

MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 共混膜的制备及性能研究

杨亚红^{1*} 招 扬¹ 朱天旭¹

(兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050)

摘 要 采用浓硫酸(H₂SO₄)、浓硝酸(HNO₃)质量配合比为 3:1 混酸改性、超声混融和化学水热法配置负载四氧化三铁(Fe₃O₄)的多壁碳纳米管(MWCNTs)(MWCNTs/Fe₃O₄),将酸化改性的 MWCNTs/Fe₃O₄ 与聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙二醇(PEG)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)共混制膜,制得 MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 共混膜。通过对膜的膜表断面、接触角、纯水通量、孔隙率、平均孔径和有关物质的截留率进行测试。结果发现,MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 共混膜的接触角为 56.65°,纯水通量为 152.866L·m²/h,对腐殖酸(HA)、海藻酸钠(SA)、双酚 A(BPA)、牛血清蛋白(BSA)的截留率分别为 59.71%、71.16%、59.10%、76.00%,皆较纯 PVDF 膜有所提高,MWCNTs/Fe₃O₄ 的添加提高了 PVDF 膜的总体性能。

关键词 多壁碳纳米管/四氧化三铁,聚偏氟乙烯,海藻酸钠

Preparation and property of MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF blend film

Yang Yahong Zhao Yang Zhu Tianxu

(College of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) loaded with ferric oxide (Fe₃O₄) (MWCNTs/Fe₃O₄) were prepared by mixed acid modification with concentrated sulfuric acid (H₂SO₄) and concentrated nitric acid (HNO₃) at a mass ratio of 3:1, ultrasonic mixing and chemical hydrothermal method. The MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF blend membranes were prepared by blending the acidified MWCNTs/Fe₃O₄ with polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene glycol (PEG), N,N-dimethylacetamide (DMAC). The membrane surface, contact angle, pure water flux, porosity, average pore diameter and retention rates of 5 substances such as drugs and personal care products (PPCPs) and sodium alginate were tested. The results shown that the contact angle of MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF was 56.65 degrees, the pure water flux of 152.866L·m²/h, the retention rates of humic acid (HA), sodium alginate (SA), bisphenol A (BPA) and bovine serum albumin (BSA) were 59.71%, 71.16%, 59.10%, 76.00%, respectively. The properties of film were improved than pure PVDF film. The addition of MWCNTs/Fe₃O₄ improved the overall performance of PVDF film.

Key words MWCNTs/Fe₃O₄, PVDF, SA

多壁碳纳米管(MWCNTs)因其较高的比表面积,优异的化学性能和易于功能化等优点引起了人们极大的关注。MWCNTs 长度从 1nm 至几十 nm 不等,可以在表面形成微/纳米级的粗糙度,这是由于它们具有直径不等的刚性圆柱形纳米结构^[1]。此外,MWCNTs 还具有较强的吸附能力^[2]、独特的电、磁和较强的机械性能等^[3]。MWCNTs 具有高弹性、低质量密度和大的纵横比(通常>1000),MWCNTs 还具有非常高的拉伸模量和强度。分子

动态模拟结果显示 MWCNTs 具有良好的纯水通量和选择性。纳米尺寸的 MWCNTs 与高聚物链条之间的相互作用共同提高了对某些特殊溶质的截留,如牛血清蛋白(BSA)。MWCNTs 的性质及其应用及其相关材料一直是非常活跃的研究领域^[4]。但是有关 MWCNTs 的膜制备国内报道较少。

常用的膜材料主要有聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜树脂(PES)等,其中,PVDF 是一种常见的超滤、微滤和渗透汽化膜材料,由于其优

基金项目: 甘肃省自然科学基金 A 类项目(1506RJZA099,1506RJZA096);建工七七基金(TJ2017-G01)

作者简介: 杨亚红(1976-),女,博士,副教授,主要从事水质净化及其新技术新材料的研究。

异的化学性能而广为使用^[1]。PVDF 是一种半结晶高聚物,耐高温,韧性好,拥有卓越的耐化学性、热稳定性、力学性能、良好的生物惰性和成膜能力。因为 PVDF 的良好性能,大量学者对 PVDF 进行了研究,其中引入无机纳米填料二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)等增强 PVDF 超滤膜表面亲水性、渗透性受到了许多学者关注。但负载四氧化三铁(Fe_3O_4)的 MWCNTs(MWCNTs/ Fe_3O_4)对 PVDF 的改性研究国内却鲜有报到^[5]。PVDF 也因其良好的机械性能和稳定性,受到众多研究者的关注^[6]。

相比 PVDF 表面涂覆和表面接枝,共混亲水性物质工艺简单、成本低,能够工业化生产。因此,本研究以 PVDF 为主要研究对象,以 MWCNTs/ Fe_3O_4 为添加剂,通过共混制膜的方法制备改性的 PVDF,以期提高 PVDF 膜的亲水性、截留性和机械性能等物理化学性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

MWCNTs(直径 10~20nm,纯度 97%,比表面积 100~160 m^2/g),深圳纳米港有限公司;PVDF(分析纯),西亚试剂公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC,分析纯)、海藻酸钠(SA,分析纯)、聚乙二醇(PEG,分子量 200),天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;双酚 A(BPA,>99.0%),阿拉丁科技有限公司;腐殖酸(HA,分析纯),Sigma-Aldrich 公司;牛血清蛋白(BSA,分析纯),上海源泰生物科技有限公司;六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯),广州化学试剂厂;七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

数控超声波清洗器(KQ5200DE 型),昆山市超声仪器有限公司;恒温振荡器(THZ-82A 型),常州澳华仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6050D 型),上海齐欣科学仪器有限公司;微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型),湖南氟卡斯实验仪器有限公司;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型],巩义市子华仪器有限责任公司;超滤杯(YL-300 型),上海羽令过滤器材有限公司;涂膜器(KTQ-II 型),广州德满亿仪器有限公司;紫外-可见光分光光度计(UV-Vis, 8453 型),Agilent 公司;接触角测试仪(OCA15 型),Dataphysics 公司;高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM, MERLIN 型),卡尔蔡司公司;万能拉

力机(5697 型),Instron 公司;磁力搅拌器(RH basic 1 型),IKA 公司。

1.2 共混膜的制备

称取定量 MWCNTs 溶于浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 (体积配合比为 3:1)中,采用数控超声波清洗器(KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)65℃、40W 条件下超声 4h,将混合液采用超滤杯(YL-300 型,上海羽令过滤器材有限公司)进行抽滤直至中性,将所得固体采用真空干燥箱(DZF-6050D 型,上海齐欣科学仪器有限公司)80℃ 真空干燥 12h,采用微型全方位行星式球磨机(F-P400E 型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)充分研磨,得 MWCNTs 固体。称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (摩尔质量配合比为 2:1)连同 0.5g MWCNTs 溶于 500mL 纯水中,采用数控超声波清洗器(KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)超声 0.5h,在氮气保护和 50℃ 条件下充分震荡 0.5h,加热至 65℃,滴加氢氧化钠(NaOH)溶液至 $\text{pH} > 12$,继续搅拌 1h 冷却至室温,将溶液采用超滤杯(YL-300 型,上海羽令过滤器材有限公司)进行抽滤,直至中性,最后采用真空干燥箱(DZF-6050D 型,上海齐欣科学仪器有限公司)80℃ 真空干燥 12h,充分研磨,得 MWCNTs/ Fe_3O_4 固体。

称取 0.65g MWCNTs/ Fe_3O_4 溶于 DMAC 中,采用真空干燥箱(DZF-6050D 型,上海齐欣科学仪器有限公司)常温,40W 超声 20min,依次将 PVDF、PEG 溶于溶液中,充分搅拌 12h,然后静置脱泡 12h,取出铸膜液,在室温条件下采用涂膜器(KTQ-II 型,广州德满亿仪器有限公司)在干燥的玻璃板上刮成厚度 400 μm 的薄膜,静置 1min 后立即浸入凝固浴(无水乙醇 60%)中;待膜脱落后,将膜在纯水中浸泡 24h 以脱除溶剂,最后将制得的膜自然晾干,即制得 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜,待用。

1.3 样品的测试

采用高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM, MERLIN 型,卡尔蔡司公司)对膜表面进行测试,测试前将样品烘干,压片。采用接触角测试仪(OCA15 型,Dataphysics 公司)测试膜的接触角,将膜充分干燥后,粘在载玻片上,滴 1 μL 的去离子水在膜表面,每个膜样取 5 个不同的点进行测量,取平均值。采用万能拉力机(5697 型,Instron 公司)对膜的机械强度进行测试,将膜充分干燥,剪取 1.5cm × 10.0cm × 0.3mm 的长条,拉伸速度设定为

5mm/min,测 3 次,取平均值。

膜孔隙率(e)计算^[7] 见式(1)。

$$e = \frac{(M_2 - M_1)/d_{\text{水}}}{(M_2 - M_1)/d_{\text{w}} + M_1/d_{\text{密}}} \times 100\%$$
 (1)

式中, e 为膜的孔隙率,%; M_1 为干膜质量,g; M_2 为湿膜质量,g; $d_{\text{水}}$ 为去离子水密度,0.98g/cm³; $d_{\text{密}}$ 为共混膜密度,近似取 1.4g/cm³。

膜平均孔径(r)计算见式(2)。

$$r = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta dV}{\epsilon AP}}$$
 (2)

式中, r 为平均孔径,mm; η 为纯水黏度,8.9×10⁻⁴ Pa·s; d 为膜的厚度,400×10⁻⁶ m; V 为单位时间过滤水的体积,m³/s; A 为膜的有效过滤面积,m²; P 为过滤压力,100kPa。

膜的通量计算^[5] 见式(3)。

$$J = \frac{dV}{A \cdot dt}$$
 (3)

式中, J 为纯水通量,L/(m²·h); A 为膜的有效过滤面积,m²; dV 为透过纯水的体积,m³; dt 为透过 dV 的纯水所需要的时间,s。

截留率的计算见式(4)。

$$R = (1 - C_p \div C_i) \times 100\%$$
 (4)

式中, R 为截留率,%; C_i 为原液浓度,mg/L; C_p 为产水浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 膜的 FESEM 分析

MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的 FESEM 图见图 1。从图可以看出,图 1(a)、图 1(c)的上表面都呈现比较致密的结构,这是由于制膜过程中,上表面第一时间与凝固浴发生溶剂——非溶剂交换,导致膜表面致密;另外,采用的 PVDF 的浓度为 16% (wt,质量分数,下同),这种高 PVDF 浓度条件下所制备的膜也会导致膜表面致密^[8]。从图 1(b)可以看出,MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的断面形态,形成这样的原因是 MWCNTs/Fe₃O₄ 的含量过多,导致膜的孔径减小,微结构小孔增多^[2],此外添加 MWCNTs/Fe₃O₄ 后膜表面呈现致密形态,是因为 MWCNTs/Fe₃O₄ 溶剂内存在的范德瓦尔斯力,导致大多数情况下在该体系中的溶解度较低,MWCNTs/Fe₃O₄ 捆绑在一起,再加上 MWCNTs/Fe₃O₄ 的黏度也较大,因此很容易形成一个相对密实的结构,从而引起膜表面的致密形态^[1]。

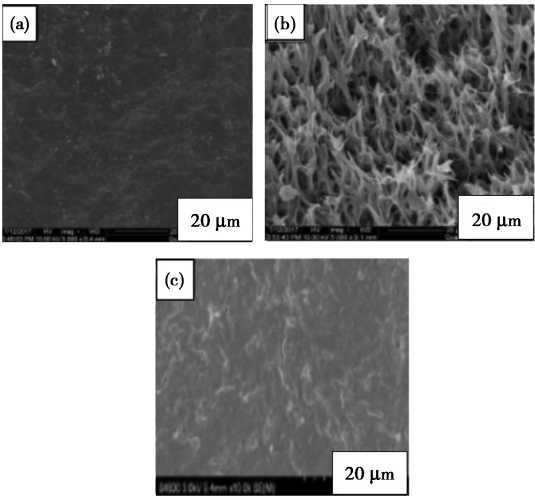


图 1 MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的 FESEM 图
[(a)MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜;(b)MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜断面;(c)MWCNTs/PVDF 膜上表面]

有研究发现 PEG200 可以加速溶剂和非溶剂间的交换,导致膜面形成致密结构^[9]。2 种膜的成膜条件比较见表 1。从表 1 可知,MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的制备由 16g PVDF、2mL PEG、84.35g DMAC、0.65g MWCNTs/Fe₃O₄ 组成,可以有效加速溶剂和非溶剂间的交换,使制得的 MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的膜面形成致密结构。

表 1 2 种膜的成膜条件比较

膜名称	用量				
	PVDF	PVP	PEG	DMAC	MWCNTs/Fe ₃ O ₄
纯 PVDF	16.67%	1.67%	无	85%	无
MWCNTs/Fe ₃ O ₄ /PVDF	16g	无	2mL	84.35g	0.65g

2.2 膜的机械强度分析

2 种膜的机械强度数据见表 2。从表 2 可知,MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的抗张强度和延伸率分别为(0.83±0.12)MPa、(8.16±1.01)%,分别比纯 PVDF 降低 0.01MPa 和 6.55%,可见 MWCNTs/Fe₃O₄ 的添加降低了 PVDF 膜的机械性能。这是因为较低浓度的 MWCNTs/Fe₃O₄ 有利于提高铸膜液的黏度,从而提高膜的机械性能,而较高浓度的 MWCNTs/Fe₃O₄ 的聚集会导致膜的内部存在缺陷,影响膜结构,降低膜的机械性能^[8]。MWCNTs/Fe₃O₄ 的添加会增加铸膜液的黏度,黏度越大,受到的流变的阻碍越大,在相转移的过程中抑制组分之间的扩散,延迟溶剂与非溶剂之间的交换,从而影响膜结构^[2]。徐海朋等^[9] 研究也发现 PEG 的添加不

会提高膜的机械性能,因此制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的机械性能有所下降。

表 2 2 种膜的机械强度数据

膜名称	抗张强度/MPa	延伸率/%
纯 PVDF	0.84 ± 0.18	14.71 ± 2.37
MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF	0.83 ± 0.12	8.16 ± 1.01

2.3 添加剂加入对膜性能的影响

2.3.1 对膜亲水性的影响

亲水性高低是通过水在膜表面接触角的大小和平衡含水量来间接反应的,接触角越小,平衡含水量越大,说明膜表面的亲水性能越好,反之越差^[2],膜亲水性的高低直接影响膜的过滤等总体性能。MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的接触角图见图 2。从图可以看出,MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的接触角为 56.65° ,而纯 PVDF 膜的接触角为 75.8° ,MWCNTs/ Fe_3O_4 的加入使 PVDF 膜的接触角降低 19.15° ,大大改善了膜的亲水性。这是因为 MWCNTs/ Fe_3O_4 本身具有亲水性^[7],而且它使 PVDF 膜表面的羧基—COOH 能同水分子间形成氢键^[1],从而提高膜的亲水性。赵小宇等^[10]研究发现酸化的 MWCNTs 含有大量的亲水性羟基—OH 和—COOH 官能团,MWCNTs 含量越多,官能团数量越多,膜的亲水性就越强。

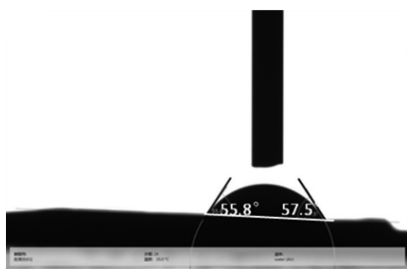


图 2 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的接触角图

2.3.2 对膜纯水通量的影响

膜的纯水通量的大小和膜的结构、孔隙率和表面亲水性等都有密切的关系^[8]。一般情况下膜的亲水性越好,纯水通量越大。PVDF 类膜的纯水通量图见图 3。从图可以看出,MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的纯水通量为 $152.866\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而纯 PVDF 膜的纯水通量约 $111.364\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,改性后的 PVDF 膜的纯水通量得到提高,这也与亲水性的结果相符。Ma 等^[1]采用氧化的 MWCNTs 为添加剂得到的 MWCNTs/PVDF 膜最高的水通量比

PVDF 膜高达 $11\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜比 PVDF 膜提高较少,这是因为随着 MWCNTs/ Fe_3O_4 含量的增加,膜的亲水性虽然增强但纯水通量会因膜结构变致密而呈下降趋势^[8]。另外,MWCNTs/ Fe_3O_4 含量的多少影响膜表面的平均孔径和孔隙率,随着 MWCNTs/ Fe_3O_4 含量的增加,膜的孔隙率和平均孔径会减小,从而导致水通量减小^[2]。

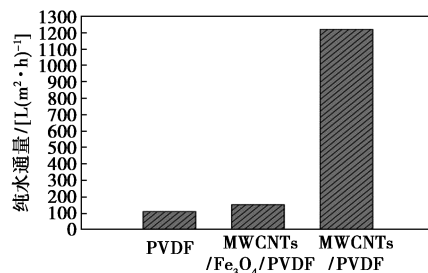


图 3 PVDF 类膜的纯水通量图

2.3.3 对膜孔隙率和平均孔径的影响

膜的渗透率、过滤性能等均与膜的孔隙率和平均孔径有关^[8]。一般来说,膜的孔隙率和平均孔径越大,膜的纯水通量和过滤性能越好。通过研究得知,制得的 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的溶胀度为 286.91% ,孔隙率为 82.8% ,平均孔径为 28.92nm ;纯 PVDF 膜的孔隙率为 82% ,平均孔径为 17.59nm ^[1],MWCNTs/ Fe_3O_4 的加入对 PVDF 膜的孔隙率和平均孔径提高不大,这是因为 MWCNTs 是一种亲水性材料,在制膜的过程中,MWCNTs 在 DMAC 和凝固浴中会受到影响,从而改变扩散速率,影响相分离的速度,促进了聚合物的形成,导致膜的孔隙率和平均孔径变化不大;另外,高密度的 MWCNTs 容易造成铸膜液黏度增加,这将降低溶剂与非溶剂间的交换,减缓膜的沉淀形成和分离,因此会形成膜孔较小的多孔膜,造成膜的孔隙率和平均孔径提高不大^[1]。邱实^[2]研究也得出,MWCNTs 含量的增加导致膜的平均孔径减小。这就是 MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜的孔隙率和平均孔径提高不多的原因。

2.4 膜对几种物质的截留率分析

膜的截留率与膜的亲水性、膜表面粗糙度和膜的孔隙率等有关^[8]。膜的亲水性越好,表面越粗糙,孔隙率越大,膜的过滤性能越强。PVDF 类膜对几种物质的截留率图见图 4。从图可以看出,MWCNTs/ Fe_3O_4 /PVDF 膜对腐殖酸、海藻酸钠、双酚 A、牛血清蛋白的截留率分别为 59.71% 、

71.16%、59.10%、76.00%。刘紫文^[11]研究结果表明,纯 PVDF 膜对腐殖酸的截留率为 67%,对海藻酸钠的截留率为 78%,这是因为 PVDF 膜的接触角为 89°左右,具有较强的疏水性,对腐殖酸这类疏水性物质有较好的截留作用,而海藻酸钠对疏水膜的污染程度较高;本研究的改性 PVDF 对腐殖酸的截留率为 59.71%,对海藻酸钠的截留率为 71.16%,这可能是由于改性后的 PVDF 膜具有较强的亲水性,因此对腐殖酸和海藻酸钠的截留率有所下降。MWCNTs 具有去除蛋白的吸附性能,且高密度的 MWCNTs 易形成膜孔较小的多孔膜,因此增加了膜的截留性能;此外,MWCNTs 还能在表面形成微/纳米级的粗糙度,这会增加复合膜的有效过滤面积和渗透性^[1]。徐海朋^[8]研究得知,在 MWCNTs 含量较高的条件下,膜表面存在一定的缺陷,这种缺陷可以为牛血清蛋白和纯水的通过提供额外的传质通道,且这一趋势符合 Trade-off 线规律^[8]。徐海朋等^[9]研究还发现随着 MWCNTs 用量的增加,膜对牛血清蛋白有较强的排斥作用,也会提高对牛血清蛋白的截留率。

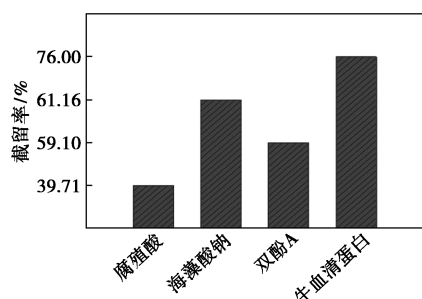


图4 PVDF 类膜对几种物质的截留率图

3 结论

(1)与纯 PVDF 膜相比,改性后的 MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜的接触角减小,为 56.65°,亲水性得到极大提高,膜的孔隙率为 82.8%,对 BSA 截留率达到 76.00%,性能得到改善,MWCNTs/Fe₃O₄ 的添加可以提高 PVDF 膜的亲水性、孔隙率,在过滤牛血清蛋白、海藻酸钠、腐殖酸和双酚 A 时具有较好的截留性能。总体来说,MWCNTs/Fe₃O₄ 添加剂对提高 PVDF 膜的总体性能具有重要作用。

(2)MWCNTs/Fe₃O₄ 的添加虽然可以提高膜的有关性能,但膜的抗张强度、延伸率都有所下降,

这是由于较高浓度的 MWCNTs/Fe₃O₄ 的聚集会导致膜的内部存在缺陷,影响膜结构,降低了膜的机械性能,MWCNTs/Fe₃O₄ 还会增加铸膜液的黏度,黏度越大,受到的流变阻碍越大,在相转移的过程中抑制了组分之间的扩散,延迟了溶剂与非溶剂之间的交换,从而影响膜的结构。因此,调整 MWCNTs/Fe₃O₄ 的用量可能会得到效果更好的改性 MWCNTs/Fe₃O₄/PVDF 膜。

参考文献

- [1] Ma Jilan, Zhao Yufen, Xu Zhiwei, et al. Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2013, 320: 1-9.
- [2] 邱实. 基于碳纳米管的有机/无机杂化膜的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [3] Moraes Fernando C, Ivana Tiago A, Silva Cesarino, et al. Effect of the surface organization with carbon nanotubes on the electrochemical detection of bisphenol A [J]. Sensors and Actuators B (Chemical), 2013, 177: 14-18.
- [4] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, et al. Carbonnanotube-polymer composites: chemistry processing, mechanical and electrical properties [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 357-401.
- [5] 王薇, 董林. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混中空纤维膜的制备及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 163-170, 177.
- [6] 王庐岩. 聚偏氟乙烯共混相容性及成膜机理研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2002.
- [7] Yuliwati E, Ismail A F, Matsuura T, et al. Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation [J]. Desalination, 2011, 283: 206-213.
- [8] 徐海朋. TIPS 和 NIPS 法制备聚偏氟乙烯膜及其性能研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2015.
- [9] 徐海朋, 陈兴凡, 张旋, 等. 氧化多壁碳纳米管、PEG 及 PVP 添加剂对 PVDF 膜性能的影响 (英文) [J]. 上海师范大学学报 (自然科学版), 2016, 45(1): 41-49.
- [10] 赵小宇. 改性碳纳米管/聚偏氟乙烯纳米复合膜的制备、表征及性能研究 [D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
- [11] 刘紫文. 典型污染物对超滤膜的污染特性及水质条件对膜污染行为影响因素分析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.

收稿日期: 2017-11-15

修稿日期: 2019-06-20