

综述与专论

均孔膜

汪勇, 邢卫红, 徐南平

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 国家特种分离膜工程技术研究中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 为进一步提高膜分离过程的精度, 同步提升选择性和渗透性, 分离膜孔径均一化是必然途径, 均孔膜因此应运而生。首先讨论了均孔膜概念及其结构特点。均孔膜是孔径均一、孔道形状一致且垂直贯穿整个分离层的分离膜。然后介绍了制备均孔结构的不同方法, 探讨了这些方法的优势和固有缺陷。利用嵌段共聚物微相分离的特性, 可获得规整排列的、孔径在 10~50 nm 范围内连续可调的均孔结构, 具有方法简便、无须特殊设备、易于放大制备等突出优势, 是最有可能实现规模化生产的均孔膜制备方法。着重介绍了两亲嵌段共聚物选择性溶胀成孔方法的原理及其在孔径和孔型调节(圆柱孔、槽形孔)、自发永久亲水和制备过程绿色少污染等方面的特点。最后, 讨论了嵌段共聚物基均孔膜发展的瓶颈, 并指出应加强在孔径小于 10 nm 的均孔膜、孔型调变和应用领域等方面的研究。认为均孔膜不仅是一种新结构的分离膜, 更代表着膜分离的发展方向。

关键词: 膜; 分离; 均孔膜; 纳米结构; 嵌段共聚物; 选择性溶胀

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151113

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 01—0027—14

Homoporous membranes

WANG Yong, XING Weihong, XU Nanping

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering & National Research Center for Specialized Membranes,
Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: Homoporous membranes (HOMEs) are featured as ordered through pores with homogenous pore sizes and pore geometries. HOMEs are the key to improve the separation precision, and to simultaneously increase selectivity and permeability. The concept of HOMEs and their structural characteristics are discussed at first. HOMEs are not only just a type of membranes with new structures but also represent one important aspect in the development of membrane separation. Then, the diverse methods to prepare HOMEs are summarized, and their specific advantages and disadvantages are discussed. Homoporous structures with tunable pore sizes typically in the range of 10—50 nm can be achieved based on the microphase separation of block copolymers (BCPs). The BCPs-enabled methods are distinguished from others for their simple processing, low cost, no need of cumbersome devices, and upscalability. The mechanism of selective swelling-induced pore generation of amphiphilic BCPs, its uniqueness in the tuneability of pore sizes and the geometries (including cylindrical and slitted-shaped pores), and inherently permanent hydrophilicity are discussed in detail. The perspectives of HOMEs derived from BCPs are finally discussed and the bottleneck in the BCP raw materials is identified. Furthermore,

2015-07-11 收到初稿, 2015-09-15 收到修改稿。

联系人及第一作者: 汪勇 (1977—), 男, 教授。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2015CB655301); 国家自然科学基金委重大项目 (21450580); 江苏省优势学科资助项目 (PAPD)。

Received date: 2015-07-11.

Corresponding author: Prof. WANG Yong, yongwang@njtech.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2015CB655301), the National Natural Science Foundation of China (21450580) and the Project of Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD).

focused studies on HOMEs with pore sizes <10 nm, the design of new pore geometries with enhanced permselectivity and the expanded applications of HOMEs in diverse fields are suggested.

Key words: membranes; separation; homoporous membranes; nanostructure; block copolymers; selective swelling

引 言

膜分离具有高效节能、绿色环保、易与其他过程耦合且适用性广等突出优势,在清洁生产、环境保护与治理、资源高效利用等方面发挥着日趋重要的作用。膜材料是膜分离过程的“芯片”,对于基于尺寸筛分机制的分离过程,分离膜的孔道结构(孔径、孔径均一性、孔型及孔隙率等)直接决定分离性能^[1]。不断拓展的应用过程对膜分离的选择性和渗透性要求日益提高,促使膜材料的微结构向规整化、精细化和定量化发展。然而,目前广泛应用的多孔膜,由于成膜材料和成孔方法的限制,孔径分布较宽,一方面不能保证高的分离精度,如超滤过程中,待分离组分之间分子量差距在 10 倍以上才会有较高的选择性^[2-3];而另一方面也导致分离的选择性和渗透性相互制约,难以同步提高(Tradeoff 效应)。

实现膜分离的跨越式发展必须突破膜材料和微结构上的限制。分离膜孔径均一化,发展均孔膜(homoporous membranes, HOMEs),是提升膜分离精度、实现选择性和渗透性同步提升的关键,是膜分离发展的必然趋势。均孔膜是指孔径均一、孔道形状一致且垂直贯穿整个分离层的分离膜。均孔结构可以实现渗透性和选择性的同步提升,且其分离精度高,特别适用于蛋白质和多肽的分级、病毒的绝对脱除等精密分离领域。另外,均孔膜的规整孔道结构使其在纳米材料合成^[4]、膜乳化^[5]、药物控释^[6]、传感^[7]、微流控^[8]等众多领域也具有广泛的应用前景。本文将结合本课题组的研究工作,探讨均孔膜概念的内涵、结构特点及其在膜分离过程的应用优势,并概述均孔膜的典型制备方法。将重点介绍基于嵌段共聚物微相分离的均孔膜,尤其是通过选择性溶胀制备的均孔膜以及槽形孔道结构的均孔膜,最后将讨论均孔膜实现工业化应用必须突破的瓶颈以及应关注的研究重点。

1 均孔膜概念的提出及其结构特点

目前广泛使用的商业化多孔膜多由相转化及

颗粒堆积等方法制备。宏观相分离过程随机、无序发生,生成贫聚合物相的过程即为成孔过程,极易受到热力学和动力学上的微小扰动的影响,造成膜孔在时间上和空间上的离散性,无法保证孔道的均一性。而对于颗粒堆积过程,受颗粒尺寸及堆积过程影响也无法获得均一直通的孔道,因此,通常使用的多孔膜普遍存在膜孔尺寸分布不均的问题。尺寸筛分是多孔膜分离的主要机制。对于常规方法生产的多孔膜,渗透性和选择性相互制约,改变操作条件增加渗透性的同时往往伴随着选择性的降低,反之亦然,此即通常所指的 Tradeoff 效应^[9]。Tradeoff 效应的根源之一在于膜孔尺寸分布不均,导致选择性和渗透性此长彼消。

从流体流动和物质传递的角度,容易想到理想的膜分离过程应建立在孔径均一、垂直直通的孔道之上。文献[10]提出具有这样孔道特性的多孔膜可专门定义为“均孔膜”。国际上已有 isoporous membranes 这一术语^[11],接近中文“均孔膜”的含义。但“isoporous”指孔道是各向同性的,特指孔径均一的圆柱状孔道,不包括其他非各向同性的孔道结构,如后文将述及的槽形孔(slitted-shaped pores),然而某些非各向同性的均一孔道已展现出超越圆柱状各向同性均一孔道的分离特性(渗透性和选择性)。因此,认为“均孔膜”应不限定个体孔道自身空间结构的各向同性,只要求孔道之间的一致性(homogeneous)。本文定义“均孔膜”为孔径均一、孔道形状一致且垂直贯穿整个分离层的分离膜,其对应的英文翻译宜为 homoporous membranes,包含但不限于 isoporous membranes。

图 1 给出了非均一孔道与均一垂直通孔的结构和分离过程。与非均孔多孔膜相比,均孔膜主要有 3 个方面的优势。首先,均匀一致的膜孔能够更精密地筛分尺寸不同的物质,从而保证高的选择性;其次,直通孔道由于分离时流程较短,分离阻力小,可提高膜渗透性;第三,无序曲折的膜孔内部易发生堵塞污染,且不易清洗,而直通孔道耐污染性能更强,稳定性更好,污染后也

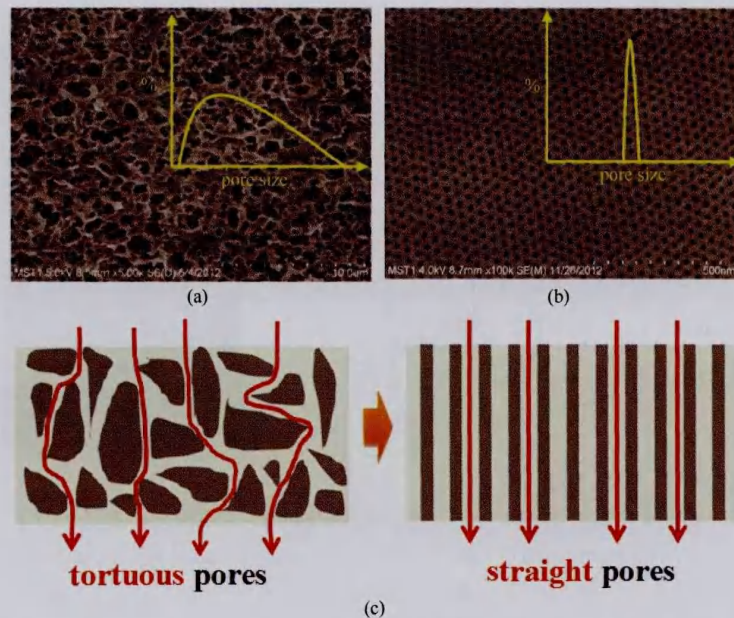


图 1 商品化多孔膜 (a) 和均孔膜 (b) 的孔道形貌及流体在对应孔道中流动 (c)

Fig.1 Surface morphology of traditional porous membranes (a) and HOMES (b) and schematic diagram of liquid flow in tortuous pores and homoporous pores (c)

更易清洗。因此, 均孔结构对于选择性、渗透性和抗污染特性等膜分离过程 3 个最重要参数均有显著的提升作用。除能够同步提升选择性与渗透性, 均孔膜特别适用于高精度分离领域。对于分子量相近、分子大小相仿的蛋白质和药物分子的分离以及病毒的高效脱除等, 传统多孔膜因孔径分布宽而难以取得有效效果, 但均孔膜在这方面具有极为广阔的应用前景^[12]。

在面向应用过程的膜材料设计与制备过程的研究过程中, 逐渐认识到均孔膜不仅是一类新结构的分离膜, 它更代表着膜分离领域的一个重要发展方向。几乎所有的膜分离过程, 如果使用均孔膜, 分离效率和效果都会大为提升。只是囿于现有的技术手段, 大多数膜材料目前尚不能制备成均孔膜。

2 均孔结构的典型制备方法

伴随纳米技术的飞速发展, 已出现多种从不同材料出发, 构筑均孔结构的方法。虽然大多数方法的最初目的不是面向膜分离的应用, 但膜分离研究人员对其中一些方法予以借鉴、引进到膜领域, 为制备均孔膜提供了可能。具有分离应用可能的均孔结构制备方法主要有阳极氧化、模板、核径迹蚀刻、微纳加工以及嵌段共聚物微相分离等。另外, 沸石

分子筛、介孔分子筛以及近年来发展起来的有机金属框架材料具备典型的均孔结构, 但是它们多以晶体颗粒形式存在, 难以获得连续薄膜, 本文不做讨论。

2.1 阳极氧化

阳极氧化多用来制备阳极氧化铝 (anodized aluminum oxide, AAO) 多孔膜、氧化钛纳米管以及多孔硅等高度规整多孔结构。阳极氧化是指在电解质溶液中施加电压使金属作为阳极发生氧化, 生成多孔氧化物的过程。AAO 的典型制备过程是: 高纯铝片在硫酸、磷酸、草酸等酸性电解质溶液中, 作为阳极, 在直流偏压作用下, 从表层向内部逐渐被氧化, 并形成纳米级孔道^[14]。对于单步的阳极氧化过程, 孔成核并在铝表面任意生长, 孔道不具备均一性和有序性。可通过两步阳极氧化法, 获得高度规整的多孔结构 (图 2)。第 1 步阳极氧化后, 溶解形成的氧化层, 形成规整的图案化表面, 再进行第 2 步阳极氧化, 即可获得垂直的均孔结构^[15]。氧化层的厚度可通过调节阳极氧化的时间进行控制, 在阳极氧化结束后, 需将未氧化的铝片基底以及氧化层底部的阻挡层去除, 以获得可用于分离的通孔膜。孔道直径主要由所用的电解质种类决定, 一般可在 25~400 nm 的范围内调控。目前, 经单次阳极氧化得到的非均孔氧化铝膜已有规模化生产, 主要用于

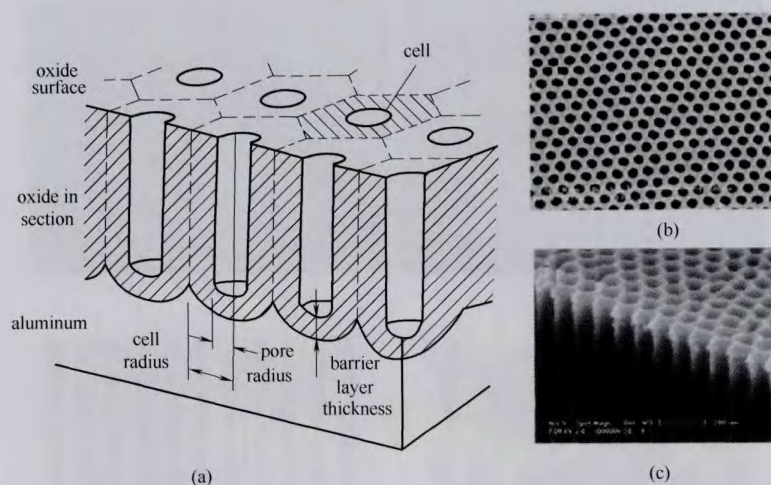


图 2 阳极氧化铝孔道结构 (a) 及其表面和截面的典型 SEM 图 [(b), (c)]^[13]

Fig.2 Schematic picture of pore structure of anodized aluminum oxide (a) and its typical surface and cross-sectional SEM image[(b),(c)]^[13]

实验室的一次性过滤。而经两步阳极氧化得到的均孔阳极氧化铝膜，多在实验室自制，也有小批量的销售。但氧化铝材质硬脆，不耐弯折，难以应用于工业过程。而且，阳极氧化铝主要以平板膜形式存在，不能大面积制备。

2.2 模板法

尺寸均一的纳米颗粒或纳米线有序分散于聚合物或无机物的流态基体中，发挥模板占位作用，再通过溶剂挥发或化学反应的方法使流态基体固化，然后去除模板，即形成均匀孔道，这种构筑均孔结构的方法可统称为模板法^[16]。这方面研究最多的是法国 Bernard 等^[17]于 1994 年提出的水滴模板法（也称呼吸图案法）。在高湿度环境下，水蒸气在聚合物溶液表面冷凝，并以六方排列形式在液面沉积，溶剂和水相继挥发后，即形成孔径大小均一、排列紧密的表面均孔结构。经水滴模板法获得的一般是表层多孔、内部致密的结构^[18-19]，无法直接作为分离膜使用[图 3 (a) ~ (c)]。通过在液面或冰面铺展聚合物溶液，再使水蒸气冷凝，在合适的条件下可获得具有贯穿孔道的薄膜。如 Wan 等^[20]利用水滴模板法在冰面上组装得到孔径为 3 μm 的贯穿孔道薄膜，并成功转移至不锈钢筛网上作为微滤膜使用。Li 等^[21]采用移除水滴模板下多余聚合物溶液的方式，也获得了贯穿的均孔结构[图 3 (d) ~ (f)]。水滴模板法获得的孔道直径一般在数百纳米至数微米，无法获得孔径在 100 nm 以下的孔道，且难于大面积制备，极大限制了其在分离领域的应用。另

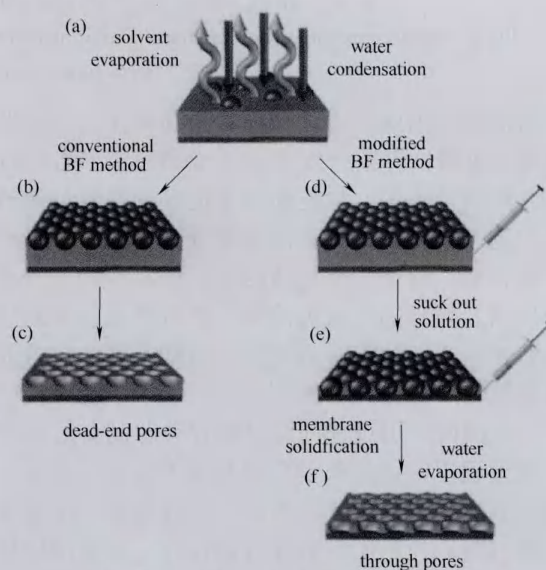


图 3 水滴模板法制备均孔膜的过程^[21]

Fig.3 Schematic process for preparation of HOMEs through water droplets method: dead-end pores[(a)~(c)]; through pores[(d)~(f)]^[21]

外, Zhao 等^[22]以单分散的聚合物微球为模板，在二氧化硅胶体中发生组装，再经烧结，获得了具有规整孔结构的无机膜。

2.3 核径迹蚀刻

核径迹蚀刻是将致密聚合物膜（如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯等）暴露于重离子束中^[23]，受轰击发生高分子链的降解，形成沿辐射方向的潜径迹，然后利用化学蚀刻对辐射损伤区进行攻击，扩

大损伤区域, 得到一定形貌的核径迹孔 (图 4)。此方法可通过调节聚合物膜的性质、辐射条件、蚀刻时间和蚀刻温度等因素控制膜的孔径分布、孔道尺寸和孔隙率。核径迹蚀刻已经实现工业化的连续生产, 可制备孔径在 10 nm 左右至数微米的多孔膜, 一般多用于实验室的过滤需求。但是, 重离子在轰击过程的无规性和蚀刻条件难以精密调控影响了孔道的有序性, 膜孔在聚合物中无规分布, 且经常有孔道交叉的现象发生[图 4 (c)]。核径迹蚀刻膜的最大缺陷是孔隙率过低, 一般为 1%~10%, 且孔径越小, 孔隙率越低, 分离时通量很低。

2.4 纳微加工

纳微加工是主要用于半导体工业集成电路制备的技术, 根据选用的材料种类, 可分别获得无机和有机材质的均孔结构。如图 5 所示, 使用多级光

刻和电镀技术能够制备得到无机均孔膜^[7], 可通过控制电镀时间和电流强度调节膜厚度。另外, 采用标准的硅微加工技术 (如光刻、薄膜沉积、选择性刻蚀) 可制备硅基或氮化硅的均孔结构^[25-26]。纳微加工的最大优势在于可精密地控制膜孔道特征尺寸和几何形状, 可根据需求加工制备几乎任意形状的孔道结构。但是, 纳微加工需要特殊的设备, 制备工序复杂, 成本高昂, 不能规模化生产。而且由于光学分辨率等的限制, 目前尚难以获得特征尺寸在 100 nm 以下的孔道结构。

上述均孔结构的制备方法, 更多的是从原理上展示了构建均孔结构的可能性。但从膜材料和分离应用的角度来考虑, 在规模制备、成本以及孔道规整性等方面尚有明显不足。目前, 亟待发展孔径在 100 nm 以下、制造成本相对低廉且宜于规模放大的

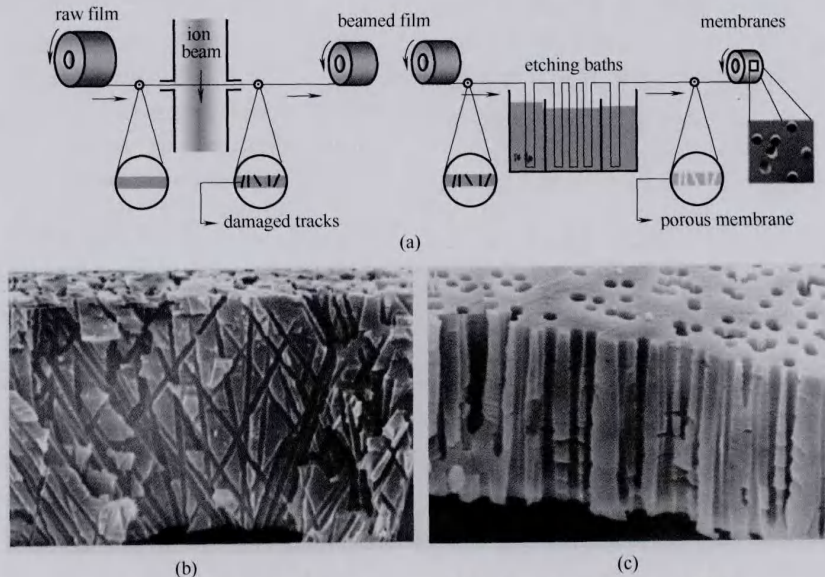


图 4 核径迹蚀刻膜制备 (a) 与典型孔道形貌 [(b), (c)]^[24]

Fig.4 Schematic diagram for manufacturing process of track-etched membranes (a) and their typical pore morphologies [(b), (c)]^[24]

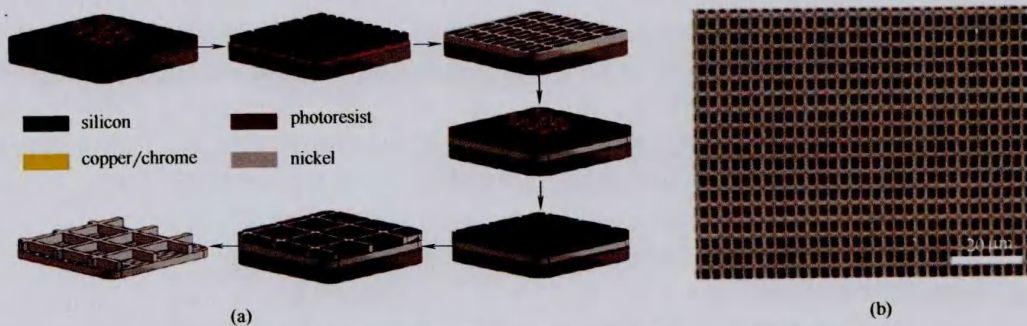


图 5 镍电镀制备金属均孔结构的流程 (a) 及其均孔结构的表面形貌 (b)^[7]

Fig.5 Schematic process for fabricating homoporous structures by nickel plating and their surface morphologies^[7]

均孔膜制备方法。近年来,嵌段共聚物由于可微相分离形成规整有序结构,成为制备均孔膜的新材料。考虑到嵌段共聚物基均孔膜的独特优势及其最近蓬勃发展的趋势,下面将其单独列为一节进行重点介绍。

3 嵌段共聚物基均孔膜

嵌段共聚物是两段或多段热力学不相容的聚合物通过共价键连接起来的聚合物。由于构成共聚物的嵌段在物化性质上的差异,它们在适宜的热力学条件下会发生微相分离,形成大面积高度有序的规整结构^[27]。嵌段共聚物一般通过活性聚合方法制得,每个嵌段的分子量分布均可控制得很窄,保证了分相后微区尺寸的单分散性。且可通过改变嵌段的分子量,在 10~50 nm 的范围内对分相微区尺寸进行连续调节。分相后形成规整结构的嵌段共聚物,经物理或化学的方法,将分散相转变为孔道,即可获得均孔膜。制备嵌段共聚物基均孔膜主要有选择性去除、非溶剂诱导相分离以及选择性溶胀等方法。

3.1 选择性去除

选择性去除是指通过化学反应或溶解作用将嵌段共聚物体系中的某一部分去除、转变为孔道的方法,主要包括两个关键步骤。首先是退火处理。“退火”的概念源自金属热加工工艺,此处是指将嵌段共聚物体系置于特殊环境中,如温度场^[28]或溶剂场^[29]中,增强分子链的运动能力,调控嵌段共聚物的微相分离过程,以获得规整取向的分相结构。然后将分相结构中的分散相(或分散相的一部分)经化学反应或溶解作用予以去除,即形成孔道,并且保留下来的嵌段能够维持多孔聚合物的完整性及机械强度。图 6 给出的是选择性去除致孔和在大孔基膜上复合形成复合膜的示意图。最为直接的选择性去除成孔是将共聚物中的某一嵌段通过化学反应全部刻蚀去除,以获得孔道。这种成孔方法基于组成共聚物的嵌段的化学反应特性上的差异,美国 Hillmyer 教授课题组^[30-31]对此做了代表性的工作。他们将聚苯乙烯-*b*-聚乳酸(PS-*b*-PLA)的溶液涂覆在大孔基膜上,溶剂快速挥发后,PS-*b*-PLA 层成膜并垂直取向,然后在碱性溶液中选择性地蚀刻掉聚乳酸嵌段,最终得到了表面为均孔结构的复合膜。但是,经化学反应获得孔道的嵌段共聚物种类十分有限,主要为含有 PMMA、聚乳酸、聚二甲基硅氧烷以及含双键的嵌段共聚物。而通过在嵌段共聚物

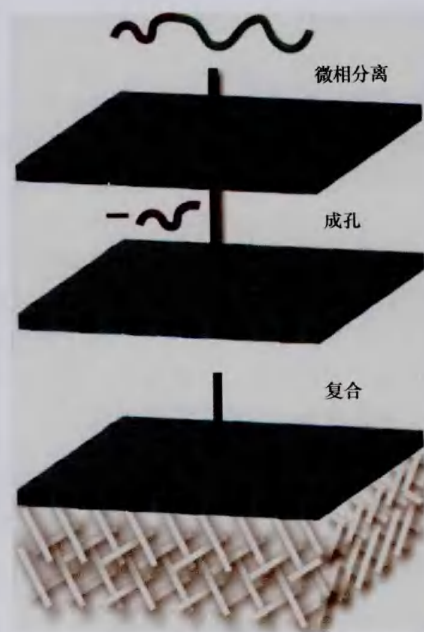


图 6 嵌段共聚物经选择性去除成孔并在大孔基膜上复合形成复合膜的示意图^[33]

Fig.6 Schematic process for pore forming based on selective etching of block copolymers and their composite membranes on substrates with large pores^[33]

体系中引入能与分散相嵌段形成次价键作用的小分子物质或混溶的均聚物,分相后溶解去除添加剂(均聚物、小分子添加剂等),也可获得均孔结构,从而拓宽了可用的嵌段共聚物种类,并为调节孔径提供新途径。Yang 等^[32]将 PS-*b*-PMMA 与均聚物 PMMA 的共混物旋涂于带有氧化层的硅片上,再将聚合物膜转移至多孔的聚砜基膜上,然后用乙酸溶解除去 PMMA 均聚物,得到表面具有均孔分离层的复合膜,该膜可用于药物传递过程^[33-34]或经功能化改进后作单核苷酸多态性检测^[35]等。

选择性反应和选择性溶解都是破坏性的、不可逆的成孔过程,且会产生副产物,有较大的局限性。一方面,化学反应多需要在较为苛刻的条件下进行,而且分离层的机械强度在去除部分组成后会受到影响;另一方面,一种组分的完全剔除会使得到的膜丧失部分的功能性,如将 PS-*b*-PMMA 的 PMMA 嵌段去除后得到的是 PS 材质的多孔膜,亲水性差,不宜用于水体系的分离过程。

3.2 非溶剂诱导相分离

非溶剂诱导相分离(nonsolvent-induced phase separation, NIPS)^[1]是最为常见的聚合物分离膜的制备方法。Peinemann 等^[36]提出嵌段共聚物的非溶剂诱导相分离制备均孔膜的方法。这种方法将嵌段

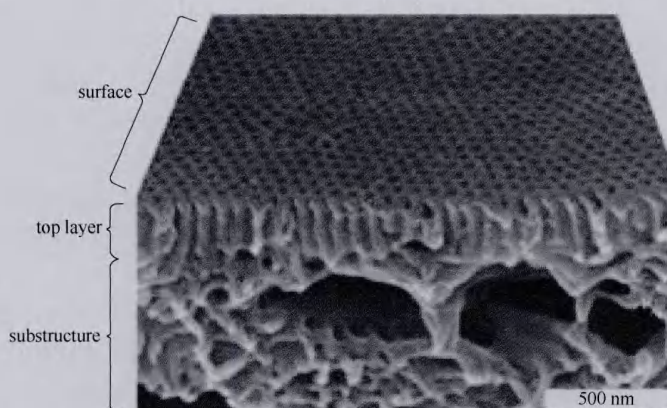


图7 嵌段共聚物经非溶剂相分离制备的非对称均孔膜的表面和截面 SEM 图^[43]

Fig. 7 SEM image of top and cross-sectional view of an asymmetric block copolymer membrane^[43]

共聚物的自组装过程与非溶剂诱导相分离相结合。他们将聚苯乙烯-*b*-聚(4-乙烯基吡啶)(PS-*b*-P4VP)浓溶液刮涂在玻璃板上,控制溶剂在空气中的挥发时间,再将玻璃板浸入非溶剂水中,聚合物发生相转化,最终获得表层为均孔结构、下层为无序“海绵”状结构的不对称膜(图7)。与均聚物非溶剂诱导相分离过程不同的是,嵌段共聚物溶液在空气中进行溶剂挥发时,表层发生微相分离,自组装形成纳米分相结构,正是这一过程使得嵌段共聚物膜的表层有了区别于一般高分子膜的均孔结构。这种方法要求使用的共聚物具有两亲特性,并在选择性溶剂中形成胶束,胶束在溶剂挥发过程中自组装有序排列,胶束之间的空隙即为表层的均孔结构。目前,已有不同嵌段共聚物经这种方法制得了均孔膜,如聚苯乙烯-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)(PS-*b*-P2VP)^[37]、PS-*b*-P4VP^[38-39]、聚苯乙烯-*b*-聚氧乙烯(PS-*b*-PEO)^[40]、聚苯乙烯-*b*-聚(聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)(PS-*b*-PDMAEMA)^[41]等。另外,这种方法已被用于制备中空纤维膜^[42],但孔道结构的规整性和有序性逊于平板膜。

通过非溶剂诱导相分离法制备嵌段共聚物基均孔膜与现有的聚合物膜制备工艺相容性强,而且不是将某一嵌段选择性除去,极性嵌段(P2VP, PDMAEMA, PEO等)会附着在孔壁上,赋予膜更丰富的性能,如更强的亲水性以及对pH、温度的响应特性^[44-45]等。然而这种基于NIPS的成膜方法,需要使用嵌段共聚物的浓溶液(浓度一般>15%),分离层与膜层均由嵌段共聚物构成,嵌段共聚物的用量大,原材料成本高昂。

3.3 选择性溶胀致孔

最近的研究发现,当嵌段共聚物中的组成链段在对同一种溶剂的亲合力有较大差异时,可以通过选择性溶胀法来非常简便地制备多孔结构。两亲嵌段共聚物在选择性溶剂中发生受限溶胀,是新近发展起来的均孔结构制备方法^[46]。两亲嵌段共聚物由于其自身的一段亲水、一段亲油的特性,与选择性溶剂有特殊的相互作用。最先是在嵌段共聚物胶束单层膜中发现嵌段共聚物在选择性溶剂作用下会发生形貌转变。当两亲BCPs溶解在非极性溶剂中时,会形成以非极性嵌段为壳、极性嵌段为核的反向胶束,将胶束经旋转涂膜或浸渍涂膜转移至光滑平面基底上可获得胶束单层膜。Sohn等^[47]报道,当将PS-*b*-P4VP的胶束单层膜浸泡于甲醇中时,最初形成胶束核的P4VP嵌段迁移至表面并包裹最初形成胶束壳层的PS嵌段,发生了核-壳的反转现象。当胶束单层膜贴附在硅片等基底表面上,再暴露于极性溶剂中时,由于极性聚合物链与基底优先相互作用,导致这种核-壳反转现象被大大地限制。选择性溶剂诱导的结构重组只能在向上的方向上发生,胶束核的溶胀使得壳破裂从而导致空腔的形成,而膜的底部保持致密。这种在选择性溶剂作用下,胶束单层膜发生结构重组,形成表面空穴的现象,目前已在多种两性亲BCPs中观察到,如聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)和PS-*b*-PxVP($x = 2$ or 4)^[48]。

选择性溶剂作用于嵌段共聚物胶束单层膜,由于极性嵌段与基底的优先作用,只能获得底部封闭的表面孔,只是一种表面结构的重组,尚不是严格意义上的成孔,且胶束单层膜厚度一般在20~30

nm, 缺乏必要的机械强度, 不能用于膜分离。通过强化选择性溶剂与两亲嵌段共聚物的相互作用, 提出了选择性溶胀的成孔方法, 因被溶胀区域处在未发生溶胀作用的基体的限制之中, 因此这种成孔方法也被称作“受限溶胀成孔”。本课题组^[49-52]以 PS-*b*-P2VP 为模型嵌段共聚物, 研究了不同维度的 BCP 材料, 包括一维纳米纤维、二维胶束层和三维本体材料的选择性溶胀成孔行为, 并证实这种成孔过程是嵌段共聚物与选择性溶剂作用的一般规律。众多的两亲嵌段共聚物, 如 PS-*b*-P2VP、PS-*b*-P4VP、PS-*b*-PAA、PS-*b*-PEO 以及 PS-*b*-PMMA^[53-55]等在适宜的条件下均会发生选择性溶胀成孔。发现在溶胀过程中, 极性链段如 P2VP, 会逐步向膜孔表面迁移。膜孔表面被 P2VP 链段所完全覆盖, 膜具有自发的亲水性, 抗污染性也得以改善, 并由于 P2VP 分子链的刺激敏感特性, 膜具有 pH 敏感的刺激响

应特性。而且, 极性链段的迁移与膜孔形成同步发生, 是一个自发的过程。如图 8 所示, 将 BCP 溶液涂覆在大孔基膜上, 然后进行选择性溶胀处理, 制备得到了以溶胀成孔的嵌段共聚物为分离层、聚偏氟乙烯 (PVDF) 大孔基膜为支撑层的复合膜。该复合膜对尺寸相近的纳米颗粒有优异的筛分作用, 且具有强亲水性, 抗蛋白吸附能力也比纯 PVDF 膜高出 1 倍以上^[56]。

嵌段共聚物不经取向处理, 直接进行选择性溶胀处理得到的是图 8(a)所示的多孔结构, 孔径尚有较大分布, 并非理想的均孔结构。如在溶胀前引入退火过程, 首先使得分散相垂直取向, 再进行溶胀处理, 有望获得高度规整的垂直通孔结构。发现 PS-*b*-P2VP 薄膜在中性溶剂中退火时, 可在非常短的时间里 (1 min 左右) 形成垂直取向的、厚度达到 500 nm、横穿整个 BCP 薄膜的 P2VP 柱状结构。

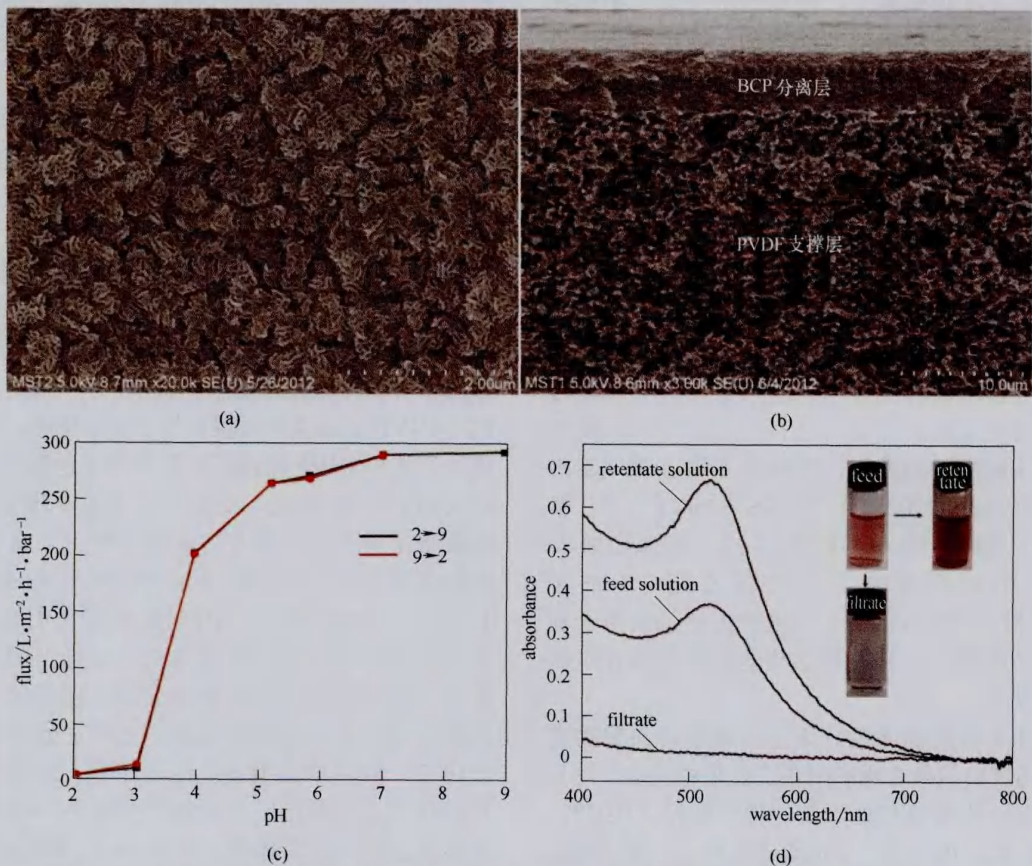


图 8 选择性溶胀成孔的嵌段共聚物层为分离层的复合膜的表面 (a) 和截面 (b) 形貌及其通量随 pH 变化的曲线 (c) 和分离 2 nm 和 10 nm 金溶胶混合溶液的原液、滤出液和浓缩液的 UV-Vis 图谱及对应的宏观颜色变化 (d)^[56]

Fig.8 Surface (a) and cross-sectional (b) morphology of porous membranes prepared by selective swelling strategy, and pH-dependent water flux (c) and UV-vis spectra of feed, filtrate, and retentate of mixture of gold colloids with diameter of 2 nm and 10 nm being treated by this membrane (Insets are photographs of corresponding solutions)(d)^[56]

再将退火处理的薄膜在乙醇中进行选择性溶胀, P2VP 柱体转变为圆柱形孔道, 得到均孔膜。在乙醇中溶胀时, P2VP 柱状体被乙醇溶胀, 并不断积累渗透压, 促使 P2VP 分子链持续向表面迁移, 同时导致 PS 连续相变形。当将薄膜从乙醇中取出, 随着乙醇的挥发, P2VP 分子链收缩并覆盖于孔壁之上, 转变为垂直的孔道结构[图 9 (a)]。通过改变嵌段共聚物分子量, 孔径可在 10~50 nm 之间调节^[57][图 9 (b), (c)]。另外, 通过向嵌段共聚物中添加均聚物, 可对表面孔径进行有效调节。

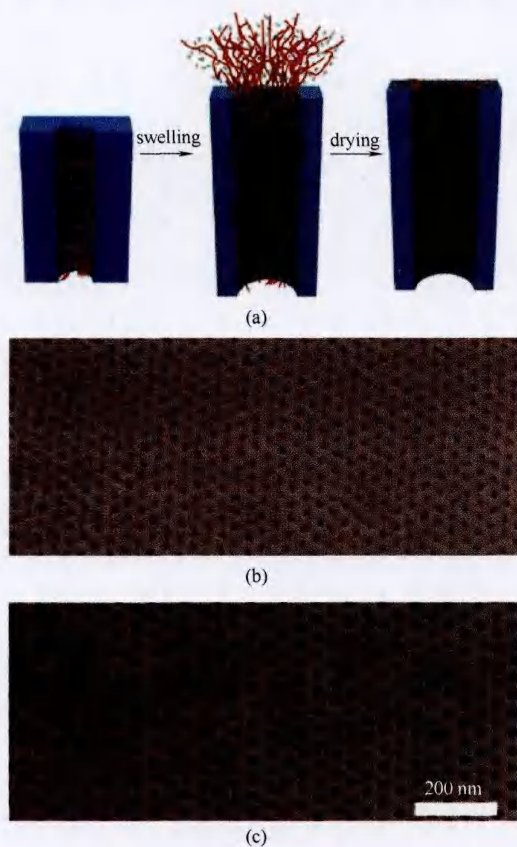


图 9 垂直取向的 PS-*b*-P2VP 薄膜经选择性溶胀处理形成孔道的示意图 (a) 和孔径分别为 12 nm (b) 和 46 nm (c) 的均孔膜的表面形貌^[57]

Fig.9(a) Schematic diagram for pore formation of perpendicularly aligned PS-*b*-P2VP film in treatment in ethanol (a) and surface morphology of HOMEs with pore diameter of 12 nm (b) and 46 nm(c)^[57]

通过转移或直接涂膜的方法可在大孔基膜上构建嵌段共聚物的均孔分离层, 获得均孔复合膜。如图 10 所示, 该膜展示了垂直贯穿的均孔结构与良好的分离性能^[58]。与其他方法相比, 选择性溶胀作为一种制备均孔膜的新方法, 操作简单, 孔

径易于调节, 且成孔过程不涉及化学反应, 无质量损失。另外, 在溶胀成孔过程中, 极性链段迁移至膜表面和孔壁处, 赋予分离膜自发的活性与功能性, 如在中性、碱性水中, PS-*b*-P2VP 薄膜孔径基本不变, 而在酸性水中, P2VP 链段因质子化作用伸展, 使有效孔径减小。可对 P2VP 进行化学交联, 抑制其构象变化, 从而使其孔径稳定, 不随环境条件发生改变。与 Peinemann 等^[36]发展的嵌段共聚物 NIPS 方法相比, 选择性溶胀可从嵌段共聚物的稀溶液 (浓度可小于 1%) 出发, 构建厚度在 100 nm 以下的均孔分离层, 不仅嵌段共聚物的耗用量大为减少, 大幅度降低成本, 且分离层超薄化, 在大孔基膜上复合后, 强度得以保证, 渗透性也会显著提高。

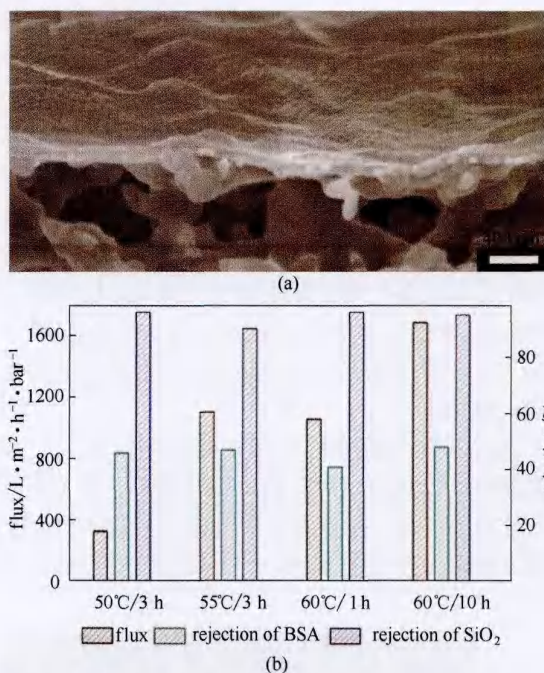


图 10 典型的均孔复合膜的形貌 (a) 及在不同溶胀条件下的复合膜的纯水通量及对牛血清蛋白和直径为 12 nm 的分散 SiO₂ 颗粒的截留率 (b)^[58]

Fig. 10 Typical morphology of composite membrane having homoporous selective layer (a) and pure water flux and retention to BSA and silica nanospheres with diameter of 12 nm of composite membranes prepared under different swelling conditions(b)^[58]

在大多数情况下, 均孔膜中的孔道都是圆柱状 (cylindrical pores)。但是, 一些模拟和实验研究表明一些非圆柱状构型的孔道会产生更好的分离性能。因此, 均孔膜的孔型不应局限于圆柱状孔, 其他任何构型的孔道, 只要不同位置的孔道的特征尺

寸和形状保持一致，均应视为均孔膜，而且这将极大丰富均孔膜的种类，并扩大其应用领域。下面将集中讨论一种典型的非圆柱状均孔结构——槽形孔的各种制备方法。

4 具有槽形孔道的均孔膜

Holdich 等^[59]和 Hanks 等^[60]通过理论研究发现，在孔径一致的情况下，槽形孔道相比圆形孔道在分离性能上更有优势。如图 11 所示，针对基于微加工方法制备的分离膜的分离性能测试，已经证实了槽形孔道具有更好的性能和广阔的应用前景^[61-62]。Brans 等^[63]通过模拟研究发现，孔长两倍于孔宽的槽形孔道比圆形孔道有近乎两倍的渗透通量，且孔道越长，渗透量越大。不仅如此，槽形孔道比圆形孔道有更好的抗污染性^[64]。Zydney 等^[65]通过微加工在硅片上制备了孔宽小于 100 nm 的槽形孔道，并将槽形孔道膜与具有相近孔径的圆形孔道膜对白蛋白的分离性能进行对比，结果表明在截留性能相当的情况下，具有槽形孔道结构的硅膜的渗透通量是圆形孔道膜的两倍，且孔宽越窄的槽形孔道，其性能较圆形孔道越好。目前槽形孔道结构只能通过微加工方法制备，对于孔宽小于 100 nm 的槽形孔道分离膜，微加工的制备方法成本高，步骤烦琐^[66]。而对 50 nm 以下孔宽的致密槽形孔道分离膜制备迄今尚未见报道。

嵌段共聚物选择性溶胀在制备槽形孔均孔膜方面具有独特优势，可以获得高孔隙率、孔宽小于 50 nm 的槽形孔。本课题组^[67]在高沸点的中性溶剂中对 PS-*b*-P2VP 进行退火，诱导聚合物在基底上形

成 PS 为连续相、P2VP 为分散相的平行取向。再将该薄膜转移至大孔的聚醚砜微滤基膜上形成了两层的复合结构。而后采用乙醇对 P2VP 相区进行选择性的溶胀，乙醇挥发后，P2VP 所在的区域形成孔宽为 12.5 nm 的槽形孔道，孔长可达数十甚至数百微米[图 12 (a), (b)]。同时，亲水的 P2VP 链坍塌并附着在膜孔壁和表面，从而使得所得复合膜具有自生的亲水和抗污染特性。该方法制备的槽形孔道复合膜，其孔道密堆积且单分散性好，孔隙率高达 34%，是相同孔径圆形孔道的 2 倍以上，在截留率相当时，纯水通量可达商业超滤膜的 10~100 倍[图 12 (c)]。由于弱聚电解质 P2VP 存在于孔壁，该复合膜也具有 pH 的刺激响应特性。将聚合物薄膜有序分相和溶胀成孔分开进行，可以很方便地调节槽形孔道的尺寸。对不同分子量的聚合物薄膜进行溶剂退火，可以得到不同尺寸的圆柱相，改变不同的乙醇溶胀温度开孔可以得到一系列不同孔径的槽形孔道。基于这样的方法制备的槽形孔道均孔膜，其渗透通量和截留物质尺寸可在一定范围内连续调节，且该方法使用聚合物量少，成本较低，相对微加工方法具有显著优势。

需要特别指出的是，从膜制备的角度来看，选择性溶胀成膜具有明显的绿色少污染特点。区别于通常使用的相转化成膜方法，选择性溶胀无须使用溶剂溶解共聚物，可直接从嵌段共聚物固体原料出发，经熔融加工获得薄膜或中空纤维，在水或乙醇等绿色溶剂中溶胀处理后，在空气中干燥即可获得多孔膜。而且，在溶胀成孔过程中，极性嵌段只是被溶胀，而非被溶解除去，极性链段迁移至孔壁，

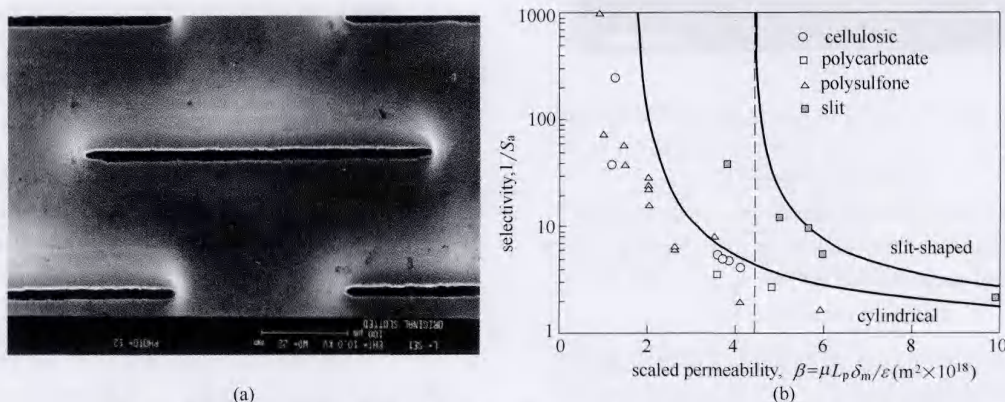


图 11 微加工方法制备的槽形孔道膜 (a)^[70]以及不同孔型分离膜分离性能 (b)^[60]

Fig.11 Membranes with slitted pores prepared via microfabrication (a)^[70] and comparison of permeability and selectivity of membranes with different pore geometries (b)^[60]

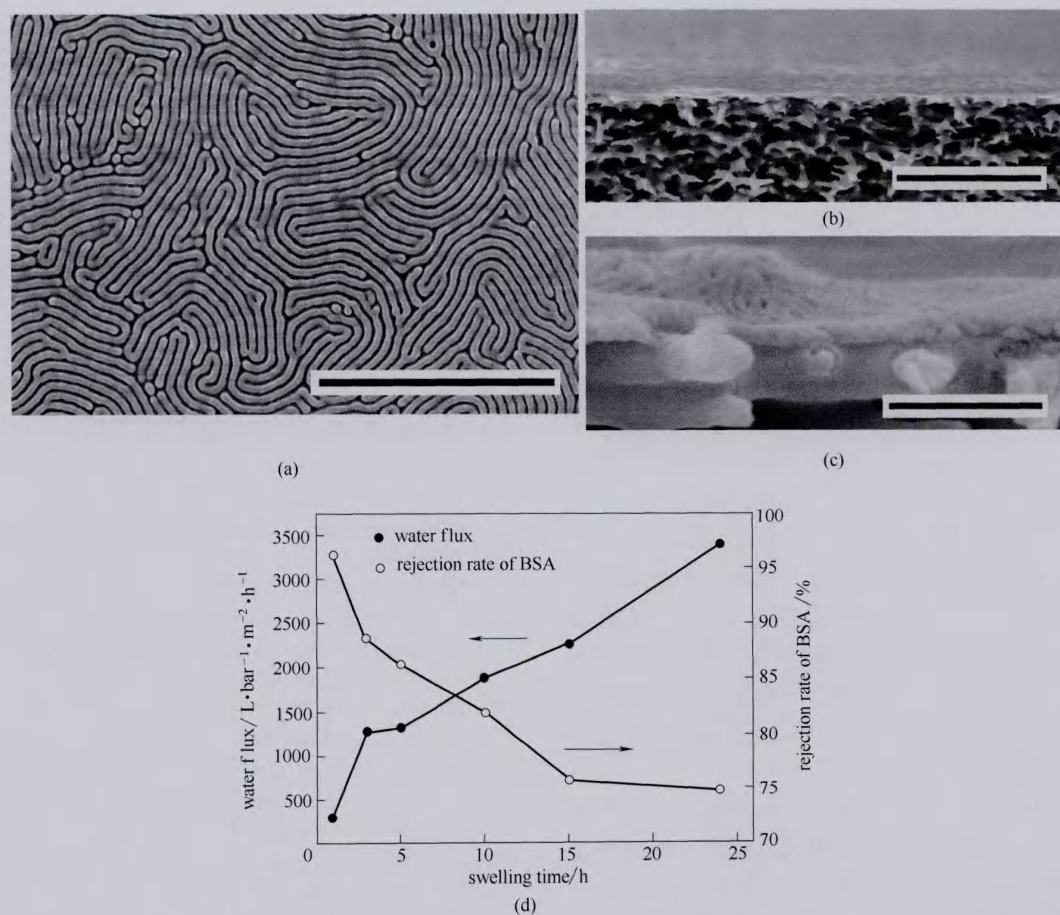


图 12 孔宽为 12.5 nm 的槽形孔均孔膜的表面 (a) 及截面 [(b)~(c)] 的扫描电子显微镜照片, 以及经不同溶胀时间获得不同孔宽的槽形孔均孔膜的通量和截留随溶胀时间的变化曲线 (d)^[67] [图 (a)~(c) 中的标尺分别为 1 μm 、5 μm 和 400 nm]

Fig.12 Surface (a) and cross-sectional morphology [(b)~(c)] of HOMEs with slitted pores on top layer, and their rejection and water flux of these membranes prepared at varied swelling time(d)^[67] [scale bars in (a)~(c) correspond to 1 μm , 5 μm and 400 nm, respectively]

一方面赋予膜材料的自生永久亲水性, 另一方面使得水或乙醇等溶胀剂可直接循环使用。

5 结论与展望

均孔膜能够提供结构规整、孔径均一的通道, 是提升分离精度, 突破 Tradeoff 效应, 实现膜过程选择性和渗透性同步提升的关键。利用嵌段共聚物微相分离的特性, 可获取规整排列的、孔径在 10~50 nm 范围内连续可调的均孔结构, 具有方法简便、无须特殊设备、成本相对低廉、易于大面积制备等突出优势。两亲嵌段共聚物的选择性溶胀成孔, 因成孔方法极为简便, 可在大孔支撑层上复合, 共聚物用量少而成本进一步降低, 还具有自发的永久亲水特性, 而且制备过程可不使用溶剂溶解共聚物,

且溶胀剂可直接循环使用, 绿色少污染的特点明显, 具备规模化生产、实现工业应用的前景。而且, 通过退火获得平行取向, 再进行选择性溶胀开孔, 还可以制备孔宽在 50 nm 以下的槽形孔道的均孔膜, 从而大幅度提升分离效果。

但嵌段共聚物基均孔膜走向工业化之前, 必须首先解决嵌段共聚物原材料的成本和强度的瓶颈问题。目前嵌段共聚物基多孔膜的研究均是在聚苯乙烯或其衍生物为主体相的嵌段共聚物上展开的。聚苯乙烯是低玻璃化转变温度 ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$) 的无定形聚合物, 其力学强度、热稳定性和化学稳定性均不能满足膜分离过程的要求。而且, 这类嵌段共聚物主要通过阴离子聚合、原子转移自由基聚合等活性聚合方法合成, 成本高昂且不能

大量获得。因而，聚苯乙烯基嵌段共聚物多孔膜不具备规模化应用的可能。因此，亟需发展高稳定性的聚合物为主体相的新型嵌段共聚物，例如使用常用的制膜聚合物（聚偏氟乙烯、聚丙烯腈等）为主体相的嵌段共聚物，一方面提高强度，另一方面大幅度降低成本。

另外，经嵌段共聚物微相分离得到的均孔结构一般在 10~50nm 范围内，而在蛋白质、药物分子分离等高附加值领域，待分离组分动力学直径多在 10 nm 以下，因此需要着重发展孔径小于 10 nm 的均孔膜。一般可通过减小分子量的方法缩小分相微区及成孔后的孔径，但当分子量减小到一定程度后，根据 Flory-Huggins 理论，两个嵌段之间的相容性增强，微相分离的推动力减小，分相结构的有序性恶化，甚至不能分相；而且随分子量的减小，BCP 作为材料的机械稳定性也会降低。因此，不能单纯依靠减小 BCP 的分子量来获取孔径在 10 nm 以下的均孔膜。这可通过在嵌段共聚物体系中引入强极性小分子物质，形成复合物，增强两个嵌段之间的相互作用参数，以达到在维持高度有序结构的同时减小孔径的目的。

均孔膜的孔型与分离性能（选择性、渗透性和抗污染性）之间的关系也值得深入研究。如可通过实验与模拟结合的方式，确定槽状孔的长度和取向方向对分离性能的影响。结合溶剂退火获得不同取向以及溶胀成孔过程的溶胀剂扩散效应，有可能获得孔径沿 z 轴方向渐变的梯度孔道（锥形孔道），将在保证分离高精度的前提下，进一步提升通量和抗污染堵塞性能。

在应用方面，拓展均孔膜在生物医药等高附加值产品生产领域的应用。在这些领域一般采用色谱分离等手段，分离成本较高，而常规的分离膜由于孔径分布较宽，无法达到所需的分离精度，如采用根据实际应用体系设计与制备的均孔膜，则有可能充分发挥均孔膜孔径均一、分离精度高的优势，取得良好的分离效果。另外，均孔膜应用过程中，膜污染和滤饼的形成对分离性能的影响，特别是对均孔结构和分离精度的影响应予以特别关注，以持续保持均孔膜特有的优异分离效果。

均孔膜方面的研究刚刚兴起，目前尚主要处于实验室研究或小试阶段。但经济发展和工业生产对高性能、高精度分离的强劲需求，促使均孔膜迅速发展，走向规模化生产和工业化应用，推动膜分离的变革式发展。

References

- [1] MULDER M. Basic Principles of Membrane Technology[M]. Norwell, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [2] STRIEMER C C, GABORSKI T R, MCGRATH J L, et al. Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes [J]. *Nature*, 2007, **445**: 749-753.
- [3] 邢卫红, 汪勇, 陈日志, 等. 膜与膜反应器: 现状、挑战与机遇 [J]. *中国科学: 化学*, 2014, **44**(9): 1469-1480.
- [4] XING W H, WANG Y, CHEN R Z, et al. Membranes and membrane reactors: state of the art, challenges, and opportunities [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, **44**(9): 1469-1480.
- [5] WRIGHT D, RAJALINGAM B, KARP J M, et al. Reversibly sealable parylene membranes for cell and protein patterning [J]. *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 2008, **85**: 530-538.
- [6] FRYD M M, MASON T G. Advanced nanoemulsions [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**: 493-518.
- [7] YANG S Y, YANG J A, KIM E S, et al. Single-file diffusion of protein drugs through cylindrical nanochannels [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**: 3817-3822.
- [8] WARKIANI M E, LOU C P, GONG H Q, et al. A high-flux isopore micro-fabricated membrane for effective concentration and recovering of waterborne pathogens [J]. *Pathogens. Biomed. Microdevices*, 2012, **14**: 669-677.
- [9] HOLM S H, BEECH J P, BARRETT M P, et al. Separation of parasites from human blood using deterministic lateral displacement [J]. *Lab Chip*, 2011, **11**: 1326-1332.
- [10] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes [J]. *J. Membr. Sci.*, 1991, **62**: 165-185.
- [11] 汪勇. 基于两亲嵌段共聚物的均孔膜[C]/第八届全国膜与膜过程学术报告会论文摘要. 大连, 2013.
- [12] WANG Y. Homoporous membranes based on amphiphilic block copolymers[C]/The 8th National Congress on Membranes and Membrane Processes. Dalian, 2013.
- [13] WARKIANI M E, BHAGAT A S, KHOO B L, et al. Isoporous micro/nanoengineered membranes [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**: 1882-1904.
- [14] TONG H D, JANSEN H V, GADGIL V J, et al. Silicon nitride nanosieve membrane [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**: 283-287.
- [15] FURNEAUX R, RIGBY W, DAVIDSON A. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium [J]. *Nature*, 1989, **337**: 147-149.
- [16] THOMPSON G. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **297**: 192-201.
- [17] MASUDA H, FUKUDA K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. *Science*, 1995, **268**: 1466-1468.
- [18] XU H, GEODEL W A. From particle-assisted wetting to thin free-standing porous membranes [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003, **42**: 4694-4696.
- [19] GILLES W, MICHEL R, BERNARD F C. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films [J]. *Nature*, 1994, **369**: 387-389.
- [20] KAI Z, XUE F, XIAO S, et al. Directional photomanipulation of breath figure arrays [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**: 13789-13793.
- [21] PIERRE E, LAURENT R, LAURENT B, et al. Recent advances in

- honeycomb-structured porous polymer films prepared *via* breath figures [J]. *European Polymer Journal*, 2012, **48**: 1001-1025.
- [20] LING S W, JUN L, BEI K, *et al.* Ordered microporous membranes templated by breath figures for size-selective separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**: 95-98.
- [21] DU C, ZHANG A J, BAI H, *et al.* Robust microsieves with excellent solvent resistance: cross-linkage of perforated polymer films with honeycomb structure [J]. *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**: 27-30.
- [22] ZHAO K, FAN Y Q, XU N P. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous SiO₂ membranes with controllable pore size[J]. *Chemistry Letters*, 2007, **36**: 464-465.
- [23] STAROSTA W, WAWSZCZAK D, SARTOWASK B, *et al.* Investigations of heavy ion tracks in polyethylene naphthalate films [J]. *Radiat. Meas.*, 1999, **31**: 149-152.
- [24] APEL P. Track etching technique in membrane technology [J]. *Radiation Measurements*, 2001, **34**: 559-566.
- [25] STEMME G, KITTILSLAND G. New fluid filter structure in silicon fabricated using a self-aligning technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**: 1566-1568.
- [26] KITTILSLAND G, STEMME G, NORDEN B A. Sub-micron particle filter in silicon [J]. *Sens. Actuators, A*, 1990, **23**: 904-907.
- [27] NOSHAY A, MCGRATH J E. Block Copolymers: Overview and Critical Survey[M]. New York: Academic Press, 1977.
- [28] HADJICHRISTIDIS N, PISPAS S, FLOUDAS G. Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications[M]. Wiley Com., 2003.
- [29] PARK S, LEE D H, XU T, *et al.* Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order [J]. *Science*, 2009, **323**: 1030-1033.
- [30] PHILLIP W A, O'NEILL B, HILLMYER M A. Self-assembled block copolymer thin films as water filtration membranes [J]. *ACS Appl. Materials Interfaces*, 2010, **2**: 847-853.
- [31] PHILLIP W A, HILLMYER M A, CUSSLER E L. Cylinder orientation mechanism in block copolymer thin films upon solvent evaporation [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**: 7763-7770.
- [32] YANG S Y, RYU I, KIM H Y. Nanoporous membranes with ultrahigh selectivity and flux for the filtration of viruses [J]. *Advanced materials*, 2006, **18**: 709-712.
- [33] JACKSON E A, HILLMYER M A. Nanoporous membranes derived from block copolymers: From drug delivery to water filtration [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**: 3548-3553.
- [34] JEON G, YANG S Y, KIM J K. Functional nanoporous membranes for drug delivery [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 14814-14834.
- [35] YANG S Y, SON S, JANG S. DNA-functionalized nanochannels for SNP detection [J]. *Nano letters*, 2011, **11**: 1032-1035.
- [36] PEINEMANN K V, ABETZ V, SIMON P F W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer *via* phase separation [J]. *Nature Materials*, 2007, **6**: 992-996.
- [37] JUNG A, RANGOU S, ABETZ V. Structure formation of integral asymmetric composite membranes of polystyrene-*block*-poly-(2-vinylpyridine) on a nonwoven [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, **297**: 790-798.
- [38] RANGOU S, BUHR K, ABETZ V. Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **451**: 266-275.
- [39] RADJABIAN M, ABETZ V. Tailored pore sizes in integral asymmetric membranes formed by blends of block copolymers [J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**: 352-355.
- [40] KARUNAKARAN M, NUNES S P, QIU X, *et al.* Isoporous PS-*b*-PEO ultrafiltration membranes *via* self-assembly and water-induced phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **453**: 471-477.
- [41] SCHACHER F, ULBRICHT M, MULLER A H E. Self-supporting, double stimuli-responsive porous membranes from polystyrene-*block*-poly (*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) diblock copolymers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**: 1040-1045.
- [42] RADJABIAN M, KOLL J, ABETZ V. Hollowfiber spinning of block copolymers: influence of spinning conditions on morphological properties [J]. *Polymer*, 2013, **54**: 1803-1812.
- [43] ABETZ V. Isoporous block copolymer membranes [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**: 10-22.
- [44] NUNES S P, SOUGRAT R, HOOGHAN B. Ultraporos films with uniform nanochannels by block copolymer micelles assembly [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**: 8079-8085.
- [45] CLODT J I, FILIZ V, RANGOU S, *et al.* Double stimuli-responsive isoporous membranes *via* post-modification of pH-sensitive self-assembled diblock copolymer membranes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**: 731-738.
- [46] WANG Y, LI F. An emerging pore-making strategy: confined swelling-induced pore generation in block copolymer materials [J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**: 2134-2148.
- [47] SOHN B H, YOO S I, SEO B W, *et al.* Nanopatterns by free-standing monolayer films of diblock copolymer micelles with in situ core-corona inversion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 12734-12735.
- [48] BOONTONGKONG Y, COHEN R E. Cavitated block copolymer micellar thin films: Lateral arrays of open nanoreactors [J]. *Macromolecules*, 2002, **35**: 3647-3652.
- [49] WANG Y, GÖSELE U, STEINHART M. Mesoporous block copolymer nanorods by swelling-induced morphology reconstruction [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**: 3548-3553.
- [50] WANG Y, TONG L, STEINHART M. Swelling-induced morphology reconstruction in block copolymer nanorods: kinetics and impact of surface tension during solvent evaporation [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**: 1928-1938.
- [51] CHEN Z, HE C, LI F. Responsive micellar films of amphiphilic block copolymer micelles: control on micelle opening and closing [J]. *Langmuir*, 2010, **26**: 8869-8874.
- [52] WANG Y, HE C, XING W. Nanoporous metal membranes with bicontinuous morphology from recyclable block copolymer templates [J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**: 2068-2072.
- [53] XU T, STEVENS J, VILLA J A, *et al.* Block copolymer surface reconstruction: a reversible route to nanoporous films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, **13**: 698-702.
- [54] GUARINI K W, BLACK C T, YEUNG S H I. Optimization of diblock copolymer thin film self assembly [J]. *Advanced Materials*, 2002, **14**: 1290-1294.
- [55] SON J G, BAE W K, KANG H. Placement control of nanomaterial arrays on the surface-reconstructed block copolymer thin films [J]. *ACS Nano*, 2009, **3**: 3927-3934.

- [56] WANG Z, YAO X, WANG Y. Swelling-induced mesoporous block copolymer membranes with intrinsically active surfaces for size-selective separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 20542-20548.
- [57] YIN J, WANG Y. Membranes with highly ordered straight nanopores by selective swelling of fast perpendicularly aligned block copolymers [J]. *ACS Nano*, 2013, **7**: 9961-9974.
- [58] SUN W, WANG Z, WANG Y. Surface-active isoporous membranes nondestructively derived from perpendicularly aligned block copolymers for size-selective separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **466**: 229-237.
- [59] HOLDICH R, KOSVINTSEV S, CUMMING I, *et al.* Pore design and engineering for filters and membranes [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 2006, **364**: 161-174.
- [60] HANKS P L, FORSCHNER C A, LLOYD D R. Sieve mechanism estimations for microfiltration membranes with elliptical pores [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **322**: 91-97.
- [61] BROMLEY A J, HOLDICH R G, CUMMING I W. Particulate fouling of surface microfilters with slotted and circular pore geometry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, **196**: 27-37.
- [62] FISSELL W H, DUBNISHEV A, ELDRIDGE A N, *et al.* High-performance silicon nanopore hemofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, **326**: 58-63.
- [63] BRANS G, VANDER S, SCHROEN C, *et al.* Optimization of the membrane and pore design for micro-machined membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **278**: 239-250.
- [64] CHANDLER M, ZYDNEY A. Effects of membrane pore geometry on fouling behavior during yeast cell microfiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**: 334-342.
- [65] KANANIA D M, FISSELL W H, ROYD S, *et al.* Permeability-selectivity analysis for ultrafiltration: effect of pore geometry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, **349**: 405-410.
- [66] TONG H D, JANSEN H V, GADGIL V J, *et al.* Silicon nitride nanosieve membrane [J]. *Nano Letters*, 2004, **4**: 283-287.
- [67] GUO L M, WANG Y. Nanoslitting of phase-separated block copolymers by solvent swelling for membranes with ultrahigh flux and sharp selectivity [J]. *Chemical Communications*, 2014, **50**: 12022-12025.
- [68] ULLAH A, HOLDICH R G, NAEEM M A, *et al.* Stability and deformation of oil droplets during microfiltration on a slotted pore membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **401**: 118-124.
- [69] ULLAH A, HOLDICH R G, NAEEM M A, *et al.* Shear enhanced microfiltration and rejection of crude oil drops through a slotted pore membrane including migration velocities [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **421**: 69-74.
- [70] ULLAH A, STAROV V M, NAEEM M A, *et al.* Separation and purification technology filtration of suspensions using slit pore membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **103**: 180-186.