



ISSN 1001-9731
CODEN GOCAEA

《CAJ-CD规范》执行优秀奖期刊
中国精品科技期刊

功能材料[®]

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS



GONGNENG
CAILIAO

二〇〇九全国功能材料科技与产业高层论坛论文集

下

2009

第40卷 增刊
Vol.40 Supplement

江苏大学副校长、博士生导师
江苏省有突出贡献的中青年专家、省材料摩擦学重点实验室主任
中国仪表功能材料学会常务理事、新世纪学术带头人
我国高性能新材料理论与设计、材料强化与功能化等方面的知名专家

程晓农教授

程晓农，男，1958年2月出生，江苏苏州人，汉族，中共党员。1982年1月毕业于镇江农机学院，获学士学位；1987年6月毕业于江苏工学院，获工学硕士学位；1994年12月毕业于江苏理工大学，获工学博士学位。1987年6月至1998年4月任江苏理工大学讲师、副教授。1998年4月任江苏大学材料科学与工程教授、博士生导师。历任江苏理工大学材料工艺研究所主任、所长、材料工程系副主任、材料学院副院长、冶金学院副院长。2000年底起任江苏大学材料科学与工程学院院长；2002年初起任江苏大学科技处处长；2006年至今任江苏大学副校长、校学术委员会副主任、江苏大学科学学院院长、《江苏大学学报》副主编、江苏大学“材料学”博士点学科（省重点学科）带头人。兼任中国仪表功能材料学会常务理事、中国材料研究学会理事、中国机械工程学会高级会员、中国机械工程学会材料分会委员、江苏省焊接学会副理事长、中国高技术学会科技管理研究会理事、江苏高校科技管理研究会常务理事、江苏省材料摩擦学重点实验室主任、江苏省铝基复合材料工程技术研究中心董事等。

程晓农教授自2002年初起在科技处从事科技管理工作，2006年任副校长分管科技工作，在重点突出全校科技创新的同时，积极拓展和强化高校服务地方的工作，广泛、深入、持续地推进产学研合作，并取得了突出的成绩，2006年获全国高等学校科技管理先进个人称号、2007年获第三届中国技术市场协会金桥奖。

笔者曾为不少知名高层学者撰写纪实性推介文稿，发现：在自己接触与报导过的各类“科技精英”中，程晓农教授是颇具特色的一位——他不但在科研中，学术上颇有建树；在科研管理工作中，更是成绩或成就卓著。例如，不久前，晓农同志在学校科研管理工作中，曾创造性地提出了为企业服务、为地方经济社会发展服务的“1863计划”。该计划受到了江苏大学党委、校长、全校师生与社会各界的高度认可与评价。所谓“1863计划”，即：“1”：为企业培养1000名技术创新所需的工程硕士。“8”：（依托江苏大学具有产业技术创新能力的约800名高级职称科技人员，按江苏省产业发展优先领域、地方特色与新兴产业的需求）组建80个教授专家团下企业。“6”：建立6个产业技术创新战略联盟（具体包括：现代装备与先进制造技术、新能源与节能技术、汽车与轨道交通、新材料的制备及其应用、生物技术与新医药、电子与信息技术等6个战略联盟）。“3”：构建3个产业技术创新公共服务平台（具体为：分别在常州、苏州、镇江三地各建1个具有地区特色的产业技术创新公共服务平台。）“1863计划”的提出与实施，亦是江苏大学党委深入学习实践科学发展观的必然结果。学校曾于2009年4月1日召开了以“深入学习实践活动，推动经济社会发展”为主题的江苏大学“1863计划”推进会。党委副书记、纪委书记曹友清主持会议；程晓农副校长对该计划的内涵进行了详细阐述；党委书记范明作了重要讲话。范明指出，要瞄准学科前沿和国家经济与社会的需求，以建设科技产业技术创新能力为主线，营造科技合作氛围，实施专家团下企业、下基层，构建科技产业大集群和大联盟，大力推进科技成果产业化，充分发挥产学研结合的桥梁与纽带作用，探索多种服务方式，加速人才、技术等向企业集聚，以形成产学研有效结合与互动的创新模式和长效机制。

在科学研究方面，程晓农教授也是卓有建树的。他长期从事结构与功能一体化材料、负热膨胀材料和低维纳米材料等先进功能材料的理论探索和应用研究，并取得大批科研成果，其中包括：

一、结构功能一体化新材料的研究开发

随着国防、能源、超导、交通等现代工业及高技术领域的快速发展，急需适用于在各种温度和环境条件下工作的结构-功能一体化新材料。奥氏体不锈钢既无磁性、抗氧化、耐腐蚀，又具有较高的力学性能，因此新型奥氏体不锈钢的研究开发受到了世界各国的高度重视。

程晓农教授领导的课题组在奥氏体不锈钢领域已持续研究了20年左右，在基础理论和技术开发方面完成了数项省部级课题，取得了显著的成果。前期主要有：（1）系统研究了奥氏体不锈钢的组织稳定性。建立了奥氏体不锈钢在高温下组织转变的热力学和相组织及成分设计模型，在低温下 α 、 δ 两类马氏体相变临界点计算式，中温时效第二相析出的动力学数学模型；（2）探索了奥氏体不锈钢的冲击韧性及强度随温度和成分的变化规律，推导出并验证了系列的定量计算式；（3）研究了奥氏体不锈钢层错能和低温马氏体相变的机理。推导建立了相变分切应力和奥氏体强度、层错能间关系的数理模型，并首次引入了奥氏体相变结构参数的新概念，提出了一些马氏体相变的新理论、新观点，从而解释了以前各种有关马氏体相变理论假说（设）的不足和矛盾；（4）研究了奥氏体不锈钢的形变组织、断裂特性，并根据位错和力学理论提出了低温穿晶脆断的机理；（5）综合运用演绎法和归纳法建立的系列数理模型，初步构建了奥氏体不锈钢计算设计系统的框架。研究成果得到了国内外专家的广泛好评：“研究成果在低温奥氏体钢开发领域作出了原创性的贡献，并对其工程应用及相关工作也有很好的指导意义”。多年来，在国内外刊物上发表了奥氏体不锈钢方面的学术论文近50篇，其中被SCI、EI收录30余篇。2005年由国防工业出版社出版了专著《奥氏体钢的设计与控制》。2008年，申请了奥氏体不锈钢的4项国家发明专利。

程晓农教授一直关注国内外在奥氏体不锈钢方面的理论研究和工程开发应用的进展。目前正在开展超（超）临界火电和核电机组用耐蚀奥氏体不锈钢的研究。在多年研究的基础上，程晓农教授及其领导的研究团队与江苏银环精密钢管股份有限公司联合组建了产学研一体化的“江苏省高性能特种精密钢管工程技术研究中心”。重点研究超（超）临界火电机组用新型不锈钢管材的开发，并进一步提高产品的性能及其稳定性。2006~2010年，他们与该公司联合承担了江苏省科技成果转化专项资金项目“超（超）临界火电机组关键管材开发及产业化”，目前已取得了显著的成果。

二、负热膨胀材料的研究

针对目前负热膨胀材料的研发现状，围绕典型化合物 ZrW_2O_8 开展了其粉体、薄膜和复合材料的研究。研究表明，采用湿化学法（水热法、共沉淀法）可克服传统固相法原料混合不均匀及产物不纯净的缺点，在较低温度下得到纯净的 ZrW_2O_8 粉体。利用湿化学法的多面性及可调控特性，通过合

理控制制备工艺，首次实现了对粉体材料尺寸及形貌的控制，得到纳米粉体以及纳米颗粒组装形成的具有负热膨胀性能的特殊形貌（如棒状、花状、花生状等）粉体材料。程晓农教授领导的课题组目前已成为国内首家能提供大量纯净 ZrW_2O_8 样品的科研机构。他们先后为北京大学、304所等单位提供了样品。在拓展 ZrW_2O_8 的应用方面，他们提供的样品，其质量被高度认可。

为探索 ZrW_2O_8 材料在微纳器件和精密光学器件上的潜在应用，程晓农教授开展了 ZrW_2O_8 薄膜材料的制备研究。他采用纯 ZrW_2O_8 陶瓷、 ZrO_2 和 WO_3 双靶交替磁控溅射和脉冲激光沉积法，通过探索高温退火时温度、衬底温度、气氛以及基片对薄膜的物相和微观形貌的影响，首次成功制备出高纯度的立方相 ZrW_2O_8 薄膜并探索了其负热膨胀特性。

负热膨胀性 ZrW_2O_8 系列化合物的潜在的最大的应用之一是将其与正热膨胀材料复合，制备得到热膨胀系数可控甚至是热膨胀系数接近零的复合材料。他首次系统采用机械混合法、原位反应法和共沉淀法制备得到一系列热膨胀系数可控的 ZrO_2/ZrW_2O_8 复合材料，共沉淀法中 ZrO_2 -26% ZrW_2O_8 复合材料在30~600℃的平均热膨胀系数为 $-0.5649 \times 10^{-6} K^{-1}$ ，近似为零。同时开展了以



我国高性能新材料理论与设计、材料强化与功能化等方面的知名专家、中国仪表功能材料学会常务理事、新世纪学术带头人，江苏省有突出贡献的中青年专家、江苏大学副校长、博士生导师程晓农教授的风采。2009年4月，记者曾慕名前往江苏大学采访了他。图为采访时的情景。



镇江是一座拥有厚重久远文化积淀的古都，江苏大学则是坐落在这里的一所自然景色与人文景观高度和谐的知名高校。您看：近处，繁花、黄花竞相绽放；稍远，葱郁的松柏伸出长“臂”向来宾问候；远处，现代、气派的银色科研教学大楼使人耳目一新。眼前，以副校长程晓农为首、材料学院院长戴起勋、现任校长周明等力支撑的江苏大学新材料与功能材料研发团队，更是令人为之瞩目！这是一支敢打硬仗、能打硬仗、善打硬仗的极具活力与创新力的红装精英的优秀团队。从左至右，二排二起：杨福康、沈湘黔、戴起勋、周志平、程晓农、周明、刘强；前排五起：徐桂芳、杨端、邵红红。



程晓农教授对材料学院拥有深深的情感和无限的憧憬。他无论走到哪里落在何方，都会舍不得这方圣洁的园地，忘却不了这些曾与他夜以继日并肩战斗的战友与师妹。自1994年起，他就踏上了这块热土。这里，是他成长的摇篮，腾飞的起点，事业的根基，研发的依托。他担任副校长后，不论管理工作多么繁忙，他都要挤出时间，来这里走走，看看，问问；或一头扎进实验室，在科学的殿堂里驰骋，在研发的战场上拼搏。这是晓农同志来到材料学院与老战友、老朋友、老部下们倾心交谈、检查工作时的情景。前排左起：杨娟、周志平、杨福康、程晓农、周明、邵红红、沈湘黔、刘强。

ZrW₂O₈为复合相的Cu基和环氧树脂基复合材料的研究。

相关研究结果在《高等学校化学学报》、《Physica Status Solidi B—basic Solid State Physic》、《Ceramics International》、《Journal of the Ceramic Society of Japan》等期刊发表，2007年应邀赴马耳他参加了负膨胀材料国际学术会议，并作了题为“Morphology control and negative thermal expansion in cubic ZrW₂MoO₈ powders”的学术报告，研究结果被国外同行认可。2007年程晓农教授的博士研究生以“制备条件对负热膨胀性ZrW₂Mo₈O₃₂结构、性能及形貌的影响研究”为题参加了第十届挑战杯飞利浦全国大学生课外技术作品竞赛并获二等奖。

三、低维纳米材料的研究

以纳米金属铜、镍等为研究对象，从理论上优化设计，确定与目标对应产物的尺寸、形貌为选择依据，通过反应方式、反应体系、修饰剂种类、反应辅助条件、反应参数等因素对纳米金属粒径、形貌的影响及其作用规律的研究，实现了稳定可靠、具有较高重复性的能有效控制产物尺寸、形貌的纳米金属的制备技术。用水体系液相化学还原法获得了不同尺寸的球形（2.5~17.0nm）、类球形纳米Cu（7.4~21.8nm）及单晶二维纳米Cu带；用微波辅助液相化学还原法获得了针状（直径3nm、长90nm）、线状纳米Cu（直径20~50nm、长1.0~2.9μm）等不同形貌和尺寸的纳米金属。首次采用吐温系列（Tweens）和聚乙二醇系列（PEGs）单独或与十二烷基硫酸钠（SDS）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）复配作为修饰剂使用，发现修饰剂与所生成的纳米晶体产生了化学键合作用，从而有效地利用静电效应和空间位阻效应提高了纳米金属的分散性。前者为主导因素，后者为辅助因素。该修饰剂同时还具有抑制氧化作用；此外，他还研究了不同反应体系、反应辅助条件下修饰剂对纳米金属尺寸及形貌的诱导作用及其机理。采用界面生长法结合液相化学还原法制备了特定形貌的油溶性纳米金属，合理解决了纳米金属在润滑油中的分散稳定性难题。将纳米金属Cu、Ni作为润滑油添加剂，在摩擦表面划痕和犁沟处沉积、熔融并铺展成膜，显著提高了润滑油的摩擦磨损性能；首次开展了关于添加剂的尺寸、形貌与润滑油摩擦学改性之间的关联性研究。相关研究结果在《金属学报》、《Applied Surface Science》、《Material Research Bulletin》等期刊发表。

程晓农教授先后承担国家自然科学基金重点和面上基金、江苏省自然科学基金、江苏省科技成果转化专项基金项目等20余项，多项获得省部级科技奖励，如“颗粒增强铝基原位复合材料的研究及其在汽车关键部位上的应用开发”2005年获中国汽车工业科技进步奖二等奖；“颗粒增强铝基原位复合材料的开发及应用”2006年获江苏省科技进步奖三等奖。获授权国家发明专利多项。如：“一种负热膨胀材料ZrW₂Mo₈O₃₂的哑铃状粒子制备方法（ZL200610040201.x）”；“一种负热膨胀材料ZrW₂Mo₈O₃₂单晶体的制备方法（ZL200610040200.5）”；“一种制备纳米Cu的方法（ZL200510094614.1）”；“一种制备纳米Ni的方法（ZL200510094604.8）”等。

程晓农教授先后在《Acta Metall. Sin.》、《Mater. Sci. Eng.》《International Journal of Modern Physics B》等国际有重要影响的杂志上发表论文200余篇，其中，SCI收录100余篇；出版专著2部；获国家发明专利10余项。

程晓农教授忠诚党的教育事业，他不但在科学研究方面硕果累累，而且在教书育人方面成绩斐然，他先后培养博士生近20名，其中已获博士学位者6名；培养硕士生近40名，已获硕士学位者30余名，其中3名学生的学位论文被评为江苏省优秀学位论文。

山外有山，楼外有楼。不懈攀登，前景更美。祝晓农同志在日后的科学研究中、科研管理中，在人生的征途中，取得更新、更大、更辉煌的成绩或成就！

（杨亲民 整理）

无论在科技界还是产业界，博士生导师程晓农教授都是一位极具亲和力的专家学者。他的人气很旺，人缘甚好。不管是在学界业界，他都有不少可以互相信赖、互相帮助、互相支持的志同道合、肝胆相照的高层朋友。2008年4月，中国仪器仪表材料学会顾问杨亲民教授、国机集团重材所唐副主理曾专程来校访问他，以及他领导的江苏大学新材料与功能材料研发团队，并探讨双边合作事宜。由于双方的共同努力，访问取得了圆满成功。图为访问结束时，宾主双方的合影。从左至右：杨福康、周志平、周明、杨亲民、程晓农、唐副、刘强、张伟杰。



在校长、博士生导师袁寿其研究员的深切关怀下，在副校长、博士生导师程晓农教授的悉心指导下，以周明院长为首的江苏大学材料科学与工程学院，近年来不断取得令学界业界同仁注目的佳绩，成为江苏大学科研与教学实力最雄厚的学院之一。该院有一个充满活力、团结战斗、关系融洽的领导班子，这是一个极富开拓意识、创新能力与奉献精神，因而也是大有作为、前程无量的领导班子，程晓农同志在材料学院召集院领导班子全体成员会议，听取汇报，指导工作。从左至右：徐桂芳（院办主任）、张伟杰（副书记、副院长）、周志平（副院长）、周明（院长）、程晓农（副院长）、杨福康（党委书记）、刘强（副院长）。



对于科研来说，副校长程晓农教授既是管理者、指挥员，又是实践者、战斗员。他来自新材料与功能材料研发与教学第一线，那里有自己的岗位、战友、足迹，也有自己的理想。他深情地挚爱着它，他不愿，也永远不会弃它而去。因为，他认为，作为一个管理者与指挥员，不脱离第一线至少有两好处：一是能随时了解与掌握研发前沿的热点、难点、态势和前景，不断提高自己的学术水平；二是能使自己进一步提高管理水平，提升指挥艺术，做到“有的放矢”、“切中时弊”图为晓农同志利用管理工作的间隙，一头扎进实验室从事科学研究的情景。

2009年4月，记者曾专程赴江苏大学采访，发现晓农同志在学校师生，尤其是在材料学院师生中的口碑不错。他作风民主，不但在管理工作中如此，在科研工作中也是这样。22日，他的科研助手、副教授杨娟博士陪我们赴扬州考察，记者向她了解晓农同志的情况，她说：“程校长身兼数职，工作特多，十分敬业，他虚心听取大家的意见，充分发挥团队中每个成员的作用和长处：无论是方案制定，还是专题研讨，课题组内都是各抒己见，学术氛围很民主。”图为程晓农教授在实验室里，就实验中出现的若干现象与助手、副教授杨娟博士一起进行分析研究。



“科学研究，锲而不舍；教书育人，诲人不倦；培养弟子，循循善诱，尽职尽责”。这是同行们、同事们、学生们、弟子们对晓农同志的评价。图为博士生导师程晓农教授在实验室里悉心指导博士生们如何利用现代检测仪器和信息手段分析科学实验数据，探求事物内在规律。



博士生导师程晓农教授是江苏大学主管科研的副校长。他是一位有较高专业素质，有开拓意识、创新能力与奉献精神的专家学者；又是一位为人正直、非常敬业、有魄力、组织力和亲和力的领导干部。他有很强的事业心和责任心，自从决定“2009中国功能材料科技与产业高层论坛”由江苏大学牵头承办后，截至发稿时为止，他已组织相关同志召开座谈会或工作会不少于6次，商研“论坛”的筹备事宜。这是他们开座谈会的场景。前排左起四、五、六：杨福康、程晓农、杨娟。



2007年6月，“名校校长相约吴江——话说产学研”高峰论坛在上海浦东张江高科技园举行。江苏大学主管科研及其成果产业化的副校长、博士生导师程晓农教授出席了会议并作了大会发言。图为程晓农教授发言时的情况。



2008年5月，澳大利亚国立大学Humphrey教授应邀来江苏大学访问。其目的是洽谈双方携手共建“中澳联合研究中心”一事。主管科研的副校长程晓农教授代表学校热情接待了他，并与其进行了亲切友好的会谈。图为宾主双方会谈后在会客厅的留影。左为Humphrey教授，右为程晓农教授。

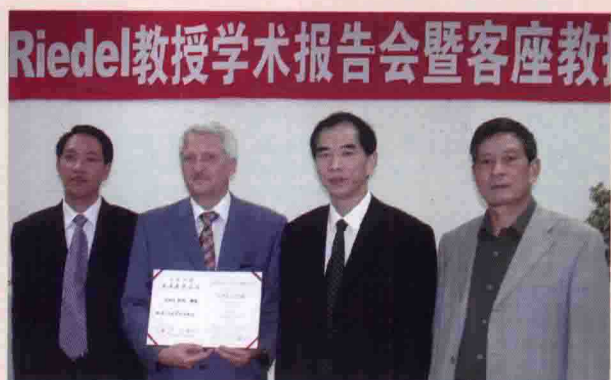


程晓农教授曾多次以知名高层学者和江苏大学副校长的身份赴国外进行学术交流和专题访问。图为2007年11月程晓农副校长赴丹麦科技大学访问并洽谈双边合作事宜后，与该校领导等的合影。左二为程晓农副校长，左三为丹麦科技大学Knut Conradsen副校长。



2009年5月18日，程晓农教授率队代表江苏大学赴常州，与常州科教城签订了“关于江苏大学与常州科教城共建‘江苏大学常州工程研究院’的协议”。图为签约时的一瞬。左为常州市科教城管委会主任、常州市科技局局长张跃；右为江苏大学科研主管校长程晓农。

德国达姆斯塔特工业大学 Ralf Riedel 教授系世界陶瓷学会成员、斯洛伐克科学院院名地博士、《美国陶瓷学会会刊》、《国际陶瓷》、《日本陶瓷学会会刊》、《中国硅酸盐学报》等学术期刊副主编或编委，主要从事无机非金属材料的研究，发表学术论文170余篇，获专利39项。2009年5月，他应程晓农副校长邀请第二次来江苏大学讲学、参观和出席客座教授聘任仪式。图为受聘仪式后宾主合影。左：材料学院前院长戴起超教授、副校长程晓农教授、Ralf Riedel教授、科技处处长赵玉涛教授。



江苏大学主管科研的副校长、博士生导师程晓农教授非常重视“产学研结合”，他认为，应该经常“走出去，请进来”。这是2006年6月他在赴中国铝业股份有限公司郑州研究院进行学术交流、技术研讨并洽谈双边合作事宜后，在其门前与该院领导的合影。左为该院副院长赵庆云；右为江大副校长程晓农。



晓农同志自出任江苏大学主管科研的副校长后，非常重视与包括学界、业界在内的社会各界的联系与合作。他认为，强化学校与方方面面的合作，至少有三大好处：一是充分利用学校的资源，发挥高校的优势，促进经济社会的发展；二是充分地、最大限度地吸引、吸纳社会各界对学校的支持，加速学科建设和学校发展；三是加强教师的实践锻炼，加速教师思想意识、业务能力与专业水平的提升。这是2006年6月在洛阳市高新技术开发区，开发区常务副主任在宴会上（左）与副校长程晓农（右）分别代表洛阳市与江苏大学在“洛阳市—江苏大学科技合作协议”上签字的情景。



不久前，晓农同志在学校科研管理中，创新性地提出了为企业服务、为地方经济社会发展服务的“1863计划”。受到了校党委与校长的高度认可与评价。所谓“1863计划”，即：为企业培养1000名技术创新所需的工程硕士；组建40个教授专家团下企业；建立6个产业技术创新战略联盟和3个产业技术创新公共服务平台。图为2009年4月在江苏省丹阳市程晓农副校长代表江苏大学与丹阳市国家新材料产业创新示范基地骨干企业一起签订“产学研创新战略联盟协议”的情景。坐于前排中央者为程晓农副校长。



为大力推进并有效实施江苏大学“1863计划”，副校长、博士生导师程晓农教授在管理与科研工作甚为繁忙的情况下，多次率教授专家团下企业、去农村服务社会。此照记录了2009年6月初，晓农同志率领教授团赴全国文明村——蒋巷村服务三农时，和教授们一起与村长、党支部书记、全国劳模常德盛同志（右六）在村口标志性建筑前的合影。右五为程晓农教授；左三为材料学院院长刘强教授。

“我们的朋友遍天下”。交朋友，搞合作，建联盟，是不受地域限制的。“四海之内有兄弟”。东西南北中，只要是有益于经济社会发展、有利于科研教学进步的单位和个人，都可成为朋友、战友、盟友。图为2007年1月程晓农副校长（右）专程赴新疆，代表江苏大学和天山股份有限公司签订“产学研全面合作协议”后，与公司常务副总裁隋玉民（左）热烈握手、互致祝贺的情景。



与大型集团公司建立广泛、良好、长期的科技合作关系，是加速“产学研结合”，推进经济社会与科研教学全面发展的有效途径。2006年6月，副校长程晓农曾代表江苏大学赴洛阳与中国一拖集团公司洽谈科技合作并签署有关协议。图为签约后，双方热情握手的动人场面。左为副校长程晓农，右为一拖集团公司总经理赵则水。



坚持科学发展，持续开拓创新，
精诚团结，顽强拼搏，与时俱进，
为实现我国功能材料科技与产业
跨越式发展而努力奋斗！



“长江学者”、博士生导师 **周明** 教授和 江苏大学材料科学与工程学院



我国光子制造科学技术领域的知名青年专家、国家级与省级人才工程的科技领军人才、“全国百篇优秀博士论文”入选论文作者、享受国务院政府特殊津贴专家、“长江学者奖励计划”特聘教授、江苏大学材料科学与工程学院院长、博士生导师周明教授的风采。图为2009年4月，周明教授在办公室里愉快接受本刊记者采访并回答提问时的情景。



这是一个充满活力，关系融洽，团结拼搏的领导班子，也是一个开拓进取，持续创新，佳绩不断的优秀团队。图为江苏大学材料科学与工程学院党政领导在研究如何进一步深入学习实践科学发展观，开创科研教学新局面。从左至右：副书记副院长张作杰、副院长周志平、院长周明、党委书记杨福庚、副院长刘强。



江苏大学光子制造科学技术中心，亦江苏省光子制造科学技术重点实验室，也是机械制造及其自动化国家重点学科培育点。学科带头人周明教授、周明教授，中心有教授8人、副教授6人、讲师助教8人。博士后、博士生、硕士生约50人。图为周明教授领衔的江苏大学“光子制造”科研团队，他们在光子制造、激光加工和太阳能光伏领域具有较高的知名度。从左至右：王霄、高传玉、王亚伟、蔡兰、周明、任乃飞、刘会霞、后排：吴勃、吴春霞、袁润、华西俊、丁华、李保家、陈瑞芳。



此照所展示的是程晓农教授和周明教授领衔的江苏大学“金属材料”教学团队。这是一支忠诚党的教育事业、年复一年，勤于耕耘，默默献身，为祖国四化建设培育高能人才的团队，也是一支教学成果丰硕的团队。笔者是周明教授的老头子，尤其是对周明教授、周明教授等深怀敬意！愿他们（她）们佳缘永续，辉煌不断。从左至右：前排：吴勃、邵红红、程晓农、戴运超、王树岭、后排：王兰、王安东、纪耀明、李冬升。

笔者在草拟这篇关于周明教授的纪实性推介文稿时，曾将题目拟为：“……周明教授和他领导的江苏大学材料科学与工程学院”，并破例事先去电话征求周明的意见，没料到她婉转而客气地说：“杨老师，我还年轻，只37岁，当院长也仅一年，写‘领导’可能不妥……”听了他的这番话，作为一名年近70的老教授、老党员，感到很宽慰很高兴，心想，江苏大学党委慧眼识珠：周明处事低调，是个好苗子，好后生！“恭敬不如从命”，所以，笔者老头毫不犹豫地文稿题目改成了现在这样。

周明，男，1972年1月出生，中共党员，博士。现任江苏大学教授、博士生导师，材料科学与工程学院院长，江苏省光子制造科学与技术重点实验室副主任，兼国际光电子学会会员、国家材料研究学会和中国机械工程学会微纳米制造技术委员会委员。他带领跨学科团队在光子制造科学技术领域开展了一系列研究工作，完成了国家自然科学基金重点项目1项，国家“863计划”项目等国家级项目9项。在国内外重要学术期刊上发表论文近百篇，其中SCI收录31篇；EI收录27篇。取得授权国家发明专利7项。率先解决了关于直接、定量测定本征界面结合强度的工程技术问题，同时，建立了测试装备并付诸实用；实现了宏、微、纳飞秒激光跨尺度微纳米制造；建立了国际先进的双光子近场光学制造系统，突破光子衍射极限，制备出三维光子晶体和微器件；率先开展了细胞分子水平超快激光纳米手术、纳米刺激和生物医学光子学研究。

周明曾获江苏省科技进步奖一等奖1项、中国机械工业科学技术进步奖一等奖1项。被选为新世纪国家级百千万人才工程和中共江苏省委组织部333人才工程之科技领军人才；还荣获江苏省十大杰出青年提名奖；2005年入选教育部新世纪优秀人才支持计划，2006年9月，他所撰写的题为“激光层裂法定量测试界面结合强度与诊断技术研究”的学位论文入选全国百篇优秀博士学位论文，并获教育部霍英东基金会青年教师奖，后又入选江苏省跨世纪青蓝工程中青年学术带头人和省六大人才高峰重点支持人才；2007年被评为享受国务院政府特殊津贴的中青年专家。2009年8月，喜讯传来：周明荣获第六届“江苏青年五四奖章”！该奖章每两年评选一次，是省政府授予江苏青年的最高荣誉。好事成双。经过多方严格审查和层层遴选，周明在2009年还被评为“长江学者奖励计划”特聘教授。

江苏大学材料科学与工程学院是江苏省高校中最早设置材料科学相关本科专业和最早具有硕士点授予权的单位之一。学院涵盖“材料科学与工程”和“冶金工程”2个一级学科。拥有博士点1个（材料学），博士后流动站1个（材料学）；硕士点5个（材料学、材料物理与化学、材料加工工程、有色金属冶金、钢铁冶金），工程硕士领域2个（材料工程、冶金工程）；本科专业6个（金属材料工程、材料成型与控制工程、无机非金属材料工程、高分子材料与工程、冶金工程、复合材料与工程）。此外，还拥有省部级重点实验室3个（江苏省材料摩擦学实验室、江苏省光子制造科学与技术实验室、金属基复合与功能材料实验室），工程研究中心2个（江苏省铝基复合材料工程研究中心、精密钢管工程研究中心），省级工程

本刊曾在上期（2009年第三期）用三个彩版介绍了江苏大学副校长、博士生导师程晓农教授的学术经历、水平，及其在科研、管理等方面的成就与贡献。他无疑是江苏大学材料学科的领军人物。但这里只想强调：他领衔的江苏大学“先进材料及其制备技术”科研团队，在负热膨胀材料、纳米金属、准一维材料等领域取得了引人注目的丰硕成果。从左至右：严学华、胡杰、赵国平、沈湘黔、程晓农、赵玉海、杨刚、孟献平、王安东。





周明院长的博士生们对他的评价可谓“好评如潮”。他（她）们说：“周院长尽管承担的管理、科研、教学任务甚为繁重，但他却始终坚持站在科学研究与教书育人第一线，尽职尽责”；“他年轻有为，思维敏锐，勇于开拓，敢于创新”；“他科学研究，锲而不舍；教书育人，诲人不倦；关怀学生，无微不至。有这样的导师，是我们的幸福！”图为长江学者周明教授在指导博士生们进行科学实验。



江苏大学材料科学与工程学院院长周明教授受聘“少年得志”，但他谦虚谨慎，为人低调，因此人缘很好。无论在科技界还是产业界他都有不少可以信赖、相互支持的高层朋友。这是2009年4月，中国仪器仪表学会顾问杨亲民教授、国机集团重机所唐渝副主任专程来校访问时与周院长的合影。从左至右：邵红红、唐迪、周明、杨亲民、沈湘黔、杨福庚、刘强。



江苏大学材料科学与工程学院非常重视并不断加强与国内知名高校的联系、为交流与合作、为进一步提升学院的科研教学水平，他们诚聘了在国际铸造界和技术在材料成形加工工领域的著名科学家、清华大学博士生导师、教授柳百成院士担任学院院长。图为柳百成院士来学院讲学时的场景。



密切与国际同行的联系、交流和合作，是不断加强学院教学实力，提高科研水平的重要举措。为此，江苏大学材料科学与工程学院与国际许多学术组织、机构、大学长期保持着广泛的合作，他们经常邀请世界著名的外国专家来学院讲学。这是意大利大学Barbara教授应邀来学院作学术报告时的场景。

江苏大学材料科学与工程学院高度重视产学研结合，重视科技成果向现实生产力的转化。近五年来，学院先后与国内大中型企业共建产学研基地40余个，成果转化产值达数亿元。这是他们与江苏长丰材料科技有限公司携手共建科技合作基地时召开成立大会暨揭牌仪式时的场景。右起一、二、四分别为：程晓农教授、宋正伦书记、赵玉海教授。



实验示范中心1个（江苏省材料科学与工程实验示范中心）。

学院师资力量雄厚，现有教职工80余人，其中，教授27人，副教授36人，博士生导师19人。国家级新世纪百千万人才工程入选者1人，教育部新世纪人才1人，江苏省“333”人才工程培养对象3人，江苏省六大人才高峰资助获得者3人，霍英东教育基金会高校青年教师基金获得者1人。多位国内外院士、专家学者受聘担任学院的名誉教授、兼职教授和客座教授。以上济济人才，构成了一支老中青相结合、年龄结构合理，充满生机活力、极具奉献精神，专业优势互补、学科覆盖面广、创新能力强、学术水平高的教学科研队伍。目前学院有全日制研究生、本科生1400余人。近年来，学院毕业生深得用人单位的欢迎和好评，就业率均在95%以上。

五年来，学院承担国家自然科学基金项目、国家“863计划”项目、国家部委项目、江苏省自然科学基金项目、江苏省重点工业科技攻关项目、江苏省科技成果转化项目、大中型企业委托项目共百余项目，获国家、部省级科技进步奖20多项。在国内外著名刊物上发表学术论文1400余篇，其中700余篇被SCI、Ei、ISTP收录。学院在研究生培养方面也取得了显著成果。近3年来，获全国百篇博士学位论文一篇；省级优秀博士（硕士）学位论文7篇。研究生、本科生在所参加的“全国大学生挑战杯比赛”中获二等奖2项，三等奖2项，优胜奖1项。学院毕业生积极投身到西部和苏北志愿行之中，有3人被评为优秀志愿者，1人被评为江苏省“十佳”青年学生。学院在教材建设方面亦是成果丰硕，近5年来，编著教材20余部，其中，国家规划教材5部。

学院十分重视与国内外知名大学的交流与合作，现已与美国哈佛大学、普渡大学、威斯康星大学、德国亚琛大学、康斯坦茨工业大学、澳大利亚Wollongong大学、日本三重大、英国诺丁汉大学等高校建立了畅通的交流渠道，友好的合作关系，并全力推进与国际接轨，以及双边、多边的国际合作。与此同时，为加速科研成果的转化与推广，学院还积极主动地融入到国家经济建设的主旋律中，走产、学、研结合之路，先后与跃进汽车集团、春兰集团、宝钢集团、常柴集团、徐工集团、大亚集团等20多个国内大（中）型企业和军工企业合作，建立了联合研究所、工程技术研究（开发）中心等产、学、研合作基地。并开发了一批高技术含量的新材料及新产品，如Al基原位反应颗粒增强复合材料、耐高温耐腐蚀涂料、新型ZrO₂陶瓷材料、纳米陶瓷复合涂层材料、CuZnAl(Re)形状记忆合金、无银铜基钎焊材料、耐磨合金等。同时，学院的基础研究也取得了突出的成绩：在高科技薄膜、纳米材料的表征、检测和评价等方面的研究成绩卓著，得到了国家的重视和国际专家的好评。其中，复合材料界面拉伸强度的激光定量测定技术研究(59975044)被国家自然科学基金工程材料部评为十佳第一；强激光驱动非接触式光接受系统及其工程界面测试技术2004获江苏省科技进步一等奖；在材料激光冲击成型和强化方面特色明显、硕果累累，由于国家自然科学基金和“国家863计划”的支持，研究工作不断深入，研发范围进一步扩大；提出的用雾化反应均匀相沉淀法制备纳米材料的新技术和理论具有国内领先水平。

江苏大学材料科学与工程学院的科研方向至少涵盖了以下13方面：1.新型功能材料；2.先进陶瓷材料与纳米材料；3.新型金属材料研究与表面技术；4.新型高分子材料；5.复合材料及其制备技术；6.超快和纳米尺度科学与工程；7.材料强化化及其计算模拟设计；8.材料的摩擦与磨损；9.高性能合金及其成型技术；10.先进连接技术；11.冶金新技术；12.激光材料物理；13.冶金过程的数值模拟及优化。

需要特别指出的是：江苏大学材料学院师生们多年来取得的科学研究成果与新品开发成就已为国家创造了良好的社会效益和经济效益。该院材料学科于2001年被评为江苏省重点学科；2002年材料摩擦学实验室被列为江苏省重点实验室；同年，金属材料工程专业也被评为江苏省品牌专业；2003年获江苏省铝基复合材料工程研究中心。

为进一步加快江苏大学材料学科的建设与发展，学校新建了面积达10450平方米的综合性材料大楼。在实验室建设方面，还结合研究生培养和科研方向，不断完善本学科点的各项配套工作，其中包括及时添置各种必要的实验仪器与设备。此外，还通过多方面投入（学校、重点学科、重点实验室、工程中心和自筹），建成了光子制造科学技术中心，并购置了X射线晶体分析仪、综合热分析仪、TEM等进口大型精密仪器。

在本文行将结束之际，笔者为江苏大学材料科学与工程学院在过去几年里所取得的骄人业绩感到由衷高兴，并表示热烈祝贺；同时，我们也坚信，在江苏大学党委、校长袁寿其研究员、副校长程晓农教授的正确引领下，在老前辈、学科带头人戴起勋教授、蔡兰教授的竭诚辅佐和鼎力支持下，由于全院员工的精诚团结和忘我工作，我国光子制造科技领域知名青年专家、“长江学者”周明教授领导的江苏大学材料科学与工程学院日后一定会取得令学界、业界更为瞩目的辉煌成就！（杨亲民 整理）

本组彩版摄影(部分)及其文字报导：杨亲民

交联聚苯乙烯型多孔吸附剂的制备与孔结构研究*

周志平, 胡友根, 盛维琛

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以甲苯和正庚烷为混合致孔剂,在不同的致孔剂组分、单体百分含量和交联度的条件下,通过悬浮聚合法制备了一系列聚苯乙烯-二乙烯苯(St-DVB)多孔吸附剂。采用低温氮气吸附法,通过测定吸附剂的氮气吸附-脱附等温线,得到了其比表面积、孔体积及平均孔径等孔结构参数。结果表明,随着致孔剂中甲苯与正庚烷体积比的增大,吸附剂孔体积和平均孔径减小,比表面积在甲苯与正庚烷体积比为1时最大。随着单体与致孔剂体积比的增大,吸附剂孔体积和平均孔径也逐渐减小,而比表面积变化不显著。交联度对吸附剂孔结构有显著影响,随着交联度的增大,孔体积增大、平均孔径减小,同时比表面积显著增加。

关键词: 聚苯乙烯-二乙烯基苯;多孔吸附剂;比表面积;孔体积;平均孔径

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009)增刊-0317-04

1 引言

多孔聚合物微球由于孔结构可以控制而具有特殊的尺寸效应和界面效应,在色谱柱填料^[1]、聚合物载体^[2]、吸附剂^[3]等领域有广泛的应用。良好的吸附剂需具有较高的吸附容量、快速的吸附动力学以及良好的物理与化学稳定性^[4]。聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(poly(styrene-co-divinylbenzene), PS/DVB)具有良好的机械强度与化学稳定性、较高的比表面积,且易于多功能化,已成为一种理想的吸附剂。

随着吸附分离聚合物多孔吸附剂设计合成与应用研究不断深入,孔结构对吸附性能的影响越来越引起人们的重视。研究表明^[5,6],聚合物吸附剂的结构特征取决于合成过程中使用的主要化合物(单体和致孔剂)的种类与浓度等条件。因此,系统研究致孔剂、交联度等内部条件对孔结构的影响规律以及对聚合物多孔吸附剂的设计合成有重要意义。

2 实验

2.1 试剂与仪器

苯乙烯:国药集团化学试剂有限公司(以下简称国药),化学纯。二乙烯基苯:DVB,80%异构体,美国Sigma Aldrich公司。过氧化苯甲酰:国药,分析纯。甲苯:国药,分析纯。正庚烷:国药,进分。聚乙烯醇:

PVA,1750±50,醇解度88%,国药。甲醇:上海中试化工总公司,分析纯。丙酮:上海中试化工总公司,分析纯。CIS-50(V)激光粒度粒形分析仪(荷兰安米德公司)。NOVA 2000e比表面积和孔隙率分析仪(美国Quanta Chrome公司)。JSM-7001F型热场发射扫描电子显微镜(日本JEOL公司)。

2.2 吸附剂的合成

在单体苯乙烯中加入交联剂DVB,以氧化苯甲酰BPO为引发剂、正庚烷与甲苯为混合致孔剂、聚乙烯醇溶液作悬浮剂,通过水相悬浮聚合法制备聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物多孔吸附剂。典型的实验过程:首先将250ml 0.5%(质量分数)的PVA溶液加入500ml容量的三口烧瓶中,加入水相质量2%的NaCl,升温至50℃。然后,取一定量的苯乙烯与二乙烯基苯混合均匀配成单体相,加入单体量0.5%(质量分数)的BPO使之充分溶解。再取一定量甲苯与正庚烷混合均匀后加入其中形成有机相,保持有机相与水相体积比为1:5,然后不断加入到反应器中进行聚合反应。先缓慢升温至70℃反应2h,再升温至90℃熟化8h,反应结束。产品经丙酮用索氏提取器抽提24h除去致孔剂,用甲醇与65℃热水进一步洗涤除去杂物,再真空干燥24h。

2.3 吸附剂结构的表征

比表面积 S 、孔体积 V 和平均孔径 D 是表征固体孔结构的主要参数。PS/DVB吸附剂的比表面积通过低温氮气吸附-脱附等温线并在Langmuir吸附模型基础上采用BET多点法计算,孔体积通过氮气在沸点温度下的吸附量确定,平均孔径是根据比表面积与孔体积并假定吸附剂的孔为圆柱形来计算的, $D = 4 \times 10^3 V/S$,微孔体积采用SF方法确定^[7],所用仪器为美国Quanta Chrome公司NOVA 2000e。吸附剂内部孔结构通过扫描电镜观察。按照IUPAC分类的分类方法^[7],根据孔径的大小可将孔分为3类:孔径<2nm的孔为微孔;孔径>50nm的孔为大孔;孔径在2~50nm之间的孔为介孔。

3 结果与讨论

3.1 致孔剂组分对PS/DVB吸附剂孔结构的影响

致孔剂是调节吸附剂孔结构的主要方法之一。致孔剂的溶解能力可用致孔剂溶解参数 δ_1 与PS/DVB

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(20774038)

收到稿件日期:2009-07-20

通讯作者:周志平

作者简介:周志平 (1958—),男,江苏宜兴人,博士生导师,主要从事高分子物理与功能高分



共聚物溶解参数 δ_2 的差值来描述,当 $\Delta\delta=|\delta_1-\delta_2|\approx 0$ 或 $<1.0\text{MPa}^{1/2}$ 时,致孔剂为良溶剂;当 $\Delta\delta>3.0\text{MPa}^{1/2}$ 时,可认为致孔剂对共聚物的热力学亲和力较低^[8]。甲苯的溶解参数 $\delta_{\text{TOL}}=18.2\text{MPa}^{1/2}$;正庚烷的溶解参数 $\delta_{\text{HEP}}=15.1\text{MPa}^{1/2}$;PS/DVB 共聚物的溶解参数与交联度大小有关,交联度为 20% 时,其溶解参数约为 $18\text{MPa}^{1/2}$,且溶解参数随交联度的增加而增大。由此可知,甲苯是 PS/DVB 共聚物的良溶剂,正庚烷为 PS/DVB 共聚物的非良溶剂。

表 1 所示是恒定交联度为 50%、单体与致孔剂体积配比为 1:1,改变致孔剂组分中甲苯与正庚烷含量时,PS/DVB 吸附剂的孔结构参数。从表 1 可以看出,随着甲苯与正庚烷体积配比的增大,孔体积与平均孔径均递减,仅用正庚烷作致孔剂时,孔体积与平均孔径最大;仅用甲苯作致孔剂时,孔体积与平均孔径最小。这是因为甲苯是对 PS/DVB 共聚物有良好相容性的良溶剂,在聚合反应期间,致孔剂、未反应单体和生长的聚合物链间发生相互作用,聚合物链增长至一定程度时发生相分离。甲苯含量高时,相分离发生在单体转化率较高的聚合后期,推迟了相分离,使聚合物相的比例增大,导致共聚物的孔径、孔容变小。而正庚烷是非良溶剂,正庚烷的增加使共聚过程中相分离提早出现,聚合物初期形成的聚合物沉淀趋向于堆积在一起,减小了聚合物相的比例,导致共聚物的孔容、孔径增大。

表 1 致孔剂组分不同时 PS/DVB 吸附剂的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of PS/DVB adsorbents with different porgen components

V(甲苯): V(正庚烷)	0:3	1:2	1:1	2:1	3:0
比表面积(m ² /g)	278.28	290.80	458.32	410.77	391.81
孔体积(ml/g)	0.5725	0.5637	0.5549	0.4896	0.4575
平均孔径(nm)	8.22912	7.75378	4.84319	4.76772	4.67135
SF 方法累积微孔体积(ml/g)	0.1106	0.1590	0.1837	0.1595	0.1516

比表面积没有随甲苯的增加或正庚烷的减少呈递增趋势,而是在甲苯与正庚烷体积配比为 1:1 时达到最大值;体积比 $<1:1$ 时,比表面积随甲苯的增加而增大;体积比 $>1:1$ 时,比表面积随甲苯的增加而减小。从表 1 还可以知道 PS/DVB 吸附剂的微孔体积,它的变化规律与比表面积变化规律一致。致孔剂组分不同时得到的五种吸附剂其平均孔径都在 4~9nm 范围。根据 IUPAC 分类,属于介孔。用总孔体积减去微孔体积可得到介孔体积,并会发现介孔体积随甲苯与正庚烷配比的增加而递减,此变化规律与比表面积、平均孔径的变化规律是一致的。众所周知,对比表面积的贡献,微孔大于介孔;对孔体积与平均孔径的贡献,介孔大于微孔。PS/DVB 共聚物吸附剂的比表面

积没有随甲苯的增加或正庚烷的减少呈递增趋势,而是在微孔体积最大时出现了最大值,其原因是甲苯含量过高(甲苯量大于单体量的 0.5)时,共聚物随甲苯量的增加产生了缩孔现象,导致比表面积下降。缩孔^[9]是共聚物刚性不够大时表现出来的自发的热力学行为。

3.2 单体与致孔剂对比 PS/DVB 吸附剂孔结构的影响

表 2 所示为交联度恒定为 50%,混合致孔剂中甲苯与正庚烷体积比为 1:1,单体与致孔剂配比不同时,PS/DVB 吸附剂的孔结构参数。表 2 中,随着单体用量的增加(混合致孔剂用量减少),PS/DVB 吸附剂的孔体积与平均孔径都减小,且平均孔径在 3~7nm 范围,因此得到的 PS/DVB 吸附剂是一种介孔聚合物材料。在单体用量较小范围,随着单体用量的增加,吸附剂的比表面积增大,当单体与致孔剂体积配比为 1:1 时,比表面积达到最大值。然后,随着单体用量的继续增加,比表面积有所下降。周春才等人^[10]以甲苯和正庚烷为混合致孔剂、范云鸽等人^[11]以甲苯和硅油为混合致孔剂,曾研究过单体与致孔剂对比对共聚物孔结构的影响,也得到类似结论。SF 方法得到的微孔体积变化规律与比表面积变化规律一致。同样,当用总孔体积减去微孔体积时,会发现介孔体积的变化规律和孔体积及平均孔径的变化规律一致。

表 2 单体与致孔剂配比不同时 PS/DVB 吸附剂的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of PS/DVB adsorbents with different volume ratio of monomers to porgens

单体与致孔剂 体积比	1:3	2:3	3:3	4:3	6:3
比表面积(m ² /g)	403.32	430.34	458.32	442.15	403.28
孔体积(ml/g)	0.7003	0.6382	0.5549	0.4597	0.3099
平均孔径(nm)	6.94495	5.93254	4.84319	4.15942	3.0739
SF 方法累积微孔体积(ml/g)	0.1593	0.1724	0.1837	0.1732	0.1592

3.3 交联度对 PS/DVB 吸附剂孔结构的影响

保持混合致孔剂用量为单体用量的 100%,混合致孔剂中甲苯与正庚烷体积比为 1:1,改变交联度(DVB 在单体相中的质量百分数),制备了不同的 PS/DVB 吸附剂,其孔结构参数如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着交联度 DVB% 的增大,比表面积和孔体积递增,且增幅较大,这表明交联度对吸附剂孔结构影响非常显著。吸附剂的微孔体积也随交联度的增加而递增,平均孔径则随交联度的增大而逐渐减小。另外,在本实验条件下合成的吸附剂平均孔径都在 2~50nm,属于介孔。因此,用总孔体积减去微孔体积可以得到介孔体积,并发现介孔体积与总孔体积和微孔体积一样,都随交联度的增加而增大。这些孔结构随交联度

悬浮法合成多孔 PS/DVB 吸附剂时,其孔的形成可分为 4 个阶段^[12]:在聚合反应初期,苯乙烯与二乙烯基苯发生共聚,形成原始网络结构,由于交联度很低,这种网络聚合物可以溶于单体的溶液形成均相体系;随着聚合反应的进行,交联迅速增加,生成高交联度的粒子,该粒子不能与单体溶液成均相体系而发生相分离,进一步增长成微胶粒;微胶粒不断增多与增大,到一定程度发生聚集,同时使致孔剂在某些区域相对集中,形成较大的孔,微胶粒的聚集体由于网状聚合物的弹性收缩力的作用形成核;在各个核之间核内部的单体的聚合使微胶粒结合更紧密,核内少量致孔剂存在于微胶粒之间,提取后成为微孔,核之间的单体聚合形成连结核的分子链,致孔剂留在核间,经溶剂提取后留下空隙,成为介孔。

在聚合过程中,交联剂 DVB 含量的增加使聚合物链交缠的机会增加,形成较大的核,促使单体转化率较低时发生相分离,结果形成更多的孔,因而具有较高的比表面积。总孔体积和介孔体积随交联度增大而增大,同样是由于交联度增大形成了较大的核,使核之间的空隙变大,使之具有更大的介孔体积和总的孔体积。交联度增大,使链交缠的机会增加、微胶粒更加致密,

导致核内的微孔变小但数量变多,其结果是微孔体积变大。

表 3 交联度不同时吸附剂的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameters of PS/DVB adsorbents with different DVB%

交联度 DVB(%)	20	30	40	50	60
比表面积(m ² /g)	82.17	150.63	330.17	458.32	541.01
孔体积(ml/g)	0.1749	0.3039	0.5007	0.5549	0.5759
平均孔径(nm)	8.51406	8.07002	6.06597	4.84319	4.25796
SF 方法累积微孔体积	0.0207	0.0602	0.1374	0.1837	0.1961

3.4 PS/DVB 吸附剂的内部微观形貌

悬浮聚合制备的 PS/DVB 吸附剂,其球形的外表面光滑,但内部存在多孔结构。前面已从宏观角度定量分析了吸附剂的孔结构参数,为了直接了解吸附剂内部孔的形态,采用扫描电镜对吸附剂的内部进行了直接的观察,如图 1 所示。可以观察到,吸附剂内部存在着明显的纳米微胶粒,相互聚集在一起形成了多孔结构。交联度不同,微胶粒聚集紧密程度也不一样。交联度较低时,微胶粒聚集得相对松散,随着交联度的增加,微胶粒聚集越来越紧密,表现为交联度增加,孔隙变小。这与前面的定量分析结果基本一致。

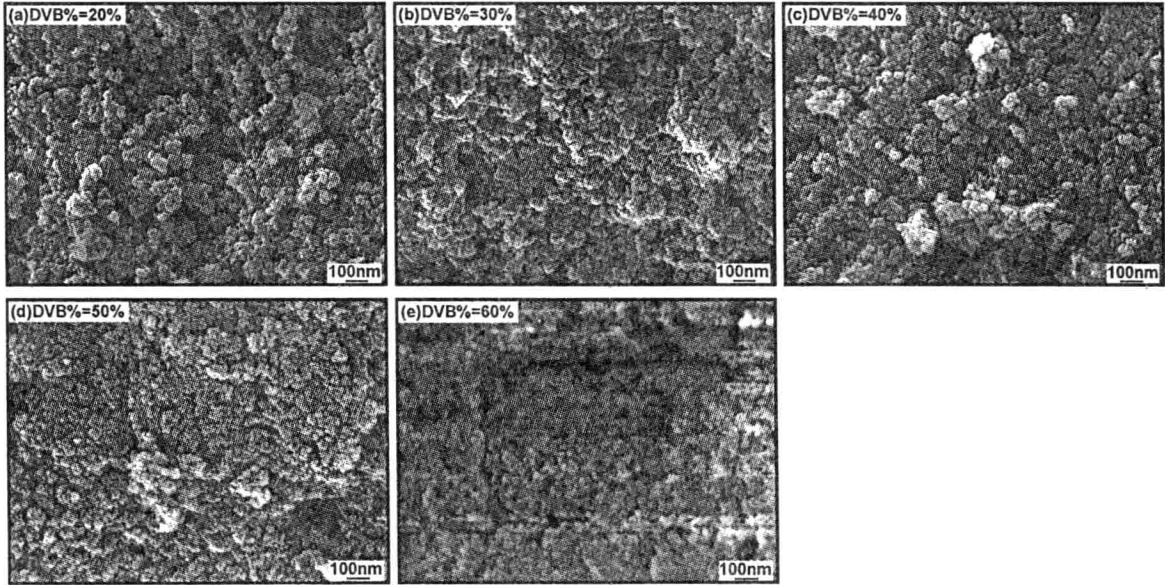


图 1 不同交联度 PS/DVB 吸附剂的内部结构扫描电镜图

Fig 1 SEM photographs of the inner structure of the PS/DVB adsorbents with different DVB%

4 结 论

以甲苯和正庚烷为混合致孔剂,采用悬浮法制备聚苯乙烯-二乙烯基苯多孔吸附剂时获得以下结论:

(1) 恒定交联度为 50%、致孔剂用量为单体用量的 100% 情况下,甲苯量少于正庚烷量时,随着甲苯的增多,比表面积增大;在甲苯量与正庚烷量 1:1 时,比表面积达到最大值;然后,随着甲苯量的继续增大,比表面积将减小。孔体积与平均孔径则随着甲苯量的增多而递减。

(2) 恒定交联度为 50%,混合致孔剂中苯与正庚烷体积比为 1:1 情况下,单体用量较小范围内,随着单体用量的增加,吸附剂比表面积增大;单体与致孔剂体积比为 1:1 时,比表面积达到最大值;然后,随着单体用量的继续增加,比表面积有所下降。孔体积与平均孔径则随单体用量的增加而逐渐减小。

(3) 恒定混合致孔剂用量为单体用量的 100%,甲苯与正庚烷体积比为 1:1 情况下,随交联度的增大,比表面积与孔体积都增大,平均孔径则减小。

致谢:感谢金属基复合材料国家重点实验室基金的资助。

参考文献:

- [1] 邵承伟,魏荣卿,张婷婷,等. [J]. 分析化学, 2007, 35 (10): 1491-1494.
- [2] Faraji A H, Wipf P. [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2009, 17: 2950-2962.
- [3] Zhang Yonglai, Wei Shu, Liu Fujian, et al. [J]. Nano Today, 2009, 4: 135-142.
- [4] Cristina Garcia-Diego, Cuellar. [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139: 198-207.
- [5] 赵玉增,白 锋,黄文强. [J]. 高分子学报, 2004, 3: 410-414.
- [6] Garcia-Diego C, Cuellar J. [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 8237-8247.
- [7] Tsyurupa M P, Davankov V A. [J]. Reactive & Functional Polymers, 2006, 66: 768-779.
- [8] Kangwansupamonkon W, Damronglerd S, Kiatkamjornwong S. [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 654-669.
- [9] 刘永勋,徐和德,王瑞香,等. [J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(3): 279-282.
- [10] 周春才,严 俊,曹志农. [J]. 离子交换与吸附, 2000, 16 (6): 493-499.
- [11] 范云鸽,王蓓蕾,史作清. [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 2 (24): 43-46.
- [12] Durie S, Jerabek K, Mason C, et al. [J]. Macromolecules, 2002, 35: 9665-9672.

Study on the preparation and structure of polystyrene porous crosslinked adsorbents

ZHOU Zhi-ping, HU You-gen, SHENG Wei-chen

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A series of poly(styrene-co-divinylbenzene) (St-DVB) porous adsorbents were prepared according to the suspension polymerization in the presence of toluene and n-heptane as mixed porogen with various F_m (the volume fraction in the organic mixture), composition of porogen (the volume ratio of toluene and n-heptane) and DVB% (the degree of crosslinking, i. e. the weight percentage of DVB isomers in the monomeric mixtures). The pores structure in poly(styrene-co-divinylbenzene) micro- particles were characterized by nitrogen adsorption-desorption isotherms. Their specific surface areas were determined on the basis of BET adsorption model. The total pore volumes and average pore sizes were also calculated according to adsorption isotherms. It was found that component of porogens, monomers/porogens ratio and crosslinking degress had great influence on the porous structure of the PS/DVB micro-particles. The copolymers micro-particles with needed porous structure could be prepared by adjust synthesis conditions.

Key words: poly(styrene-co-divinylbenzene); porous adsorbents; specific surface areas; pore volume; average pore diameter

两亲共聚物 P(MMA-co-MAA)对 PES 膜的共混改性*

刘卫东^{1,2}, 庞东旭¹, 吴月利¹, 朱宝库¹, 徐又一¹, 钱锦文¹

(1. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 膜与水处理技术教育部工程研究中心, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江师范大学 化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 制备了两亲共聚物 P(MMA-co-MAA), 并与聚醚砜(PES)共混, 通过相转化法制备了 PES 多孔膜。用 SEM 对共混膜的结构进行了表征, 并通过对水接触角、膜渗透通量的测定表征了多孔膜的性能。研究发现随着两亲共聚物含量的提高, 膜表面的水接触角下降, 共混膜的亲水性得到提高。

关键词: 两亲性; 聚醚砜; 多孔膜

中图分类号: TQ326.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009)增刊-0321-03

1 引言

聚醚砜(PES)膜由于其优良的可加工性、化学稳定性、孔径可控和耐热性能而广泛地应用于微滤和超滤工程^[1]。但是由于 PES 膜表面疏水性强, 容易产生吸附污染, 因此有效的亲水化改性就成为 PES 膜研究中的重要课题。分离膜的亲水化改性方法主要可分为物理改性和化学改性两大类^[2], 物理改性主要包括表面涂覆^[3]和物理共混^[4]等, 而化学改性有表面辐照、接枝^[5,6]等。相对于其它改性方法, 共混改性由于具有改性与成膜同步进行、工艺简单、不需要繁琐的后处理步骤、改性剂能同时覆盖膜表面和膜孔内壁的优点而得到广泛应用。近年来主要采用两亲性共聚物与疏水性膜材料进行共混改性^[7,8], 两亲性共聚物分子中含有的疏水部分可与膜本体材料具有良好的相容性, 因而使其不易流失, 同时两亲性共聚物分子中含有的亲水部分则可以使膜具有更高的亲水性和更强的抗污染能力。本文从分子结构设计出发, 以两亲性共聚物为亲水改性添加剂, 采用相转化法制备了 PES 多孔膜, 考察了两亲性共聚物对膜纯水渗透通量和亲水性能的影响。

2 实验

2.1 实验材料

聚醚砜(PES)购自苏威公司, 使用前在 110℃ 下干燥 12h。N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(国药集团试剂有限公司, 分析纯), 使用前经氢化钙干燥, 减压蒸馏后使用。甲基丙烯酸甲酯(MMA)(国药集团试剂有限公司, 分析纯), 除去阻聚剂后减压蒸馏, 甲基丙烯酸

(MAA)(国药集团试剂有限公司, 分析纯), 减压蒸馏后使用。偶氮二异丁腈(AIBN)(上海试四赫维化工有限公司), 重结晶后使用。

2.2 P(MMA-co-MAA)的制备

将一定量的 MMA、MAA、AIBN 和 DMAc 加入到烧瓶中, 室温下通氮气 30min 以去除烧瓶中的氧气, 后将烧瓶移入 70℃ 油浴中, 恒温反应 6h。冷却至室温, 在蒸馏水中沉淀, 过滤, 清洗, 真空干燥, 得到 P(MMA-co-MAA)共聚物($M_n=29000$)。

2.3 共混膜的制备

铸膜液的组成见表 1。按配方将 PES 与两亲共聚物 P(MMA-co-MAA)加至 DMAc 中, 60℃ 恒温水浴中搅拌 12h 至完全溶解后, 真空脱除气泡。

表 1 镀膜液的组成

Table 1 The composition of membrane casting solutions

Membrane ID	PES(g)	P(MMA-co-MAA)(g)	DMAc(g)
PES	10.0	0	100
PES-A	10.0	0.5	100
PES-B	10.0	1.0	100

膜的制备: 用不锈钢刮刀将铸膜液刮在洁净的玻璃板上, 得到厚度约为 250μm 的液膜, 然后迅速将其浸入 30℃ 的纯水凝固浴中, 成膜后将其取出, 用去离子水清洗、浸泡 48h 去除溶剂, 然后在空气中晾干。30℃ 真空烘箱中干燥 10h。

2.4 共混膜的结构表征

膜的表面和断面(液氮中脆断)经喷金后用场发射电子扫描显微镜(FE-SEM, Sirion, FEI, USA)观察其形貌; 以接触角测量仪(OCA-20, Dataphysics, Germany)测试超纯水在膜表面的接触角。

2.5 共混膜的性能测试

膜在 0.15MPa 压力下预压 30min 直至水通量基本稳定, 然后在 0.1MPa 下测量纯水通量(J_w)。每个样品测量 3 次, 取平均值。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

如图 1 所示, 纯 PES 膜上下表面有较厚的皮层,

* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2009CB623402)

收到稿件日期: 2009-07-20

通讯作者: 朱宝库

作者简介: 刘卫东 (1968—), 男, 江苏江都人, 副教授, 从事膜材料改性研究。

上表面呈现完全致密结构,为无孔表面。这是因为纯 PES 铸膜液粘度大,在凝固浴中发生延时分相。而在加入两亲共聚物后,膜上表面开始出现微孔,亚层也由海绵孔向指状孔结构发展,随着铸膜液中两亲共聚物

的含量的增加,体系从延时分相向瞬时分相转变,沉淀速度加快,膜内指状孔结构得以发展。同时,生成膜的皮层越来越薄。

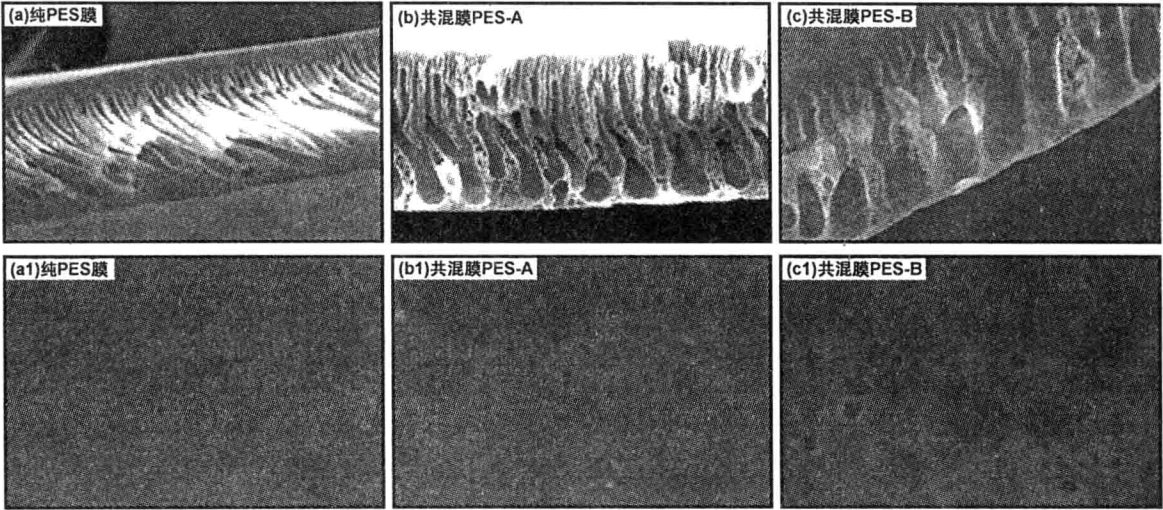


图 1 膜断面(上)和表面(下)的 SEM 图

Fig 1 Cross-section and surface SEM morphology of PES control membrane

3.2 共混膜的亲水性

接触角是表征材料亲水性能的一个重要测试手段,一般来说,接触角越小,表面亲水性越好。从图 2 中可以看出纯 PES 膜的水接触角较高,随时间基本不变;共混膜的接触角有明显下降,表明两亲共聚物的加入对于改善膜的表面亲水性有很好的效果。接触角下降速率随两亲共聚物含量的增加而增加。这种接触角的下降主要是由膜表面的亲水性提高所引起的,其次膜本体内的亲水性增加也会加速水的渗透,从而使接触角下降。

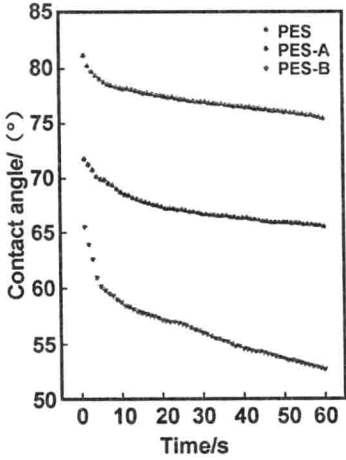


图 2 膜表面的水接触角随时间的变化关系

Fig 2 Time dependence of water contact angle of the blend membrane with different content of co-polymer

3.3 共混膜的通量测定

水通量的测定结果见表 2,因为纯 PES 膜具有致密的膜表面,0.1MPa 的压力下,在测定时间内没有水通量。共混膜的水通量测定发现,随着两亲共聚物含

量的增加,水通量显著增加。主要原因如前 2.1 所述,是因为随着两亲共聚物含量的增加,生成膜的皮层越来越薄,膜的表面出现微孔;同时膜中大孔结构也得以发展。

表 2 膜的接触角和通量

Table 2 The initial contact angle and water flux of the blend membranes

Membrane ID	Contact angle (°)	Water flux (L/m ² · h)
PES	81.1	0
PES-A	71.7	86
PES-B	65.5	196

4 结 论

合成了两亲共聚物 P(MMA-co-MAA),并以此为亲水改性添加剂与 PES 共混,采用相转化法制备了多孔膜。研究发现随着两亲共聚物含量的增加,膜接触角显著降低,生成膜的皮层变薄,膜内指状孔结构得以发展,使膜的水通量明显升高。

参考文献:

[1] Xu Z L, Qusay F A. [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 233: 101-111.
[2] 徐又一,章 帆,朱利平,等. [J]. 膜科学与技术,2008,2: 1-9.
[3] Nunes S P, Sforca M L. [J]. Journal of Membrane Science,1995, 106: 49-56.
[4] Zhao Y H, Zhu B K, Ma X T, et al. [J]. Langmuir, 2007,23:5779-5786.
[5] 余 振,殷冠南,平郑骅. [J]. 化学学报,2006,64:2027-2032.

- [6] Singh N, Husson S M, Zdyrko B, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 262: 81-90.
- [7] Lee J H, Ju Y M, Kim D M. [J]. Biomaterials, 2000, 21: 683-691.
- [8] Li Z F, Ruckenstein E. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264: 362-369.

Modification of PES porous membrane by blending with amphiphilic copolymer P(MMA-co-MAA)

LIU Wei-dong^{1,2}, PANG Dong-xu¹, WU Yue-li¹, ZHU Bao-ku¹, XU You-yi¹, QIAN Jin-wen¹

(1. Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Center of Education Ministry for Membrane and Water Treatment Technology, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Amphiphilic copolymer P(MMA-co-MAA) was prepared and blended with PES to fabricate porous membranes via phase inversion process. Membrane morphologies were observed by scanning electron microscopy (SEM), water contact angle and filtration experiments were used to evaluate the hydrophilicity of the membranes. It was found that, with the increase of amphiphilic copolymer, hydrophilicity of the blend membrane was improved efficiently.

Key words: amphiphilic; PES; porous membrane

表面引发原子转移自由基聚合制备聚偏氟乙烯温敏“开关”膜*

李建华 徐又一,朱利平

(浙江大学 高分子科学与工程学系,高分子合成与功能构造教育部重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要: 将溴代聚苯乙烯/马来酰亚胺(SHMI-Br)与聚偏氟乙烯(PVDF)共混,采用浸没沉淀相转化法制备 SHMI-Br/PVDF 多孔膜。通过表面引发原子转移自由基聚合反应(ATRP)在多孔膜表面接枝温敏单体异丙基丙烯酰胺(NIPAAm),对 PVDF 膜进行亲水化和功能化改性。扫描电镜(SEM)研究发现接枝 NIPAAm 聚合物刷后,多孔膜表面的孔径孔隙率下降;通过接触角表征发现,PNIPAAm 接枝膜的接触角具有温度敏感性,接枝率升高,温敏性增大;PNIPAAm 接枝膜的 BSA 静态吸附性能研究发现,PNIPAAm 的接枝提高了 PVDF 多孔膜的抗污染性能,且抗污染性能具有温度敏感性。

关键词: 原子转移自由基聚合;表面;温度敏感性
中图分类号: O633 **文献标识码:** A
文章编号: 1001-9731(2009)增刊-0324-04

1 引言

近年来,环境刺激响应性膜引起了科学家们的兴趣和关注。当外界环境(如 pH 值、温度、离子强度、电场及光照等)变化时,响应性聚合物膜“开关”能够立即作出响应,从而使得膜表面性质和分离性能发生相应变化^[1~3]。膜的环境响应性是由于环境刺激响应性聚合物“开关”的构象和聚集态的变化具有可逆性,从而使得膜的渗透、扩散和传输性能可随环境刺激信号的变化而变化。根据环境刺激信号的不同,通常将环境响应膜分为:pH 响应膜、温度响应膜、分子识别离子开关膜、电场响应膜及光响应膜等。这些环境刺激响应性膜可以用在药物缓释、生物分离、化学分离、水处理、化学传感器和组织工程等方面。

聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是一种最常用的温度敏感性聚合物。它在纯水中具有最低临界共溶温度(LCST)32℃。当温度<32℃时,PNIPAAm 可以与水分子形成氢键,此时聚合物为亲水性,分子链在水中呈舒展状态;当温度>32℃时,PNIPAAm 分子链之间容易形成分子内氢键,此时聚合物为疏水性,分子链在水中呈蜷缩状态。除了温度之外,共溶剂也能够引起 PNIPAAm 链构象的转变^[4]。例如,在 PNIPAAm 水溶液中加入 50%(体积分数)的甲醇,能够将 PNIPAAm 的响应温度降至 0℃ 以下。

本文综合接枝法和共混法的优点,首先通过物理

共混法在 PVDF 膜表面引入活性引发点-Br,然后通过表面 ATRP 法在 PVDF 共混膜上接枝 PNIPAAm 聚合物刷,制备出具有温度敏感性能的 PVDF 温敏“开关”膜。本研究由于使用 ATRP 法进行表面接枝反应,所接枝的聚合物刷长度和密度都可以根据实际需要进行控制、对膜结构和机械强度影响不大,而且处理步骤简单、成本低、设备简单,是一种较为理想的表面改性方法。

2 实验

2.1 主要试剂

SHMI-Br, 课题组自己合成^[5],直接使用;PEG-600,分析纯,上海化学试剂有限公司,直接使用;异丙基丙烯酰胺(NIPAAm),美国 Aldrich 公司,在甲苯/正己烷($v/v=3/7$)混合液中重结晶 3 次后使用;PM-DETA,分析纯,美国 Aldrich 公司,直接使用。

2.2 浸没沉淀相转化法制备 SHMI-Br/PVDF 共混膜

PVDF/SHMI-Br 共混膜的铸膜液配方见表 1,具体制备过程如下:按照铸膜液配方称取一定量的 SHMI-Br、PVDF 和 PEG-600,与一定体积的 DMF 混合,然后将混合溶液在 70℃ 水浴中搅拌 48h,待固体物质全部溶解形成均一透明的溶液后,取下降到室温。将铸膜液真空脱泡 30min。在室温、空气湿度为 RH=80%条件下,将铸膜液倒在洁净的玻璃板上,用 150 μ m 的玻璃刮刀将刮制成膜,在空气中静止 10s 后,浸入 30℃ 去离子水凝固浴中,待膜从玻璃板上剥离后,取出放入去离子水中浸泡 3d,以去除残留的溶剂和添加剂。最后将膜取出,室温下晾干备用。

表 1 SHMI-Br/PVDF 共混膜的铸膜液配方

Table 1 Casting solution compositions of SHMI-Br/PVDF blend membranes for NIPAAm grafted

	SHMI-Br	PVDF (g)	PEG600 (g)	DMF (ml)
M0	0	20	0.8	100
M2	0.4	18.6	0.8	100
M5	1	19	0.8	100
M10	2	18	0.8	100

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(50673084)

收到稿件日期:2009-07-20

通讯作者:徐又一

作者简介:李建华 (1978—),女,山西汾阳人,在读博士,师从徐又一教授,主要从事高分子膜材料改性研究。

2.3 ATRP 法在 SHMI-Br/PVDF 共混膜表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷

ATRP 法在 SHMI-Br/PVDF 膜表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷的反应路线图见图 1。在接枝反应之前,首先将 SHMI-Br/PVDF 共混膜在真空烘箱 35℃ 下干燥 24h,剪成 4cm×4cm 的正方形,分别称重,记为(W_0)。

PNIPAAm 聚合物刷表面接枝过程如下:以 100ml 的三口圆底烧瓶为反应容器,将剪好的膜、

NIPAAm(1~5g, 13.76~68.78mmol) 和 PMDETA (175μl, 0.84mmol)一起加到 60ml MeOH/H₂O 混合溶液中,然后通入 40min 高纯 N₂ 以去除容器中的氧气。然后再将 CuBr (40mg, 0.278mmol)加入溶液中,溶液立即变为淡蓝色。此时立即将反应容器移入 20~60℃ 油浴中进行反应。一定时间后,将膜取出。膜的后处理过程与 PEGMA 聚合物刷接枝过程相同。最后将膜室温晾干,然后放入真空烘箱中 30℃ 烘 24h,取出称重(W_g)。

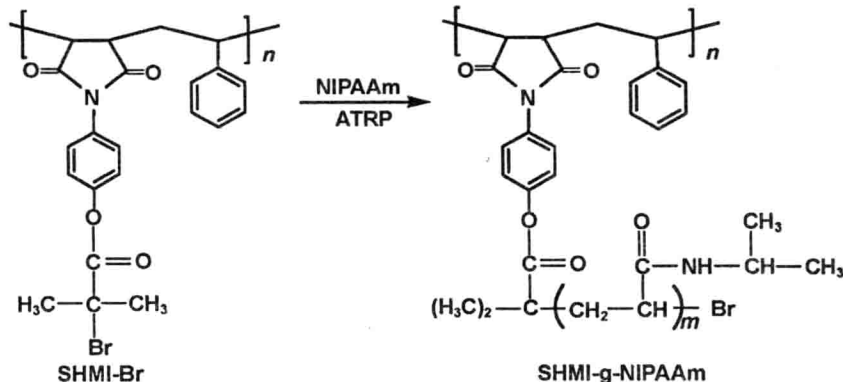


图 1 ATRP 法在 PVDF 共混膜表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷

Fig 1 The grafting scheme on the SHMI-Br/PVDF blend membrane by ATRP

SHMI-Br/PVDF 共混膜的表面接枝率可以通过重量法测定,单体 NIPAAm 在膜表面的接枝率 (DOG)通过方程(1)计算。

$$DOG = \left[\frac{W_g - W_0}{W_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

2.4 接枝膜的结构表征

用扫描电子显微镜(SEM, SIRION-100, USA)分析膜接枝前后的上下表面及断面形貌的变化。在制备断面样品时,为了不破坏膜结构,干燥的膜样品在液氮中脆断,用双面胶固定在观察台上,喷金后在 SEM 下观察。

2.5 接枝膜的性能表征

2.5.1 接枝膜吸水率的热响应性表征

为了测定 PNIPAAm 接枝膜的吸水率随温度的变化关系,我们选取 M10 膜及 PNIPAAm 接枝率分别为 4.24%和 6.03%(质量分数,下同)的接枝膜,浸泡在(25±1)℃和(40±1)℃的恒温去离子水中浸泡 30h,取出膜样品用滤纸拭干样品表面的自由水后称重。膜的吸水率(water uptake ratio, WUR)计算公式见(2)。每个样品测量 3 次,取其平均值作为最后的实验结果。

$$WUR(\text{wt}\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

2.5.2 接枝膜纯水接触角的热响应性表征

采用座滴法(Sessile drop)测定水滴在膜上表面的静态接触角,测量在 OCA 20 接触角系统(Dataphysics Instruments with GmbH,德国)上进行,测试条件为:温度 20~40℃ 范围内;空气相对湿度 46%,液滴大小

1μl,液滴滴下时迅速测定。为了减小测量误差,实验结果取 5 次测量的平均值。

2.5.3 BSA 静态吸附实验

PNIPAAm 接枝膜用磷酸缓冲液清洗 24h,以除去膜表面活性基团和污染物。取一定面积的待测膜放入 6 只试管,分别加入浓度为 0.5、1、1.5、2.0、2.5、3.0g/L 的 BSA 溶液,在 25 和 37℃ 下恒温振荡 24h,待吸附平衡后,取出膜,用 5ml 磷酸缓冲溶液冲洗,将冲洗液加入到原液中,测 BSA 溶液在 280nm 处的吸光度值。对照标准曲线,计算出相应的浓度,根据浓度的变化来计算单位薄膜面积的 BSA 吸附量。

3 结果与讨论

3.1 接枝膜的 SEM 表征

M10 表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷前后的 SEM 图谱见图 2。从图 2 中可以看出,M10 上表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷后,孔径变小;膜下表面有明显的颗粒状的东西较均匀地分布;从断面看,接枝前 M10 的断面比较平滑,当接枝反应发生后,断面变得比较粗糙,且有颗粒状的粒子生成。断面形态的变化说明了 ATRP 法表面接枝 PNIPAAm 聚合物刷不但能够发生在膜的表面,而且由于反应液的渗透作用,还可以发生在膜孔径内。整体来看,PNIPAAm 接枝膜上下表面及断面的变化趋势与 PEGMA 接枝膜的类似,而且断面的粗糙度变化更为明显。PNIPAAm 接枝膜的 SEM 研究结果与文献报道相似^[6]。

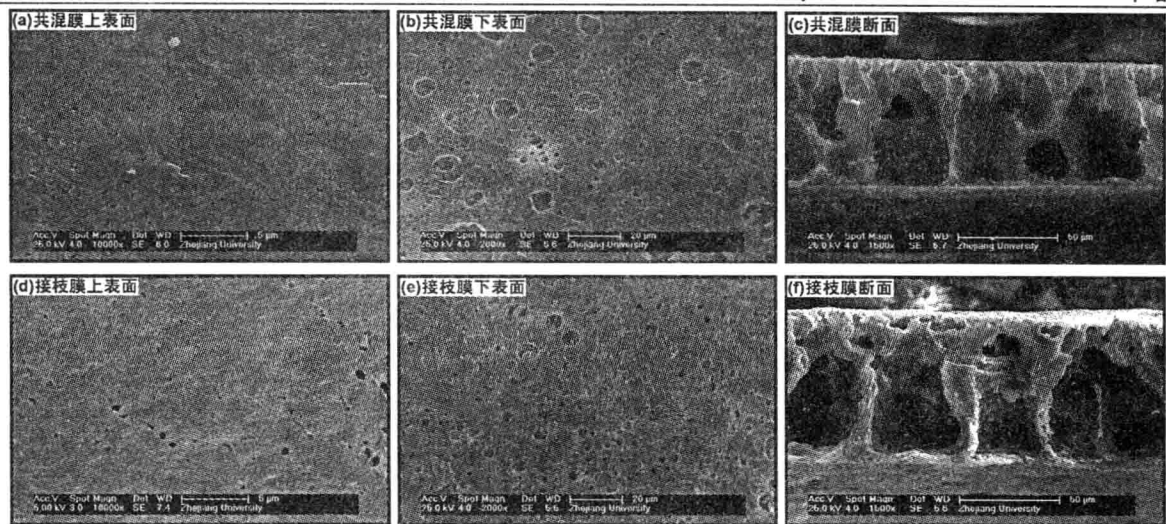


图2 共混膜 M10 和接枝度为 4.24% (质量分数) 的 PNIPAAm 接枝膜的 SEM 图谱

Fig 2 SEM micrographs of M10 and 4.24wt% PNIPAAm grafted M10 membrane

3.2 PNIPAAm 接枝膜吸水率的温度响应性

图3为PVDF膜、M10共混膜、接枝度分别为4.24%和6.03%的接枝膜在25和37℃两个温度条件下膜的吸水率的测量结果。从图3中可以看出,接枝膜的吸水率主要受温度和PNIPAAm接枝度的影响。PVDF膜和M10膜在25和37℃下的吸水率都不高,且两个温度下的吸收率相差不大。比较而言,PNIPAAm接枝膜的吸水率在两个温度下均有提高,且25℃下的吸水率>37℃下的吸水率。并且相同温度下,吸水率随着PNIPAAm聚合物刷的接枝率的升高而增大。这是因为在本研究的实验条件下,接枝膜的膜表面和膜孔内都接枝有PNIPAAm聚合物刷(见SEM图)。当温度低于LCST时,PNIPAAm结构中的亲水基团(CONH)和水分子形成氢键,这些氢键共同作用,在PNIPAAm链外围形成稳定的亲水壳层,导致更大范围的吸水,此时接枝膜的吸水率较高。当温度升到LCST之上时,PNIPAAm共聚物链收缩,相互之间形成分子链内氢键,与水分子之间形成的氢键的数量减小,导致吸水率降低^[7]。

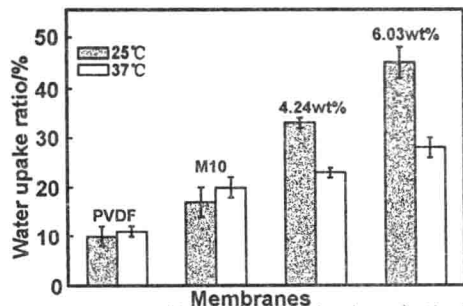


图3 PNIPAAm 接枝膜吸水率对温度的响应性

Fig 3 Water uptake ratio temperature response of PNIPAAm grafting membranes

3.3 接触角的温度响应性

通过25和37℃下分别测定PVDF膜、M10膜、4.24%PNIPAAm接枝膜和16.03%PNIPAAm接枝膜的纯水初始接触角,来表征M10膜在接枝

PNIPAAm聚合刷前后,初始接触角的温度响应性,测量结果见图4。

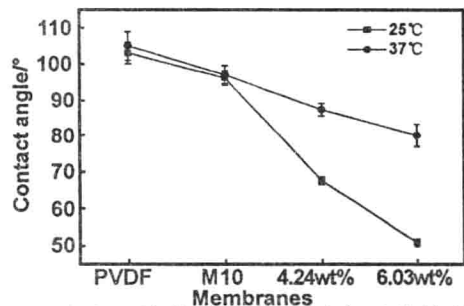


图4 PNIPAAm 接枝膜在不同温度下的接触角测定

Fig 4 Contact angles of PNIPAAm graft membranes under different temperature

从图4中可以看出,PVDF膜和M10膜在25和37℃下测得的纯水接触角相差不大。当PNIPAAm的接枝率为4.24%时,在小于LCST的25℃下,由于PNIPAAm聚合物刷为亲水性,此时接枝膜的纯水初始接触角显示为69°左右,当温度升高到高于LCST的37℃时,接枝在膜表面的PNIPAAm刷呈疏水性,此时接枝膜的初始接触角上升到89.7°。这说明SHMI-Br/PVDF共混膜表面接枝PNIPAAm温敏聚合物刷后,共混膜的亲水性能也具有了温度敏感性:当温度低于PNIPAAm的LCST时,接枝膜表面呈现亲水性能,当温度高于LCST时,接枝膜表面呈现疏水性能。而且从图4中还可以看出,接枝膜的这种温度敏感性随着PNIPAAm接枝度的升高而变更为明显。当PNIPAAm的接枝率上升到6.03%时,接枝膜25℃时的初始接触角为53°,而37℃时的接触角上升到82°。

3.4 BSA 静态吸附实验

为了研究PNIPAAm接枝膜在不同温度下的抗蛋白质污染性能,我们选取接枝度分别为4.24%和6.03%的PNIPAAm接枝膜和M10膜作为样品膜,在不同浓度的BSA溶液中进行吸附实验。吸附温度分别控制在25和37℃,吸附时间为24h,测试结果见图5。