强。当 TiO₂ 体积分数超过 10% 时, 这两种效果相反的效应完全抵消, R_b 值几乎不再变化。因此, 如图 5 所示, 当 TiO₂ 体积分数小于 10% 时, PVDF / TiO₂ 的 CR 值随着 TiO₂ 体积分数增加而增大, 但是增量逐渐减小。当 TiO₂ 体积分数超过 10% 以后, CR 值基本保持不变。需要指出的是, 当 TiO₂ 体积分数增加到 20% 时, PVDF / TiO₂ 复合膜的 CR 值仍未达到完全不透明的临界 CR 值 (98%)。对于 PVDF / TiO₂@PDA 复合膜, 其规律则与 PVDF / TiO₂ 显著不同。由于 TiO₂@PDA 复合粒子表面 PDA 层具有光吸收效应, 因此在任意的 TiO₂ 体积分数下, PVDF / TiO₂@PDA 复合膜的 R_w 值都小于 PVDF / TiO₂ 复合膜。随着 TiO₂ 体积分数增大, 单位体积内 TiO₂@PDA 粒子数量增大, 光吸收率增大, R_w 值则逐渐减小, 但由于复合膜本身的反射率随 TiO₂ 体积分数增加而增大, 因此 R_w 的降低速率随 TiO₂ 体积分数增加而逐渐减小。同理, PVDF / TiO₂@PDA 复合膜的 R_b 值小于 PVDF / TiO₂ 复合膜, 但随着 TiO₂ 体积分数增大, 散射点密度增加, 多重散射效应增强, R_b 值逐渐增大, 但相关散射效应

的逐渐增强导致 R_b 增量逐渐减小。PVDF / TiO₂@PDA 复合膜的 R_b 和 R_w 曲线随 TiO₂ 体积分数增大而逐渐逼近, 差异不断减小, 因此 CR 值不断增大 (即不透明度逐渐增加), 当 TiO₂ 体积分数为 15% 时, PVDF / TiO₂@PDA 复合膜达到完全不透明。



1—PVDF / TiO₂ 复合膜; 2—PVDF / TiO₂@PDA 复合膜

图5 复合膜的 CR 值与 TiO₂ 体积分数的关系曲线

图 6 为当 TiO₂ 体积分数为 10% 时, 多巴胺处理 TiO₂ 的时间与复合膜厚度对复合膜不透明度的影响。首先, 复合膜的不透明度随着薄膜厚度增大而单调增加, 因为当 TiO₂@PDA 体积分数一定时, 随着薄膜厚度增加, 参与光散射和吸收的 TiO₂@PDA 粒子数量增加, 导致漫反射率和吸收率均增大而透过率不断降低。当薄膜厚度一定时, 随着多巴胺处理 TiO₂ 的时间增加, TiO₂@PDA 粒子的光吸收能力逐渐增强。因此当 TiO₂@PDA 体积分数一定时, 随着多巴胺处理 TiO₂ 的时间增加复合膜的不透明度逐渐增加, 且薄膜达到完全不透明所必需的厚度逐渐减小, 如多巴胺处理 TiO₂ 5 min 时 (即 V10-1), 薄膜厚度为 30 μm 时复合膜可达到完全不透明; 当多巴胺处理 TiO₂ 20 min 时 (即 V10-3), 复合膜厚度为 20 μm 即可达到完全不透明。

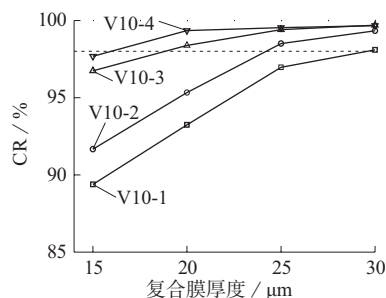


图6 多巴胺处理 TiO₂ 时间和膜厚对复合膜不透明度的影响

图 7 为 PVDF / TiO₂ 和 PVDF / TiO₂@PDA 复合膜的紫外-可见光反射谱和透射谱。由图 7 可以看出, 表面包覆 PDA 层后, 复合膜的反射谱发生明显变化。PVDF / TiO₂ 复合膜在可见光区的反射率

随波长减小而升高,因为一定粒径下, TiO_2 的折射率随波长减小而增大。PVDF/ TiO_2 @PDA 复合膜的反射率则随波长减小而降低,这是因为 PDA 的光吸收强度随波长减小而增大。由于 PDA 的光吸收效应, PVDF/ TiO_2 @PDA 复合膜光反射率和透过率随多巴胺处理 TiO_2 的时间增加而降低。此外,当 TiO_2 体积分数为 10% 时, PVDF/ TiO_2 和 PVDF/ TiO_2 @PDA 复合膜的紫外光均被完全阻隔,透过率为零。

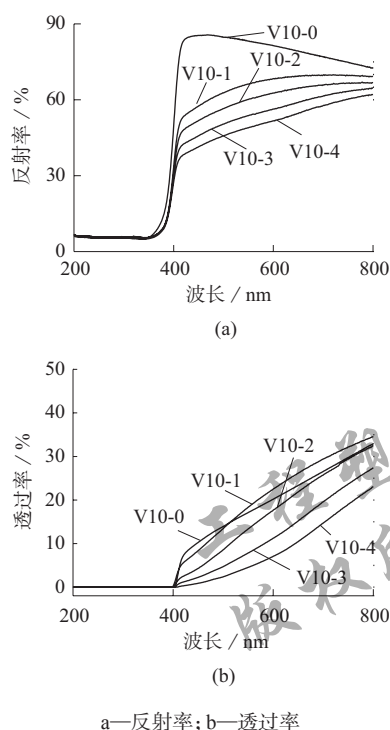


图7 复合膜的紫外-可见光反射率及透过率谱图

为了更深入分析多巴胺处理 TiO_2 和薄膜厚度对复合膜可见光光阻隔性的影响,定义总透过率和总反射率,分别为透过率(反射率)曲线所围面积与 100% 透过(反射)时总面积之比,其物理意义为可见光照射薄膜后,透过或反射的光总能量与总的入射光能量之比。图 8 示出了薄膜厚度和多巴胺处理时间与 PVDF/ TiO_2 @PDA 复合膜总反射率和总透过率之间的关系。如图 8 所示, V10-1 的总反射率随膜厚增大而增大。随着多巴胺处理 TiO_2 时间增加,总反射率随膜厚增大而增大的趋势逐渐减缓,如 V10-2 和 V10-3。而当多巴胺处理 TiO_2 的时间达到 30 min 时,复合膜的总反射率不因膜厚增大而变化,如 V10-4。

图 9 为光在 PVDF/ TiO_2 @PDA 复合膜内的传播路径示意图。 TiO_2 @PDA 是一种具有很强光散

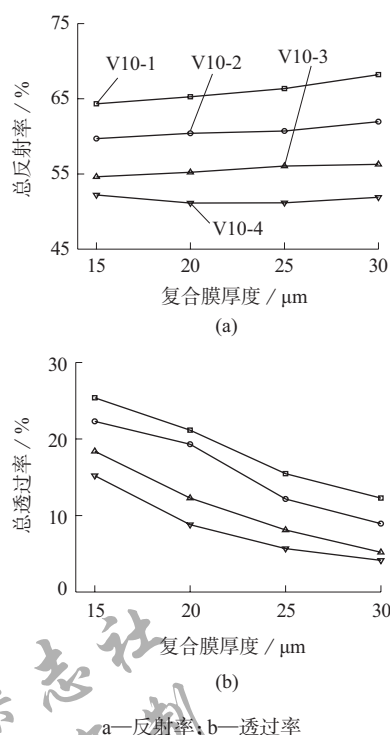


图8 复合膜可见光总反射率和总透过率随薄膜厚度变化曲线

射效应且具有一定光吸收效应的复合膜粒子。入射光与 TiO_2 @PDA 粒子接触后被其散射至空间所有方向。散射光被粒子反复散射后,部分光的传播方向变为背向传播并最终穿出薄膜成为漫反射光,如 a 光路所示。一部分光则穿过薄膜成为透射光,如 b 光路所示;其余的光则在散射过程中被 TiO_2 @PDA 复合粒子吸收。当膜厚小于 d_1 时, c 光路的光在转为背向传播前穿过薄膜成为透射光,当薄膜厚度超过 d_1 后, c 光路的光经历的散射次数进一步增加,进而转变为背向传播成为反射光,因此反射率随薄膜厚度增加而增大。但是,薄膜厚度增大、散射次数增加也导致光的吸收率不断增大。当薄膜厚度超过某一厚度(设为 d_0),两种效应完全抵消,反射率不

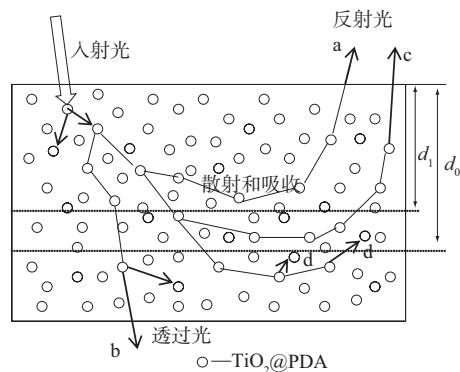


图9 光在复合膜内传播路径示意图

再随薄膜厚度变化而变化,即在薄膜中的穿透深度超过 d_0 的光,即便转变为背向传播光也会在穿出薄膜成为反射光之前被 $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 粒子完全吸收,如 d 光路所示;多巴胺处理 TiO_2 时间越长复合粒子的光吸收能力越强,导致临界厚度 d_0 减小。

3 结论

(1) PVDF/ TiO_2 复合膜对可见光阻隔性主要源于 TiO_2 粒子对光的散射。当粒子含量超过 10% 后,由于“拥挤效应”,复合膜的不透明度不随 TiO_2 含量增加而增大,进一步增加 TiO_2 的含量不仅不能使复合膜的不透明度增加,还会导致 TiO_2 的使用效率降低及复合膜力学性能下降。

(2) 利用多巴胺对 TiO_2 粒子进行处理,成功在 TiO_2 粒子表面包覆了一层具有光吸收功能的 PDA 层,得到了一种同时具有光散射和光吸收功能的 $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 粒子。

(3) 当 TiO_2 体积分数较低时, PVDF/ $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 复合膜的不透明度略低于 PVDF/ TiO_2 体系;但随着 TiO_2 体积分数增大, PVDF/ $\text{TiO}_2\text{@PDA}$ 复合膜的不透明度高于 PVDF/ TiO_2 体系,且不透明度随 TiO_2 体积分数增加而单调增加,并达到完全不透明。随着 PDA 包覆层厚度的增大,达到完全不透明所必需的复合膜厚度值逐渐降低。

参考文献

- [1] Lee J G, Kim S H. Structure development of PVDF / PMMA / TiO_2 composite film with casting conditions[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(1):72-78.
- [2] Li W, Li H, Zhang Y M. Preparation and investigation of PVDF / PMMA / TiO_2 composite film[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(11):2977-2984.
- [3] Ma H Y, Xiong Z R, Yang Y M. Rheological behavior and morphologies of reactively compatibilized PVDF / TPU blends[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212(3):252-258.
- [4] Ma H Y, Xiong Z R, Yang Y M. Effect of compatibilizer concentration on rheological behavior, morphologies, and mechanical properties of PVDF / TPU blends[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(2):136-144.
- [5] Diebold M P. A monte carlo determination of the effectiveness of nanoparticles as spacers for optimizing TiO_2 opacity[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(5):541-552.
- [6] Thiele E S, French R H. Light-scattering properties of representative, morphological rutile titania particles studied using a finite-element method[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81:469-479.
- [7] McNeil L E, French R H. Multiple scattering from rutile TiO_2 particles[J]. Acta Mater, 2000, 48:4571-4576.
- [8] McNeil L E, Hanuska A R, French R H. Near-field scattering from red pigment particles: Absorption and spectral dependence[J]. J Appl Phys, 2001, 89:1898-1906.
- [9] Focke W W, Manhique A, Carter R. Lattice model for estimating the opacity of white coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(5):1139-1144.
- [10] Lee H, Messersmith P B. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318:426-430.
- [11] Liao Y A, Zhang L Q. Antibacterial surfaces through dopamine functionalization and silver nanoparticle immobilization[J]. Mater Chem Phys, 2010, 121:534-540.
- [12] Ou J F, Yang S R. Fabrication and biocompatibility investigation of TiO_2 films on the polymer substrates obtained via a novel and versatile route[J]. Colloid Surface B, 2010, 76:123-127.
- [13] Li Q, Tian M. Facile preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@Ag}$ core shell structured nanoparticles[J]. Electrochim Acta, 2013, 91:114-121.
- [14] Si J Y, Yang H. Preparation and characterization of bio-compatible $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@polydopamine}$ spheres with core / shell nanostructure[J]. Mater Chem Phys, 2011, 128:519-524.
- [15] Bernsmann F, Ball V. Characterization of dopamine-melanin growth on silicon oxide[J]. J Phys Chem C, 2009, 113:8234-8242.
- [16] Lynge M E, van der Westen R, Postma A, et al. Polydopamine-a nature-inspired polymer coating for biomedical science[J]. Nanoscale, 2011, 3(12):4916-4928.
- [17] Meredith P, Riesz J. Radiative relaxation quantum yields for synthetic eumelanin[J]. Photochemistry and Photobiology, 2004, 79(2):211-216.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)