

文章编号: 1671-0444 (2018)02-0167-07

## 聚酰亚胺/羟基磷灰石复合膜的制备及吸附性能

孙俊芬<sup>a,b</sup>, 庞浩<sup>a,b</sup>, 陈龙<sup>a,b</sup>

(东华大学 a. 材料科学与工程学院; b. 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 以聚酰亚胺(PI)为膜基体, 羟基磷灰石(HAP)为功能颗粒, 分别通过共混法和相转化法制备 PI/HAP 复合膜。研究 HAP 质量分数对复合膜的水通量、孔隙率、平均孔径、亲水性、力学性能以及溶菌酶(LZ)吸附性能的影响, 并最终确定复合膜的最佳固含量, 此外, 研究了 pH 值对复合膜的 LZ 吸附性能的影响。结果表明: 当 HAP 质量分数达到 20% 时, 复合膜的综合性能最佳, 此时复合膜对 LZ 的吸附量达到最大; 当 pH=11 时, 复合膜对 LZ 的吸附能力最强, 吸附量高达 134.5 mg/g。

**关键词:** 聚酰亚胺/羟基磷灰石复合膜; 溶菌酶; 吸附性能

中图分类号: TQ 342.86

文献标志码: A

## Preparation and Adsorption Properties of Polyimide/ Hydroxyapatite Composite Membrane

SUN Junfen<sup>a, b</sup>, PANG Hao<sup>a, b</sup>, CHEN Long<sup>a, b</sup>

(a. College of Materials Science and Engineering; b. State Key Laboratory for

Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** With polyimide (PI) as the membrane matrix and hydroxyapatite (HAP) as the functional particle, PI/HAP composite membrane was prepared by blending method and phase inversion method. The effects of HAP content on water flux, porosity, average pore size, hydrophobicity, mechanical properties and lysozyme (LZ) adsorption properties of composite membrane were studied. Finally, the optimal HAP content of composite membrane was determined. Besides, the effect of pH on LZ adsorption performance of the composite membrane was studied. The results show that the performance of composite membrane is the best and the LZ adsorption capacity of composite membrane reaches its maximum when the HAP content is 20%. The maximum LZ adsorption capacity of composite membrane is 134.5 mg/g at pH of 11.

**Key words:** polyimide/hydroxyapatite composite membrane; lysozyme; adsorption properties

膜吸附是膜技术与吸附技术相结合的集成技术, 其采用具有一定孔径的膜作为介质, 嵌入/连接功能颗粒或配基, 利用功能颗粒或配基与目标分子

之间的相互作用进行分离纯化<sup>[1]</sup>。该技术通过将传统分离技术与膜技术相结合, 能够充分发挥膜的高效率、低成本等优势, 已成为解决资源、能源、环境和

收稿日期: 2016-12-14

项目基金: 十三五国家重点研发计划资助项目(2016YFB0302600)

作者简介: 孙俊芬(1973—), 女, 内蒙古乌海人, 副研究员, 博士, 研究方向为功能材料, E-mail: junfensun@dhu.edu.cn

健康等重大问题的有效途径之一<sup>[2]</sup>。羟基磷灰石(简称 HAP)是人体和动物骨骼的主要无机成分,具有优良的生物相容性和生物活性,能与骨形成紧密的结合,是一种应用前景广阔的人工骨和人工口腔材料<sup>[3]</sup>。同时,由于 HAP 具有特殊的晶体结构,因而被广泛应用于印染废水中有机物的吸附和重金属离子的去除<sup>[4-5]</sup>,以及蛋白质和核酸等生物分子的分离纯化<sup>[6-7]</sup>。但是 HAP 粉体的力学性能较差,其在水中分散性差,这限制了其在吸附方面的应用。为了克服这一缺陷,人们在有机网络中引入无机质点,通过改善网络结构而制得有机-无机材料,以提高其分散性和吸附性等。聚酰亚胺(PI)因具有热稳定性好、力学性能强以及物化稳定性良好等优点,而成为一种制备分离膜的理想材料。聚酰亚胺作为有机聚合物膜材料,在膜分离方面的应用得到广泛的认可,主要应用于反渗透<sup>[8]</sup>、超滤<sup>[9]</sup>、气体分离<sup>[10]</sup>等领域。

膜吸附通过将膜分离技术与吸附技术相结合,发挥两者各自的优势,具有操作简单、价格便宜以及无二次污染等优点,已经成为膜分离领域的一个研究热点<sup>[11]</sup>。Baheri 等<sup>[12]</sup>将质量分数为 20% 的 4A 沸石分散在聚乙烯醇(PVA)膜基体中,制得的聚乙烯醇/4A 沸石复合膜应用于亚甲基蓝染料的吸附,结果发现,该复合膜对亚甲基蓝的等温吸附更符合 Freundlich 模型,最大吸附量达到 41.08 mg/g。Kopeck 等<sup>[13]</sup>以聚酰亚胺作为多孔膜基质,在基质中引入阳离子交换粒子,通过干-湿法纺丝制得中空纤维膜,后期使用乙二胺(EDA)对复合膜进行交联,所制得的交联膜可以抵抗有机溶剂二甲基亚砷(DMSO)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)的腐蚀,并对牛血清蛋白(BSA)和溶菌酶(LZ)具有较好的吸附效果。本文旨在考察 HAP 质量分数对 PI/HAP 复合膜的综合性能的影响,确定复合膜的最佳固含量,并研究 PI/HAP 复合膜的蛋白质吸附性能。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

HAP:南京埃普瑞纳米复合材料有限公司,粒径为 40 nm。PI(Lenzing P84),奥地利 HP polymer GmbH,分析纯;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、十二水磷酸氢二钠、二水磷酸二氢钠、无水碳酸氢钠、十水碳酸钠,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;LZ,生化试剂。

### 1.2 仪器与测试

SHZ-05 型恒温振荡器(上海申能博彩生物科技

有限公司),WDW3020 型万能材料试验机(长春科新试验仪器公司),OCA 40 型视频接触角测量仪(德国 dataphysics 公司),UV-1800 型紫外可见分光光度计(岛津仪器苏州有限公司),自制超滤评价装置(东华大学)。

### 1.3 PI/HAP 复合膜的制备

取质量分数为 20% 的 PI 粉末于三口烧瓶中,加入溶剂 DMF,25 °C 恒温搅拌 10 h;再分别分批加入质量分数为 0、10%、20%、25%、30%、35% 和 40% 的 HAP,继续搅拌 12 h,得到均匀混合溶液。在 60 °C 烘箱中恒温静置 12 h 脱泡,将脱泡完全的铸膜液倾倒在洁净的玻璃板上,用刮刀在玻璃板上匀速刮膜,形成一层均匀的液层,然后迅速将其放入凝固浴中,一定时间后铸膜液固化成膜并从玻璃板上脱离,膜厚约 180 μm,将膜取出并放入纯水中浸泡 24 h 以上。PI/HAP 复合膜的制备过程如图 1 所示。

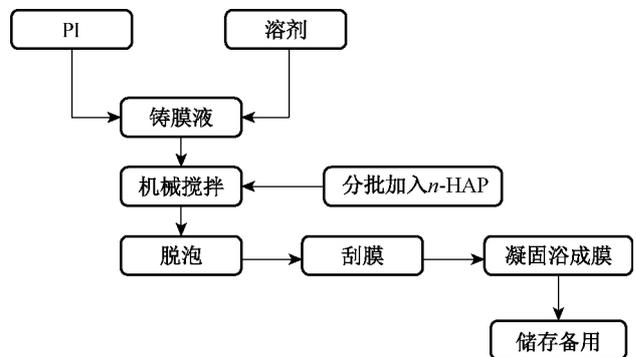


图 1 PI/HAP 复合膜的制备过程

Fig. 1 Preparation of PI/HAP composite membrane

### 1.4 性能表征

#### 1.4.1 膜的水通量、孔隙率和平均孔径的测定

水通量测试在自制的超滤评价装置(如图 2 所示)上进行。先将膜在 0.15 MPa 的压力下预压 30 min,然后将压力调至 0.10 MPa,使通量保持稳定,然后测量膜在一定时间内透过水的体积,计算其水通量,如式(1)所示。

$$J_w = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

式中: $J_w$  为水通量, L/(m<sup>2</sup>·h);  $V$  为透过水的体积, L;  $A$  为透过水的面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为透过水的时间, h。

剪一块干净的膜浸泡于蒸馏水中,用滤纸吸干膜表面的水分,测量其长度和宽度,计算所剪膜的面

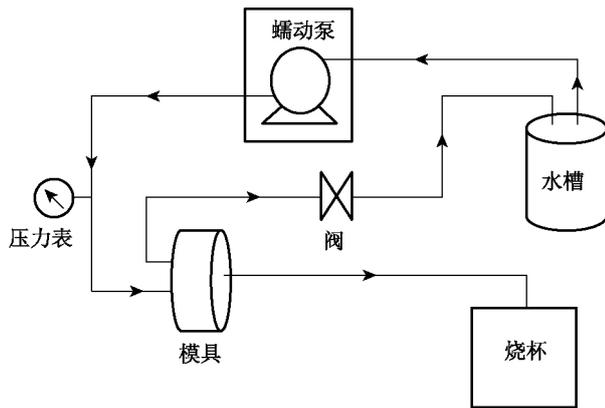


图 2 超滤评价装置  
Fig. 2 Ultrafiltration device

积  $A_0$ , 准确称取湿膜质量  $m_0$ , 用测厚仪测其厚度  $L_d$ , 然后将膜放入  $60\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中烘干, 再准确称取膜质量  $m_1$ , 膜的孔隙率 ( $P_r$ ) 可由式 (2) 计算得出。

$$P_r = \left( \frac{m_0 - m_1}{\rho_w \times A_0 \times L_d} \right) \times 100\% \quad (2)$$

膜的平均孔径 ( $R_f$ ) 可由式 (3) 计算得出。

$$R_f = \sqrt{\frac{8\eta_w \cdot J \cdot L_d}{P_r \cdot \Delta p}} \quad (3)$$

式中:  $\rho_w$  为测定温度下水密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $J$  为单位面积水的流量,  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $\eta_w$  为水的动力黏度,  $0.890 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ ;  $\Delta p$  为跨膜压力,  $\text{Pa}$ , 该研究中  $\Delta p = 0.1 \text{ MPa}$ 。

#### 1.4.2 膜的表现形态表征

采用捷克 FEI 生产的 Quanta-250 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 分别对纯膜和复合膜的截面的表现形态进行表征。测试前先将膜在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中烘干 12 h, 然后将膜放在液氮中冷冻并使其脆断, 以保证其截面结构不受损伤, 最后置于离子溅射喷金仪中对其截面进行喷金处理。

#### 1.4.3 膜接触角的测定

采用德国 Dataphysics 公司生产的 OCA40 型视频接触角测量仪测试样品膜的接触角。滴定速率为  $1\text{ }\mu\text{L}/\text{s}$ , 每次滴定所用水量为  $3\text{ }\mu\text{L}$ , 以每个液滴左右两侧测量角的平均值作为此液滴的接触角测量值。每个样品测量 6 个不同点, 选取误差在  $\pm 4^\circ$  内的 6 组数据并取平均值, 作为样品膜的接触角。

#### 1.4.4 膜力学性能的测定

使用 WDW3020 型万能材料试验机对膜进行抗

拉强度和断裂伸长率测试。将膜裁剪为长  $90\text{ mm}$ 、宽  $15\text{ mm}$  的矩形样条, 采用测厚仪测定样品 5 个不同位置的厚度并取平均值, 测试温度为室温, 拉伸速率为  $20\text{ mm}/\text{min}$ , 每个样条至少测 5 次, 取其平均值。

#### 1.4.5 膜的溶菌酶 (LZ) 吸附性能测试

将膜制成  $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$  的正方形小样, 然后在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 12 h, 分别称其质量并放入样品瓶中, 用移液管移入  $2\text{ mg}/\text{mL}$  的 LZ 溶液  $5\text{ mL}$ , 密封后放入恒温水浴振荡器中, 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下振荡 24 h 进行膜吸附试验。在  $281\text{ nm}$  波长下, 使用紫外可见分光光度计测量吸附前后溶液的 LZ 质量浓度, 根据式 (4) 及标准曲线计算膜的吸附量, 即单位质量膜所吸附溶菌酶的质量。

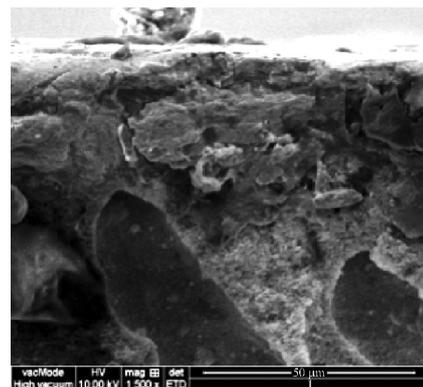
$$q = \frac{(c_0 - c_1) \times V}{m} \quad (4)$$

式中:  $q$  为膜的吸附量,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  $c_0$  为 LZ 溶液的初始质量浓度,  $\text{mg}/\text{mL}$ ;  $c_1$  为吸附后 LZ 溶液的质量浓度,  $\text{mg}/\text{mL}$ ;  $V$  为 LZ 溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  为膜的干质量,  $\text{g}$ 。

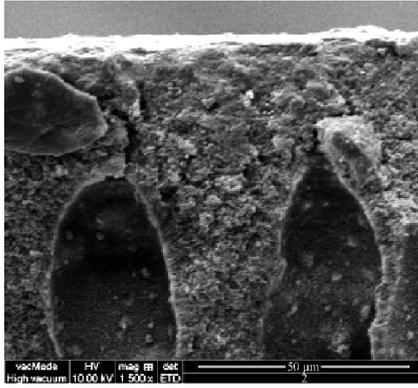
## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的形态结构

纯 PI 膜和 PI/HAP 复合膜的截面 SEM 图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 纯 PI 膜及 PI/HAP 复合膜的截面都有着相似的结构, 即非对称膜结构 (典型的指状孔连接着海绵状孔)。由图 3(b) 可以看出, 相比于纯 PI 膜, HAP 粒子均匀分散在 PI/HAP 复合膜中。由于无机粒子的插层作用, 降低了聚合物分子链间的相互作用, 有利于形成疏松的海绵状结构, 从而使表面的孔径和孔隙率逐渐增加, 可提高膜的水通量。



(a) 纯 PI 膜



(b)PI/HAP 复合膜

图 3 纯 PI 膜和 PI/HAP 复合膜的截面电镜图

Fig. 3 SEM of the cross-section of pure PI membrane and PI / HAP composite membrane

## 2.2 膜的水通量、孔隙率和平均孔径

HAP 质量分数对复合膜水通量的影响如图 4 所示。

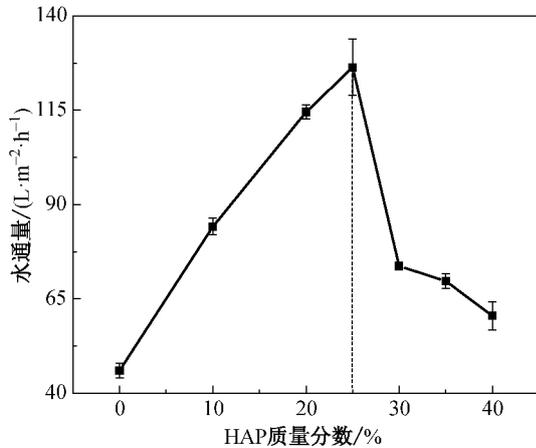


图 4 HAP 质量分数对膜水通量的影响

Fig. 4 Effect of HAP mass fraction on pure water flux of membrane

由图 4 可以看出,复合膜的水通量随着 HAP 质量分数的增加呈先增大后减小的趋势。当 HAP 质量分数小于 25% 时,复合膜的水通量随着 HAP 质量分数的增大而增大,在 HAP 质量分数为 25% 时达到最大值,此时水通量为 126.4 L/(m<sup>2</sup>·h),比纯 PI 膜提高了 174.8%。这是因为当少量的无机粒子 HAP 存在于 PI 铸膜液中,铸膜液的流动性变好,黏度下降,在这种条件下制备的复合膜内部结构较疏松,有较大的水通量。但当 HAP 质量分数进一步增加时,复合膜的水通量逐渐降低。这是因为单位体积内的 PI 分子数减少,铸膜液黏度增大,相转

化速度降低,造成比较致密的膜结构,所以水通量降低。

孔隙率是指膜内部的微孔体积占总体积的百分比,经常用孔隙率来衡量膜微孔密度的大小。不同 HAP 质量分数对复合膜的孔隙率的影响如图 5 所示。

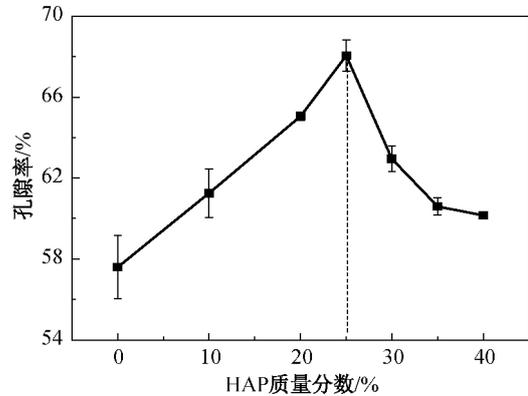


图 5 HAP 质量分数对膜孔隙率的影响

Fig. 5 Effect of HAP mass fraction on porosity of membrane

从图 5 可以看出,复合膜的孔隙率随着 HAP 质量分数的增加先增加后降低,在 HAP 质量分数为 25% 时孔隙率达到最大值 68%。复合膜的孔隙率均高于纯 PI 膜,这与水通量的趋势保持一致。一般来说,膜的相转换速率影响膜的孔隙率大小,相转换速率高的膜比较疏松,反之则膜相对比较致密。从热力学角度来看,纳米粒子的加入会提高体系的相容性,从而促进溶剂与非溶剂的交换;而在动力学角度上,纳米粒子的加入使得体系的黏度逐渐增大,减缓了溶剂与非溶剂的交换过程。两种效应相互制约,当纳米粒子掺杂量较低时热力学因素占优,因此,随着纳米粒子质量分数的增加,孔隙率与膜厚均逐渐增大,且皮层的多孔性增强;继续提高纳米粒子掺杂量,动力学因素占主导,相转速率降低,孔隙率与膜厚均呈下降趋势,皮层更为致密。

平均孔径则是用来衡量膜整体的孔径大小。不同 HAP 质量分数对复合膜平均孔径的影响如图 6 所示。由图 6 可知,复合膜的平均孔径均大于纯膜的平均孔径,复合膜的平均孔径随着 HAP 质量分数的增加呈先增大后减小的趋势,这与水通量的趋势保持一致。膜整体的平均孔径约为 18 nm,纳米级的孔径有助于减少材料的内在缺陷,有利于蛋白质的吸附。

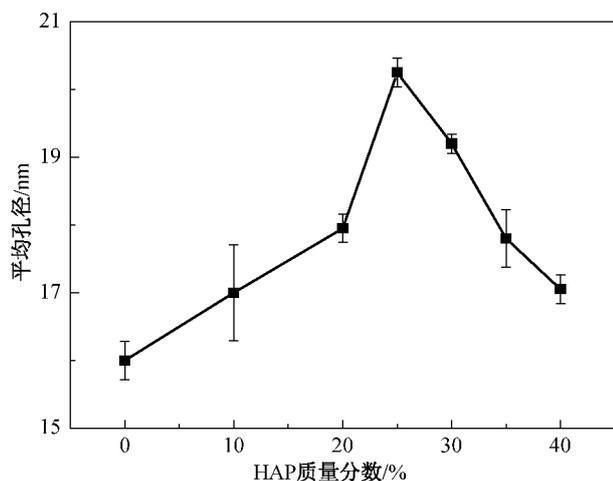


图 6 HAP 质量分数对膜平均孔径的影响

Fig. 6 Effect of HAP mass fraction on mean pore size of membrane

### 2.3 亲水性能

不同 HAP 质量分数对膜水接触角的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着 HAP 质量分数的增加,复合膜的水接触角呈现逐渐降低的趋势。相比于纯 PI 膜,当 HAP 质量分数达到 40% 时,PI/HAP 复合膜的水接触角从纯膜的  $75^\circ$  降低到  $62^\circ$ 。这说明随着 HAP 质量分数的增加,膜的亲水性能得到提高。这主要由于 HAP 表面富含羟基,随着 HAP 质量分数的增加,膜体系中亲水性较好的 HAP 迁移到膜的表面,使膜的亲水性增加,从而使膜的水接触角降低。

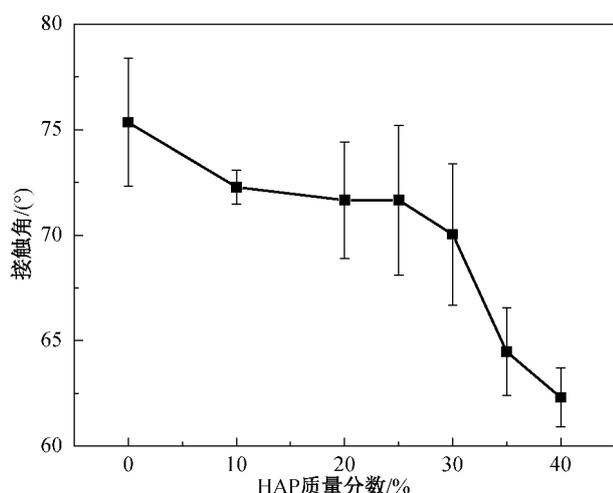


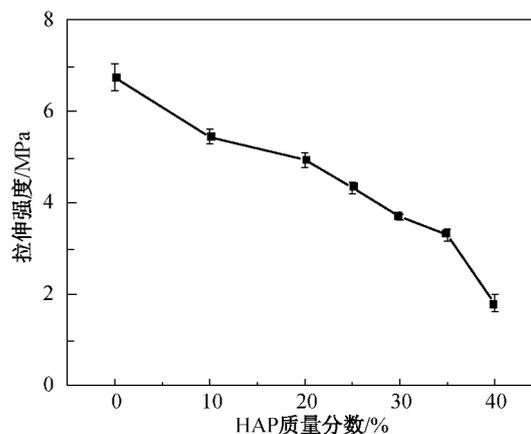
图 7 HAP 质量分数对膜水接触角的影响

Fig. 7 Effect of HAP mass fraction on water contact angle of membrane

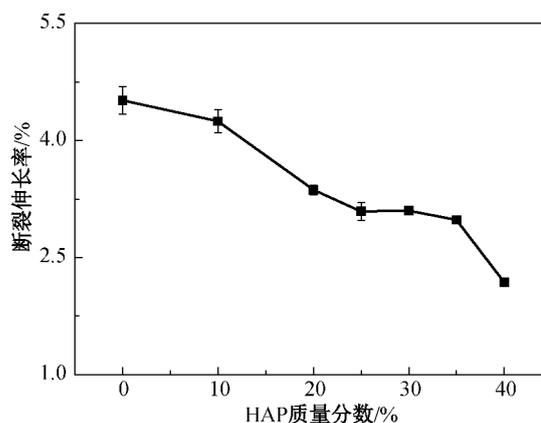
### 2.4 力学性能

不同 HAP 质量分数对膜力学性能的影响如图 8 所示。由图 8 可以看出,随 HAP 质量分数的增

加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率都明显下降。这是由于 HAP 纳米粒子的加入改变了 PI 原来的聚集态结构,降低了 PI 分子间的作用力。HAP 的质量分数越高,复合膜的结构变化就越大,分子间作用力下降越明显。这主要是由于 HAP 纳米粒子容易团聚,随着基体中 HAP 纳米粒子的大量加入,粒子发生团聚,团聚点在外加负荷力作用下成为应力集中点,从而导致 PI/HAP 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率的下降。



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长率

图 8 HAP 质量分数对膜力学性能的影响

Fig. 8 Effect of HAP mass fraction on mechanical property of membrane

### 2.5 膜的吸附性能

#### 2.5.1 HAP 质量分数对溶菌酶吸附性能的影响

在反应温度为  $25^\circ\text{C}$ , LZ 初始质量浓度为  $2\text{ mg/mL}$ , 吸附时间为  $24\text{ h}$ ,  $\text{pH}=6, 7, 8, 9, 10$  和  $11$  的条件下,不同 HAP 质量分数的复合膜对 LZ 进行静态吸附,试验结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,PI/HAP 复合膜对 LZ 的吸附量明显高于纯 PI

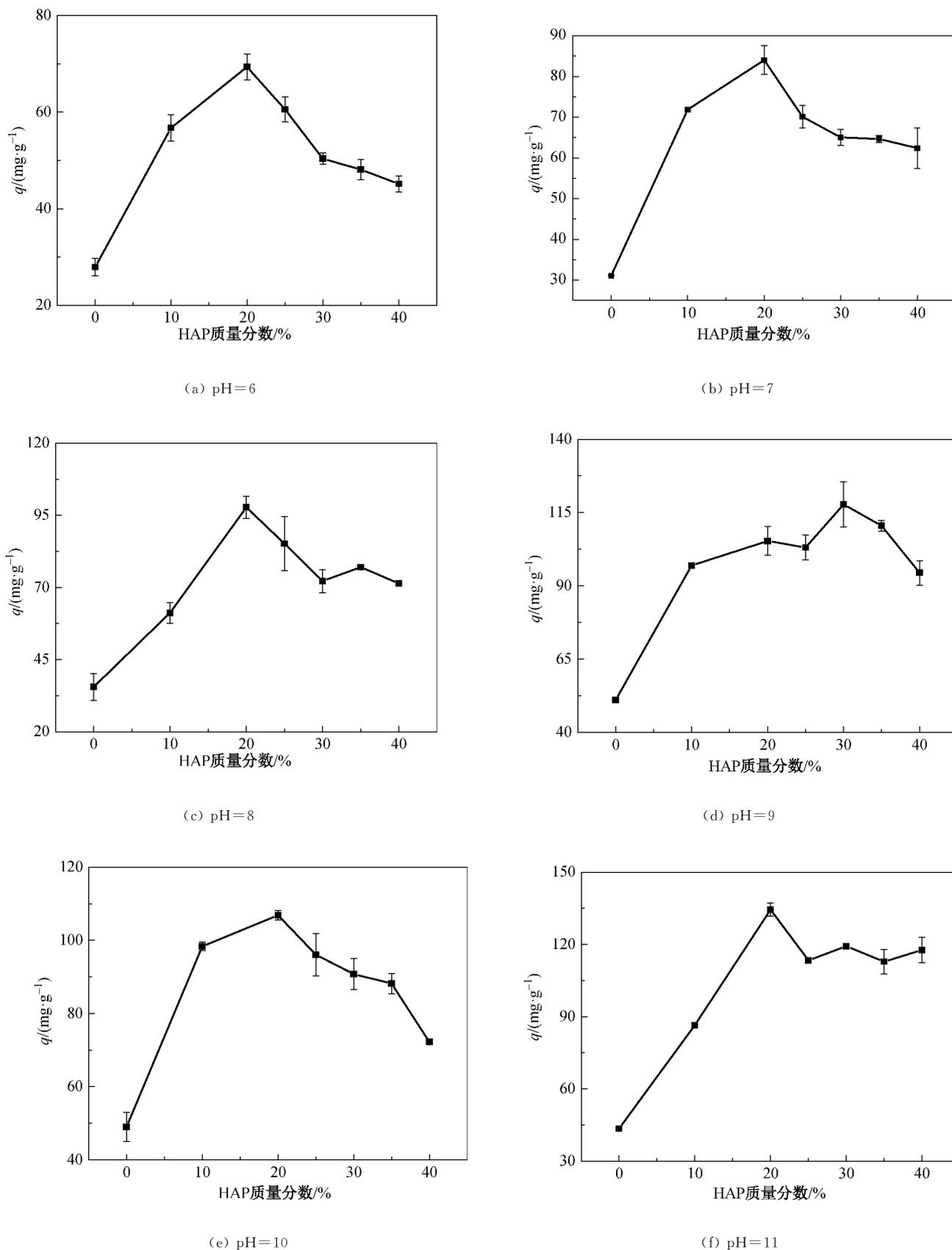


图 9 在不同 pH 值条件下 HAP 质量分数对复合膜的 LZ 吸附性能的影响

Fig. 9 Effect of HAP mass fraction on LZ adsorption property of composite membrane under different pH

膜,这说明 HAP 的加入增加了蛋白质吸附位点,从而提高膜对 LZ 的吸附量。从整体来看,随着 HAP 质量分数的增加,复合膜对 LZ 的吸附量先增大后减小,且基本上当 HAP 质量分数为 20% 时,复合膜对 LZ 的吸附量达到最大。因为在 HAP 质量分数较小时,由于 HAP 的亲水化作用,在固化过程中加快溶剂和非溶剂的交换过程,促进指状孔的发展,提高膜的孔隙率和平均孔径,增加蛋白质和吸附位点的碰撞几率,从而提高其吸附量。当 HAP 质量分数增加到一定程度,铸膜液的黏度增加,使得溶剂和非溶剂的动力学交换速率降低,分相的时间延长,导致断面的指状孔发展受到抑制,从而降低膜表面的孔隙率和平均孔径,同时无机粒子的团聚大大降低其吸附效率,导致复合膜的吸附量下降。此外,由于亲水性的膜材料容易与水分子在膜表面形成水合分子层,当蛋白质等污染物接近膜表面时,由于水合层的阻隔,污染物也不易被吸附到膜表面。

#### 2.5.2 pH 值对溶菌酶吸附的影响

不同 pH 值对复合膜(HAP 的质量分数为 20%)的溶菌酶吸附的影响如图 10 所示,选取的 pH 值依次为 6、7、8、9、10 和 11。从图 10 中可以看出,随着 pH 值的增大,复合膜的吸附量逐渐增大,吸附量从 69.3 mg/g 提高到 134.5 mg/g。这是因为 LZ 的等电点为 10.7,蛋白质在等电点附近几乎不带电荷,此时复合膜和蛋白质之间的静电排斥力达到最小,同时 LZ 在等电点附近时有一个相对稳定的结构,所以复合膜在 pH=11 时吸附量达到最大。

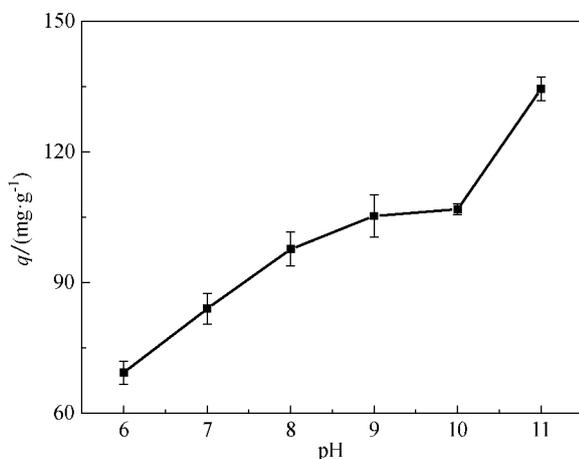


图 10 pH 值对复合膜吸附性能的影响

Fig. 10 Effect of pH on LZ adsorption property of composite membrane

### 3 结 语

本文通过共混法和相转化法制备聚酰亚胺(PI)/羟基磷灰石(HAP)复合膜,并研究复合膜对溶菌酶(LZ)的吸附性能。综合考虑 HAP 质量分数对复合膜的水通量、孔隙率、平均孔径、亲水性、力学性能和 LZ 吸附性能的影响,最终确定复合膜的 HAP 最佳质量分数为 20%。当 pH=11 并且 HAP 质量分数为 20% 时,复合膜对 LZ 的吸附能力最强,达到 134.5 mg/g。结果表明,PI/HAP 复合膜在蛋白质分离方面具有一定的应用前景。

#### 参 考 文 献

- [1] 林立刚,叶卉,赵莉芝,等. 膜吸附和膜吸收研究进展[J]. 中国工程科学,2014,16(12): 59-66.
- [2] 于凤芹,王海增. 氧化镁/聚醚砜复合膜吸附材料的制备与除氟性能研究[J]. 材料导报,2014,28(18): 59-62.
- [3] 胡堃,张余,任卫卫. 羟基磷灰石/聚乳酸人工骨修复材料的研究进展[J]. 中国骨科临床与基础研究杂志,2013,5(1): 56-62.
- [4] SRILAKSHMI C, SARAF R. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 219: 134-144.
- [5] REICHERT J, BINNER J. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(5): 1231-1241.
- [6] SHEN J, WU T, WANG Q, et al. Molecular simulation of protein adsorption and desorption on hydroxyapatite surfaces[J]. Biomaterials, 2008, 29(5): 513-532.
- [7] ESFAHANI H, PRABHAKARAN M P, SALAH E, et al. Protein adsorption on electrospun zinc doped hydroxyapatite containing nylon 6 membrane: Kinetics and isotherm[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 443: 143-152.
- [8] BA C, ECONOMY J. Preparation of PMDA/ODA polyimide membrane for use as substrate in a thermally stable composite reverse osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 363: 140-148.
- [9] BEERLAGE M, PEETERS J, NOLTEN J, et al. Hindered diffusion of flexible polymers through polyimide ultrafiltration membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(9): 1180-1193.
- [10] YAHAYA G O, QAHTANI M S, AMMAR A Y, et al. Aromatic block co-polyimide membranes for sour gas feed separations[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 1020-1030.

(下转第 181 页)

## 4 结 论

(1) PTFE 微孔膜与熔喷材料经热轧复合可制备过滤性能优良的 PTFE 微孔膜/(PET/PP) 双组分熔喷材料复合滤材。随着双组分熔喷材料中聚丙烯(PP)纤维体积分数的增加,复合滤材的过滤阻力上升;复合滤材的过滤性能主要由 PTFE 微孔膜提供;热轧工艺对复合滤材的结构和过滤性能都有影响;当 PET/PP 双组分熔喷材料中 PET 纤维与 PP 纤维体积比为 30/70、热辊温度为 150 °C、线速度为 8 m/min、辊间压力为 180 N/cm<sup>2</sup> 时,复合滤材的过滤效率达到 99.95%,过滤阻力为 350 Pa。

(2) 采用刻花辊的热轧复合方式,既可以保证滤材的复合牢度和结构稳定性,又维持了支撑层的基本结构。相较于复合前的 PTFE 微孔膜,热轧复合后 PTFE 微孔膜的孔径会缩小。

(3) 通过与商业化高效空气滤材相比较,PTFE/(PET/PP)双组分熔喷材料复合滤材的性能基本满足使用需求,但因其容尘量较小,使用时应注意及时清洗。

### 参 考 文 献

[1] 许钟麟. 空气净化技术原理[M]. 3 版. 北京:北京科学出版社, 2003: 120-122.  
[2] European Committee for Standardization. EN 779—2012, Particulate air filters for general ventilation—Determination of the filtration performance[S]. Brussels: European Committee

for Standardization, 2012.

- [3] European Committee for Standardization. EN 1822—2009, High efficiency air filters(HEPA and ULPA)[S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2009.  
[4] 郝新敏, 杨元, 黄斌香. 聚四氟乙烯微孔膜及纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 202-206.  
[5] 储长中, 钱晓明. 纳米复合熔喷法非织造布材料的研制[J]. 非织造布, 2007, 15(2): 26-29.  
[6] 徐长妍, 周捍东, 余结牛, 等. 木材工业用袋式除尘器及其应用[J]. 林业科技开发, 2002, 16(6): 34-36.  
[7] 周宏辉, 尹宝林. 薄型热轧非织造布强力与柔软度平衡关系的研究[J]. 产业用纺织品, 2000, 18(7): 16-19.  
[8] DHARMADHIKARY R K, GILMORE T F, DAVIS H A, et al. Thermal bonding of nonwoven fabrics [J]. Textile Progress, 1995, 26(2): 1-37.  
[9] 张月庆, 钱晓明. 热轧工艺对纺粘热轧非织造布力学性能的影响[J]. 产业用纺织品, 2011, 29(5): 21-23.  
[10] 柯勤飞, 靳向煜. 非织造学[M]. 2 版. 上海: 东华大学出版社, 2010: 141-165.  
[11] 陈珊妹, 李敖琪. 双向拉伸 PTFE 微孔膜的制备及其孔性能[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(2): 19-22.  
[12] 侯成成, 黄磊, 黄斌香. PTFE 微孔膜在油水分离中的应用研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(6): 73-76.  
[13] 王建丽. 空气净化器过滤纸的研制与生产[J]. 天津造纸, 2015, 37(2): 15-16.  
[14] 中国人民解放军防化研究院. 军用高效空气过滤纸通用规范: GJB 1152—91[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.

(责任编辑:杜 佳)

(上接第 173 页)

[11] SUN J, WU L. Polyether sulfone/hydroxyapatite mixed matrix membranes for protein purification [J]. Applied Surface Science, 2014, 308: 155-160.  
[12] BAHERI B, GHAREMANI R, PEYDAYESH M, et al. Dye removal using 4A-zeolite/polyvinyl alcohol mixed matrix membrane adsorbents: Preparation, characterization, adsorption, kinetics, and thermodynamics [J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(6): 5309-5328.

- [13] KOPEĆ K K, DUTCZAK S M, BOLHUIS-VERSTEEG L, et al. Solvent-resistant P84-based mixed matrix membrane adsorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 80(2): 306-314.

(责任编辑:杜 佳)