

智能型高分子膜的制备及应用研究进展

杜春慧, 吴春金, 吴礼光

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 浙江 杭州 310012)

摘要:膜材料的智能化是当今分离材料领域发展的一个新方向。讨论了环境响应型智能膜材料的分类、制备方法及其环境响应特性等,分析了智能膜的应用现状及其应用前景,并展望了智能膜技术今后的研究和发展方向。

关键词:智能膜;智能高分子;环境响应性

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0027-04

Research process in preparation of intelligent polymer membranes and their application

DU Chun-hui, WU Chun-jin, WU Li-guang

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Intelligent polymer membranes are becoming a new direction for separation materials in recent years. In this paper, the categories, preparation methods of environment-responsive intelligent membranes and their environment-sensitive properties are discussed. The application status and application prospect are also analyzed. Finally, the research development of intelligent polymer membranes in the future is viewed.

Key words: intelligent membrane; intelligent polymer; environmental-responsive properties

膜技术是一种高效的流体分离技术,与传统的分离技术(如蒸馏等)相比具有效率高、能耗低、操作简便、对环境无污染等特点,在节能降耗、清洁生产 and 循环经济中发挥着越来越重要的作用。在膜分离中,膜材料起着关键作用,目前人们对高分子膜材料的研究逐渐从传统商品化膜材料向功能性、智能化膜材料的方向发展。与传统商品分离膜不同,智能膜中含有对外界刺激做出可逆反应的基团或链段,从而使膜的结构随外界刺激变化而可逆地改变,导致膜性能如孔径大小、亲/疏水性等的改变,从而控制膜的通量,提高膜的选择性。目前,膜材料的智能化已成为当今分离材料领域发展的一个新方向。智能膜在控制释放、化学分离、生物医药、化学传感器、人工脏器、水处理等许多领域具有重要的潜在应用价值^[1-2]。

1 智能高分子膜制备

智能膜制备方法主要有成膜物质功能化法、表面改性法和共混法等。

1.1 成膜物质功能化法

成膜物质功能化法主要是通过化学反应将功能

性物质连接在成膜物质上,然后将其通过浇铸或相转化法直接成膜,这是制备整体性智能膜的常用方法。美国的 Gudeman 等^[3]通过共混交联法制备了具有互穿网络结构的聚乙烯醇/聚丙烯酸 pH 响应型智能膜,该膜对尿素、愈创木酚甘油酯、L-色氨酸,VB₁₂具有不同的选择渗透特性。天津工业大学 Wang 等^[4]以聚偏氟乙烯(PVDF)为大分子引发剂,采用原子转移自由基聚合(ATRP)法制备了 PVDF-g-PNIPA 接枝共聚物,并通过相转化法制备了 PVDF-g-PNIPA 平板智能膜。同时以碱处理法对 PVDF 粉末进行基体改性,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,制备了 PVDF-g-PNIPA 共聚物,并通过相转移法制备了 PVDF-g-PNIPA 平板膜^[5]。这2种方法所得的 PVDF-g-PNIPA 平板膜均具有很好的温度敏感性。

1.2 表面接枝法

表面接枝法是先通过化学(自由基引发剂、臭氧等)或物理手段(如紫外光、等离子体、高能辐照等)在已有商品聚合物膜表面生成反应活性中心,然后利用这些活性中心引发其他单体在膜表面聚合,从而生成“聚合物刷”。接枝法制备智能膜的

收稿日期:2009-11-18

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y406204);浙江工商大学校级项目(X09-34)

作者简介:杜春慧(1976-),女,博士,副教授,研究方向为环境功能材料,binbindudu@yahoo.com.cn;吴礼光(1964-),男,博士,研究员,研究方向为膜法废水处理与资源化技术,通讯联系人,wulig64@yahoo.com.cn。

示意图如图1所示。接枝法根据自由基产生方式的不同又可分为化学接枝法、等离子体接枝法、光接枝法和高能辐射接枝法等。

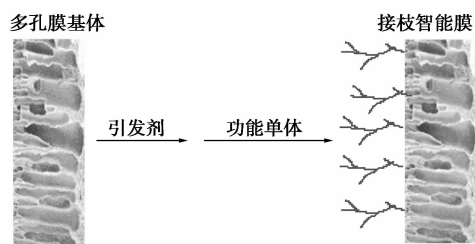


图1 接枝法制备智能聚合物刷示意图

在化学接枝方面,王闻宇等^[5]将PVDF中空纤维膜经碱处理后,将其浸入含有单体*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和溶剂的混合溶液中,然后将中空纤维膜放入一定比例的交联剂和引发剂的混合溶液中进行反应,制备了PVDF-g-PNIPA智能中空纤维膜。Wang等^[6]采用氧化还原引发接枝-填充聚合,制备了具有pH响应的酚酞型聚醚砜(PES-C)分离膜。Chen等^[7]以CuBr/HMTETA为催化体系,将甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)接枝到PVDF微孔膜的表面,制备了具有良好抗污染性和环境响应型膜材料。尽管化学接枝法得到了很大的发展,但是对于常用的分离膜而言,大都是化学惰性的,功能性单体较难在其表面上进行接枝聚合生成“聚合物刷”,并且所使用的溶剂通常有毒有害,易对环境造成污染,因此其应用受到了限制。

在众多的膜表面改性方法中,等离子体改性技术是近年来发展较快的方法。日本科学家成功地运用该技术,分别将聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙基丙烯酸、聚-3-氨基甲酰-1-(对-乙基苄基)吡啶氯化物、聚谷氨酸酯、螺环吡喃的甲基丙烯酸酯链段引入膜表面,制得环境敏感型分离膜^[2]。Ito等^[8]采用等离子体技术将*L*-谷氨酸- γ -苄酯羧酸酐接枝到聚四氟乙烯多孔膜上,然后经碱水解反应和水洗等步骤,制备了具有pH敏感的多肽聚合物刷膜。Yamaguchi等^[9-10]报道了利用等离子体接枝聚合将*N*-异丙基丙烯酰胺和苯并-18-冠-6-丙烯酰胺的共聚物接枝到分离膜上,制得具有离子识别能力的膜。国内褚良银等^[1,11-12]采用等离子体接枝填充聚合将聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)接枝在多孔平板膜的膜孔中,得到了具有温敏性的膜。但是,等离子体接枝聚合用于膜表面改性还存在难以控制引发剂数量和种类的缺点,另外其表面聚合机理研究也有待完善。

表面光接枝聚合由于具有易控制、产物纯净等特点,已广泛地应用于材料的表面改性中。Peng等^[13]采用紫外光引发将甲基丙烯酸接枝到聚乙烯多孔膜上,制备了带有pH敏感性聚合物刷的膜材料,同时Peng等^[14]还采用顺序光接枝技术在聚乙烯(PE)微孔膜接枝了*N*-异丙基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的共聚物,获得了具有多重温度响应的PE多孔膜。此外,研究人员采用光接枝技术分别将聚*N*-异丙基丙烯酰胺、聚4-乙基吡啶和聚甲基丙烯酸等引入大孔或微孔膜表面,制得具有可控渗透性的智能膜。

另外,利用高能射线辐照使膜材料表面产生自由基,引发单体接枝聚合也是一种有效的表面改性手段。Liu等^[15]通过 γ 射线辐照将*N*-异丙基丙烯酰胺接枝到PVDF微孔膜表面,制备了具有温度响应性的膜材料。Shtanko等^[16]用⁶⁰Co射线源辐照浸入*N*-异丙基丙烯酰胺溶液的聚酯(PET)膜和聚丙烯膜,得到温敏型核孔膜材。刘兆民等^[17]将高密度聚乙烯膜(HDPE)在N₂保护下预辐射接枝*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPA)和丙烯酸(AAc),制备了既具有温度敏感性又兼具pH敏感性的水凝胶。此外,付群等^[18]在常温下采用预辐照引发接枝的方法,在四氟乙烯-2-乙基共聚物(ETFE)上接枝丙烯酸(AA)和对苯乙基磺酸钠(SSS),制备了一种含羧基团和磺基团的湿敏膜。然后将该膜制成电阻型湿度传感器,发现在相对湿度(RH)从5%变化到98%时,传感器电阻线性变化范围接近4个数量级,具有响应速度快、湿滞小等特点。

由此可见,接枝法是制备智能型分离膜的强有力工具,近年来得到了极大的发展。但是接枝法也存在自身难以克服的缺点,即膜表面聚合物链段的分子质量和聚合物链段在膜表面的接枝密度难以控制,导致膜表层结构不规整,从而影响了膜的分离。另外,接枝法成本较高,设备复杂,不易实现规模化工业生产。

1.3 共混法

共混改性是近年来制备智能膜的新方法,共混法由于结合了各共混材料的性能,因此具有很大的优势。共混应注意的问题是各共混材料之间的相容性,其优点是:改性与成膜同步进行,工艺简单,不需要繁琐的后处理步骤,极易实现材料的工业化;改性剂能同时覆盖膜表面和膜孔内壁,不会引起膜结构的破坏。共混法在制备亲水性多孔膜方面获得了很大的进步^[19-20],但在智能膜研制方面才刚刚开始。

例如美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)的Hester课题组^[21]合成了一种以PVDF为主链、聚甲基丙烯酸(PMAA)为侧链的两亲性梳状聚合物,通过与PVDF共混制备了具有pH响应性的多孔膜。研究发现,共混膜的通量具有可逆的pH响应性,在pH范围为2~8时,共混膜通量的变化达到1个数量级。王建宇等^[22]通过活性自由基聚合技术分别合成了具有温度和pH响应性的两亲性接枝共聚物PES-g-PAA和PES-g-PNIPA,然后分别将其作为膜添加剂用于膜的改性,得到了具有环境响应性的膜材料。

此外,采用共混法可制备压力响应型膜,该类膜多采用具有良好形状记忆功能的聚氨酯(PU)为基相来制备。如梁海先等^[23]用熔融共混的方法,经熔体纺丝制得PU/PVDF及PU/CaCO₃中空纤维膜,并就所得聚氨酯系中空纤维膜的压力响应性能进行研究。

2 智能膜的分类及环境响应性能

智能膜根据环境刺激信号的不同可分为温度响应膜、pH响应膜、分子识别响应膜、电场响应膜、压力响应膜、光响应膜以及湿敏膜等。

2.1 温度和pH响应性膜

温度响应性智能膜是指当高分子膜所处的环境温度发生变化时,膜的孔径大小、渗透速率等随之发生敏锐的响应以及突跃性变化的分离膜,表现在膜的吸水量和吸溶剂量在某一温度有突发性变化,此时的温度称为最低临界溶液温度(LCST)。聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)由于对温度的响应速度快,并且其低临界溶解温度与人体温度接近(约为32℃),作为生物智能材料具有很大的应用前景,成为近年的研究热点。pH响应膜是指膜的体积或膜孔径及其渗透速率能随环境pH、离子强度的变化而变化的分离膜。pH响应性膜的表面接枝有或带有可离子化的聚合物功能刷,当介质的pH发生变化时,可以接收质子或释放质子,从而表现出pH响应性能。

2.2 分子识别响应膜

分子识别响应膜的主要工作原理基于环境响应高分子和分子识别主体分子而发展起来的。如Ito等^[8,24]利用温度响应高分子聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPA)作为执行器而分子识别主体分子18-冠醚-6作为传感器构成了具有离子识别作用的智能开关膜,其渗透过程示意图如图2所示^[24]。当冠醚

传感器“捕捉”到特殊的离子时会引起PNIPAM链段的LCST发生改变,这个带有主客体复合物的聚合物链段像离子化聚合物链段一样,使其LCST向更高的温度偏移。当外界的温度设定在这2个LCST之间时,聚合物膜呈收缩状态,允许渗透介质通过;但当加入特殊离子时,聚合物膜的LCST升高,聚合物膜呈膨胀状态,使渗透介质无法通过。由于这些特殊离子容易被洗脱,因此该过程具有可逆性。

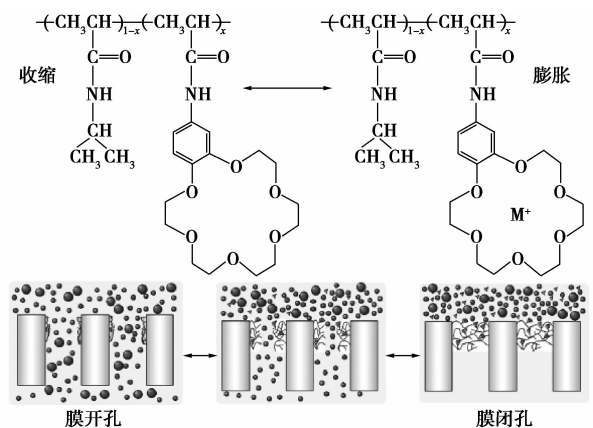


图2 离子响应性智能膜的渗透机理示意图

2.3 电场响应性膜

电场敏感响应膜是指膜的特性受电场影响而改变的高分子分离膜。可用于电场敏感膜的高分子主要有2类:一类是交联的聚电解质即分子链上带有可离子化基团的凝胶,在此类膜中高分子链上的离子与其对离子在电场下受到相反方向的静电作用,使溶剂中的离子在电场的作用下发生迁移,致使凝胶脱水或膨胀,膜孔径也随之发生改变;另一类是导电高分子,如聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔等在进行电化学掺杂、去掺杂或化学掺杂时,聚合物的构象会发生变化,从而导致其体积的收缩或膨胀,进而影响膜的孔径大小。目前,这种导电聚合物膜主要用于对矿物离子、蛋白质的选择性分离、盐截留和药物控释等。

2.4 光响应膜

光敏感响应膜是由于光辐射(光刺激)使膜材料发生体积和膜孔径的变化,从而改变膜分离性能的高分子分离膜。在多孔膜基体上通过化学方法或物理方法固定上光敏感型智能高分子,则可以制备成光照响应型智能膜。光敏感分子通常为偶氮苯及其衍生物、三苯基甲烷衍生物、螺环吡喃及其衍生物和多肽等。

2.5 压力响应膜

压力响应膜是近年来天津工业大学的肖长发等^[25]开发的一种新型功能膜,该膜的制备主要是根据热力学相容理论和聚合物共混界面相分离原理,利用聚合物/聚合物或聚合物/无机微粒之间热力学相容性及物理-机械性能差异使其在纺丝、拉伸、反萃取及洗涤等过程发生界面相分离,从而得到具有界面微孔结构、对分离体系压力变化有明显响应功能的新型中空纤维膜。

2.6 湿敏膜

湿敏膜是近来兴起的新型研究领域,它是在湿度传感的基础上发展而来的。湿敏膜对湿度具有很强的敏感性,当环境湿度发生变化时,由湿敏膜所构成的电阻型湿度传感器的电阻会变化几个数量级,从而表现出膜的湿度敏感性。

3 智能膜的应用研究

温度响应性聚合物膜由于环境条件容易控制,成为人们研究最多的智能膜材料。有人将 PNIPA 接枝于商品膜上制备了温度响应性智能膜,并将其用于膜的亲、疏水吸附分离实验,发现该类膜材料表现出良好的表面自清洁特性。利用膜的这种特性,日本东芝(Toshiba)公司最先将温度响应性智能膜制备成膜组件,用于水处理领域,取得了较好的应用效果^[26]。压力响应膜是近年来国内研发成功的一种新型智能膜材料,该类材料由于具有“压力自感知”的分离功能,可通过调控工作压力,改变中空纤维膜孔的孔径和孔隙率,以解决常规中空纤维膜孔道内嵌入式污染物清洗的问题,对提高中空纤维膜的使用寿命、简化清洗流程、降低成套设备运行成本等具有显著作用。目前基于压力响应性聚偏氟乙烯中空纤维膜的成套水处理装置和应用技术,已经成功应用于纺织、化工、食品、电力等行业废水和生活污水处理与回用,年处理各类水体超过 1 000 万 t,回用率大于 80%,年节约用水 800 万 t 以上,产生了很好的社会效益和经济效益。

总之,智能膜仍是一种发展中的新型膜技术,具有广阔的应用前景,其应用领域还需要人们不断去探索。

4 结语

环境响应性智能膜是基于仿生材料而发展起来的一类新型功能膜,是膜材料今后发展的方向。智能膜在物质的分离提纯、药物控制释放、水处理、化

学传感器和仿生科学等领域均具有潜在的应用前景,被认为将是 21 世纪膜科学与技术领域的重要发展方向之一。

目前智能膜的研究已获得很大的发展,膜的制备方法多种多样,新概念智能膜的种类在不断增加,如近年来新发展的压力响应性膜和湿敏性膜等。今后智能膜还需要从以下几个方面进行研究:①智能膜新的制备理论与制备方法研究;②新概念智能膜的发展;③智能膜的应用研究等。

参考文献

- [1] Chu L Y, Niitsuma T, Yamaguchi T, *et al.* Thermoresponsive transport through porous membranes with grafted PNIPAM gates [J]. *AIChE Journal*, 2003, 49(4): 896 - 909.
- [2] 陈向荣, 苏志国, 马光辉, 等. 智能型分离膜研究[J]. *化学进展*, 2006, 18(9): 1218 - 1224.
- [3] Gudeman L F, Peppas N A. pH-sensitive membranes from poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks [J]. *J Membrane Sci*, 1995, 107: 239 - 248.
- [4] Wang W Y, Chen L, Yu X. Preparation of temperature sensitive poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes grafted with *N*-isopropyl acrylamide by a novel approach [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101: 833 - 837.
- [5] 王闻宇. 聚偏氟乙烯智能膜的制备及其性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2006.
- [6] Wang M, An Q F, Wu L G, *et al.* Preparation of pH-responsive phenolphthalein poly(ether sulfone) membrane by redox-graft pore-filling polymerization technique [J]. *J Membr Sci*, 2007, 287: 257 - 263.
- [7] Chen Y W, Liu D M, Deng Q L, *et al.* Atom transfer radical polymerization directly from poly(vinylidene fluoride): Surface and antifouling properties [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2006, 44: 3434 - 3443.
- [8] Ito Y, Ochiai Y, Park Y S, *et al.* pH-Sensitive gating by conformational change of a polypeptide brush grafted onto a porous polymer membrane [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 1619 - 1623.
- [9] Ito T, Yamaguchi T. Controlled release of model drugs through a molecular recognition ion gating membrane in response to a specific signal [J]. *Langmuir*, 2006, 22(8): 3945 - 3949.
- [10] Ito T, Yamaguchi T. Osmotic pressure control in response to a specific signal at physiological temperature using a molecular recognition ion gating membrane [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(20): 6202 - 6203.
- [11] Xie R, Li Y, Chu L Y. Preparation of thermo-responsive gating membranes with controllable response temperature [J]. *J Membr Sci*, 2007, 289(1/2): 76 - 85.
- [12] Yang M, Chu L Y, Li Y, *et al.* Thermo-responsive gating characteristics of poly(*N*-isopropylacrylamide)-grafted membranes [J]. *Chem Eng Technol*, 2006, 29(5): 631 - 636.

(下转第 32 页)

氧丙烷、环氧乙烷和环氯丙烷的共聚物等^[19-22]。

1.1 高分子聚合物凝胶有机溶剂电解质

对于以液态电解质为有机溶剂的太阳能电池,高分子聚合物的加入使形成的凝胶结构在一定程度上抑制了有机溶剂的挥发,提高了电池的稳定性,同时也保证了离子扩散系数。

Wang 等^[23]在 3-甲氧基丙腈基液态电解质中加入偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 P(VDF-HFP)和二氧化硅纳米颗粒制备成凝胶态的准固态电解质。组装成的染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池在 AM 1.5 (AM 为大气质量,表示太阳光的辐射条件,规定 AM 1.5 的太阳辐照度为 100 mW/cm²) 的光照下,开路电压为 721 mV,短路电流为 13.6 mA/cm²,光电转换效率达到了 6.7%,填充因子为 0.692;并且在 80℃ 的温度下对这种太阳能电池加热 30 d 后,其光电转换效率为原始效率的 90% 以上,表现出了良好的热稳定性。

有关高分子聚合物凝胶有机溶剂电解质的研究主要集中在 2 种或多种高分子单体共聚的方法,提高了聚合物凝胶电解质的电导率和机械性能。Kim 等^[18]将丙烯腈 (AN) 和丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚成膜,然后浸泡在液态电解质中,所组装的染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池在 100 mW/cm² 的光强下,开路电压为 0.72 V,短路电流为 6.27 mA/cm²,光电转换效率为 2.4%。戴松元领导的研究小组^[15]采用偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 P(VDF-HFP) 凝胶

液态电解质,实验结果表明,准固态染料敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因子分别达到 0.70 V、15.52 mA/cm²、0.62,光电转化效率为 6.61%,当凝胶剂的加入量为 10% 时,电池效率比液态电解质低约 0.6%。

交联聚丙烯酸是一种交联密度较低的立体网状结构,其分子中包含有大量的极性基团羟基、羧基,作为凝胶剂能较好地与 TiO₂ 和染料分子相结合,有利于电子的传递。魏月琳等^[13]将交联聚丙烯酸颗粒浸入到电解质溶液中,以吸附了 (KI + I₂) 的聚合物/LiClO₄ 和聚合物/NaCl 为准固体电解质组装成染料敏化 TiO₂ 太阳能电池。实验结果表明,当没有加入其他电解质时,聚丙烯酸的电导率为 1.12 mS/cm,说明其具有电解质的性质;当加入其他电解质后所形成凝胶的电导率有较大幅度的提高,其中加入 LiClO₄ 具有较好的效果,这是由于 Li⁺ 半径小,易极化;而 ClO₄⁻ 半径大,易极化变形。此外,电解质的浓度对电导率也有较大影响。LiClO₄ 浓度比较低时, Li⁺ 载流子少,电导率低;随着 LiClO₄ 浓度的增大, Li⁺ 浓度也不断增大,载流子数增多,电导率增大;当加入的 LiClO₄ 质量分数为 0.9% 时,聚丙烯酸凝胶的电导率达到最大,为 4.83 mS/cm;当 Li⁺ 浓度继续增大,电导率反而下降。这是因为 Li⁺ 的迁移主要是由聚合物链段的运动引起的,当 Li⁺ 浓度饱和后,如果继续增大浓度,过多的 Li⁺ 会阻碍聚合物链段的运动,影响电解质的解离,导致电导率

(上接第 30 页)

[13] Peng T, Cheng Y L. pH-Responsive permeability of PE-g-PMAA membranes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76: 778-786.

[14] Peng T, Cheng Y L. PNIPAAm and PMAA co-grafted porous PE membranes; Living radical co-grafting mechanism and multi-stimuli responsive permeability [J]. *Polymer*, 2001, 42: 2091-2100.

[15] Liu Q, Yang Y M, Chen X L, et al. Temperature-sensitive porous membrane production through radiation co-grafting of NIPAAm on/in PVDF porous membrane [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76: 707-713.

[16] Shtanko N I, Kabanov V Y, Apel P Y, et al. Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of 'smart' polymers [J]. *J Membr Sci*, 2000, 179: 155-161.

[17] 刘兆民,肖慧,付群,等. HDPE 预辐射接枝 NIPA/AAc 的性能研究 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2004, 22(5): 271-275.

[18] 付群,王德庆,焦正,等. 预辐射接枝四氟乙烯-乙烯共聚物湿敏膜的制备及特性研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(10): 2111-2114.

[19] 朱利平,王建宇,朱宝库,等. 两性性共聚物的分子设计与合成

及其共混膜性能 [J]. *高分子学报*, 2008(4): 309-315.

[20] Hester J F, Mayes A M. Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation [J]. *J Membr Sci*, 2002, 202: 119-135.

[21] Hester J F, Olugebefola S C, Mayes A M. Preparation of pH-responsive polymer membranes by self-organization [J]. *J Membr Sci*, 2002, 208: 375-388.

[22] 王建宇. 两性性共聚物的分子设计、合成及其共混改性疏水聚合物多孔膜的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

[23] 梁海先,肖长发,胡晓宇,等. 熔纺聚氨酯系中空纤维膜的压力响应性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(12): 130-133.

[24] Ito T, Hioki T, Yamaguchi T, et al. Development of a molecular recognition ion gating membrane and estimation of its pore size control [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(26): 7840-7846.

[25] 肖长发,安树林,封严,等. 压力响应性中空纤维膜及其水处理装置应用技术研究 [J]. *中国科技奖励*, 2008(4): 35.

[26] 松代武士,樱井学,关秀司,等. 温度响应性膜、温度响应性膜组件、及使用它们的膜过滤系统: 中国, 200610144531. 3 [P]. 2006-06-13. ■