

研究论文

温度感应式开关膜的接枝率 对其开关特性的影响

李 艳 褚良银 朱家骅 夏素兰 陈文梅 肖新才 曲剑波

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘 要 利用等离子体诱导填孔接枝聚合将聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 接枝聚合在聚偏氟乙烯 (PVDF) 微孔膜上制备了一系列具有较宽接枝率范围的温度感应式开关膜, 系统地研究了接枝率对膜的温度感应开关特性的影响. 结果表明, 开关膜的接枝率对膜的过滤通量、温度感应开关系数和膜孔径感温变化倍数都有十分重要的影响. 接枝率在小于等于 2.81% 时, 温度感应开关系数和膜孔径感温变化倍数均随接枝率增加而增加; 而对于接枝率大于等于 6.38% 的膜, 膜开关系数和膜孔径感温变化倍数总是趋近于 1, 膜不具备温度感应开关特性. 为了获得预期的开关性能, 必须将膜的接枝率控制在适当的范围.

关键词 温度感应 开关膜 接枝率 开关特性 渗透性能

中图分类号 TQ 028.8

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 03-0439-06

EFFECT OF GRAFTING YIELD ON GATING CHARACTERISTICS OF THERMO-RESPONSIVE GATING MEMBRANES

LI Yan, CHU Liangyin, ZHU Jiahua, XIA Sulan, CHEN Wenmei, XIAO Xincan and QU Jianbo

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract A series of thermo-responsive gating membranes, with a wide range of grafting yields, were prepared by grafting poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) onto porous polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane substrates with a plasma-induced pore-filling polymerization method. The effect of grafting yield on gating characteristics of thermo-responsive gating membranes was investigated systematically. The results showed that the grafting yield heavily affected water flux, responsiveness coefficient and thermo-responsive gating factor of membrane pore size. When the grafting yield was smaller than 2.81%, both responsiveness coefficient and thermo-responsive gating factor of pore size increased with increasing grafting yield; however, when the grafting yield was higher than 6.38%, both responsiveness coefficient and thermo-responsive gating factor of membrane pore size were always equal to 1, *i. e.*, no gating characteristics existed. In order to obtain a satisfactory gating property of the membrane, the grafting yield must be kept in a proper range.

Keywords thermo-responsive, gating membrane, grafting yield, gating characteristics, permeability

2003-01-10 收到初稿, 2003-06-06 收到修改稿.

联系人: 褚良银. 第一作者: 李艳, 女, 30 岁, 博士研究生, 讲师.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20206019) 和教育部跨世纪优秀人才计划基金 (教技函 [2002] 48 号) 资助项目.

Received date: 2003-01-10.

Corresponding author: Prof. CHU Liangyin. E-mail: chuly@scu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20206019).

引 言

环境感应式开关膜一般是在多孔膜基材上接枝智能化“聚合物刷”作为环境感应开关,该“聚合物刷”开关能感应环境因素的变化而改变它的构象,从而引起膜的渗透性能发生变化.环境感应式开关膜的用途相当广泛,能用于药物控制释放^[1,2]、化学分离^[3]、化学传感器以及组织工程^[4]等.目前,具有智能开关的环境感应式开关膜是膜学与医用高分子材料领域的研究热点^[5].迄今,人们已经用辐照诱导接枝、化学接枝以及等离子体诱导接枝等不同的方法在多孔膜上接枝不同类型的智能开关,据报道这些智能开关能对温度、pH 值、光、电场、磁场、化学物质以及生物物质等不同环境信息的变化产生感应^[1~4,6~15].然而,在这类开关膜的接枝率对其膜孔开关特性的影响方面,研究报道尚很少见.本文采用等离子体诱导填充接枝聚合在聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜上接枝聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)温度感应型开关,制备了一系列具有较宽接枝率范围的感温型开关膜,较系统地研究了开关膜的接枝率对其温度感应开关特性的影响,以期该类温度感应型开关膜在进一步应用开发中的设计和制备提供指导.

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚偏氟乙烯(PVDF)微孔膜,浙江(火炬)西斗门膜工业有限公司提供,平均孔径为 0.22 μm . *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),由日本 Kohjin 公司赠送,用正己烷-丙酮(体积比 50/50)混合溶剂重结晶 3 次.氩气,纯度为 99.5%.实验用水为双重去离子水,电阻为 16 M Ω .

1.2 等离子体诱导填充接枝聚合装置

等离子体诱导接枝聚合装置如图 1 所示,它由真空系统、氩气供给系统、SY 型射频功率源及 SP-II 型射频匹配器系统以及反应容器系统等部分组成,其中 SY 型射频功率源和 SP-II 型射频匹配

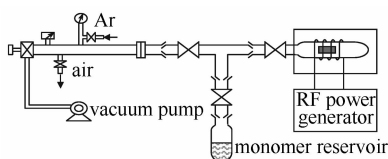


Fig. 1 Plasma-induced pore-filling graft polymerization apparatus

器由中国科学院微电子中心提供,功率源的频率为 13.56 MHz,最大输出功率为 300 W.

1.3 分析测试仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), Spectrum one 型,美国 P-E Com.;扫描电镜(SEM), JSM-5900LV 型,日本电子公司;电子微量天平(精度为 0.01 mg), Sartorius BP211D 型,瑞士;真空微滤器($\phi 60$ mm),浙江(火炬)西斗门膜工业有限公司;低温恒温槽(DC-0506 型),上海衡平仪器仪表厂.

1.4 PNIPAM 接枝开关膜的制备

(1) 基材膜的洗净: PVDF 多孔基材膜用乙醇洗净,干燥至恒重.(2) 单体溶液的冻结脱气: 用氮气置换 30 min 后的去离子水配成一定浓度的 NIPAM 单体溶液.用液氮冻结,然后抽真空到 1 Pa 以下,再解冻;反复 3~4 次,直至真空计读数反弹不超过 13 Pa.(3) 单体瓶内氩气置换: 单体溶液抽真空,然后充入氩气,再抽真空,反复 3~4 次,使单体瓶中形成氩气氛围,最后单体瓶内压力保持为 10 Pa.(4) 等离子体引发: 对基材瓶内进行氩气置换,反复 3~4 次,压力亦控制为 10 Pa.启动射频功率源,对基材膜进行等离子体引发处理.(5) 接枝聚合: 向基材瓶中导入 NIPAM 单体溶液,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行接枝聚合反应.反应进行到设定时间后,导入氧气使反应停止.(6) 接枝膜的清洗: 将接枝膜浸入双重去离子水,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中进行振荡清洗 24 h,每隔 8 h 更换一次去离子水.清洗后,膜在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至恒重.

PNIPAM 在 PVDF 基材膜上的接枝情况用 FT-IR 和 SEM 进行表征.接枝量的大小用接枝率来表示,即 PVDF 多孔基材膜接枝 PNIPAM 开关前后的质量变化率,用下式计算

$$Y = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

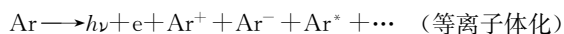
1.5 PNIPAM 接枝开关膜的温度感应性能实验

PNIPAM 接枝开关膜的温度感应开关特性用其在不同温度条件下真空过滤时水通量(J)的变化来进行表征.在不同温度条件下,真空过滤压差恒定为 -90 kPa.由于 PNIPAM 的低临界溶解温度(LCST)一般在 32 $^{\circ}\text{C}$ 左右,所以将膜的环境温度变化范围设定为 25~40 $^{\circ}\text{C}$.

2 实验结果与讨论

2.1 温敏型 PNIPAM 接枝开关膜的制备与表征

2.1.1 等离子体诱导填孔接枝聚合原理 等离子体(无论是惰性气体还是活性气体)只要与高分子材料短时间(数十秒到几分钟)接触就能有效地使高分子材料表面层中产生大量自由基. 本实验所采用的是 Ar 气辉光放电等离子体, 基材膜为 PVDF 微孔膜. 产生自由基的反应可表示为



式中 $h\nu$ 为等离子体辐射的紫外光, Ar^* 为激发态氩分子. 等离子体的这些活性物种与 PVDF 膜孔表面(包括膜孔内表面)将会发生如下一些生成自由基的反应



(与激发态的原子或分子反应)

新产生的自由基可以继续参与各种反应, 若导入各种官能团则可接枝生成表面功能层. 在膜孔内表面上接枝的 PNIPAM 链将会起到温度感应开关的作用.

2.1.2 PNIPAM 接枝膜的 FT-IR 表征 图 2 所示为聚偏氟乙烯膜接枝 PNIPAM 前后的红外光谱图, 其中谱线 a 所示的是接枝前的基材膜, 谱线 b 所示的是接枝 PNIPAM 后的膜. 从图 2 中可见, 同基材膜的 IR 谱线相比, 接枝后的膜的 IR 谱线在 1658.91 cm^{-1} 处新增有明显的酰胺 I 特征峰(羰基吸收), 在 1548.60 cm^{-1} 处新增有酰胺 II 特征峰(酰胺基中 N—H 及 C—N 吸收). 这充分证明 PNIPAM 已成功地接枝到 PVDF 膜上.

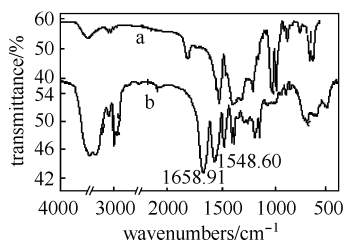


Fig. 2 IR spectra of PVDF membranes

a—ungrafted; b—PNIPAM-grafted

2.1.3 具有不同接枝率的开关膜的微观形貌分析 通过改变射频电源放电功率、NIPAM 单体浓度和接枝时间可以制备出具有不同接枝率的 PNIPAM 开关膜. 表 1 所示为不同制备工况条件下制备出的一些 PNIPAM 开关膜代码及其相应的 PNIPAM 接枝率.

从表 1 可以看出, 当其他条件相同时, PNIPAM 接枝率随着放电功率增加而增大. 这是由于, 放电功率越高, 多孔基材膜孔表面因等离子体诱导而产生的自由基数量就会越多, 于是在同样反应时间内接枝聚合到膜上的 PNIPAM 量就会越大. 当放电功率相同时, 单体溶液中 NIPAM 浓度增大或者接枝反应时间延长均会使多孔膜上的 PNIPAM 接枝量增加. 因为随着 NIPAM 单体浓度的增大以及反应时间的延长都将有更多的 NIPAM 单体分子扩散到膜孔表面参与接枝反应, 从而使膜上的 PNIPAM 接枝量上升.

Table 1 Code and relative grafting yield of some PNIPAM-g-PVDF gating membranes

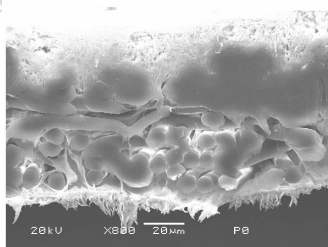
Membrane code	Experimental parameters			Grafting yield/%
	Argon plasma power ^① /W	NIPAM concentration in monomer solution/(% (mass))	Grafting time/min	
P24	10	3	60	0.19
P5	30	1	120	0.79
P9	30	1	240	0.80
P12	20	3	60	2.81
P4	30	3	60	6.38
P3	30	3	120	14.03
P2	30	3	180	14.95

① Plasma treatment time=60 s.

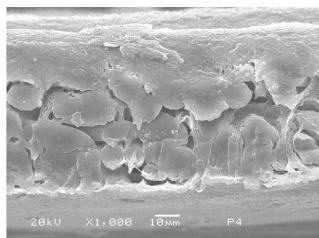
为了观察具有不同接枝率的 PNIPAM 开关膜的微观形态, 将膜放入液氮中深冷, 然后脆断制样, 镀金, 用扫描电镜观测断面. 图 3 所示为具有不同接枝率的 PNIPAM 开关膜的断面 SEM 图. 可以看出, 3 张 SEM 照片所示的膜结构有明显的区别. 图 3 (a) 为未接枝的 PVDF 微孔基材膜, 可以明显看出膜表层以及较疏松的支撑层结构; 图 3 (b) 和图 3 (c) 均为 PNIPAM 接枝后的 PVDF 膜, 可以看出, 包括支撑层在内的整个膜厚度范围内膜结构都发生了变化, 比基材膜显得致密, 这说明沿整个膜厚度方向都较均匀地接枝上了 PNIPAM. 比较图 3 (b) 和图 3 (c) 还可以看出, 随着 PNIPAM 接枝率的增大, 膜断面变得更加致密, 也就是说膜孔隙会随接枝率的增大而变小.

2.2 具有不同接枝率的 PNIPAM 开关膜的水通量的温度感应特性

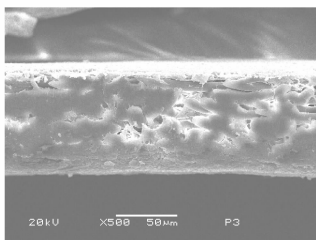
在 $25 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内具有不同接枝率的开关膜在真空过滤时的水通量对温度的感应特性如图 4 所示. 从图 4 中的实验结果可以看出, 未接枝的基材膜的水通量随温度的升高略有上升. 这是由于水的



(a) ungrafted PVDF membrane



(b) PNIPAM-g-PVDF membrane with grafting yield of 6.38%



(c) PNIPAM-g-PVDF membrane with grafting yield of 14.03%

Fig. 3 SEM micrographs of cross-sections of PVDF membranes

黏度会随温度升高而逐渐降低,从而导致过滤阻力有所减小、水通量略微增大。而在接枝 PNIPAM 后,接枝率适中的膜(如 P24、P9、P5 和 P12)的水通量在 32 °C 附近发生了较显著的变化。这是由于 PNIPAM 的 LCST 约为 32 °C,当环境温度 $T < LCST$ 时,膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链处于伸展构象,从而使得膜孔变小或关闭,于是水通量变小;当 $T > LCST$ 时,膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链则处于收缩构象,使得膜孔变大或开启,于是水通量变大。也就是说,膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链可以起到智能化温度感应开关的作用。由于 PNIPAM 接枝分子链长度以及分子链随温度改变构象的感应时间均随接枝率不同而不同,所以具有不同接枝率的开关膜对温度的感应特性也不同。但是,如果接枝率太高(如 P2、P3 和 P4),则不论是在 25 °C 还是在 40 °C 时水通量都趋近于 0。说明这时膜孔已被接枝的 PNIPAM 堵住,即使在 PNIPAM 分子链处于收缩构象时膜孔也不

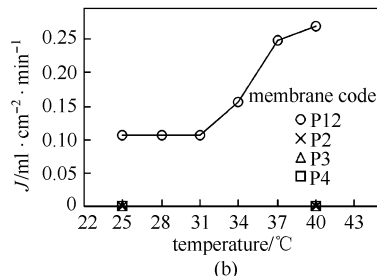
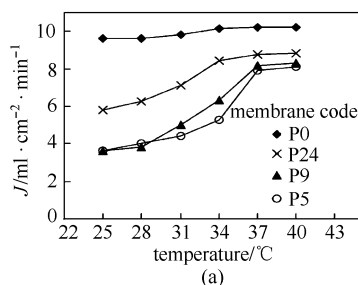


Fig. 4 Thermo-responsive characteristics of water flux of PNIPAM-g-PVDF membranes with different grafting yields

(P0: ungrafted PVDF membrane; P24, P9, P5, P12, P2, P3 and P4 are those membranes listed in Table 1)

能再开启,在此状态下已经起不到开关膜的作用。 2.3 接枝率对 PNIPAM 接枝膜的温度感应开关特性的影响

接枝率对 PNIPAM 接枝膜的温度感应开关特性的影响如图 5 所示,其中图 5 (b) 中的 R 为膜的温度感应开关系数(或称响应系数),定义如下

$$R = \frac{J_{40}}{J_{25}} \quad (2)$$

如果膜在两个温度下的水通量均为零,则定义膜的响应系数 R 为 1,即认为膜没有温度响应性。

图 5 表明,随着 PNIPAM 接枝率的增加,25 °C 和 40 °C 时膜的水通量都有所减小;当接枝率大于等于 6.38% 时,25 °C 和 40 °C 时的水通量都减至零。接枝率小于等于 2.81% 时,温度感应开关系数随接枝率增加而增加;而对于接枝率大于等于 6.38% 的膜,开关系数趋近于 1,此时膜不具备温度感应开关特性。可以看出,只有当接枝率小于 6.38% 时,膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链才能起到温度感应器和水通量调节阀的作用;而当接枝率大于等于 6.38% 时,由于膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链太长以及接枝的密度太大,使得 PNIPAM 链失去了温度感应器和水通量调节阀的作用。对环境感应型开关膜而言,一般都希望膜的环境感应开关系数越大越好。所以在制备开关膜的时候一定要把接枝率控制在适当的范围,才能获得预期的智能化开关性能。

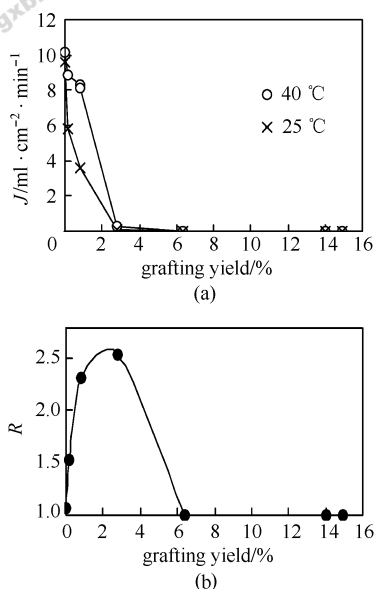


Fig. 5 Effect of grafting yield on the thermo-responsive gating characteristics of PNIPAM-g-PVDF membranes

2.4 接枝率对 PNIPAM 接枝多孔膜的膜孔开关行为的影响

多孔膜的过滤通量可用 Hagen-Poiseuille 方程来描述

$$J = \frac{n\pi d^4 p}{128\eta l} \quad (3)$$

对于 PNIPAM 接枝的多孔膜, 由于膜孔内表面上接枝层的存在, 膜孔直径比未接枝时变小. 由式 (3) 知, 过滤速率与孔径的 4 次方成正比. 所以, 膜孔内表面接枝的 PNIPAM 层随温度变化而引起的 PNIPAM 分子链伸展-收缩构象变化将会极大地影响膜的过滤通量. 由式 (3) 知, PNIPAM 接枝膜在温度 T 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的有效膜孔径 $d_{g,T}$ 和 $d_{g,25}$ 的比值 (定义为温度感应孔径变化倍数) 可表示为

$$N_{d,T/25} = \frac{d_{g,T}}{d_{g,25}} = \left(\frac{J_T \eta_T}{J_{25} \eta_{25}} \right)^{1/4} \quad (4)$$

PNIPAM 接枝多孔 PVDF 膜 P12 的温度感应孔径变化倍数如图 6 所示. 可以看出, 正如前面指出的那样, 由于接枝的 PNIPAM 分子链构象的改变, 使得开关膜的孔径在 PNIPAM 的 LCST ($32\text{ }^\circ\text{C}$ 附近) 发生显著改变. 开关膜的孔径大小突变发生在 $31\sim 37\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内; 而在温度小于等于 $31\text{ }^\circ\text{C}$ 或大于等于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下, 膜孔径几乎保持不变, 这是因为 PNIPAM 分子链构象在这两种温度条件下均呈现稳定状态.

为了定量描述接枝率对 PNIPAM 接枝多孔膜的膜孔开关行为的影响, 特定义 PNIPAM 接枝膜在温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的有效膜孔径 $d_{g,40}$ 和 $d_{g,25}$ 的比值为膜孔径感温变化倍数

$$N_{d,40/25} = \frac{d_{g,40}}{d_{g,25}} \quad (5)$$

接枝率对膜孔径感温变化倍数的影响如图 7 所示. 显然, 接枝率不同的开关膜膜孔径感温变化倍数明显不同. 接枝率很小时, 接枝的 PNIPAM 分子链很短, 由于构象变化引起的孔径变化倍数很小; 随着接枝率的增大, 接枝的 PNIPAM 分子链长度增大, 由于其构象变化而引起的孔径变化率也增加; 但如果接枝率增加太多时, 接枝的 PNIPAM 分子链太长, 其构象变化已不能引起膜孔径变化 (这时膜孔已被接枝的 PNIPAM 堵塞了). 比较图 5 (b) 和图 7 可以看出, 膜的温度感应开关系数和膜孔径感温变化倍数随接枝率变化而变化的趋势是一样的, 这也说明了 PNIPAM 接枝开关膜随温度改变而引起的水通量变化和膜孔径变化之间具有一致性. 综上所述, 如果要依靠膜孔的开关行为来实现较满意的温度感应型过滤性能, 就必须严格控制开关膜的制备过程参数, 使其具备适当的接枝率.

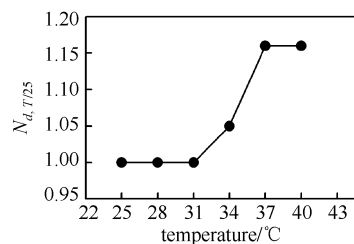


Fig. 6 Thermo-responsive change of pore size of PNIPAM-g-PVDF membrane (No. P12 in Table 1)

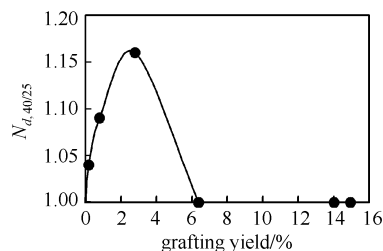


Fig. 7 Effect of grafting yield on gating factor of pore size

3 结 论

(1) FT-IR 图谱分析、SEM 观测和过滤性能

实验结果都表明 PNIPAM 能被均匀接枝在 PVDF 膜孔上。

(2) 射频放电功率增加、单体溶液中 NIPAM 浓度增大或者接枝反应时间延长, 均会使多孔膜上的 PNIPAM 接枝率增加。

(3) 接枝率适中 (0.19% ~ 2.81%) 的 PNIPAM 接枝多孔膜, 温度感应孔径变化倍数和水通量在 32 °C 附近发生较显著的变化, 膜孔内接枝的 PNIPAM 分子链可以起到智能化温度感应开关的作用。

(4) 开关膜的接枝率对其温度感应开关特性有十分重要的影响。接枝率在小于等于 2.81% 时, 温度感应开关系数和膜孔径感温变化倍数均随接枝率增加而增加; 而对于接枝率大于等于 6.38% 的膜, 开关系数和膜孔径感温变化倍数始终趋近于 1, 此时膜不具备温度感应开关特性。

(5) 在设计和制备环境感应型智能化开关膜时, 一定要将接枝率控制在适当的范围, 才能获得预期的开关膜效果。

符 号 说 明

d ——膜孔径, m

$d_{g,T}, d_{g,25}, d_{g,40}$ ——分别为接枝 PNIPAM 后的膜在温度 T 、25、40 °C 时的有效膜孔径, m

J ——膜滤通量, $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

J_T, J_{25}, J_{40} ——分别为环境温度为 T 、25、40 °C 时实测的膜的水通量, $\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

l ——膜的厚度, m

$N_{d,T/25}$ ——PNIPAM 接枝膜的温度感应孔径变化倍数 (T 和 25 °C 时的有效膜孔径的比值)

$N_{d,40/25}$ ——PNIPAM 接枝膜孔径感温变化倍数 (40 °C 和 25 °C 时的有效膜孔径的比值)

n ——单位膜面积上的孔数, m^{-2}

p ——膜过滤压力差, Pa

W_0, W_g ——分别为接枝前、后膜的质量, g

Y ——PNIPAM 在基材膜上的接枝率, %

η ——渗透液的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

η_T, η_{25} ——分别为温度为 T 、25 °C 时渗透液的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$

of Micron-Sized Monodispersed Thermoresponsive Core-Shell Microcapsules. *Langmuir*, 2002, **18**: 1856

2 Chu Liangyin, Yamaguchi T, Nakao S. A Molecular-recognition Microcapsule for Environmental Stimuli-Responsive Controlled Release. *Advanced Materials*, 2002, **14**: 386

3 Choi Y J, Yamaguchi T, Nakao S. A Novel Separation System Using Porous Thermosensitive Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**: 2491

4 Chen G P, Ito Y, Imanishi Y. Regulation of Growth and Adhesion of Cultured Cells by Insulin Conjugated with Thermoresponsive Polymers. *Biotech. & Bioeng.*, 1997, **53**: 339

5 Shi Jun (时均), Yuan Quan (袁权), Gao Congjie (高从堦). Handbook of Membrane Technology (膜技术手册). Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 807

6 Iwata H, Oodate M, Uyama Y, Amemiya H, Ikada Y. Preparation of Temperature-sensitive Membranes by Grafting Polymerization onto a Porous Membrane. *J. Membrane Sci.*, 1991, **55**: 119

7 Okahata Y, Noguchi H, Seki T. Thermoselective Permeation from a Polymer-grafted Capsule Membrane. *Macromolecules*, 1986, **19**: 493

8 Chu Liangyin, Park S H, Yamaguchi T, Nakao S. Preparation of Thermo-responsive Core-Shell Microcapsule with a Porous Membrane and Poly (*N*-isopropylacrylamide) Gates. *J. Membrane Sci.*, 2001, **192**: 27

9 Peng T, Cheng Y L. Temperature-responsive Permeability of Porous PNIPAAm-g-PE Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **70**: 2133

10 Ito Y, Ochiai Y, Park Y S, Imanishi Y. pH-sensitive Gating by Conformational Change of a Polypeptide Brush Grafted onto a Porous Polymer Membrane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 1619

11 Ito Y, Park Y S, Imanishi Y. Visualization of Critical pH-controlled Gating of a Porous Membrane Grafted with Polyelectrolyte Brushes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 2739

12 Chung D J, Ito Y, Imanishi Y. Preparation of Porous Membranes Grafted with Poly (spiropyran-containing methacrylate) and Photo Control of Permeability. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **51**: 2027

13 Ly Y, Cheng Y L. Electrically-modulated Variable Permeability Liquid Crystalline Polymeric Membrane. *J. Membrane Sci.*, 1993, **77**: 99

14 Hautajarvi J, Kontturi K, Nasman J H, Svarfvar B L, Viinikka P, Vuoristo M. Characterization of Graft-modified Porous Polymer Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**: 450

15 Ito T, Hioki T, Yamaguchi T, Shinbo T, Nakao S, Kimura S. Development of a Molecular Recognition Ion Gating Membrane and Estimation of Its Pore Size Control. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 7840

References

- 1 Chu Liangyin, Park S H, Yamaguchi T, Nakao S. Preparation