

环境响应型微孔膜研究进展

刘振梅 徐志康* 戴清文

(浙江大学材料与化工学院 高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 对微孔膜材料进行表面改性后可得到具有环境响应性的“化学阀”，其渗透、分离性能可随外界环境的变化而相应改变。本文较详细地介绍了这类功能膜的制备方法，重点描述了在不同 pH 值、温度、光等的作用下膜的刺激响应功能及其模型解释。

关键词 环境响应性 表面改性 pH 响应型 温度响应型 机理

Development of Environmental-sensitive Porous Membranes

Liu Zhenmei, Xu Zhikang*, Dai Qingwen

(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hang Zhou, 310027)

Abstract There is an increasing interest in synthetic polymeric materials with surface and permeation properties triggered by environmental stimuli such as temperature, pH, photo field. The present review is concerned with the recent progress in the field of such microporous membranes. The fabrication, stimuli-sensitivity and the mechanism(or model) of environmental-sensitive porous membranes are summarized.

Key word Environmental-sensitivity, Surface modification, pH-Sensitive, Temperature-sensitive

膜作为一种重要的分离材料在现代工业和生活中发挥着非常重要的作用。目前大多数已广泛使用的微孔膜材料的孔径和渗透性能基本不依赖于所处的化学、物理环境而变化^[1]。但是随着工业发展的需要，一种新型分离膜材料——环境响应型功能分离膜材料越来越引起人们的重视。这种膜可通过环境如 pH^[2]、光强度^[3]、温度^[4]、电场强度^[5]、离子强度^[6]等的变化所导致的膜分子构象变化来改变其有效孔径、电荷密度等，从而实现物质透过速度与选择性的调节，就象阀门的开与关一样，因而被形象地称为“化学阀”^[7]（或“智能”分离膜材料）。环境响应性功能膜可以是均相或非均相的水凝胶、含有序区的液晶膜、导电性高分子以及接枝或吸附有响应性高分子链的多孔膜，其中最常见的是在微孔膜上接枝具响应性功能的高分子链。其优点是微孔膜可作为机械支撑，而接枝高分子链由于环境刺激而发生的构象变化则导致膜渗透性能的改变。本文旨在对具有环境响应功能的微孔膜的制备方法、性能及理论研究现状作一综述。

1 环境响应型功能分离膜材料的制备方法

环境响应型功能分离膜的制备方法是多种多样的，例如在微孔膜材料表面涂覆环境响应性

刘振梅 女，25 岁，硕士生，现从事高分子分离膜材料的研究。 *联系人
国家自然科学基金资助项目（20074033）
2001-06-04 收稿，2001-09-20 修回

高分子、环境响应性高分子直接成膜或与另一种高分子共混成膜及在微孔膜表面接枝聚合等。

1.1 涂覆法

根据材料的成膜性能可分为直接法和间接法两种。直接法即在膜的表面直接涂上环境响应型功能高分子^[8], 间接法是将具有环境响应功能的均聚物或共聚物的溶液涂覆在基膜上, 待溶剂蒸发后将聚合物膜从基膜上剥离^[9]。这种方法简单易行, 但存在改性后材料性能不均一、不稳定的缺点, 所以通常与其它方法联用。

1.2 原位填充聚合

对于微孔膜材料, 当在其孔内加入单体及相应引发剂使单体聚合, 即可得到改性的功能膜材料^[10]。

1.3 接枝聚合

最常用的方法如表 1 所示。与其它制备方法相比, 接枝聚合法有以下优点: 接枝链以化学键与微孔膜表面键合, 从而不会在物质透过膜时被溶解, 不会引起接枝链的流失。

表 1 典型的环境响应性微孔膜及其制备方法

微孔膜	单体	制备方法	刺激信号	参考文献
聚偏氟乙烯	丙烯酸	等离子聚合	pH	11a
聚偏氟乙烯	<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	等离子聚合	温度	11b
聚碳酸酯	丙烯酸	等离子聚合	pH	11c
聚碳酸酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	紫外辐射接枝	温度	8
聚丙烯	<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	紫外辐射接枝	温度	11d
聚丙烯	4-乙烯基吡啶	原位聚合	pH	11e
聚四氟乙烯	甲基丙烯酸(含螺吡喃)	等离子聚合	光	11f
聚四氟乙烯	苯基谷氨酸内酯酐	等离子聚合	pH	11g
聚乙烯	<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	紫外辐射接枝	温度	11h
聚乙烯	甲基丙烯酸缩水甘油酯	电子束辐射接枝	pH	11i
聚对苯二甲酸乙二醇酯	<i>N</i> -异丙基丙烯酰胺	⁶⁰ Co-γ射线辐射接枝	温度	11j

通过γ射线、电子束等可使聚合物膜表面产生自由基, 这些自由基可使其它单体聚合, 从而得到接枝有聚合物的改性膜。它能有效地将基膜材料的机械性能与接枝链的化学性能相结合, 得到具有优良性能的环境响应型膜材料。其中最常用的是预辐射法^[12], 即膜表面的聚合物链在辐射源的作用下激发出自由基, 当将膜浸入含接枝单体的溶液时, 自由基引发接枝聚合。这种方法不需要引发剂, 单体未受到辐射而只需与经辐射的膜接触即可发生聚合。在这种情况下接枝度可通过反应时间、辐射剂量和溶液的组成/浓度来加以控制。

将微孔膜浸入单体的溶液中, 在光敏剂的作用下经紫外光的作用引发聚合, 即可接枝上功能响应性高分子^[8]。

在等离子体反应器中, 非聚合性气体被等离子体激发后产生离子、激发态分子、自由基等多种活性离子, 这些活性离子进攻高分子材料表面, 在表面产生活性点, 引发单体聚合, 可得到高分子接枝改性的功能膜材料^[11b]。由于各种等离子体会与膜表面相互作用以及与单体反应, 从而在膜表面形成多种功能基团, 使得该方法制备的膜的表征比较困难; 但另一方面, 等离子体表面处理作用的深度仅涉及表面极薄的一层, 能使界面物性显著改善而本体相对不受影响, 这是其它方法所不能比拟的。

1.4 其它方法

除上述方法外, 还可将具有环境响应功能的单体共聚后经相转移法制备成膜^[13], 或将环境响应型高分子吸附在微孔膜内^[14], 或将两种聚合物共混以得到具有环境响应性的微孔膜材料^[15]等。

2 环境响应型分离膜的性能

环境响应性膜由于其新奇的性能和潜在的工业用途而倍受关注, 科学家们已经设计出各种各样的可调节渗透性能的环境响应性微孔膜。根据外界条件的变化可将环境响应型分为以下几种。

2.1 pH 响应性

研究发现, 微孔膜内的聚电解质对外界 pH 变化特别敏感。例如, 聚羧酸^[16]被离子化以后可使原来的无规线团在带电羧酸基团的静电排斥作用下扩张, 去离子化后又能可逆收缩。最常用的聚电解质为丙烯酸及其衍生物、4-乙烯基吡啶、蛋白质或肽类。

Kinoshita 等^[17a]以间接涂覆法制备了一种两亲性的聚肽接枝膜——L-亮氨酸/*N*^w-(β -氨基乙基)-L-谷氨酸共聚物膜, 并测试了苯乙二醇在不同 pH 下的透过性。经红外光谱分析, 在 pH 由 2 增至 4 时, 620 cm^{-1} 处的吸收增强(图 1), 说明该膜随 pH 减小会发生由 α -螺旋向无规线团的转变。而且当溶液由碱性向弱酸性转变时, 该聚肽膜的水化度发生复杂的变化(图 2)。Sisido 等^[17b]认为两亲性聚肽为带电无规线团时能形成疏水球, 当 pH 从 9 向弱酸性变化时, 由于 Gln(EtNH₂) 基团的部分离子化使得带电链团增多; 当 pH 值继续降至 5 以下, Leu 基团能形成疏水球, 使得水化度 *H* 值下降; 而当 pH 降至 3.5 以下, 疏水球被破坏, *H* 值又有所增加。*H* 值最大出现在约 pH=4.7 处, 并随 Gln(EtNH₂) 接枝量的变化而变化。聚电解质由于水合度的变化而发生膨胀或收缩, 从而影响物质的透过性。

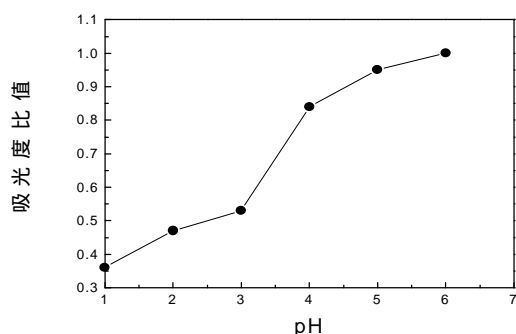


图 1 不同 pH 时 620 cm^{-1} 处的红外吸光度与 pH=7.0 处的比值

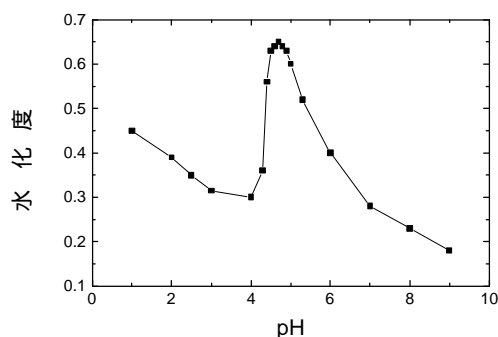


图 2 接枝聚肽膜的水化度随 pH 的变化

Mika 等^[10]将 4-乙烯基吡啶通过原位聚合法固着在微孔聚碳酸酯膜的孔内, 并以各种不同的酸(盐酸、磷酸、醋酸、硫酸等)来调节膜的 pH, 测试不同 pH 下物质透过膜的能力, 结果如图 3 所示。与聚 4-乙烯吡啶不同, 聚丙烯酸(衍生物)的 pH 阀在 pH 低时打开, 在 pH 高时则关闭^[13](图 4)。

对于接枝聚电解质的环境响应型微孔膜材料, 溶剂的组成、金属离子的种类与浓度对响应性能也有较大影响。例如, 对由聚丙烯酰胺和聚丙烯酸接枝的聚偏氟乙烯膜^[11a], 当用于分离甲

醇/水的混合液时,随着甲醇含量的提高,膜的透过性能也显著提高(图 5)。对以聚甲基丙烯酸接枝的聚碳酸酯微孔膜,随着加入的盐溶液浓度的增大,在高 pH 区域该膜的水透过性能对 pH 的响应性逐渐减弱^[11c](图 6)。

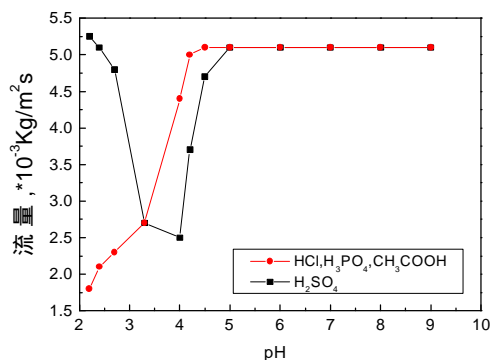


图 3 水流量随 pH 的变化
压力 $p=100\text{kPa}$

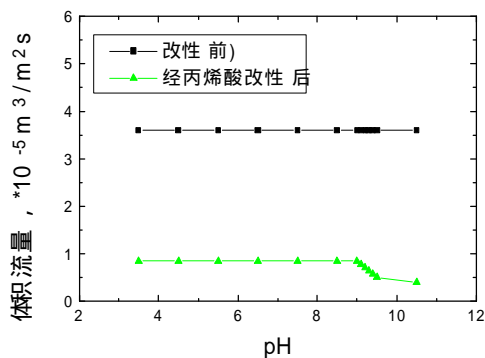


图 4 不同 pH 下水的体积流量变化

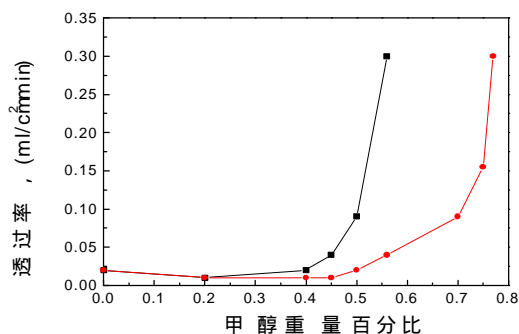


图 5 甲醇含量对透过率的影响
(■) 聚丙烯酰胺接枝膜, (●) 聚丙烯酸接枝膜

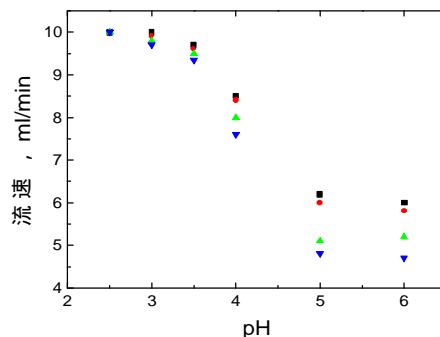


图 6 加入的盐浓度对水流速的影响
(■) 氯化钠浓度=0 mol/l, (●) 氯化钠浓度=0.01 mol/l, (▲) 氯化钠浓度=0.05 mol/l, (▼) 氯化钠浓度=0.1 mol/l

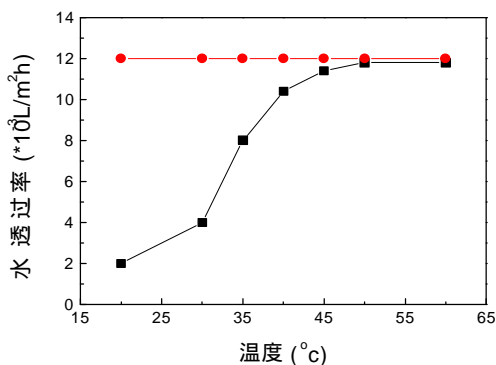


图 7 温度对水流量的影响
(■) 聚 N-异丙基丙烯酸酰胺接枝膜; (●) 未改性膜

2.2 温度响应性

这种功能膜材料可通过温度的变化来可逆调节物质的透过性能。对基膜材料改性或使温敏

单体与其它单体共聚即可得到温度响应性功能分离膜材料（见表 1）。

表 2 甲基丙烯酸-*N*, *N*-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)与丙烯酰胺(AAm)共聚物的 LCST 随组成的变化

代号	DMAEMA/(mol)%	Aam/(mol)%	LCST/°C
均聚物	100	0	50
共聚物 1	80	20	43
共聚物 2	67	33	34
共聚物 3	50	50	32
共聚物 4	40	60	28

聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAAm) 是一种典型的温敏高分子, 具有较低的临界共溶温度 (LCST=32°C)。当温度低于其 LCST 时, PNIPAAm 链水合膨胀; 当温度升至 LCST 以上, 高分子链因去水合而收缩^[18]。由于这种随温度的体积变化给物理性能带来显著变化, PNIPAAm 在调节器、药物释放、细胞的还原与培养、固定化酶、蛋白质隔离、溶质分离^[11d]等方面具有广泛的应用前景。以 PNIPAAm 对高分子膜材料进行改性可得到温敏型分离膜, 典型结果如图 7 所示。

聚(甲基丙烯酸-*N*, *N*-二甲基氨基乙酯) (P-DMAEMA) 也具有较低临界共溶温度 (LCST=50°C)^[4], 当将其与其它单体共聚时, LCST 会发生相应变化 (表 2), 从而使得共聚物的膨胀率也相应改变, 调节共聚物膜的透水性。

2.3 光响应性

由光引起的聚合物构象变化可通过侧链上光敏性功能基的光致异构化来完成, 如光敏功能基的开环/环化反应、顺反异构化反应将会引起偶极距、聚合物结构变化或两性离子的形成、生色基团的电离等, 而这些又将导致聚合物链性能的改变。Aoyama 等^[3], Chung 等^[11f]分别对该类环境响应性膜进行了研究。

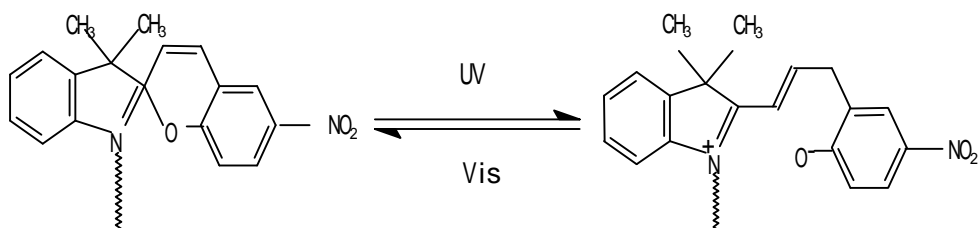


图 8 螺吡喃的光致可逆变化

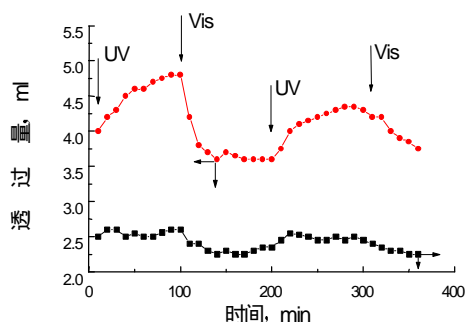


图 9 水/甲醇混合液 (体积比 1: 1) 透过接枝改性的聚四氟乙烯膜时 透过量随光场的变化
(●) 接枝链为含螺吡喃的甲基丙烯酸酯与丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 5: 95); (■) 接枝链为丙烯酰胺

Chung 等^[11f]以等离子体将含螺吡喃的甲基丙烯酸酯 (SPMMA) 与丙烯酰胺 (AM) 的共聚物接枝到聚四氟乙烯微孔膜上, 其中的螺吡喃在紫外光 (UV) 和可见光 (Vis) 的照射下结构发生可逆变化(图 8), 使高分子链发生膨胀与收缩, 从而有效地调节 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合物的透过性(图 9)。

3 环境响应性膜的有关理论和模型

3.1 液压渗透和扩散渗透

对于温度、pH 和光响应性功能膜曾研究了它们的液压渗透和扩散渗透, 也就是压力驱使的溶剂对流和浓度驱使的溶质扩散。Hautojarvi 等^[12]制备了由聚丙烯酸接枝改性的多孔聚偏氟乙烯膜, 发现随 pH 的变化液压渗透能发生三个数量级的变化, 而同样条件下的渗透扩散仅增加 2.4 倍。

Priest 等^[19]指出将温敏性 IPAAm 与其他亲水性/疏水性单体共聚后可以有效改变其低沉淀温度(LPT)。Iwata 等^[11b]分别以亲水性丙烯酰胺(AAm)和疏水性甲基丙烯酸丁酯(BMA)与 NIPAAm 共聚后发现, 前者随着亲水性 AAm 含量的增大, LPT 增高; 相反 NIPAAm 与 BMA 的共聚则会导致其 LPT 的降低。当以这类共聚物改性聚偏氟乙烯微孔膜, 其构象随温度的变化可形象地描述如图(图 10)。

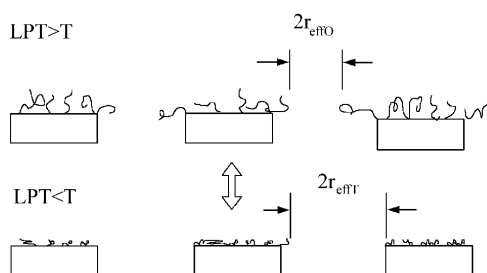


图 10 不同情况下接枝链的构象变化

当以这种膜来分离小分子量物质时, 透过性能在 LPT 上下会发生 10 倍以上的变化。而且随着接枝程度的不同, 会发生两种形式的渗透方式: 液压渗透和扩散渗透(图 11)。

当 $T < \text{LPT}$ 时, 接枝链因水合而使链膨胀。对于液压渗透, 在水合区内的水被固定而不能移动, 即使外加压强也不能使水透过。同样温度下对于渗透扩散则不同, 低分子量溶质很容易在该水相内扩散从而透过膜, 且水合程度越高, 水合区域越大, 溶质的透过量也越大。

当 $T > \text{LPT}$ 时, 接枝链发生解水合, 水分子从链内逸出, 接枝链收缩。当接枝度不高或接枝链不够长时(液压渗透), 这些收缩的高分子链不足以封闭所有膜孔, 从而“阀门”打开, 物质透过量增大。当收缩的接枝链足够长或多时, 高分子链在膜表面“沉淀”并形成一层致密膜, 这时即使分子量极小的溶质也不能从该膜内渗透(扩散渗透)。这说明: 对于用同种高分子接枝的同种膜材料, 通过控制接枝度或接枝链长度即可有效调节膜的性能。

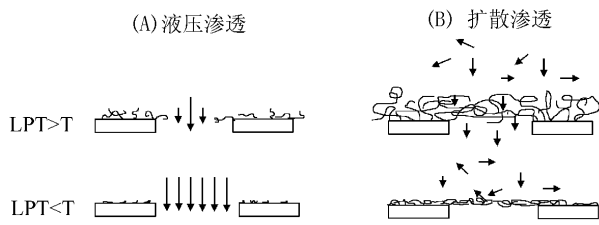


图 11 两种渗透模型的示意图

3. 2 刷模型和充孔模型

Anderson 等^[20]曾提出过两种模型：刷模型和充孔模型。前者指的是压力驱使下物质透过部分被接枝层堵住的正圆柱体孔，后者则指流体动力学流体透过被支撑的水凝胶。每种模型的适用性依赖于基膜孔径及孔内聚电解质的大小。Mika 等^[11e]将聚 4-乙烯吡啶固着在聚丙烯微孔膜内，并用这两种模型测试了低 pH 下（这时聚 4-乙烯吡啶被离子化）该改性膜的渗透性能。在刷模型中，接枝/吸附的聚合物层的流体动力学效应以流体动力学厚度 L_H 来表示， L_H 为具有与接枝/吸附的聚合物层的流体动力学效应相当的不可透过的薄膜的厚度。对于充孔模型，膜的渗透性 P 通过 Darcy 方程^[21]描述，并与膜的流体动力学半径 r_H 和密度 ρ 相关。在用这种模型时，假定质子化的聚 4-乙烯吡啶链相互穿透形成一个三维网络，类似于交联的凝胶。得出如下结论：

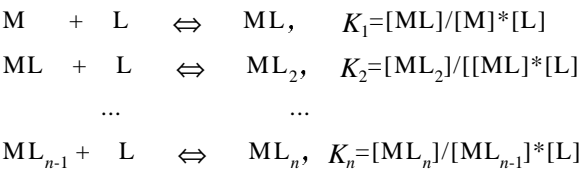
- （1）孔内聚 4-乙烯吡啶的浓度比临界浓度高得多。Witten 等^[22]曾指出，在高于临界浓度的情况下其它链对链间静电相互作用的排斥将会减少链的刚性，使得分子链折叠以避免相互作用能的减少，也就是说在高于临界浓度时高分子链可折叠和相互穿透。
- （2）对于不同膜孔径和不同分子量的接枝物，两种模型的适用性见表(表 3)。

表 3 分子量和微孔膜孔径对两种模型适用性的影响

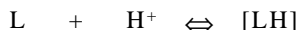
分子量	基膜孔径/ μm					
		刷模型			充孔模型	
	0.192	0.471	0.819	0.192	0.471	0.819
10,000	适用					
35,000		适用	适用	适用		
100,000		适用	适用	适用	适用	
150,000			适用	适用	适用	适用

3.3 电解与复合理论

对于接枝聚电解质的 pH 响应性膜材料，接枝聚合物的构象影响其 pH 响应性能，而影响接枝链构象的最主要因素是高分子链间的静电相互作用。对于羧酸高分子，也就是羧基间的作用。链上的静电可使膜的孔隙率发生变化。Islam 等^[1]用电解与复合理论对此进行了讨论。他们以聚甲基丙烯酸（PMA）接枝到 PE 膜上，与之络合的阳离子选为 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cr^{3+} 。假设金属阳离子为 M，羧酸根（配体）为 L，则有：



同时还有其它副反应:



副反应的存在使得计算非常复杂,为此作者作了如下假设:膜对于金属离子没有选择性;金属仅与羧酸根形成一种复合物 $[ML]$ 。这样溶液中所有配体的浓度 $[L']=[L]+[LH]+[ML]$,聚合物链上的净电荷 R_{CH} 为: $R_{CH}=(n-1)[ML]/[L']-[L]/[L']$,其中 n 为金属离子的配位数。当 $R_{CH}<0$,聚合物链上带负电荷,链间为静电排斥;当 $R_{CH}>0$,聚合物链带正电荷,链间仍为静电排斥。只有当 $R_{CH}=0$ 时,聚合物链呈电中性,聚合物链收缩。所以, R_{CH} 的绝对值越大,聚合物链间排斥作用越大,链膨胀的程度越大,膜孔径也就越小。这也说明,对于这种膜材料其 pH 阀的开启与闭合依赖于 R_{CH} 绝对值的大小。

4 前景展望

环境响应型高分子又可称为“智能高分子”之一,它们能响应外部刺激(热、电、磁、力学能量等物理刺激和 pH、盐浓度、化学物质等化学刺激),使其分子结构和物理性能发生变化,并涉及其与环境间物质、能量、信息的交换或转换^[23],将这种高分子引入微孔膜中将会带来巨大的应用前景。另一方面,许多响应性膜材料仅对外界的一种变化作出响应,有时可能需要对几种信号同时作出反应的膜材料。Chen 等^[24]制备出一种同时具有温度和 pH 响应性的聚合物,该聚合物是在 pH 响应性聚丙烯酸主链上接枝温度响应性 PNIPAAm 而得到的(图 12),在图中随 pH 或温度的变化出现了四个区域,分别为: A、D 代表共聚物在溶液中的部分; B、C 代表相分离的情况。由图可以看出,当 pH 不变时,随着温度的变化可以发生 A、B 相的可逆转变(纵向箭头所指);当温度不变,随着 pH 的变化则可能发生 C、D 相的可逆转变(横向箭头所指)。若将这种聚合物引入微孔膜中,则可能制备出具有多种响应性能的分膜材料。

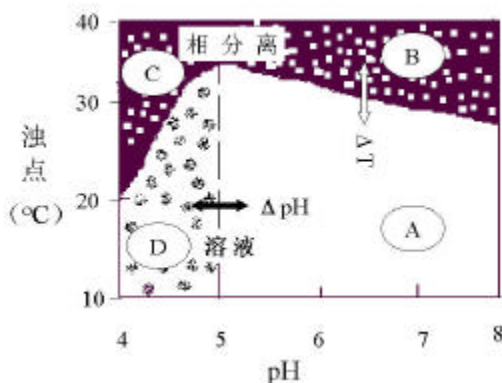


图 12 接枝共聚物(含 PNIPAAm 50wt%)的浊点随 pH 值的变化

由环境响应性高分子制备的功能膜材料可望用于许多领域:污水处理、重金属分离、蛋白质分离、细胞脱附、组织工程^[23]等方面。将聚合物接枝链与生物分子物理吸附或化学键合后,可望用于药物释放、分离、诊断、细胞培养和生物反应器^[11d]。

但是,由于基膜材料的选择有一定限制,而环境响应性膜材料在应用时还需要满足良好的机械性能以及耐高温、耐酸碱等腐蚀等特殊要求。此外对于环境响应性材料接枝条件与响应性

能之间的关系需要进一步的系统研究,新型的具刺激响应性的高分子还有待开发等,这些方面还需要做大量的工作。

参考文献

- [1] Islam M A, Dimov A, Malinova A L. *J. Membr. Sci.*, 1992, 66: 69~78.
- [2] Ito Y, Kotera S, Inaba M et al. *Polymer*, 1990, 31: 2157~2161.
- [3] Aoyama M, Youda A, Watanabe J et al. *Macromolecules*, 1990, 23:1458~1463.
- [4] Grassi M, Yuk S H, Cho S H J. *Membr. Sci.*, 1999, 152: 241~249.
- [5] Ly Y, Cheng Y L. *J. Membr. Sci.*, 1993, 77: 99~112.
- [6] Xu Y, Lebrun R E. *J. Membr. Sci.*, 1999, 158: 93~104.
- [7] Xie H Q, Liu Y. *Eur. Polym. J.*, 1991, 27: 1339~1343.
- [8] Park Y S, Yoshihiro Ito Y, Imanishi Y. *Langmuir* 1998, 14: 910~914.
- [9] Higuchi S, Mozawa T, Maeda M et al. *Macromolecules*, 1986, 19:2263~2267.
- [10] Mika A M, Childs R F. *J. Membr. Sci.*, 1999, 152:129~140.
- [11] a) Iwata H, Matsuda T. *J. Membr. Sci.*, 1988, 38:185~199. b) Iwata H, Oodate M, Uyama Y et al. *J. Membr. Sci.*, 1991, 55:119~130. c) Ito Y, Inaba M, Chung D J et al. *Macromolecules*, 1992, 25:7313~7316. d) Liang L, Feng X, Peurrung L et al. *J. Membr. Sci.*, 1999, 162:235~246. e) Mika A M, Childs R F, Dickson J M et al. *J. Membr. Sci.*, 1999, 153: 45~56. f) Chung D J, Ito Y, Imanishi Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 51: 2027~2033. g) Ito Y, Ochiai Y, Park Y S et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119:1619~1623. h) Peng T, Cheng Y L. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70:2133~2142. i) Tsuneda S, Endo T H, Saito K et al. *Macromolecules*, 1998, 31:366~370. j) Shtanko N I, Kabanov V A, Apel P Y et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 179:155~161.
- [12] Hautojarvi J, Kontturi K, Nasman J H et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35:450~457.
- [13] Kobayashi T, Fukaya T, Fujii N. *J. Membr. Sci.*, 2000, 164:157~166.
- [14] Kim J T, Anderson J L. *J. Membr. Sci.*, 1989, 47:163~182.
- [15] Aoki T, Yamagiwa K, Yoshino E et al. *Polymer*, 1993, 34:1538~1540.
- [16] Ulbricht M. *Reactive and Functional Polymers*, 1996, 31:165~177.
- [17] a) Kinoshita T, Kakiuchi T, Takizawa A et al. *Macromolecules*, 1994, 27:1389~1394. b) Sisido M, Akiyama K, Imanishi Y. *Macromolecules*, 1984, 17:1773~1778.
- [18] a) Tsuji T, Konno M, Sato S. *J. Chem. Eng. Jpn*, 1990, 23:447~452. b) Liang L, Shi M, Viswanathan V V et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 177:97~108.
- [19] Priest J H, Murray S L, Nelson R J et al. in: *Reversible Polymeric Gels and Related Systems*, ACS Symp.Ser., No.350, American Chemical Society, Washington, DC, 1987, pp.255~264.
- [20] a) Edol W K, Anderson J L. *J. Membr. Sci.*, 1986, 28: 269~286. b) Anderson J L, Mckenzie P F, Webber R M. *Langmuir*, 1991, 7: 162~166.
- c) Kapur V, Charkoudian J C, Kessler S B et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35: 3179~3185.
- [21] Kontturi K, Mafe S, Manzanares J A et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 5740~5746.
- [22] Witten T A, Pincus P. *Europhys. Lett.*, 1987, 3: 315~320.
- [23] 马建标 等. 功能高分子材料, 化学工业出版社, 精细化工出版中心, 2000:361.
- [24] Chen G, Hoffman A S. *Nature*, 1995, 373: 49~52.