

# 嵌段共聚物分离膜的制备技术研究进展

郑丽娜<sup>1</sup>, 于水利<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海

<sup>2</sup>上海污染控制与生态安全研究院, 上海

收稿日期: 2023年3月4日; 录用日期: 2023年4月5日; 发布日期: 2023年4月12日

## 摘要

与传统的聚合物分离膜相比, 嵌段共聚物(block copolymer, BCP)滤膜的超高均一度与超高孔隙率使其更加能胜任全球环境污染日益加剧的背景下复杂多样的膜分离工况。嵌段共聚物膜孔的高均一度也使得其在膜改性效果、膜功能性的拓展上具有十分令人期待的前景, 使得其在食品科学、纳米光刻、药物输送、电极材料等研究领域都备受关注。由于成膜机理与传统聚合物膜大相径庭, 嵌段共聚物膜的三级结构与宏观结构具有相当高的关联度, 甚至可能在宏观结构形成过程中三级结构同步形成, 其宏观结构形成过程中涉及的参数完全不少于其高分子原材料合成过程中需要控制的参数。本文主要从材料、工艺等角度介绍了嵌段共聚物膜制备技术的研究进展。

## 关键词

嵌段共聚物, 膜制备, 膜分离

# Advances in Preparation Technology of Block Copolymer Separation Membranes

Lina Zheng<sup>1</sup>, Shuili Yu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Pollution Control and Recycling, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

<sup>2</sup>Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai

Received: Mar. 4<sup>th</sup>, 2023; accepted: Apr. 5<sup>th</sup>, 2023; published: Apr. 12<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Compared with traditional polymer separation membranes, block copolymer (BCP) films have ultra-high homogeneity and porosity, making them more capable of handling complex and diverse membrane separation conditions under the background of increasing global environmental pollu-

文章引用: 郑丽娜, 于水利. 嵌段共聚物分离膜的制备技术研究进展[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(2): 225-232.

DOI: 10.12677/aep.2023.132029

tion. The high average pore size of block copolymer membrane also endows it a very promising prospect in membrane modification effect and expansion of membrane functionality, which makes it more attractive in food science, nano lithography, drug delivery, electrode materials and other research fields. Due to the vastly different film-forming mechanisms from traditional polymer films, the tertiary structure of block copolymer films has a high degree of correlation with the macroscopic structure, and may even be formed synchronously during the macroscopic structure formation process. The parameters involved in the macroscopic structure formation course are no less than those needed to be controlled during the synthesis process of its polymerization of monomers. This paper mainly introduces the research progress of BCP film preparation technology from the perspectives of materials and processes.

## Keywords

Block Copolymer, Membrane Preparation, Membrane Separation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

过去的几十年里,全世界膜分离需求都大大增加。传统聚合物膜结构进一步发展的瓶颈在于通量与选择性相互制衡[1],同时提高传统聚合物无序膜的通量与选择性的难度非常大。研究者们长久以来致力于打破通量与选择性二者制衡关系的上限,力图得到较传统聚合物膜结构孔径更加均一、孔隙分布更加均匀、孔隙率更高且可大面积生产的膜结构[2]。

嵌段共聚物不同于传统聚合物,在二级结构、三级结构的形成上,其得益于嵌段共聚物独特的分子构成,拥有了传统聚合物无法媲美的自组装能力[1],被许多研究者看作是未来膜过滤领域的重要发展方向。除了高通量与高选择性以外,嵌段共聚物膜也同时具备:(1)孔径调节响应度高;(2)支持选择性刻蚀;(3)膜形态丰富;(4)后处理操作空间大等等优点。本文简述了嵌段共聚物有序膜合成技术的新近研究进展,并分析比较了几种主流合成方法。

## 2. 嵌段共聚物分离膜制备路线

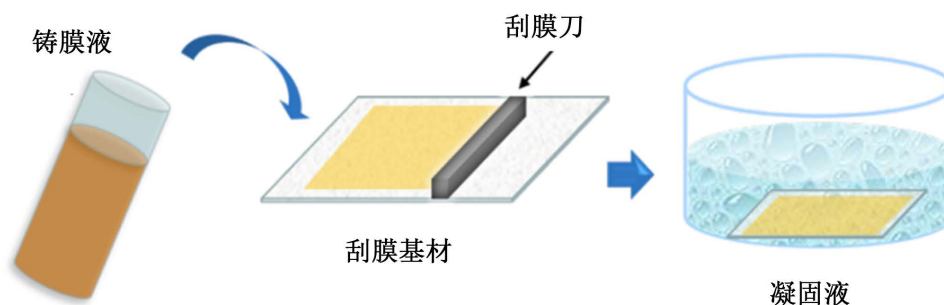


Figure 1. A schematic diagram of the technical route for the preparation of integrated membranes [3]

图 1. 制备一体膜的技术路线示意图[3]

在几乎所有分离应用场景中,对于分离膜都存在两方面的基础要求:(1)可靠的机械性能;(2)可靠的筛分性能。技术路线上,嵌段共聚物分离膜的制备路线可以分为两大类,一类是利用嵌段共聚物自身

的结构提供机械强度, 制备一体膜(如图 1 是刮膜法制备嵌段共聚物膜技术路线示意图), 另一类是单独制备基层并将基层与嵌段共聚物筛分层合二为一得到复合膜(如图 2 是 Rangou 等人以聚苯乙烯为基底材料制备复合型嵌段共聚物分离膜的技术路线示意图)。

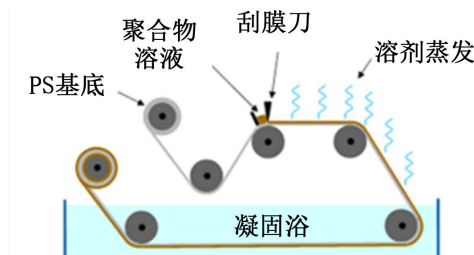


Figure 2. A schematic diagram of the technical route for preparing composite membranes [4]

图 2. 制备复合膜的技术路线示意图[4]

由图 1 和图 2 对比可以看出, 嵌段共聚物一体膜和复合膜的主要制备步骤都包括: (1) 原材料准备(铸膜液、基底材料、凝固浴等); (2) 将铸膜液通过刮膜法或者旋涂法等方法转移至基底材料表面形成薄的嵌段共聚物溶液层; (3) 预蒸发(此步骤可省略或替换为其他退火工艺); (4) 非溶剂退火(此步骤或替换为蒸发退火等退火工艺)。

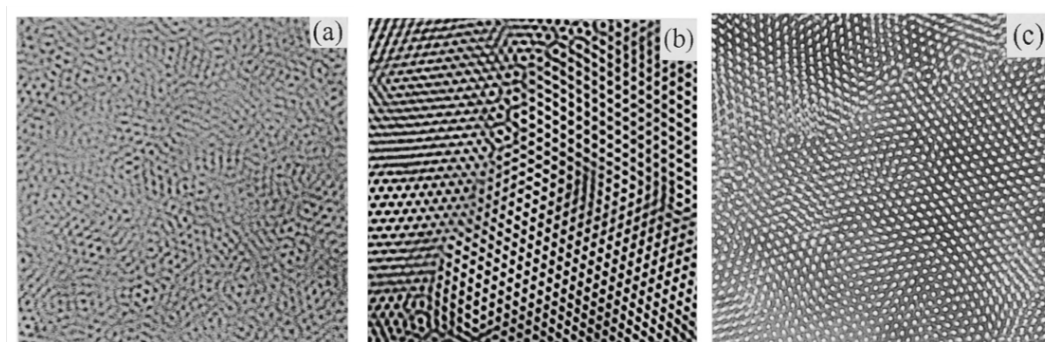
一体膜与复合膜制备的主要区别在于: 一体膜的铸膜基底材料通常为硅晶片、玻璃片等致密材料, 而复合膜的基底材料通常为多孔膜, 另外在一体膜的制备中, 薄膜需要从基底材料表面转移下来, 为了保证薄膜的机械强度, 第(2)步中嵌段共聚物铸膜液层的厚度会比复合膜中更厚。

除了经典的刮膜法, 用于形成薄溶液层的成膜技术还有很多, 例如, 旋涂法、浸涂法、喷涂法、电镀喷涂法, 其中很多也逐渐被沿用在嵌段共聚物膜的制备技术探索中。Breiner 等人[5]对聚苯乙烯嵌段聚丁二烯嵌段聚(甲基丙烯酸甲酯) (polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(methyl methacrylate), PS-b-PB-b-PMMA) 三嵌段三元共聚物进行旋涂法制膜, 成功得到了垂直于基底表面的自组装排布结构。Higuchi 等人[6]将 PS-b-PB-b-PMMA 三嵌段三元共聚物的氯仿溶液以及聚苯乙烯嵌段聚(甲基丙烯酸甲酯) (polystyrene-block-poly(methyl methacrylate), PS-b-PMMA) 二嵌段共聚物的氯仿溶液以 4000 rpm 的转速分别旋涂到硅晶片上以制备 BCP 膜并探究其中具体的工艺参数, 他们发现, 在膜的铸造过程中, 溶剂的蒸发速率和薄膜厚度是决定双螺旋微区相对于基板平行还是垂直取向的重要因素, 而制膜液的浓度决定了膜的厚度。他们的实验也表明, 旋涂法薄膜的中心区域, 螺旋微域倾斜且无序, 旋涂法中如何保证薄膜表面的均一度是一种挑战。

### 3. 嵌段共聚物分离膜成孔工艺探讨

嵌段共聚物的孔径均匀、孔隙度高的滤膜结构是嵌段共聚物得到如此高关注度的原因所在。为了形成理想的滤膜结构, 确保嵌段共聚物的相分离行为可控并且得到圆柱阵列孔结构便成为了重点的研究方向。除了需要控制前文所述的分子结构、分子量、溶剂与非溶剂关系等基础参数, 成膜过程中的工艺设计一样可以影响膜孔的构造。Mansky 等人[7]探究了一种用于创建具有周期性圆柱阵列孔结构的聚苯乙烯薄膜的技术, 孔径尺寸约为 13 nm。他们选取了聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物作为基础原料, 使其自组装成嵌在聚苯乙烯基质中的聚丁二烯圆柱六角形排列阵列。由于聚丁二烯嵌段在基材和自由表面的能量较低, 通过旋涂和真空退火形成的这种聚合物薄膜通常形成平行于基材的圆柱体孔道结构, 无法应用于膜分离[8]。Mansky 等人[7]以聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段共聚物为起始材料, 使其自组装成嵌在聚苯乙烯基质中的聚丁二烯圆柱六角形排列阵列, 接下来运用溶剂蒸发技术将圆柱体定向为垂直于薄膜平面。

然后借助臭氧攻击聚丁二烯主链中的双键以去除聚丁二烯区域, 获得了孔径高度均一的六角阵列嵌段共聚物薄膜(如图 3)。此类先利用模板物质形成特定结构再选择性刻蚀部分材料的合成技术也被称为铸膜与蚀刻工艺相结合的薄膜铸造工艺。



**Figure 3.** Transmission electron micrographs of polystyrene films. (a) Stained by  $\text{OsO}_4$  after casting on water surface; (b) stained by vacuum annealing at  $115^\circ\text{C}$  for 12 h after casting; (c) unstained after casting, annealing, exposure to ozone and soaking in water, the contrast is completely due to the lack of material or low density of material in the pores [7]

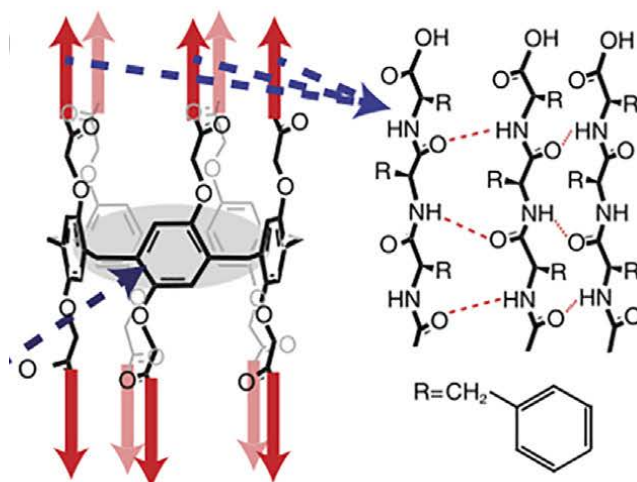
**图 3.** 聚苯乙烯薄膜的透射电子显微照片。(a) 在水面上投下后  $\text{OsO}_4$  染色; (b) 浇注后在  $115^\circ\text{C}$  温度下真空退火 12 小时, 染色; (c) 铸膜、退火、暴露于臭氧和水中浸泡后未染色, 其对比度完全是由于孔隙中没有物质或物质密度较低所致[7]

目前主流研究用于 BCP 六角阵列孔道生成的膜技术路线包括两大方向, 一种是前文所述的铸膜与蚀刻工艺相结合的薄膜铸造工艺, 另一种则是自组装与非溶剂诱导相分离技术(SNIPS)。由于 SNIPS 工艺中几乎没有模板物质的出现, 所以对于溶剂以及昂贵的高分子原材料的消耗更少。另外由于近几十年传统商用滤膜的规模化生产中, 溶剂退火是相对主流的薄膜退火工艺, SNIPS 工艺可以充分利用近些年商用膜制造系统的原有设备, 所以 SNIPS 是一种更有前景、更有希望大面积生产的制造技术[9]。

在 SNIPS 工艺中, 首先, BCP 或其他成分的混合物被至少一种溶剂溶解, 形成均匀的溶液, 溶液中还可能包含影响膜孔形成的成孔剂等组成成分。然后将涂料溶液浇铸于基材上形成液膜。然后将基材上的液膜浸入凝固浴中(即非溶剂, 多数情况下非溶剂为水), 在薄膜中的溶剂与凝固浴中的非溶剂发生交换的过程中, 聚合物的不同嵌段发生相转化, 形成具有致密筛分层和多孔支撑亚层的不对称聚合物膜。这两层具有不同的功能; 由于尺寸排阻或电荷, 选择性层为膜提供分离选择性, 而多孔支撑层在选择性层下方提供机械强度和稳定性。Qiu 等人[10]使用 SNIPS 制造方法开发的 PS-b-P4VP 膜达到了超过  $3200 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  的可观通量。这比具有同水平截留分子量的传统聚合物膜水通量高至少一个数量级, 使得该膜特别适合应用于基于尺寸差异和电荷敏感差异的生物领域膜分离。该团队测试了 PS-b-P4VP 膜的 pH 响应能力, 结果表明 pH 值为 4.7~7.0 之间时, 能实现对于牛血清白蛋白(BSA)和牛血红蛋白(BHb) (分子质量相差 2 倍)的超高效分离, 在 7.4 的生理 pH 下牛血清白蛋白(BSA)和球蛋白- $\gamma$  对该团队开发的 PS-b-P4VP 膜过膜扩散率相差高达 87 倍, 是迄今为止报道的最高值。这两种蛋白质具有不同的直径, 但尺寸太近, 通过传统的透析膜工艺无法有效分离。Pendergast 等人[11]探索了由聚(异戊二烯-b-苯乙烯-b-4 乙烯基吡啶) (poly(isoprene-b-styrene-b-4 vinyl pyridine), ISV)三嵌段三元共聚物通过混合自组装/非溶剂诱导相分离过程(SNIPS)形成具有垂直排列纳米孔滤膜的合成过程。通过增加挥发性溶剂浓度, 从而减少自组装所需的蒸发时间。实现了透水性比以前报道的 ISV 膜增加了一倍。

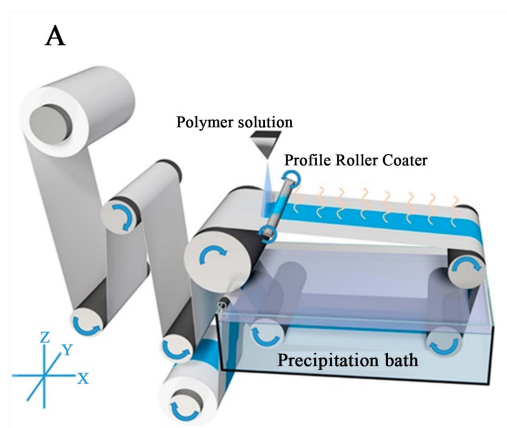
在近些年的嵌段共聚物膜合成方法研究中还出现了仿生学思路。水通道蛋白是一种基于蛋白质的膜, 充当“细胞的管道系统”, 允许水分子快速进出细胞, 同时阻止包括离子和质子在内的其他溶质通过。由于水通道蛋白的高选择性以及高通量能力, 以水通道蛋白为灵感的仿生设计思路很有吸引力。2004 年,

Stoescu [12]等人首次发表将水通道蛋白定向插入聚环氧乙烷嵌段聚二甲基硅氧烷嵌段聚(2-甲基恶唑啉) ABC 三嵌段共聚物的实验方法。该研究表明, 蛋白质的方向可以在 ABC 膜中调节, 从而在 BCP 囊泡中产生定向功能。2018 年, Shen 等人以红树林根细胞膜中发现的水通道蛋白为灵感的一项研究中开发了高渗透性、高选择性的人工水通道 BCP 膜[13]。他们使用了孔径约  $5\text{\AA}$  的附加肽柱[5]芳烃(PAP)人工水道(如图 4 所示)。PAP 通道嵌入两亲性 BCP (PB-b-PEO)中, 形成类脂双层结构, 所合成的膜的截止分子量约 500 Da。



**Figure 4.** Artificial biomimetic aquaporin water channel  
**图 4.** 人工仿生水通道蛋白水通道[13]

已经有部分研究者展开了对于进一步的规模化、商业化大面积生产嵌段共聚物膜的探究, Bucher 等人[14]开发出了一种全新的覆膜工艺, 可以使嵌段共聚物的用量节省 95%, 如图 5。此工艺是一种连续的流水线式成膜工艺, 将非溶剂致相分离成膜工艺的几个阶段, 融入在滚轴的联动过程中: PS-b-P4VP 的溶液通过特制的漏斗涂覆在被滚轴连续传动中的基底材料薄膜带上, 液体涂层在基材履带上的运输过程中完成溶剂的初蒸发, 然后在浸入凝固浴的过程中发生相分离形成稳定的膜结构。Bucher 等人的报道还指出, 适用此种工艺的支撑层材料需要对铸膜液溶剂有较好的抗性、适中的孔隙大小、适宜的机械强度。无纺聚酯材料不适合用作此工艺成膜的支撑层材料。



**Figure 5.** Schematic diagram of a block copolymer film-coated track  
**图5.** 嵌段共聚物膜涂覆履带示意图

#### 4. 嵌段共聚物分离膜原材料选择

许多研究者的研究都表明, 在原料选择方面, 影响嵌段共聚物在自组装过程中结构形成的主要因素包括三个方面: (1) 体积分数; (2) 聚合度; (3) 相互作用[15]。其中相互作用指的是嵌段共聚物的各个嵌段、溶剂以及非溶剂几者之间的两两相互作用。图 6 展示了嵌段共聚物膜在不同的嵌段体积分数比例下三级结构的形成规律图(从左到右, 随着蓝色嵌段的体积分数增加嵌段共聚物的结构演变: 球体、圆柱体、双螺旋体和薄片)。

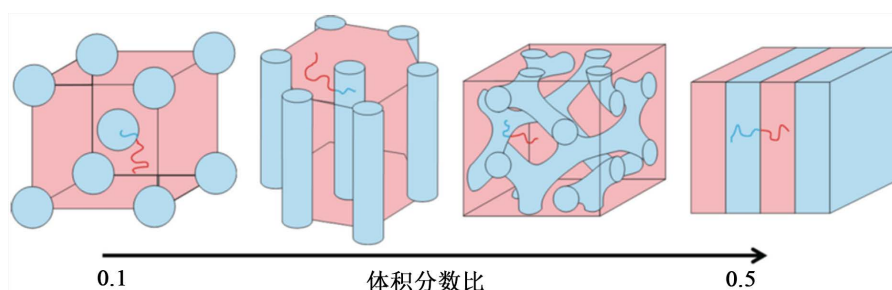


Figure 6. Morphology of diblock copolymers versus volume fraction ratio [16]  
图 6. 二嵌段共聚物的形态与体积分数的关系[16]

作为分离膜的最基础性能, 孔径的精细化设计与调节, 是嵌段共聚物膜最关键的研究方向之一。Rangou 等人[4]的研究证明, 嵌段共聚物膜的平均孔径可以通过调节原材料的分子量来进行调节。

而相互作用的决定性因素是嵌段共聚物的分子设计以及溶剂的选择。多数研究者使用的高分子原料(BCP)是最终成膜结构材料, 但在同时, 也有一部分研究者选择添加同源均聚物或者是非同源均聚物以对膜孔形态进行控制。Yang 等人[17]在硅基底上将 PS-*b*-PMMA 与均聚物 PMMA 相混合成功制得混合物超滤薄膜, 然后用选择性溶剂清洗去除均聚物 PMMA, 得到了具有聚苯乙烯阵列通道的介孔嵌段共聚物膜, 该研究中, 将制得的薄膜从硅基底转移至多孔支撑层上以后, 复合膜具有从牛血清白蛋白中分离出 30 nm 的人鼻病毒 14 型(HRV14)的能力, 并且去除率达到 95%。这说明该滤膜孔隙均一度相当理想。相关研究还表明[18], 即使是非同源均聚物的添加, 只要该非同源均聚物能够在铸膜后再经过选择性化学溶解去除掉, 也可以形成介观通孔。

为了达到高通量、高选择性等目标, 嵌段共聚物膜的分子结构需要依据具体的应用场景设计。以常规的水处理为例, 为了保证膜通量与抗污染能力, 膜的亲水性在嵌段共聚物原料分子设计过程中是必然要考虑的因素, 疏水段-亲水段的双亲性分子是最常见的膜结构成分(如 PS-*b*-PAA [19], PS-*b*-PE [20], PS-*b*-P4VP [21]), 也是最常见的膜制备原料。从聚合物本身的角度来看, PSf、PES、PVDF 通常用于制作超滤(UF)和微滤(MF)膜; 醋酸纤维(CA)可用于制备微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)膜, 常用作透析应用的材料。与其他传统聚合物不同, CA 源自纤维素, 纤维素可从自然资源中获得, 被认为是可生物降解的。由于纤维素不溶, 它与乙酸酐和乙酸一起加工形成 CA。然而, CA 有几个缺点, 例如耐化学性、耐热性和机械强度低。因此, 通常需要添加添加剂或表面改性来改善 CA 膜的性能。Jin 等人[3]的在关于嵌段共聚物的研究中选用了环保单体内消旋赤藓糖醇(ME)用作水性单体。

在 NIPS 中, 需要溶剂或溶剂混合物来溶解聚合物或聚合物混合物, 并且在相转化过程中需要利用溶剂的性质来得到理想的相分离结构以及表面粗糙度。N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)等是研究者们常见的选择。然而, 这些成分会对环境和人类健康产生负面影响。除了膜制造过程中使用的溶剂具有高毒性之外, 从水中去除或回收溶剂的能源消耗也很大。因此, 使用更环保、毒性更小的组分对于膜制造的可持续性发展具有重要意义。

最近, 已经有研究者研究了用于膜制造的绿色溶剂, 包括乳酸甲酯、磷酸三乙酯、离子液体、有机碳酸酯、PolarClean、 $\gamma$ -戊内酯等, 但是目前未见用于嵌段共聚物分离膜制备的报道。

## 5. 结论与展望

嵌段共聚物膜的出现打破了传统聚合物滤膜的通量 - 选择性上限, 其自组装能力使其具有了高孔隙率、高孔径均一度、高选择性和物理化学特性调节空间大等用于开发高效滤膜的诸多优点。嵌段共聚物分离膜涉及的研究领域十分庞杂, 除了膜的原材料、制备工艺, 还有膜机械性能的提升、膜的改性、膜处理工况设计、清洗工艺设计、膜寿命、成本控制等诸多方面的研究方向。本文只介绍了其中很小的一部分。许多研究者相信, 嵌段共聚物的自组装与非溶剂诱导相分离(SNIPS)的结合是大规模生产具有等孔表面的滤膜的最有前途的方法之一。利用 SNIPS 工艺制备的嵌段共聚物膜实现了超过  $3000 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  的水通量。虽然相分离技术广泛用于流延微滤(MF)、超滤(UF)和纳滤(NF)膜, 但用于薄膜复合纳滤膜和反渗透(RO)的黄金标准方法是界面聚合。本文篇幅有限未对界面聚合法进行相关探讨, 有兴趣的读者可以查阅相关报道。鉴于升级纳米过滤技术以解决环境恢复问题所需的巨大挑战, SNIPS 的制造工艺是实现大规模嵌段共聚物分离膜应用的关键。且由于 SNIPS 工艺与用于商业膜制造的现有仪器兼容, 十分有望用于经济高效地制造创新的 BCP 衍生分离膜。同时膜材料作为环保产业的重要成员, 绿色的生产与环境的友好是十分必要的, 一方面, 由于现有制备方法使用溶剂与单体的存在危害性, 专业的环保控制措施是十分必要的, 另一方面, 回收利用膜材料的工艺以及低成本、可自然降解的膜材料, 也有望打开新的膜工艺大门。

## 参考文献

- [1] Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M. and Freeman, B.D. (2017) Maximizing the Right Stuff: The Trade-Off between Membrane Permeability and Selectivity. *Science*, **356**, eaab0530. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>
- [2] Abetz, V. (2015) Isoporous Block Copolymer Membranes. *Macromolecular Rapid Communications*, **36**, 10-22. <https://doi.org/10.1002/marc.201400556>
- [3] Jin, P. (2021) Introducing Green Monomers into Advanced Membrane Separation for Resource Recovery.
- [4] Rangou, S., Buhr, K., Filiz, V., Clodt, J.I., Lademann, B., Hahn, J., Jung, A. and Abetz, V. (2014) Self-Organized Isoporous Membranes with Tailored Pore Sizes. *Journal of Membrane Science*, **451**, 266-275. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.015>
- [5] Breiner, U., Krappe, U., Abetz, V. and Stadler, R. (1997) Cylindrical Morphologies in Asymmetric ABC Triblock Copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **198**, 1051-1083. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980411>
- [6] Hong, S., Higuchi, T., Sugimori, H., Kaneko, T., Abetz, V., Takahara, A. and Jinnai, H. (2012) Highly Oriented and Ordered Double-Helical Morphology in ABC Triblock Terpolymer Films Up to Micrometer Thickness by Solvent Evaporation. *Polymer Journal*, **44**, 567-572. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.69>
- [7] Mansky, P., Harrison, C., Chaikin, P., Register, R. and Yao, N. (1996) Nanolithographic Templates from Diblock Copolymer Thin Films. *Applied Physics Letters*, **68**, 2586-2588. <https://doi.org/10.1063/1.116192>
- [8] Henke, C.S., Thomas, E.L. and Fetters, L.J. (1988) The Effect of Surface Constraints on the Ordering of Block Copolymer Domains. *Journal of Materials Science*, **23**, 1685-1694. <https://doi.org/10.1007/BF01115708>
- [9] Nunes, S.P. (2016) Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules*, **49**, 2905-2916. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02579>
- [10] Qiu, X., Yu, H., Karunakaran, M., Pradeep, N., Nunes, S.P. and Peinemann, K.V. (2013) Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable Nanoporous Block Copolymer Membranes. *ACS Nano*, **7**, 768-776. <https://doi.org/10.1021/nn305073e>
- [11] Pendergast, M.M., Dorin, R.M., Phillip, W.A., Wiesner, U. and Hoek, E.M. (2013) Understanding the Structure and Performance of Self-Assembled Triblock Terpolymer Membranes. *Journal of Membrane Science*, **444**, 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.074>
- [12] Stoescu, R., Graff, A. and Meier, W. (2004) Asymmetric ABC-Triblock Copolymer Membranes Induce a Directed

- Insertion Of Membrane Proteins. *Macromolecular Bioscience*, **4**, 930-935. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400065>
- [13] Shen, Y.-X., Song, W., Barden, D.R., Ren, T., Lang, C., Feroz, H., Henderson, C.B., Saboe, P.O., Tsai, D. and Yan, H. (2018) Achieving High Permeability and Enhanced Selectivity for Angstrom-Scale Separations Using Artificial Water Channel Membranes. *Nature Communications*, **9**, 2294. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04604-y>
- [14] Bucher, T., Filiz, V., Abetz, C. and Abetz, V. (2018) Formation of Thin, Isoporous Block Copolymer Membranes by an Upscalable Profile Roller Coating Process—A Promising Way to Save Block Copolymer. *Membranes (Basel)*, **8**, 57. <https://doi.org/10.3390/membranes8030057>
- [15] Cummins, C., Lundy, R., Walsh, J.J., Ponsinet, V., Fleury, G. and Morris, M.A. (2020) Enabling Future Nanomanufacturing through Block Copolymer Self-Assembly: A Review. *Nano Today*, **35**, Article ID: 100936. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100936>
- [16] Abetz, V. and Goldacker, T. (2000) Formation of Superlattices via Blending of Block Copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*, **21**, 16-34. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000101\)21:1<16::AID-MARCI16>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000101)21:1<16::AID-MARCI16>3.0.CO;2-S)
- [17] Yang, S.Y., Ryu, I., Kim, H.Y., Kim, J.K., Jang, S.K. and Russell, T.P. (2006) Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration OF Viruses. *Advanced Materials*, **18**, 709-712. <https://doi.org/10.1002/adma.200501500>
- [18] Gamys, C.G., Vlad, A., Bertrand, O. and Gohy, J.F. (2012) Functionalized Nanoporous Thin Films from Blends of Block Copolymers and Homopolymers Interacting via Hydrogen Bonding. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **213**, 2075-2080. <https://doi.org/10.1002/macp.201200255>
- [19] Yu, H., Qiu, X., Behzad, A.R., Musteata, V., Smilgies, D.M., Nunes, S.P. and Peinemann, K.V. (2016) Asymmetric Block Copolymer Membranes with Ultrahigh Porosity and Hierarchical Pore Structure by Plain Solvent Evaporation. *Chemical Communications (Cambridge)*, **52**, 12064-12067. <https://doi.org/10.1039/C6CC06402G>
- [20] Hahn, J., Filiz, V., Rangou, S., Clodt, J., Jung, A., Buhr, K., Abetz, C. and Abetz, V. (2013) Structure Formation of Integral-Asymmetric Membranes of Polystyrene-Block-Poly(ethylene oxide). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **51**, 281-290. <https://doi.org/10.1002/polb.23209>
- [21] Gallei, M., Rangou, S., Filiz, V., Buhr, K., Bolmer, S., Abetz, C. and Abetz, V. (2013) The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **214**, 1037-1046. <https://doi.org/10.1002/macp.201200708>