

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.08.009

# HPAMAM@PLA 复合纤维膜对水溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附

胡锦涛, 杨文, 陆宇升, 李雨晴

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章通过静电纺丝技术制备聚乳酸(PLA)电纺纤维膜,再利用浸泡-交联方法将合成的超支化聚酰胺-胺(HPAMAM)与 PLA 电纺纤维膜结合制备 HPAMAM@PLA 复合纤维膜,并对 HPAMAM@PLA 复合纤维膜的结构和对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程进行研究。吸附结果表明:复合纤维膜可有效去除水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ ;复合纤维膜的最佳吸附 pH 值为 6;其吸附过程符合准二级动力学模型,等温吸附模型符合 Langmuir 等温吸附模型,随着温度和水溶液中初始  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度增加膜的吸附量也随之增加,理论最大饱和吸附量可达到 70.57 mg/g。

**关键词:**聚乳酸(PLA);超支化聚酰胺-胺(HPAMAM);膜改性;铜;吸附

**中图分类号:**TB324 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)08-1066-06

## Adsorption of $\text{Cu}^{2+}$ in aqueous solution by HPAMAM@PLA composite fiber membrane

HU Jintao, YANG Wen, LU Yusheng, LI Yuqing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Poly(lactic acid)(PLA) electrospinning fiber membrane was prepared via electrospinning, and then the hyperbranched poly(amido-amine)(HPAMAM) was used to modify PLA electrospinning fiber membrane by soaking and cross-linking to prepare HPAMAM@PLA composite fiber membrane. The structure of HPAMAM@PLA composite fiber membrane and the adsorption process of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution were studied. The results show that the composite fiber membrane can effectively remove  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution. The suitable pH value for  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption is 6. The adsorption process is in accordance with the pseudo-second-order kinetic model. The isothermal adsorption experiments indicate that Langmuir isothermal adsorption model is more suitable in describing the adsorption behavior. With the increase of temperature and initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in aqueous solution, the adsorption capacity of the composite fiber membrane also increases. The theoretical maximum saturated adsorption capacity can reach 70.57 mg/g.

**Key words:** poly(lactic acid)(PLA); hyperbranched poly(amido-amine)(HPAMAM); membrane modification; copper; adsorption

## 0 引言

随着现代工业化进程的不断加快<sup>[1]</sup>,工业排放带来了大量的重金属离子(如镉、铬、铜、汞、铅等)会对人类的生态环境造成严重的危害<sup>[2-4]</sup>,此外重

金属离子有高毒性,不被生物体所降解且容易在生命体中富集<sup>[5-7]</sup>,从而引发各种疾病,对人们的生命健康构成极大的威胁<sup>[8-9]</sup>。化学沉淀法<sup>[10]</sup>、电化学法<sup>[11]</sup>、膜分离法<sup>[12]</sup>、生物富集法<sup>[13]</sup>和吸附法<sup>[14]</sup>是目前最为常见的处理水体中重金属离子的主要方

收稿日期:2023-03-13;修回日期:2023-06-05

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(2208085ME117)

作者简介:胡锦涛(1996—),男,安徽六安人,合肥工业大学硕士生;

杨文(1973—),女,安徽合肥人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:hfutyw@163.com.

法。其中,吸附法由于操作相对简单、效率高以及成本低廉,被认为最有应用前景。目前各类有机和无机的吸附剂已被广泛使用<sup>[15-19]</sup>,例如壳聚糖、蒙脱土或磁性氧化铁等。

超支化聚酰胺-胺(HPAMAM)是一类高度支化且结构存在着大量的氨基<sup>[20]</sup>的高分子聚合物,这些氨基可以与重金属离子进行螯合<sup>[21-22]</sup>。目前 HPAMAM 往往是通过逐步接枝改性<sup>[23-24]</sup>的方法引入到吸附体系中,但是接枝难度随着反应进程逐渐增大,难以获得高代数的 HPAMAM。

本研究以具有可降解<sup>[25]</sup>、生物环保<sup>[26]</sup>特性且具有大比表面积和高孔隙率<sup>[27]</sup>的聚乳酸(PLA)电纺纤维膜为载体,通过浸泡-交联方法将 HPAMAM 巧妙地引入到纤维膜表面制成了重金属离子吸附剂;并研究了该复合纳米纤维膜对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程,探究不同因素对吸附效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甲醇(MeOH)、丙酮、乙二胺(EDA)均购于国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷(DCM)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、聚乙二醇二缩水甘油醚(PEG-DGE,  $M_n=500$ )、二乙基二硫代氨基甲酸钠均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;五水合硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )购于合肥工业大学化学试剂厂;PLA 购于美国 Nature Works 公司。其他试剂均为分析级,使用时无需进一步纯化。所有溶液均用去离子水制备。

### 1.2 仪器

采用 Nicolet FTIR 6700 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)对纤维膜进行表征。通过 Gemini-iSEM500 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对纤维膜表面形貌进行观察。pH 值调节通过 PHS-3E 型酸度计监测。溶液中铜离子质量浓度由 UV-2550 型紫外分光光度计在室温下测试。荧光光谱在 F-2700 荧光分光光度计上测试。

### 1.3 HPAMAM 的合成

制备方法依照文献<sup>[28]</sup>,将 3.08 g (0.02 mol) MBA 和 1.20 g (0.02 mol) EDA 加入到 40 mL 的 MeOH 与  $\text{H}_2\text{O}$  (体积比为 8 : 2) 的混合溶剂中;在 50 °C 恒温水浴和氮气保护下反应 24 h;所得产

物在大量冰丙酮中沉淀 2 次,将沉淀后的聚合物移入真空干燥箱中,在 50 °C 下真空干燥 24 h,得到黄色固体,最后将干燥后的样品移入保干器中备用。

### 1.4 PLA 电纺纤维膜的制备

将 6 g 的 PLA 溶解于 50 mL 的 DCM 与 DMF (体积比为 7 : 3) 混合溶剂中得到质量分数为 10% 的 PLA 纺丝溶液。将 PLA 纺丝溶液倒入静电纺丝注射器中,然后调节注射器与接收器间的距离为 10 cm,设定工作电压为 20 kV,在室温条件下进行静电纺丝 6 h。将制得的纤维膜置于 50 °C 真空烘箱中干燥 3 h,最后得到厚度为  $(0.50 \pm 0.05)$  mm 的 PLA 电纺纤维膜。

### 1.5 HPAMAM@PLA 复合纤维膜的制备

裁剪 2 cm × 2 cm PLA 电纺纤维膜,浸没到 HPAMAM 质量分数为 2% 的甲醇溶液中,浸泡 30 min 后向 HPAMAM 溶液中加入 PEG-DGE,并在 50 °C 下加热 10 min;将处理后的 PLA 电纺纤维膜取出放入通风橱中使多余的甲醇溶液挥发,待挥发完全后放入 50 °C 的烘箱中常压干燥 24 h。

### 1.6 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附实验

将一定质量干燥的 HPAMAM@PLA 复合纤维膜置于不同初始质量浓度、不同 pH 值和不同温度的  $\text{CuSO}_4$  溶液的烧杯中,吸附 24 h<sup>[29]</sup>。溶液的 pH 值由 0.10 mol/L 或 0.01 mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液调节。溶液温度通过恒温水浴锅进行控制。溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  质量浓度通过二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法进行分析测量<sup>[30]</sup>。

HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量计算公式为:

$$Q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (1)$$

其中:  $Q_t$  为  $\text{Cu}^{2+}$  在  $t$  时的吸附量;  $\rho_0$  为  $\text{Cu}^{2+}$  溶液初始质量浓度;  $\rho_t$  为  $t$  时  $\text{Cu}^{2+}$  溶液质量浓度;  $m$  为 HPAMAM@PLA 复合纤维膜的质量;  $V$  为  $\text{Cu}^{2+}$  溶液体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

3 种不同形态膜的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出:在  $1753 \text{ cm}^{-1}$  处出现的峰是 PLA 的 C=O 特征吸收峰<sup>[31]</sup>;  $1534$ 、 $1643 \text{ cm}^{-1}$  处出现的峰为仲酰胺和伯酰胺上的 N-H 变形振动峰<sup>[32]</sup>,相较于原始 PLA 来说,改性后的

HPAMAM@PLA 复合纤维膜在这 2 个位置同样也出现了明显的峰,说明含有酰胺键,从而说明经过改性处理后,HPAMAM 附着在了 PLA 电纺纤维膜的表面。此外,HPAMAM 在  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近和  $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  处有明显的峰,前者是伯酰胺和仲酰胺中的 N—H 振动峰,后者是  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰<sup>[29]</sup>,相较于原始的 PLA,经过 HPAMAM 改性后的 PLA 在  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近和  $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  处的峰信号均有加强,表明 HPAMAM 包覆到 PLA 纤维表面。

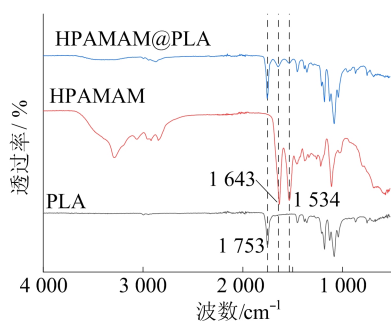


图 1 3 种不同形态膜的 FTIR 谱图

利用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 对 HPAMAM@PLA 复合纤维膜和浸泡 HPAMAM 但未交联的 PLA 膜进行分析,结果如图 2 所示。

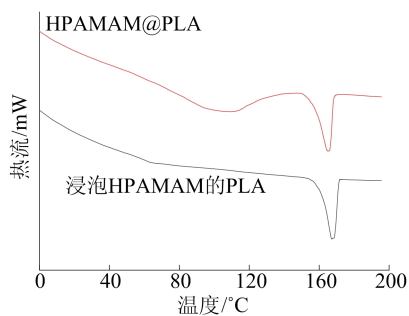
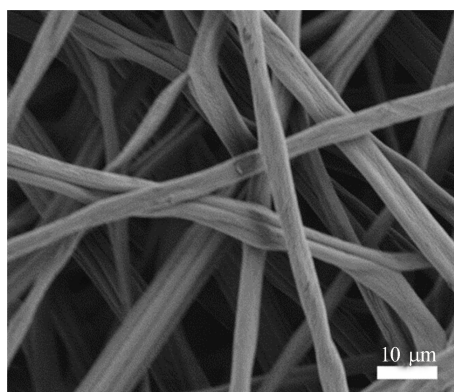


图 2 不同膜的 DSC 曲线

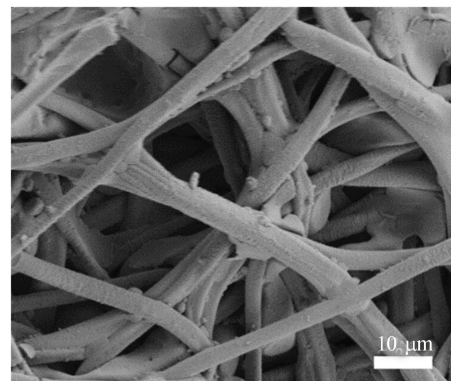
为了进一步确定通过浸泡、交联 HPAMAM 附着到 PLA 纤维的表面,采用 SEM 对纤维膜的表面形貌和结构进行观察,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,未经过处理的 PLA 纤维表面光滑,然而经过处理的 PLA 纤维表面变得粗糙,且直径有少许增大。

另外,通过 SEM 图也可以证明经过处理后,HPAMAM 包裹到了 PLA 纤维的表面,从而进一步证明通过浸泡、交联处理成功地制备出 HPAMAM@PLA 复合纤维膜。



(a) PLA 电纺纤维膜



(b) HPAMAM@PLA 复合纤维膜

图 3 PLA 和 HPAMAM@PLA 的 SEM 照片

## 2.2 pH 值对复合纤维膜吸附 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

溶液的 pH 值是控制吸附剂吸收金属离子的最重要参数之一。在  $30\ ^\circ\text{C}$  下 pH 值范围从 4~8 内,研究了 pH 值对 HPAMAM@PLA 复合纤维膜吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响,结果如图 4 所示。

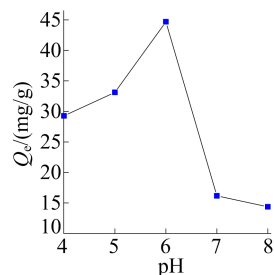


图 4 pH 值对 HPAMAM@PLA 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的影响

从图 4 可以看出,HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程受 pH 值影响。当 pH 值小于 6 时,随 pH 值的增大,复合纤维膜的吸附量不断升高;当 pH 值等于 6 时吸附量达到最大值;当 pH 值大于 6 时吸附量下降。出现这种现象的原因可能是当 pH 较低时,氨基会与  $\text{H}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  同时发生吸附作用,在水溶液体系中两者存在着竞争作用,从而导致对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附能力下降。当 pH 值不断增大时, $\text{H}^+$  对  $\text{Cu}^{2+}$  的竞争作用减弱,

因此  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量不断升高。而当 pH 值大于 6 时水溶液中的  $\text{OH}^-$  含量增多,  $\text{Cu}^{2+}$  以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  形式从水溶液中沉淀出来<sup>[33]</sup>, 水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  含量减少, 从而使得吸附量降低。因此 pH 值等于 6 时, HPAMAM@PLA 复合纤维膜对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果最佳。

### 2.3 吸附动力学分析

为了探究 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程, 在 30 °C 下研究 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附量随时间的变化过程。HPAMAM@PLA 复合纤维膜  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学模型如图 5 所示。图 5 中: 铜离子溶液初始质量浓度为 50 mg/L, 纤维膜质量为 100 mg, 纤维膜质量在铜离子溶液的投加量为 0.5 g/L。

由图 5a 可知, HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量随着时间的延长而增大, 在 360 min 时达到吸附平衡。

为了确定 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附的动力学参数, 本文利用准一级动力学

模型和准二级动力学模型拟合吸附动力学数据<sup>[29]</sup>, 2 种模型分别为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

其中:  $Q_t$  为在  $t$  时吸附剂对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量;  $Q_e$  为在吸附达到平衡时的吸附量;  $K_1$  和  $K_2$  分别为准一级和准二级动力学模型反应速率常数。

HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学吸附数据通过准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合, 结果如图 5b 和图 5c 所示。

从拟合结果可以看出, 准二级动力学模型的相关系数 ( $R^2 = 0.997$ ) 要高于准一级动力学相关系数 ( $R^2 = 0.955$ ), 因此 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程更符合准二级动力学模型, 这表明 HPAMAM@PLA 复合纤维膜在对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程中的吸附速率可能是受化学相互作用控制的<sup>[34]</sup>。

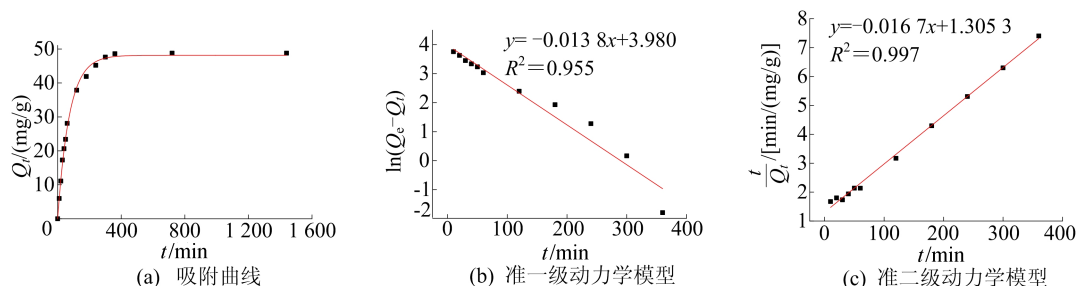


图 5 30 °C 下复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程的吸附曲线、准一级和准二级动力学模型

### 2.4 吸附热力学分析

温度通常对于吸附过程有较大影响, 在不同的温度下, 吸附材料对重金属离子的吸附量会有很大不同。在不同温度下 (30、40、50、60 °C) HPAMAM@PLA 复合纤维膜对不同初始质量浓度 (30、40、50、60、70 mg/L)  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线如图 6 所示, 其中复合纤维膜质量为 20 mg, 复合纤维膜质量在铜离子溶液的投加量为 0.5 g/L。结果表明, 在相同温度条件下, HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡吸附量  $Q_e$  随着  $\text{Cu}^{2+}$  的平衡质量浓度  $\rho_e$  的增大而增大。随着体系温度的升高, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  运动速度加快, 平衡吸附量  $Q_e$  也逐渐提高。

通过 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型来模拟等温吸附线<sup>[29]</sup>, 拟合结果如图 6 所示, 拟合数据见表 1 所列。2 种模型分别

如下:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{\rho_e}{Q_{\max}} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (5)$$

其中:  $Q_{\max}$  为饱和吸附量;  $b$  为溶质与吸附剂之间亲和力的 Langmuir 吸附系数;  $K_f$  和  $n$  分别为与吸附量和吸附强度相关的 Freundlich 常数。

拟合结果表明, HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程的 Langmuir 等温吸附模型在不同温度下的相关系数均要高于 Freundlich 的相关系数, 因此 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型, 其吸附过程为单分子层吸附过程<sup>[34]</sup>。同时通过 Langmuir 等温吸附模型计算可得 HPAMAM@PLA 对  $\text{Cu}^{2+}$  的最大饱和吸附量可达到 70.57 mg/g, 而且

HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  在不同温度下的 Langmuir 吸附系数在逐渐增大,这可能

与 HPAMAM 随着温度升高链段在水溶液中逐渐舒展有关。

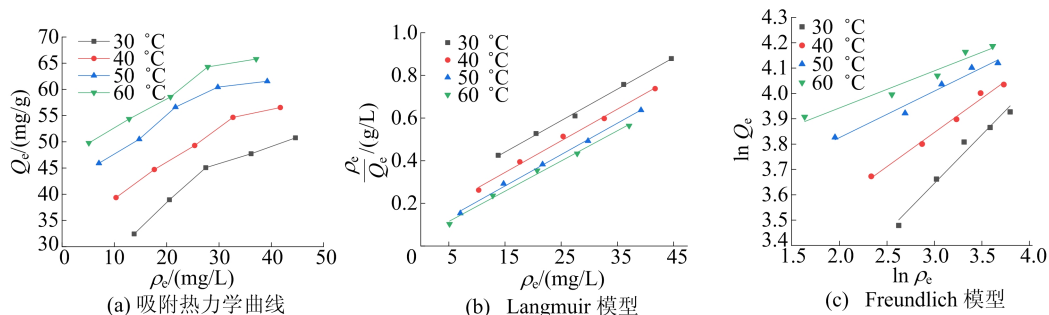


图 6 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附过程的吸附热力学曲线、Langmuir 模型和 Freundlich 模型

表 1 不同温度下 Langmuir 和 Freundlich 模型等温线参数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\max}/(\text{mg/g})$	$b/(\text{L/mg})$	$R^2$	$K_f/(\text{mg/g})$	$n$	$R^2$
30	67.797	0.067	0.997	12.136	2.611	0.969
40	67.431	0.121	0.994	20.837	3.706	0.986
50	67.981	0.242	0.996	31.779	5.450	0.962
60	70.572	0.319	0.993	38.480	6.832	0.942

### 3 结 论

本文通过静电纺丝法以及浸泡-交联的方法制备了 HPAMAM@PLA 复合纤维膜,研究了 HPAMAM@PLA 复合纤维膜对水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力。结果表明:通过 HPAMAM 含有的丰富的氨基结构可以为该复合纤维膜去除水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  提供有效的吸附位点;吸附过程的适宜 pH 值为 6,符合准二级动力学模型,可以在 6 h 内完成吸附过程;等温吸附模型符合 Langmuir 等温吸附模型,理论最大饱和吸附量可以达到 70.57 mg/g。

本文研究结果表明,所制备的 HPAMAM@PLA 复合纤维膜作为吸附剂去除水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  具有很好的应用价值。

### [参 考 文 献]

- [1] JIANG Z J, LIN B Q. China's energy demand and its characteristics in the industrialization and urbanization process: a reply[J]. Energy Policy, 2013, 60: 583-585.
- [2] WU Q H, ZHOU H C, TAM N F Y, et al. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: implications for the dispersal of heavy metals [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 104(1/2): 153-161.
- [3] HU Y A, HE K L, SUN Z H, et al. Quantitative source apportionment of heavy metal(loid)s in the agricultural soils of an industrializing region and associated model uncertainty [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122244.
- [4] 卢新哲,谷安庆,张言午,等.天台耕地土壤重金属污染及生态风险评价[J].合肥工业大学学报(自然科学版), 2019, 42(7): 978-987.
- [5] ZHOU H, YANG W T, ZHOU X, et al. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016, 13(3): 289.
- [6] WANG K, QIAO Y H, ZHANG H Q, et al. Bioaccumulation of heavy metals in earthworms from field contaminated soil in a subtropical area of China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 148: 876-883.
- [7] RAEHSLER S L, CHOUNG R S, MARIETTA E V, et al. Accumulation of heavy metals in people on a gluten-free diet [J]. Clinical Gastroenterology and Hepatology, 2018, 16(2): 244-251.
- [8] VELLINGIRI B, SURIYANARAYANAN A, SELVARAJ P, et al. Role of heavy metals (copper (Cu), arsenic (As), cadmium (Cd), iron (Fe) and lithium (Li)) induced neurotoxicity[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134625.
- [9] CHOWDHURY S, MAZUMDER M A J, AL-ATTAS O, et al. Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries[J]. Science of the Total Environment, 2016, 569/570(1): 476-488.
- [10] BORA A J, DUTTA R K. Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 31: 100839.

- [11] LIU C, WU T, HSU P C, et al. Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 6431-6437.
- [12] CHEN C, LIU Q, CHEN W X, et al. A high absorbent PVDF composite membrane based on  $\beta$ -cyclodextrin and ZIF-8 for rapid removing of heavy metal ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 120993.
- [13] YAO X, NIU Y D, LI Y Z, et al. Heavy metal bioaccumulation by *Miscanthus sacchariflorus* and its potential for removing metals from the Dongting Lake wetlands, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 20003-20011.
- [14] 张瑞钢, 钱家忠, 陈钰辉, 等. 玉米和小麦秸秆生物炭对土壤重金属污染修复实验研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2022, 45(3): 347-355.
- [15] HONGA H J, LIMB J S, HWANG J Y, et al. Carboxymethylated cellulose nanofibrils (CMCNFs) embedded in polyurethane foam as a modular adsorbent of heavy metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 136-142.
- [16] UPADHYAY U, SREEDHAR I, SINGH S A, et al. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117000.
- [17] DURAIRAJ A, SAKTHIVEL T, RAMANATHAN S, et al. Conversion of laboratory paper waste into useful activated carbon: a potential supercapacitor material and a good adsorbent for organic pollutant and heavy metals[J]. *Cellulose*, 2019, 26: 3313-3324.
- [18] AMENAGHAWON A N, ANYALEWECHI C L, DARMOKOESOEMO H, et al. Hydroxyapatite-based adsorbents: applications in sequestering heavy metals and dyes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 113989.
- [19] CHENG T H, SANKARAN R, SHOW P L, et al. Removal of protein wastes by cylinder-shaped NaY zeolite adsorbents decorated with heavy metal wastes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 761-772.
- [20] LIANG X, LI X J, LIU X Y, et al. Hyperbranched poly(ester ether)s as an amplified fluorescence sensor for selective and sensitive Fe<sup>3+</sup> detection and bioimaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: e51865.
- [21] SUN H Y, JI Z C, HE Y, et al. Preparation of PAMAM modified PVDF membrane and its adsorption performance for copper ions[J]. *Environmental Research*, 2021, 204: 111943.
- [22] BAO X, WU Q L, SHI W X, et al. Polyamidoamine dendrimer grafted forward osmosis membrane with superior ammonia selectivity and robust antifouling capacity for domestic wastewater concentration [J]. *Water Research*, 2019, 153: 1-10.
- [23] HAYATI B, MALEKI A, NAJAFI F, et al. Super high removal capacities of heavy metals (Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>) using CNT dendrimer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 336: 146-157.
- [24] LUAN L P, TANG B T, LIU Y, et al. Direct synthesis of sulfur-decorating pamam dendrimer/mesoporous silica for enhanced Hg(II) and Cd(II) adsorption[J]. *Langmuir*, 2022, 38: 698-710.
- [25] MAGIERA A, MARKOWSKI J, PILCH J, et al. Degradation behavior of electrospun pla and pla/cnt nanofibres in aqueous environment[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018: 1-15.
- [26] DUBEY S P, THAKUR V K, KRISHNASWAMY S, et al. Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: synthesis, processing and applications[J]. *Vacuum*, 2017, 146: 655-663.
- [27] MUNTEANU B S, SACARESCU L, VASILIU A L, et al. Antioxidant/antibacterial electrospun nanocoatings applied onto pla films[J]. *Materials*, 2018, 11: 1973.
- [28] WANG H, LIU H C, CAO Z X, et al. Room-temperature autonomous self-healing glassy polymers with hyperbranched structure[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(21): 11299-11305.
- [29] LEI Z H, GAO W H, ZENG J S, et al. The mechanism of Cu(II) adsorption onto 2, 3-dialdehyde nano-fibrillated celluloses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115631.
- [30] 环境保护部. 水质铜的测定二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法: HJ 485—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 1-7.
- [31] SHEN B F, LU S L, SUN C F, et al. Effects of amino hyperbranched polymer-modified carbon nanotubes on the crystallization behavior of poly (l-lactic acid) (PLLA)[J]. *Polymers*, 2022, 14: 2188.
- [32] LEE S H, LEE J H, KIM S Y, et al. Micro-hydrogel particles consisting of hyperbranched polyamidoamine for the removal of heavy metal ions from water[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 10012.
- [33] WANG F, YU J X, CHIA R, et al. An amino-functionalized ramie stalk-based adsorbent for highly effective Cu<sup>2+</sup> removal from water adsorption performance and mechanism[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 117: 511-522.
- [34] NIZAM T, THOMAS M, GEORGE M, et al. Adsorption efficiency of sol-gel derived nano metal ferrites, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ni, Zn, Cu) on the removal of Cr(VI) ions from aqueous solution[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2022, 101: 618-629.

(责任编辑 吴亮)