

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190204

## 受贻贝启发的油水分离材料的制备及应用

陈京<sup>1</sup>, 陈靖雯<sup>2</sup>, 张灵聪<sup>3</sup>, 段照圆<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457;  
3. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 受海洋生物贻贝的超强黏附力的启发, 通过简单的表面修饰, 成功制备出具有高效油水分离性能的改性聚四氟乙烯滤膜。首先, 在弱碱性条件下, 多巴胺 (DA) 在聚四氟乙烯 (PTFE) 滤膜表面室温下自聚生成聚多巴胺 (PDA); 然后, 在 pH=13 的条件下, 1-癸硫醇与聚多巴胺发生 Michael 加成反应, 使疏水基团通过化学键连接到聚多巴胺上; 最终经过表面改性, 聚多巴胺滤膜的浸润性发生改变, 成功制备出疏水亲油的改性聚四氟乙烯滤膜。改性聚四氟乙烯滤膜表面水的接触角为 114.9°, 油的接触角为 0°。孔径为 2 μm 的改性聚四氟乙烯滤膜通量高达 4 159.7 L/(m<sup>2</sup>·h), 不同种类油的油水分离效率均在 96.7% 以上, 重复分离 20 次后, 通量最大衰减率仅为 4.4%。在 4 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液中浸泡 12 h 后, 改性聚四氟乙烯滤膜通量维持在 3 976.7 L/(m<sup>2</sup>·h) 以上。因此, 改性聚四氟乙烯滤膜有望应用于极端恶劣环境下的油水分离。

**关键词:** 多巴胺; 油水分离; 疏水; 亲油; 改性聚四氟乙烯滤膜

中图分类号: O647 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2020)06-0013-07

## Mussels-inspired Preparation and Application of Oil/Water Separation Materials

CHEN Jing<sup>1</sup>, CHEN Jingwen<sup>2</sup>, ZHANG Lingcong<sup>3</sup>, DUAN Zhaoyuan<sup>2</sup>

(1. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 3. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Inspired by the strong adhesion of marine mussels, we have successfully prepared modified polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes with high efficiency of oil-water separation performance through simple surface modification. Firstly, dopamine (DA) self-polymerized on the surface of polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane to form polydopamine (PDA) in weak alkalinity solution at room temperature. Then, hydrophobic groups were introduced to polydopamine by chemical bonds when pH was 13 and polydopamine was reacting with 1-decanthiol via Michael addition. Finally, after surface modification, the wettabilities of PDA membranes changed, and oleophilic hydrophobic modified polytetrafluoroethylene membranes were prepared. The water contact angle on the modified PTFE surface is 114.9° and its oil contact angle is 0°. The flux of modified PTFE filtration membranes with the pore diameter of 2 μm reaches 4 159.7 L/(m<sup>2</sup>·h). The oil/water separation efficiency for different oils is all above 96.7 percent. After 20 times of repeated separation, the maximum flux decreasing rate is only 4.4%. After immersion in 4 mol/L hydrochloric acid or sodium hydroxide solution for 12 h, the flux of modified PTFE membranes is still above 3 976.7 L/(m<sup>2</sup>·h). Therefore, the modified PTFE membranes are promising for oil-water separation in extreme environments.

**Key words:** dopamine; oil/water separation; hydrophobic; oleophilic; modified PTFE filtration membrane

收稿日期: 2019-07-31; 修回日期: 2019-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21404081)

作者简介: 陈京 (1984—), 男, 内蒙古人, 副教授, chenjing@tust.edu.cn

近年来,海上漏油事故频发,各类油分散到水中难以分离,这对环境造成了巨大危害<sup>[1-2]</sup>。如何高效地进行油水分离成为当今重大课题之一。国内外许多课题组开始研究新型油水分离材料,特别是在仿生材料方面<sup>[3-6]</sup>。等离子体处理、表面接枝、层层自组装是目前表面修饰的主要方法<sup>[7-9]</sup>,这些方法修饰后虽然能得到功能材料,但是存在反应条件苛刻、流程复杂且不能用一种方法修饰所有基底的问题,寻找一种适应于实际生产生活的油水分离材料尤为重要。

2004年,Feng等<sup>[10]</sup>以含氟材料为原料,制备了一种新型的硬质涂层网膜界面材料。通过该方法制得的网膜具有超疏水性和超亲油性的纳米结构粗糙表面。2016年,Shi等<sup>[11]</sup>受贻贝的黏附性启发,将二氧化钛纳米颗粒直接锚定在聚偏氟乙烯(PVDF)滤膜的表面,使得疏水性的聚合物膜具有亲水性,然后引入硅烷偶联剂KH550进行改性,使滤膜由亲水转变为超亲水。超亲水性聚偏氟乙烯滤膜可用于由多种表面活性剂组成的稳定水包油乳液的分离,其分离效率接近于99%。但以上两种方法存在膜的耐高温能力差、制备过程较为复杂等问题。

在长时间海上航行的船体底部,经常会有一些贻贝黏附在表面上,极难清理。贻贝能黏附在船体表面上,是因为其足丝中含有一种黏附蛋白。这种蛋白因含有3,4-二羟基-L-苯丙氨酸(DOPA)和赖氨酸残基而具有超强的黏附力,而多巴胺在结构上具有邻苯二酚和赖氨酸残基,使其具有贻贝黏附蛋白超强黏附力的特性<sup>[12]</sup>。许多研究者<sup>[13-18]</sup>将多巴胺聚合在聚合物表面上,形成了含氨基、亚氨基、儿茶酚等结构的聚多巴胺纳米层,利用这些基团的活性,在聚合物表面上接枝一些功能化基团的分子,如含有羧基、氨基或亚氨基等基团的分子,达到表面功能化修饰的目的<sup>[17-18]</sup>。

2007年,众多研究者受贻贝的超强黏附机理<sup>[19]</sup>的启发,通过多巴胺自聚合,将一些疏水基或亲水基连接到聚氨酯海绵上,使表面疏水化或亲水化。由于海绵具有高度的多孔结构,同时具有超疏水性和强大的机械稳定性,因此其对油/有机溶剂的吸收能力强,是去除水中油性污染物的良好吸附剂。2007年,Pipatchanchai等<sup>[20]</sup>采用有机硅烷水性分散体和气相二氧化硅对棉织物进行涂膜,使织物具有疏水性,然后加入涂层剂,涂层织物分批处理24h,硅醇基团与气相硅醇基团之间发生缩合反应,从而使硅颗粒疏水。织物洗涤10次后,涂层依然稳定。2014年,Huang<sup>[21]</sup>将多巴胺和正十二烷基硫醇在碱性环境中

共聚,在聚氨酯海绵表面生成具有十二烷基硫醇的聚多巴胺(PDA)纳米聚集体,制备一种具有表面层次结构的超疏水海绵,其结构表面与荷叶的化学拓扑结构相似。此创新海绵具有优异吸收能力、高选择性、良好的可回收性和对腐蚀环境的惰性。2010年,Kang等<sup>[22]</sup>提出了简单的一步超疏水的表面改性方法,在超疏水表面上生成聚多巴胺,使超疏水表面亲水化。改性的超疏水表面模拟了纳米布沙漠甲虫表皮的集水机理作为一个集水装置的一部分。这类受贻贝启发的油水分离材料制备简便,具有较强的应用性。

2013年,Yang等<sup>[23]</sup>在聚多巴胺/聚乙烯亚胺修饰的表面上进行简单的仿生硅离子工艺制备了二氧化硅修饰的超亲水性和水下超疏油性的聚丙烯微滤膜,其分离效率在99%以上,滤膜的破油压力也相对较高,达到0.16MPa,具有很大的应用潜力。Cao等<sup>[24]</sup>在金属网表面沉积一层聚多巴胺,然后再用正十二烷基硫醇进行二次修饰,得到的疏水亲油滤膜,使用30次后分离效率仍然很高,侵入压力(2.2kPa)相对较高,可以实现大量油水混合物的高效分离。这表明受贻贝启发制备的油水分离膜具有良好的稳定性,对处理极端环境下的油水混合物具有很好的前景。

在常用的有机高分子滤膜中,聚四氟乙烯热稳定性高,耐酸碱性能优异,因此,本文选择聚四氟乙烯滤膜作为基底,受贻贝的超强黏附机理的启发<sup>[19]</sup>,首先,将多巴胺自聚产生的聚多巴胺黏附在表面能极低的聚四氟乙烯滤膜上。聚多巴胺之所以能牢牢地黏附在其表面上,主要是由于聚多巴胺的超强黏附性所决定的<sup>[25]</sup>。然后,在聚多巴胺滤膜表面上接枝疏水基,最终成功制备出应用于极端恶劣环境下的具有疏水亲油性的高效油水分离材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

多巴胺盐酸盐(纯度98%)、1-癸硫醇(纯度96%)、三羟甲基氨基甲烷(纯度99.5%),北京百灵威科技有限公司;实验所用其他试剂均为分析纯。

不同孔径(0.22、0.45、0.8、1.2、2 $\mu$ m)聚四氟乙烯滤膜(亲水型),中国海宁市桃园医疗化工仪器厂;T-50型溶剂过滤器,天津津腾实验设备有限公司;DSA100型接触角测量仪,德国克吕士公司;ESCALab220i-XL型X射线光电子能谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;CY2000型红外测油仪,北京凯迪莱特仪器设备有限公司。

## 1.2 油水分离材料的制备

### 1.2.1 聚多巴胺滤膜的制备

聚四氟乙烯滤膜分别用丙酮、乙醇超声清洗 5 min, 在 40 °C 的环境下将滤膜烘干, 放入 60 mL 10 mmol/L 的 Tris 溶液 (pH = 8.5) 中, 加入 120 mg 多巴胺盐酸盐, 在室温下反应 40 h 后取出, 用蒸馏水清洗滤膜表面。在室温下干燥, 制备出聚多巴胺滤膜。

### 1.2.2 改性聚四氟乙烯滤膜的制备

将制备出的聚多巴胺滤膜放入 60 mL、pH = 13 的氢氧化钠溶液中, 加入 1 000  $\mu$ L 的 1-癸硫醇, 在室温下浸泡 6 h 后取出, 依次用丙酮、乙醇清洗表面, 室温下干燥, 得到改性聚四氟乙烯滤膜。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 改性聚四氟乙烯滤膜的接触角测试

通过接触角测量仪测量改性聚四氟乙烯滤膜的接触角。测试条件为室温, 每种孔径取 10 片滤膜作为样本进行测量, 结果取其平均值。

### 1.3.2 改性聚四氟乙烯滤膜的 XPS 电子能谱测试

使用 X 射线光电子能谱测量仪分别对聚四氟乙烯滤膜、聚多巴胺滤膜、改性聚四氟乙烯滤膜表面进行元素分析。激发源为 Al K $\alpha$  X 射线, 功率约 300 W。分析时的基础真空度为  $3 \times 10^{-7}$  Pa。

### 1.3.3 改性聚四氟乙烯滤膜的通量测定

在常压下, 将制得的改性聚四氟乙烯滤膜放置于溶剂过滤器中。使用体积比为 1 : 1 的 CCl<sub>4</sub> 和水的混合液进行测试。测定过滤一定量的油水混合物的时间, 计算改性聚四氟乙烯滤膜的通量。

### 1.3.4 改性聚四氟乙烯滤膜的分离效率测定

分别取正己烷、植物油、汽油、石油醚、氯仿分别与水混合配成 1 : 1 的油水混合物。将不同孔径的改性聚四氟乙烯滤膜放置于溶剂过滤器中, 取过滤后的水样, 使用红外测油仪测定水中油的百分比。

### 1.3.5 改性聚四氟乙烯滤膜的稳定性测试

在常压下, 将制得的改性聚四氟乙烯滤膜放置于溶剂过滤器中, 每张滤膜分别使用体积比为 1 : 1 的 CCl<sub>4</sub> 和水的混合液进行 20 次通量测试。得到分离次数与通量的关系。将滤膜分别用 4 mol/L 和 2 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液处理后, 再次进行通量测试, 得到不同处理方式对通量的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚四氟乙烯滤膜改性过程与机理

油水分离机理示意图如图 1 所示, 为了将疏水基

团接枝到聚四氟乙烯表面上, 受贻贝的黏附机理<sup>[20]</sup>的启发, 首先在聚四氟乙烯滤膜的表面上聚合一层多巴胺分子。在 Tris 溶液中加入多巴胺盐酸盐后, 最终溶液的颜色变为深褐色, 这是由于多巴胺被氧气氧化成醌类所致<sup>[26]</sup>。

聚多巴胺分子与表面黏附得十分牢固, 因此, 可以利用聚多巴胺作为理想基底进行疏水修饰。在 pH 为 13 的环境下, 巯基失去质子后, 与多巴胺进行 Michael 加成。通过控制 pH 来实现巯基与表面上的聚多巴胺发生 Michael 加成反应, 从而实现将疏水的烷基连接到聚四氟乙烯滤膜表面, 使原本亲水的聚四氟乙烯转变为疏水材料, 成功实现油水混合物的分离。Zhang 等<sup>[27]</sup>首次报道了硫醇化合物结合 Michael 加成对碳纳米管的表面改性, 成功地制备了水分散碳纳米管和有机分散碳纳米管。油水分离装置及过程如图 2 所示。

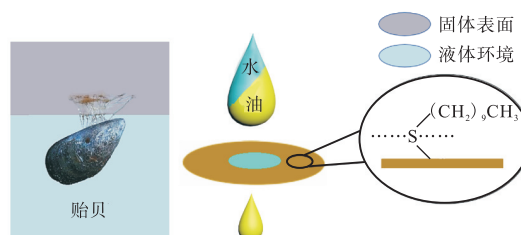


图 1 油水分离机理示意图

Fig. 1 Schema of oil-water separation mechanism

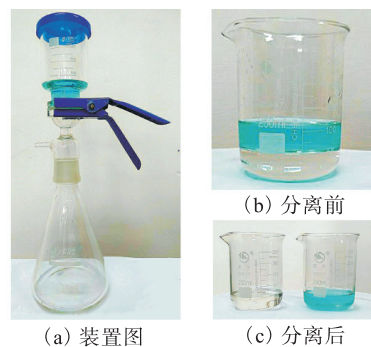


图 2 油水分离装置及过程图(水被标记为蓝色)

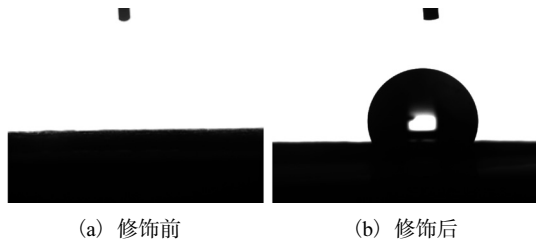
Fig. 2 The device and the process diagram of oil-water separation (water is marked blue)

### 2.2 改性聚四氟乙烯滤膜的表征

#### 2.2.1 改性聚四氟乙烯滤膜的接触角测试

室温下, 对聚四氟乙烯滤膜的接触角和改性聚四氟乙烯滤膜进行接触角测试, 测试结果如图 3 所示。实验选用的聚四氟乙烯滤膜是亲水的, 经过第一步多巴胺聚合反应后, 在滤膜表面生成聚多巴胺纳米层, 此时聚多巴胺滤膜的接触角如图 3(a) 所示, 接触角为 0°。聚多巴胺滤膜再经过 1-癸硫醇改性后, 改

性聚四氟乙烯滤膜的接触角如图 3(b)所示,接触角由 0°变为 114.9°。这表明改性聚四氟乙烯滤膜具有疏水亲油性。



(a) 修饰前 (b) 修饰后

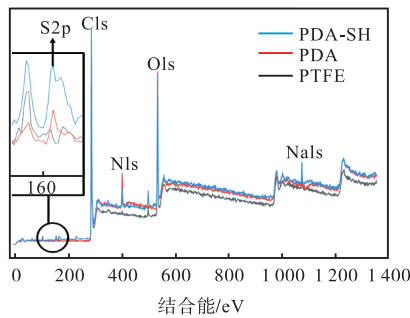
图 3 修饰前后的接触角

Fig. 3 Contact angle before and after modification

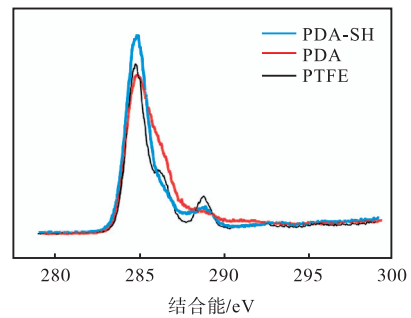
### 2.2.2 改性聚四氟乙烯滤膜的 XPS 测试

聚四氟乙烯滤膜、聚多巴胺滤膜、改性聚四氟乙烯滤膜的 XPS 光谱如图 4 所示。图 4(a)是滤膜表面的全谱。经过多巴胺修饰,氮元素的峰强增加,经过 1-癸硫醇改性,硫元素的峰强明显增加,并在 1071 eV 处出现了 Na 的信号,这是因为反应过程中,为维持 pH = 13 的环境,加入了氢氧化钠而产生的。从图 4(b)中可以比较出碳元素含量的变化。聚

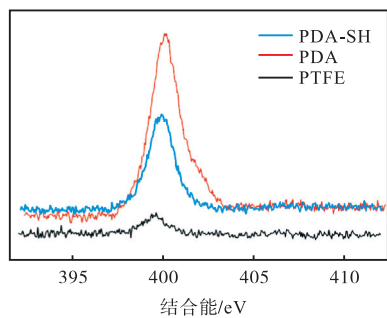
四氟乙烯滤膜经过多巴胺修饰后,聚多巴胺滤膜表面碳元素的含量略有升高。经计算,碳含量从 71.59% 升高到 71.80%。聚多巴胺滤膜经过 1-癸硫醇改性后,改性聚四氟乙烯滤膜表面碳元素含量略有下降,经计算,碳含量从 71.80% 降至 71.28%。图 4(c)表明了多巴胺修饰、1-癸硫醇改性前后的氮元素变化。可以看出,聚多巴胺滤膜、改性聚四氟乙烯滤膜氮元素的含量均明显升高,经计算,经过多巴胺修饰后氮含量从 0.86% 升至 7.52%。经过 1-癸硫醇改性后,氮含量从 7.52% 降至 3.60%,这是由于不含有氮元素的 1-癸硫醇连接到聚多巴胺上,造成氮的含量降低。但其氮含量高于聚四氟乙烯滤膜表面的氮含量,这是因为改性聚四氟乙烯滤膜表面上黏附了聚多巴胺,造成改性聚四氟乙烯滤膜的氮含量高于聚四氟乙烯滤膜的氮含量。从图 4(d)中看出,聚四氟乙烯滤膜经过多巴胺修饰后,硫元素的含量无明显变化,经过 1-癸硫醇改性后,改性聚四氟乙烯滤膜的硫元素含量有所升高,经计算,硫含量从 0.4% 升至 1.45%。这表明 1-癸硫醇成功连接到聚多巴胺滤膜上。



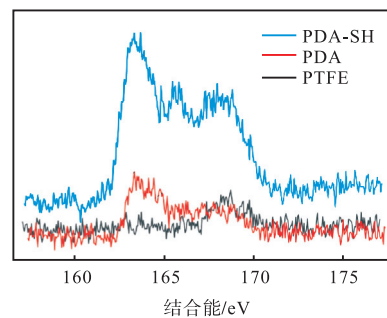
(a) 全谱



(b) 碳谱



(c) 氮谱



(d) 硫谱

图 4 滤膜的 XPS 光谱图

Fig. 4 XPS spectrogram of the filtration membrane

### 2.3 聚四氟乙烯滤膜的孔径对通量的影响

改性聚四氟乙烯滤膜的孔径主要取决于未被修饰的聚四氟乙烯滤膜的孔径。本次实验选用不同孔径的聚四氟乙烯滤膜,经过多巴胺修饰、硫醇疏水改

性后,进行通量测试,结果如图 5 所示。由图 5 可知:随着滤膜的孔径增加,通量增大。在进行油水分离测试时,油与改性聚四氟乙烯滤膜表面接触后,受表面张力和表面浸润性的共同影响,油先在孔径内形成液



柱,随着油在表面浸润量增加,膜孔底部压力变大,当液柱内液体的表面张力小于其重力时,油从膜孔流出,水不能浸润表面形成液柱,因此水不会随着油一起流出,从而可以达到油水分离的目的.从图5中可以看出:当滤膜的孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 时,滤膜通量为 $12.5\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ .当滤膜孔径小于 $1.2\mu\text{m}$ 时,滤膜通量偏低,不适用于实际生产生活中大量含油废水分离.当选用孔径为 $2\mu\text{m}$ 时,所对应的滤膜通量最大,为 $4159.7\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,有望应用于实际生产生活中的油水分离.但如果孔径继续无限增大,会造成水分子透过膜孔,分离效率大大降低,不能进行有效分离.

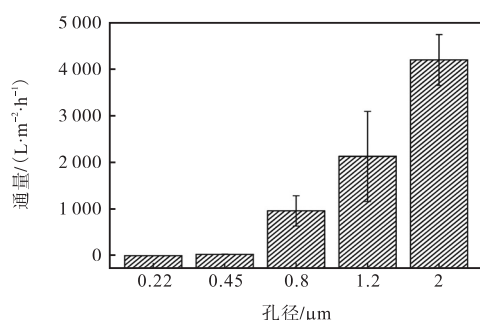


图5 孔径与通量的关系

Fig. 5 Relationship between pore diameter and flux

#### 2.4 改性聚四氟乙烯滤膜的油水分离效率测试

将孔径为 $2\mu\text{m}$ 的改性聚四氟乙烯滤膜作为过滤装置滤膜,分别测试其对不同种类油水混合物的分离效率,结果如图6所示.

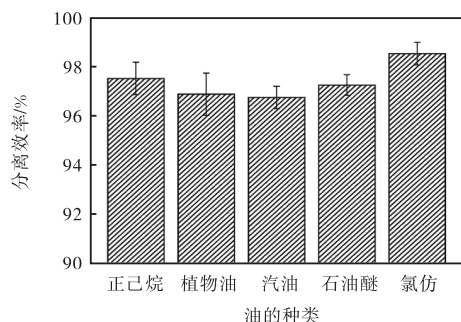


图6 改性聚四氟乙烯滤膜对不同种类油的分离效率

Fig. 6 Separation efficiency of modified PTFE filtration membrane for different oils

由图6可知:改性聚四氟乙烯滤膜对不同种类油的分离效率均在96.7%以上.在相同条件下对氯仿的分离效率最高,为98.5%;对汽油的分离效率最低,为96.7%,这是因为汽油具有较高的黏度,易黏着在孔径内,当水分子在表面时,受重力影响,黏着在孔径内的汽油会带走少量水分子,造成分离效率降低.

#### 2.5 改性聚四氟乙烯滤膜的稳定性测试

改性聚四氟乙烯滤膜的重复性测试结果如图7所示.从图7可以看出:滤膜的通量并未因测量次数的增加而大幅减小.在 $2\mu\text{m}$ 改性聚四氟乙烯滤膜的20次重复分离过程中,分离10次后的通量最低,为 $4080.4\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ .滤膜通量从最初值 $4267.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 衰减至 $4080.4\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,衰减率仅为4.4%.这主要是因为随着分离次数的增加,少部分的油分子附着在改性聚四氟乙烯滤膜的膜孔内导致的.而分离15次和20次的滤膜通量维持在 $4086.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 附近,不再发生较大幅度的变化.这是由于改性聚四氟乙烯滤膜对少部分油分子的吸附达到饱和所致.

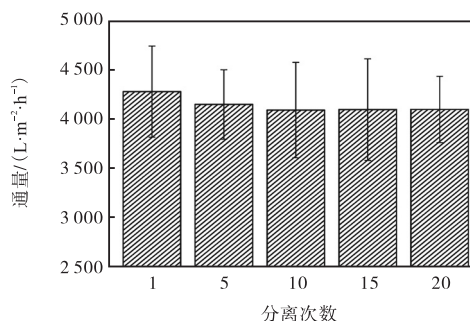


图7 分离次数与通量的关系

Fig. 7 Relationship between separation times and flux

将孔径为 $2\mu\text{m}$ 的改性聚四氟乙烯滤膜分别在2、4 mol/L的盐酸或氢氧化钠溶液中浸泡12 h后,对改性聚四氟乙烯滤膜的耐酸碱性进行测试,测量不同处理方式对改性聚四氟乙烯滤膜通量的影响,结果如图8所示.

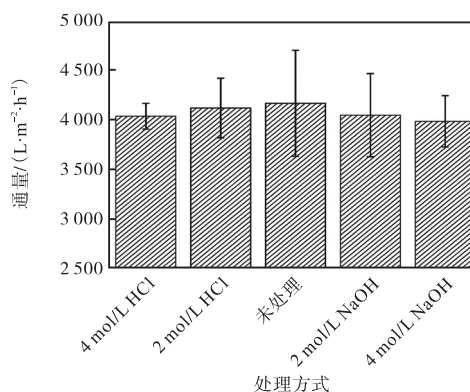


图8 不同处理方式对通量的影响

Fig. 8 Influence of different treatment methods on flux

由图8可见:当酸或碱浓度分别为2 mol/L时,酸使通量平均下降1.16%,碱使通量平均下降2.88%,通量均在 $4039.9\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以上.当酸或碱浓度分别为4 mol/L时,酸使通量平均下降3.15%,碱使通量平

均下降 4.40%，但通量均维持在 3 976.7 L/(m<sup>2</sup>·h) 以上。这主要是由于纯的聚四氟乙烯滤膜是疏水的<sup>[28]</sup>，而实验采用的亲水型聚四氟乙烯滤膜是在生产过程中采用亲水聚酯作为支撑物制成的，聚酯在强酸碱的环境下不稳定造成的<sup>[28]</sup>。随着酸碱浓度的升高，改性聚四氟乙烯滤膜的支撑物被酸碱腐蚀，产生的少量降解产物黏附在膜孔内<sup>[28]</sup>，使平均孔径减小，造成通量的降低。在同浓度的酸碱环境下，改性聚四氟乙烯滤膜耐酸性更强，这也是由于聚酯在碱性条件下更易被腐蚀所导致的<sup>[29]</sup>。这些优异的性能体现了聚四氟乙烯具有超强的耐腐蚀性。这种较强的耐酸碱性能使得改性聚四氟乙烯滤膜可以应用于更为复杂的环境中。

### 3 结 语

通过简便的方法对聚四氟乙烯滤膜进行修饰、改性后制备出具有疏水亲油性的改性聚四氟乙烯滤膜并进行表征。通过研究改性聚四氟乙烯滤膜的孔径对分离通量的影响，发现 2 μm 的分离通量达到最佳，为 4 159.7 L/(m<sup>2</sup>·h)，适合应用于大量含油废水的分离。在研究改性聚四氟乙烯滤膜对不同种类油水混合物的分离效率影响时，发现分离效率均高于 96.7%。在相同条件下对氯仿的分离效率最高，为 98.5%；对汽油的分离效率最低，为 96.7%。在稳定性测试中发现，改性聚四氟乙烯滤膜的重复性优良，分离 20 次后，通量均在 4 080.4 L/(m<sup>2</sup>·h) 以上。分离 15 ~ 20 次的通量基本稳定在 4 086.2 L/(m<sup>2</sup>·h) 附近。在耐酸碱测试中发现，在 4 mol/L 的盐酸或氢氧化钠中，分离通量可以达到 3 976.7 L/(m<sup>2</sup>·h) 以上。同浓度的酸碱相比，改性聚四氟乙烯滤膜的耐酸性更强。这些优异的性质，使制备出的改性聚四氟乙烯滤膜有望应用于极端恶劣环境中的油水分离。

#### 参考文献：

- [ 1 ] Jernelöv A. Environmental effects of terrestrial oil spills[J]. *Encyclopedia of the Anthropocene*, 2018, 1: 323–335.
- [ 2 ] Leschine T M. Oil spills and the social amplification and attenuation of risk[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, 7(1/2): 63–73.
- [ 3 ] Liu Y Q, Zhang Y L, Fu X Y, et al. Bioinspired underwater superoleophobic membrane based on a graphene oxide coated wire mesh for efficient oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(37): 20930–20936.
- [ 4 ] Guo Z, Liu W, Su B L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(2): 335–355.
- [ 5 ] 郭志光, 刘维民. 仿生超疏水性表面的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(6): 721–726.
- [ 6 ] 陈洪燕, 江雷. 受生物启发特殊浸润表面的设计和制备[J]. *生命科学*, 2008, 20(3): 323–330.
- [ 7 ] Chen F, Song J, Liu Z, et al. Atmospheric pressure plasma functionalized polymer mesh: An environmentally friendly and efficient tool for oil/water separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6828–6837.
- [ 8 ] Ju J, Wang T, Wang Q. Superhydrophilic and underwater superoleophobic PVDF membranes via plasma-induced surface PEGDA for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 151–157.
- [ 9 ] Brown P S, Bhushan B. Mechanically durable, superoleophobic coatings prepared by layer-by-layer technique for anti-smudge and oil-water separation[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8701.
- [ 10 ] Feng L, Zhang Z, Mai Z, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(15): 2012–2014.
- [ 11 ] Shi H, He Y, Pan Y, et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO<sub>2</sub> decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 506: 60–70.
- [ 12 ] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(35): 12999–13003.
- [ 13 ] 陈东. 聚多巴胺基复合薄膜研究取得新进展[J]. *功能材料信息*, 2010, 7(5): 94.
- [ 14 ] Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films[J]. *Langmuir*, 2011, 27(23): 14180–14187.
- [ 15 ] Wang Z, Xu C, Lu Y, et al. Microplasma-assisted rapid, chemical oxidant-free and controllable polymerization of dopamine for surface modification[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(30): 4388–4392.
- [ 16 ] Yilmaz F, Kose K, Sari M M, et al. Bioinspired surface

- modification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) based microbeads via oxidative polymerization of dopamine[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 109: 176–182.
- [ 17 ] 李珍妮, 邓宇巍. 仿贻贝黏附性多巴胺的研究与应用进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(1): 185–190.
- [ 18 ] 徐又一, 蒋金泓, 朱利平, 等. 多巴胺的自聚-附着行为与膜表面功能化[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(3): 32–38.
- [ 19 ] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426–430.
- [ 20 ] Pipatchanchai T, Srikulkit K. Hydrophobicity modification of woven cotton fabric by hydrophobic fumed silica coating[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, 44(2): 119–123.
- [ 21 ] Huang S. Mussel-inspired one-step copolymerization to engineer hierarchically structured surface with superhydrophobic properties for removing oil from water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 17144–17150.
- [ 22 ] Kang S M, You I, Cho W K, et al. One-step modification of superhydrophobic surfaces by a mussel-inspired polymer coating[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(49): 9401–9404.
- [ 23 ] Yang H C, Pi J K, Liao K J, et al. Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12566–12572.
- [ 24 ] Cao Y, Zhang X, Tao L, et al. Mussel-inspired chemistry and Michael addition reaction for efficient oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4438–4442.
- [ 25 ] Waite J H, Tanzer M L. Polyphenolic substance of *Mytilus edulis*: Novel adhesive containing L-dopa and hydroxyproline[J]. *Science*, 1981, 212(4498): 1038–1040.
- [ 26 ] Kim H W, McCloskey B D, Choi T H, et al. Oxygen concentration control of dopamine-induced high uniformity surface coating chemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2): 233–238.
- [ 27 ] Zhang X, Liu M, Zhang Y. Combining mussel-inspired chemistry and the Michael addition reaction to disperse carbon nanotubes[J]. *RSC Advance*, 2012, 2(32): 12153–12155.
- [ 28 ] Gao L, McCarthy T J. Teflon is hydrophilic. Comments on definitions of hydrophobic, shear versus tensile hydrophobicity, and wettability characterization[J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9183–9188.
- [ 29 ] 王磊, 赵睿, 刘罡. 一种基于乙醇酸的聚酯-酰胺降解[J]. *化工生产与技术*, 2006, 13(4): 23–26.

责任编辑: 周建军