

环境敏感性聚合物膜的制备及应用进展

曾振辉, 董声雄*, 龚琦

(福州大学化学化工学院, 福州 350002)

摘要:介绍了环境敏感性聚合物膜的分类和特性, 综述了环境敏感性聚合物膜制备方法的最新进展, 并阐述了环境敏感性聚合物膜的应用现状以及发展方向。

关键词:环境敏感性; 聚合物膜; 制备; 应用; 进展

膜分离技术由于其工艺过程具有成本低、能耗少、效率高、无污染并可回收有用物质等优点, 已经广泛应用于化工、环保、食品、医药、电子、电力、冶金、轻纺、海水淡化等领域, 具有非常广阔的发展前景^[1]。但是, 目前已广泛应用于生产和科学研究的聚合物膜, 并不能响应环境的变化, 从而限制其在一些领域的应用。因此, 近年来许多膜研究者致力于开发能响应各种环境变化的智能聚合物膜, 如对外界环境中官能团、温度、pH、电场、光、离子强度等的变化具有化学阀作用的膜, 从而进一步扩大了膜与膜技术的应用范围^[2]。本文着重介绍环境敏感性聚合物膜的分类、制备和应用现状以及发展展望。

1 环境敏感性聚合物膜的分类

环境敏感性聚合物膜是一种以膜的形式对环境进行感知、响应、并能根据环境变化自动改变自身状态和做出反应的新型材料, 它的特点在于不仅可以感知环境, 而且可以顺应环境^[3]。这种响应是由于聚合物膜中的大分子可逆的构象及分子聚集态的变化, 使得某种物质在这类膜中的渗透率可随环境响应刺激信号的变化而变化引起的。根据这些响应刺激信号的不同可以将环境敏感聚合物膜分为: 温度敏感膜、pH 敏感膜、电场敏感膜、光敏感膜及分子识别离子开关膜等。

1.1 温度敏感膜

所谓的温度敏感膜, 就是在最低临界溶解温度(LCST)附近, 只要环境温度发生微小的变化, 就会发生可逆的、不连续的体积膨胀或收缩的聚合物膜。杨彪等^[4,5]以 NIPAAm (异丙基丙烯酰胺) 为单体, 分别采用溶液接枝和本体光接枝制备出具有温度敏感特性的孔封盖型接枝膜。当温度低于 LCST (32℃左右) 时, 接枝膜完全伸展, 接枝层膨胀, 部分或全部封堵膜孔, 使得通量下降; 反之, 由于相分离, 接枝层不溶于水, 其体积收缩, 堵塞的膜孔又呈开放状态, 通量得以恢复。黄健^[6]通过 XPS (X 射线光电子能谱仪) 分析接枝膜的表面结构, 发现在 LCST 以下, NIPAAm 接枝链的酰胺基团倾向于暴露在外侧, 而在 LCST 以上, 酰胺基团侧倾向于被非极性的碳链包裹。动电实验表明, 当体系温度低于 LCST 时, 接枝膜表面及膜孔表面被亲水性的 NIPAAm 覆盖, 所测的 ζ (Zeta) 电位接近于 0, 表现为非荷电亲水膜的性质; 当体系温度高于 LCST 时, NIPAAm 接枝链收缩, 接枝膜表面及膜孔表面由亲水性转变为疏水性, ζ 电位的绝对值大于 0。Ying 等^[7]用接枝共聚法将 NIPAAm 单体接

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(E0310010);

作者简介:曾振辉(1979—), 男, 福建南安人, 硕士研究生, 化学工程专业;

* 联系人: 董声雄, 男, 教授, 主要从事化学工程和膜分离科学技术研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

枝到 PVDF (聚偏氟乙烯) 微孔膜上, 研究铸膜液温度对水通量的温度敏感性。结果见图 1, 当铸膜温度低于 LCST 时, 接枝膜表现出明显的温度敏感性, 而铸膜温度高于 LCST 时, 接枝膜与纯 (pristine) PVDF 商品微滤膜一样没有温度敏感性。这是由于铸膜温度在 LCST 以上时, NIPAAm 支链被疏水性地缔合在膜表面上 (包括膜孔的表面), 使得接枝膜不能对温度变化响应; 反之, NIPAAm 支链可随渗透温度伸缩变化, 表现出温度敏感性。

1.2 pH 敏感膜

由于 pH 敏感膜中含有大量易水解或质子化的酸碱基团 (如羧基、氨基), 这些基团的解离会受外界 pH 的影响, 膜的孔径发生改变, 使得膜的体积以及膜的渗透速率发生变化。Zhai 等^[8] 先用臭氧预处理, 然后用热诱导将乙烯基吡啶类 (2-VP, 4-VP) 的接枝单体接枝到聚偏氟乙烯 (PVDF) 微滤膜上。接枝膜进行透过实验时, 渗透率随着 pH 值的增加 (从 1 到 6) 而增加, 而且对 pH 值的反应 PVDF-g-4-VP 微滤膜比 PVDF-g-2-VP 表现得更加灵敏。这种 pH 敏感性主要是膜表面接枝链的结构变化引起的; 由于 PVDF 链不能电离, 所以整体结构在所有 pH 值范围内不发生变化; 而吡啶环链上的 N 原子有个不配偶的电子, 可以受到外界条件的变化而电离, 从而使得膜的表面结构发生变化。Ying 等^[9] 采用丙烯酸 (AAc) 作为接枝单体, 接枝改性 PVDF 微滤膜, 得出与吡啶类接枝膜完全相反的 pH 敏感性。这种接枝膜渗透时随着 pH 的增加, 渗透率反而下降。他们认为这主要是由于在高 pH 值 ($\text{pH} > 3$) 时, AAc 聚合物支链由于在水环境有强烈界面作用和与其它基团有静电排斥作用, 所以接枝链延伸到膜孔中, 从而减少渗透率; 而在低 pH 值时, AAc 支链形成螺旋结构, 膜孔的空间结构减少, 使得渗透率增加。Ito 等^[10] 报道了用多肽作为接枝单体, 接枝改性制备出具有 pH 敏感性聚四氟乙烯多孔膜。这种膜在 pH 值为 5 到 7 之间, 水通量急剧下降, 表现出比 AAc 接枝膜更加灵敏的特性。这可能由多肽链中的螺旋线与圈中过大的转变导致的。因此, 根据这些特性, pH 敏感膜可用于药物释放、酶的固定、物料分离、化学阀以及人工肌肉等。

1.3 电场敏感膜

电场敏感膜是指膜的特性受电场影响而改变的聚合物膜。这种膜的优点是, 在离膜较远的位置变化电场强度可达到控制材料特性的目的。Nishino 等^[11] 的实验发现具有电场敏感的化学阀膜的膜孔会感应电场刺激而可逆性地膨胀或收缩。经实验证明, 这种现象是由于在凝胶中的水合离子定向移动造成凝胶内外的离子强度不均使得渗透压产生变化, 从而引起凝胶变形以及孔径变化。因此, 通过调节电场强度, 可以控制膜的孔径大小, 从而可以自由选择不同大小粒子的通透, 达到分离不同溶质混合物的目的。

1.4 光敏感膜

光敏感膜是一种可以通过光辐射强度来控制膜的通透性能的聚合物膜。Chung 等^[12] 将甲基丙烯酸酯吡喃 (SAPMMA) 和丙烯酸酰胺 (AAm) 接枝到多孔聚合物膜上, 用于分离水甲醇混合物 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$)。实验结果表明, 膜的渗透率随着紫外光或可见光的照射的变化而变化。这是由于当受到

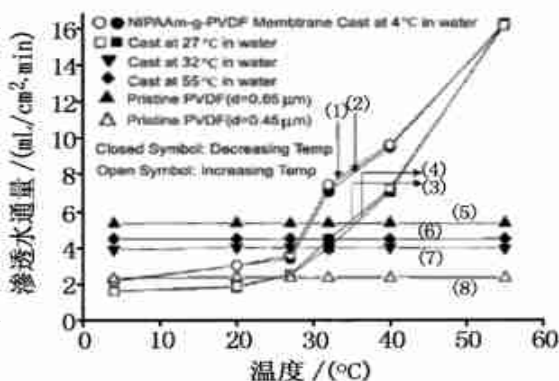


图 1 水通过 NIPAAm-g-PVDF 和纯 PVDF 商品微孔膜的温度敏感特性

Figure 1 Temperature-dependent water permeability through the NIPAAm-g-PVDF and the commercial PVDF MF membranes

光照时, SPAMMA/AAm 共聚物自由基在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合物中溶解, 使得膜的通量增加。Andreopoulos 等^[13]以乙酸亚肉桂酯修饰四臂聚乙二醇(PEG)(分子量为 20000)端基制备了光敏 PEG 大单体, 这种水溶液经 730nm 的光辐射后可形成高度交联网络, 而在 124nm 紫外光辐射时会发生独特的光断链而改变膜的筛孔尺寸, 从而使得蛋白质的透过率变化。Khairutdinov 等^[14]通过引入少量具有两亲性的螺环吡喃制备 L-B (Langmuir-Blodgett) 薄膜用于控制离子渗透。实验发现, 当膜受到紫外光照射后, 由于螺环吡喃的光异构化作用产生了部花青(merocyanine)结构, 使得膜中双分子层结构的混乱度减少, 以致通过膜的电解质漏过率下降; 而当膜受到可见光照射后, 螺环吡喃形成了螺环(spiro)结构, 从而使得透过膜的电解液的量增加。

根据膜的光敏特性, 可以将其应用于光能转变为机械能的流量控制阀方面, 以及通过控制光辐射强度来达到分离不同尺寸混合物的物料分离领域。

1.5 分子识别离子开关膜

所谓的分子识别离子开关膜是一种能响应某些离子溶剂而自发打开或关闭其膜孔的环境敏感性聚合物膜。Taichi 等^[15]用等离子体接枝的方法, 将 NIPAAm 和 BCAA(苯基冠醚-6-丙烯酰胺)的共聚物接枝到聚乙烯膜上, 制成具有分子识别离子开关膜。渗透实验表明, 这类膜对一些特殊离子如 Ba^{2+} 或 K^{+} 等会做出反应, 而自发地打开或关闭其膜孔, 而对另外一些离子如 Ca^{2+} 或 Na^{+} 等没有反应。这是由于接枝膜上 BCAA 中的冠醚接受体能捕捉一些特殊离子, 来填充膜孔, 而 NIPAAm 链具有最低临界溶解温度(LCST), 能在 LCST 以下溶解, 在 LCST 以上收缩, 使得接枝共聚物可以在 Ba^{2+} 和 K^{+} 的两个 LCSTs 之间的温度发生溶胀和收缩。利用这一原理, 分子识别膜能够自身调节其通量, 达到分离不同离子的特性。因此, 这类膜在人造器官、药物释放系统、水处理等方面具有很广泛的应用前景。

2 环境敏感性聚合物膜的制备进展

环境敏感性聚合物膜的制备方法很多, 被广泛采用的有物理共混法和化学法, 如化学接枝、等离子体接枝、高能辐射接枝以及表面光接枝法等。

2.1 物理共混法

物理共混法的方法简单易行, 只需要将两种部分互容或不容的聚合物溶于共溶剂中进行共混就可以制备出共混膜。这种方法不仅可以充分发挥组分高分子材料各自优异的性能的协调效应, 而且还可以通过高分子之间的相容性的差异来调节膜结构, 从而改善和控制膜性能。聚氨酯(PU)材料作为一种形状记忆聚合物应用于膜的研究是最近几年的热门, 将其与其他聚合物材料的共混可用于制备环境敏感膜。封严^[16]用聚氨酯(PU)分别与部分相容或不容的醋酸纤维素(CA)、聚丙烯腈(PAN)、聚砜(PS)共混, 根据界面相分离原理, 用相转化法制备出具有较好的温度和压力记忆特性的共混平

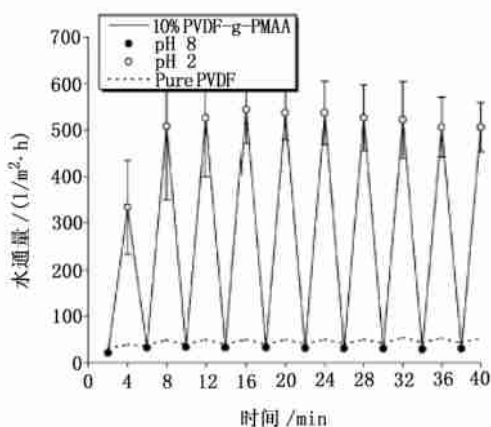


图2 两种进料液(pH为8和2)轮流进料通过PVDF-g-PMMA共混膜的通量曲线

Figure 2 Buffer solution flux through autoclaved control and blend membranes as the pH of the feed was alternated between 8 and 2

板和中空超滤膜。Hester 等^[17]采用单步法(single-step)将 PVDF、PVDF-*g*-PMAA 和丙三醇、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)共混,利用界面相分离原理合成出具有 pH 敏感性的聚合物膜。由于这种方法将亲水性聚合物刷引入制膜液中,因此不需要进行后凝胶化过程。他们将这种膜用于 pH 为 8 和 2 两种进料液的过滤实验(其中半个循环中包括 1min 的过滤平衡时间,另 1min 用于重力计流量测量时间)。实验结果如图 2 所示,在 pH 为 2 条件下,通量可以达到 $500\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,而在 pH 为 8 时通量很小。而且从第 8min 后,膜对 pH 值的灵敏记忆性很强。可见共混法制得共混膜的敏感回复性比较强,记忆性较强,因此工业化和商品化应用前景看好。

2.2 化学接枝法

常规的化学接枝法是将一种聚合物(预聚物)溶于一种单体中(接枝单体),加入引发剂进行聚合,从而产生一种接枝共聚物和线性聚合物的混合物。这种方法的优点是在改进基体表面性能时不改变基体材料原有的结构和优良特性^[18],缺点是接枝程度和共聚物的形成很难控制。

Wang 等^[19,20]先将氟化聚酰亚胺(FPI)进行臭氧预处理后,分别与 AAc、4VP 以及 NIPAAm 单体接枝(graft)共聚,然后将共聚物溶于 NMP(聚乙基吡咯烷酮)中,用相转化法制备出 FPI 微滤接枝膜。实验表明,FPI-*g*-AAc 和 FPI-*g*-4VP 微滤膜的孔大小随着铸膜液的 pH 值的升高而增大,而且两种接枝膜表现出相反的 pH 敏感性;而 FPI-*g*-NIPAAm 微滤膜的孔大小与铸膜液的温度的升高而增大,而且表现出明显的温度敏感特性。Wang 等^[21]将 PU 和 EPMA(2,3-环氧丙基丙烯酸甲酯)单体溶于 DMAc 中,加入偶二甲酰胺(AIBN)引发剂,在一个高真空的密闭容器内进行化学接枝,在膜表面上形成耐久性亲水基团,制备出具有热敏性的亲水性聚合物膜。Belfer 等^[22]以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂,用化学接枝法将三种接枝单体:甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯磺酸(SSA)和 2-二甲氨-乙基异丁烯酸酯(2DMAEMA),分别取其中两种接枝到 PAN 基膜上,按一定顺序制出一系列具有双层结构的 pH 敏感性复合膜。

2.3 等离子体接枝

等离子体接枝分两步进行^[23]:第一步,将膜样品称重后放入管式玻璃反应器,将系统抽真空后注入氩气,再抽真空。这样反复多次,抽真空至 3Pa。将反应器置于射频发生器的两电极间,在设定的等离子体处理功率和时间下对膜进行预处理,同时不断转动反应器使处理均匀;第二步,立即将一定体积的经预先去除空气的单体溶液切换进入反应器中,并使膜样品浸渍在该溶液进行接枝反应。整个反应过程控保持恒温,并通氩气保护进行,反应进行一定时间后得到接枝膜。

与其它合成方法相比,等离子体接枝技术有其独特的优点:它可快速、高效地引发通常条件下难以实现的物理化学变化;能赋予改性表面各种优异性能,而且基体的整体性质不变,不产生大量副产品 and 废料,无环境污染;可控制等离子体的聚合物膜的交联度以及物理和化学特性。因此利用等离子体技术进行膜表面修饰逐渐成为高分子膜材料改性的重要方法之一^[24]。但它的缺点是等离子体产生的活性物质会通过各种反应与聚合物矩阵的表面和接枝单体蒸汽反应,从而形成了许多其他官能团,使得很难制备出具有理想化学特征的聚合物,而且低温等离子体往往在真空中产生,给大规模应用带来困难。Liang 等^[25]以 100W 的氮等离子体对聚丙烯膜进行处理,然后与 PNIPAAm 进行聚合,制成温度敏感性微滤膜。渗透实验表明,水通量在 $22 \sim 7500\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 范围内急剧变化。黄健等^[26]研究溶剂介质在等离子体诱导聚合中的作用,发现在水、苯、甲醇、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1)中,水显示出比有机溶剂更高的聚合率。这是由于等离子活性体对于水起到加快的作用。

2.4 高能辐射接枝法

高能辐射接枝法就是利用 X 射线或 γ 射线等作为引发能量,将聚合物单体接枝到膜上,从而

制得环境敏感膜。高能辐射接枝的优点是可以完成化学法难以进行的接枝反应,又不需要引发剂,可以得到纯净的接枝共聚物,且操作简单易行,室温甚至更低温度下也可完成^[27]。因此,近年来高能辐射技术在聚合物膜接枝改性方面的应用逐渐引起人们的重视,并得到了一些很有价值的环境敏感膜。Mazzei等^[28]采用扩展的钴-60辐射源发出的铜-252f(裂变碎片)和 γ 射线,将具有热敏性的NIPAAm聚合物辐射接枝到PVDF核迹膜上,得到具有环境敏感性聚合物膜,同时考察 γ 射线剂量、NIPAAm浓度、孔尺寸、ff能流等条件对接枝膜的影响。Hautojarvi等^[29]将多孔PVDF膜放置于充满氮气的密闭容器中,用一个操作的加速电压为170kV的电子加速器上辐射,然后将其浸在放有丙烯酸溶液容器中,这个容器需要不断鼓氮气以除去氧气,经过索氏提取器除去残留在膜上的单体和溶剂。渗透实验表明,接枝膜的通量随着溶液pH值从1到6之间的升高而明显降低。

2.5 表面光接枝法

表面光接枝法的实施方法^[30]一般是在氮气气氛的保护下,将聚合物样品、单体及光敏剂置于密闭容器,采用加热溶液使蒸汽与膜样品接触(气相法)或直接将膜样品与溶液接触(液相法),然后经UV光引发聚合,把活性单体接枝到聚合物的表面,从而改变膜的表面特性。但目前大多数表面光接枝都只在紫外光可照见部分进行,而且接枝过程都是静态的。吴光夏等^[31]针对这两个问题,采用动态的方法进行表面光接枝,即在外力作用下,让引发剂、单体同时或相继渗透、穿流过膜,从而使膜的可见光部分和不可见光部分都可以进行表面光接枝。

由于表面光接枝法相对于等离子体接枝和高能辐射接枝的穿透性差,不会损坏材料的本体性能,而且紫外辐射的光源及设备成本低,易于连续化操作,故近年来发展较快,极具工业应用前景。杨彪等^[32]采用BPO(二苯甲酮)为引发剂,分别接枝上AAc、4VP、NIPAAm单体,用光接枝法制备出具有环境敏感性的PET(聚酯)核孔膜。Hilal等^[33]用安息香乙醚为光引发剂,以cAMP(腺苷3':5'-环状磷酸盐)为模板,以2DMAEM(2-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)为单体,以聚合物膜为支撑体,在UV光照射下合成了能识别cAMP分子的分离膜。Shim等^[34]用DPPH(1,1-二苯基-2-苦基肼)过氧化PSF(聚砜)超滤膜,然后用UV光接枝上AAc单体,制备出具有pH敏感性的接枝膜。

3 环境敏感性聚合物膜的应用

环境敏感性聚合物膜是近年来刚刚起步的研究热点,虽然国内外已经研究和制备出一些具有环境敏感的聚合物膜,但是很少有工业化应用报道。不过由于其具有的环境敏感功能,已经显示出诱人的应用前景。

3.1 生物医学方面

Aakerman等^[35]用聚丙烯酸接枝改性多孔PVDF膜,制成具有环境敏感性的离子交换膜。结果表明,在低pH时,膜孔张开有利于药物扩散通过;在pH=7时,接枝链部分堵塞膜孔,大的药物分子($M_w > 9400$)的扩散通量下降了5个数量级,小分子的扩散通量也明显下降。因此这种膜可大大方便阳离子和阴离子药物的传输。Patricio等^[36]提出了一套完整计算阳离子和阴离子通过荷电膜的传输模型,并用于指导实验,制备出具有良好性能的pH控制离子传输和药物释放敏感膜。Mario等^[37]用二甲氨基乙醇丙烯酸甲酯(DMAEMA)和丙烯酰胺(AAm)共聚,制成了温敏药物控制释放体系。

3.2 物料分离方面

生物制品中常含有各种分子量的物质,而pH响应性超滤膜可有效地对热敏性生物制品进行

分离和精制^[38]。在物料分离中,敏感性膜的使用可以提高分离效率,减少膜污染。Choi 等^[39]利用多孔热敏感膜设计了一种新的分离系统。这个系统是由两个分别恒温在 14℃ 和 39℃ 的进料池、抽液泵以及过滤装置组成。两种按一定时间顺序轮流进料,通过出料口的渗透浓度来评价膜的温度敏感性和水通量大小。Carroll 等^[40]将 pH 敏感性 PP 微滤膜用于过滤饮用水的原始有机物质(NOM)。结果表明,根据进料水 pH 的不同来控制接枝率制备出的接枝膜,可以使膜长久不受 NOM 的污染而保持高通量。

3.3 传感器方面

利用敏感性聚合物膜对环境的刺激响应性和分子识别功能,可以制成多种传感器,如湿度传感器、pH 传感器、气体传感器、生物传感器等。Iiyama 等^[41]用几种类脂物高分子作为敏感膜材制得了味觉传感器,它是将具有不同味觉的化学物质的信息转变成不同的电信号,从而判断出酸、甜、咸等各种味觉。

4 今后研究方向

环境敏感性聚合物膜是一大类智能膜。这是近 10 年来发展起来的新研究领域,还未见大规模的工业化应用。至今,这类智能膜的形成机理和响应机理还不是很明确。因此,今后的研究方向应着手于:(1)机理方面:进一步研究智能膜的形成和响应机理,改善其通-断特性,提高分离和使用效率;(2)膜材料方面:一方面从探究聚合物的特殊结构尤其是高级结构入手,研究聚合物结构的设计和控制,开发出具有多重开关性能的敏感性膜材料;另一方面从仿生学原理出发,开发出在功能上接近甚至超过生物体组织的环境敏感性聚合物膜材;(3)制备方法方面:综合采用各种方法的优点,着手于效率高、环境友好、可工业化的接枝聚合工艺探索,推进敏感膜的商品化进程。

参考文献:

- [1] 时钧,袁权,高从燾.膜技术手册,北京:化学工业出版社,2001,4~18.
- [2] 方东宇,李伟,陈欢林.功能高分子学报,2000,13(4):442~446.
- [3] 姚康德,成国祥.智能膜材,北京:化学工业出版社,2002,129~145.
- [4] Yang B, Yang W T. J Membr Sci, 2003, 218, 247~255.
- [5] 杨彪,杨万泰.北京化工大学学报,2003,30(2):35~39.
- [6] Huang J, Wang X L, Qi W S. Desalination, 2002, 146, 345~351.
- [7] Ying L, Kang E T, Neoh K G. Langmuir, 2002, 18, 6416~6423.
- [8] Zhai G Q, Kang E T, Neoh K G. J Membr Sci, 2003, 217, 243~259.
- [9] Ying L, Wang P, Kang E T. Macromolecules, 2002, 35, 673~679.
- [10] Ito Y, Ochiai Y, Park Y S, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119, 1619~1623.
- [11] Nishino M, Gong J, Osada Y. Bioreparation, 1999, 7, 269~280.
- [12] Chung D J, Ito Y, Imanishi Y. J Appl Polym Sci, 1994, 51, 2027~2033.
- [13] Andreopoulos F M, Beckman E J, Russell A J. Biomaterials, 1998, 19(15):1343~1352.
- [14] Khairutdinov R F, Hurst J K. Langmuir, 2001, 17, 6881~6886.
- [15] Ito T, Hioki T, Yamaguchi T, et al. J Am Chem Soc, 2002, 124, 7840~7846.
- [16] 封严.聚氨酯系共混膜及其分离性能的研究.天津:天津工业大学,2000.
- [17] Hester J F, Olugebefola S C, Mayes A M. J Membr Sci, 2002, 208, 375~388.
- [18] 王庐岩,钱英,刘淑秀,等.膜科学与技术,2002,22(5):52~57.
- [19] Wang W C, Vora R H, Kang E T, et al. Ind Eng Chem Res, 2003, 42, 784~794.
- [20] Wang W C, Ong G T, Lim S L, et al. Ind Eng Chem Res, 2003, 42, 3740~3749.

- [21] Wang A A, Lee K R, Hsu T N, Wang D M. *Eur Polym J*, 1998, 34(8): 1105~1111.
- [22] Belfer S. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, 54: 155~165.
- [23] 黄健, 王晓琳, 陈秀珍, 等. *高分子材料与科学与工程*, 2003, 19(4): 48~51.
- [24] 张丹霞, 王保国, 陈翠仙. *膜科学与技术*, 2002, 22(4): 65~70.
- [25] Liang L, Shi M K, Viswanathan V V, Peurrung L M. *J Memb Sci*, 2000, 177: 97~108.
- [26] Huang J, Wang X L, Chen X Z, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3180~3187.
- [27] 王俊环, 赵革, 王锡臣. *塑料*, 2003, 32(3): 12~15.
- [28] Mazzei R, Smolko E, Tadey D, et al. *Nucl Instr and Meth in Phys Res B*, 2000, 170: 419~426.
- [29] Hautajarvi J, Konturi K, Nasman J H, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 450~457.
- [30] 邓建平, 杨万泰. *膜科学与技术*, 1999, 19(3): 13~17.
- [31] 吴光夏, 刘锴, 宋华, 等. *中国专利*, 01141434.0. 2001-9-25.
- [32] 杨彪, 杨万泰. *膜科学与技术*, 2003, 23(4): 38~44.
- [33] Hilal N, Kochkodan V. *J Membr Sci*, 2003, 213: 97~113.
- [34] Shim J K, Lee Y B, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 75~82.
- [35] Aakeman S, Viinikka P, Svarfvar B, Jarvinen K, et al. *J Controlled Release*, 1998, 50: 153~166.
- [36] Patricio R, Antonio A, Salvador M. *J Memb Sci*, 1999, 161: 143~155.
- [37] Mario G, Soon H Y, Sun H C. *J Memb Sci*, 1999, 152: 241~249.
- [38] 李明春, 陈国华, 姚康德. *化工进展*, 1997, (6): 6~11.
- [39] Choi Y J, Yamaguchi T, Nakao S I. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 2491~2495.
- [40] Carroll T, Booker N A, Meier-Haack J. *J Membr Sci*, 2002, 203: 3~13.
- [41] Iiyama S, Kuqa H, Ezaki S, Hayashi K, et al. *Sens Actuators B*, 2003, 91(1): 191~194.

Progress in Preparation and Application of Environmentally Sensitive Polymer Membranes

ZENG Zhen-hui, DONG Sheng-xiong^{*}, GONG Qi

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China*)

Abstract: In this paper, the classification and characteristics of environmentally sensitive polymer membranes (ESPM) are introduced. And the recent progress of preparation methods of ESPM is reviewed. Meanwhile the application status and the future hot points in the research and development of ESPM are also described.

Key words: Environmentally sensitive; Polymer membrane; Preparation; Application; Progress