

文章编号:1007-2780(2020)07-0776-08

# 基于液晶有序结构的高性能纳滤膜的制备

张亦周<sup>1\*</sup>, 冯训达<sup>2\*</sup>

(1.宾夕法尼亚大学 化学工程与生物工程系,宾夕法尼亚州 费城 19104;

2.东华大学 先进低维材料中心,上海 201620)

**摘要:**纳滤膜是一种高效的膜分离技术,在整个膜工业领域占据重要地位。研发拥有高度有序水通道结构的纳滤膜,可以针对特定的分离应用,利用既定的纳米结构性质实现需要的分离效果。然而,传统的纳滤膜的性能受限于膜材料、制膜方法,无法精确构建水通道。利用液晶自组装的有序结构来制备高效的聚合物纳滤膜是一种行之有效的策略。各种不同的液晶相态可以用作精确调节纳米结构的模板,并通过灵活地改变其结构及形态,为下一代纳滤膜的研发提供了一种高度可控的制作平台。目前,基于液晶自组装的分离膜的分离尺度在 1~2 nm 的范围内。我们从两个方面评述了实现制备基于液晶材料的高性能纳滤膜的基本条件。从不同液晶相态的设计原理开始,首先讨论了不同纳米结构在实际传递作用中的固有性质。随后,对近期以薄膜复合膜的形式制作的液晶纳滤膜的研究进行了总结,分析了这些薄膜的性能局限性,为适应更广泛的分离引用,对目前液晶材料的设计理念提出了合理的改进措施。

**关键词:**液晶; 纳滤膜; 自组装

**中图分类号:**O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.202003507.0776

## High-performance nanofiltration membranes derived from liquid crystals

ZHANG Yi-zhou<sup>1\*</sup>, FENG Xun-da<sup>2\*</sup>

(1. *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia 19104, USA*; 2. *Center for Advanced Low-Dimension Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

**Abstract:** Nanofiltration membranes are a class of promising platform that is critical for selective small molecule separations. The development of nanofiltration membranes with an array of well-defined water channels motivates an opportunity to tailor the solute transport based on the precisely programmed nanostructured-properties. To date, however, the study of state-of-art nanofiltration materials has been slow to advance in constructing controlled water-channel architectures. Supramolecular assemblies derived from liquid crystalline mesophases offer a highly tunable system to fabricate nanostructured templates with the desired morphology following an inherent periodicity. These structurally

收稿日期:2020-04-10; 修订日期:2020-05-11.

基金项目:东华大学高层次人才引进计划(No.285-07-005710)

Supported by Start-up Fund for High-Level Talents, Donghua University(No.285-07-005710)

\* 通信联系人, E-mail: yizhouz@seas.upenn.edu; xunda.feng@dhu.edu.cn

ordered templates, in turn, can be tailored independently to target applications demanding higher permeability or specific solute selectivity. In this review, we highlight the development of liquid crystal-based materials from two fundamental aspects that will allow the realization of the next-generation nanofiltration membranes. Starting from the materials design principle that governs the creation of myriad nanostructures, we discuss the structural factors that define the intrinsic transport performance of different liquid crystal mesophases. Then we summarize the recent advances in the fabrication of liquid crystal nanofiltration membranes as thin-film composites, analyze their current limitation, and emphasize the potential approaches to revolutionize the current membrane design strategy. We envision these paradigm-altering approaches can support the development of liquid crystalline materials towards a more extensive range of membrane applications.

**Key words:** liquid crystal; nanofiltration; self-assembly

## 1 引言

随着21世纪人口的不断增长和气候变化,合理分布短缺的可饮用水资源是对人类社会的一项重大的挑战。膜水净化技术是一种被广泛应用的水纯化单元操作技术。膜分离具有高选择性、低能耗、操作简单、模块化设计、并且其分离效果不由进料成分的变化所影响等优点。薄层复合纳滤膜(TFC)是20世纪80年代新兴的一种新型膜分离技术,这种薄膜可以在约0.5~2 nm的孔径范围内对溶质进行高效的分离与纯化。因为纳滤膜的分离机理同时涉及尺寸筛分以及静电力效应,这种技术对多价盐离子以及水中的微污染物都具有较高的截留率。设计高性能的薄层复合纳滤膜是推进纳滤技术发展的关键<sup>[1]</sup>。

自从1976年Codotte提出利用界面聚合法(即交联三酰氯与二胺从而形成特定孔径的纳米结构)制作复合纳滤膜以来,聚酰胺薄层复合纳滤膜被广泛应用于纳滤膜的制备<sup>[2]</sup>。虽然聚酰胺材料的分离层具有通量高、孔径小、化学结构较稳定等优点,此类材料在成膜的过程中也面临成膜重复稳定性低、可控性差以及微孔结构不均匀等问题。因为聚酰胺反应前驱物材料稀少,缩聚反应过程不可控,导致所制备的选择性分离层的性能难以精确调控。并且,这些薄膜还受到易受污染、不耐氧化、亲水性低与热稳定性差等问题的潜在挑战<sup>[3-5]</sup>。

随着分子结构设计技术的变革性进步发展,由可聚合型液晶自组装制备的薄膜材料展现出了广泛的应用潜力<sup>[6-10]</sup>。与传统的聚酰胺薄膜相

比,液晶薄膜的分离功能具有很高的灵活可塑性。构造简单的液晶基元分子如各种液晶分子、表面活性剂等(分子量通常小于 $1\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )可以自组装为高度有序的热致或溶致液晶相。这些热力学稳定的自组装结构可以作为模板制备大约0.7~1.5 nm的均一水通道。它们具有可灵活调控的表面化学性质、结构、尺寸,同时,高度有序的纳米孔可以带来在简单溶质截留基础上的特殊传递效应,有序的纳米水通道不仅提升薄膜的水渗透率,还可以增加特定的溶质或是离子的选择性<sup>[11-15]</sup>。除此以外,液晶的流体性质使得在聚合前可以像液体一样被塑形,从而简单地被涂覆成不含大孔缺陷的薄膜。与其他新材料(如碳纳米管或人工水蛋白通道)相比,这些交联的固体薄膜有更高的制膜成品率,并且在保持机械强度的同时具有较高的选择性、渗透率以及耐用性。

## 2 液晶自组装结构与纳滤膜结构

由小分子或者超分子所形成的液晶态是一种常见的自组装体系。相对于一个常用于制备分离膜的自组装体系嵌段共聚物来说,液晶体系可以实现的有序相态结构更加多样化。近年来,液晶被广泛用作制备高度有序纳米结构的模板和功能化材料。科学界对液晶的研究已有120年的历史,因此物理理论基础和化学合成手段都极为成熟。更为重要的是,液晶显示技术在过去15年内有突飞猛进的发展,推动了智能手机、笔记本电脑、大屏幕显示器的广泛使用。因此,产业界累积了先进的液晶加工技术。这些液晶领域的研究为液晶分离膜的制备提供了良好的理论与实验

基础。

液晶自组装结构可以呈现多样化,源自于有机分子结构的可灵活调控。用于制备分离膜的液晶材料有两大类:由具有各向异性结构的液晶分子形成的热致液晶以及由两亲分子如表面活性剂等和水等极性溶剂共混形成的溶致液晶。如图 1 所示,常见的热致液晶、溶致液晶的形态包括层型、双连续型、柱型、球型等。这些丰富的结构为设计具有各种水通道的聚合物纳滤膜提供了良好的选择。自从美国科罗拉多大学 Gin 课题组首次提出利用溶致液晶反六角柱状相制备纳滤膜以来,目前广为使用的 3 种液晶形态为一维的柱形、二维的层型、三维的立方连续型(图 2)。

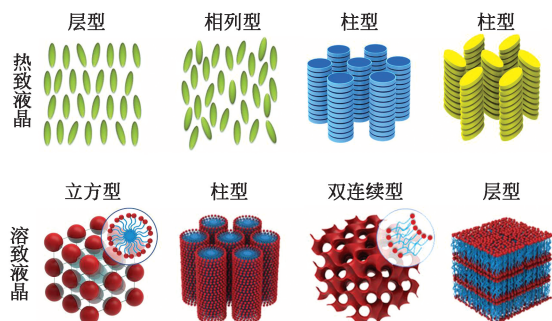


图 1 常见的热致、溶致液晶自组装结构。

Fig.1 Self-assembled thermotropic and lyotropic liquid crystalline mesophases

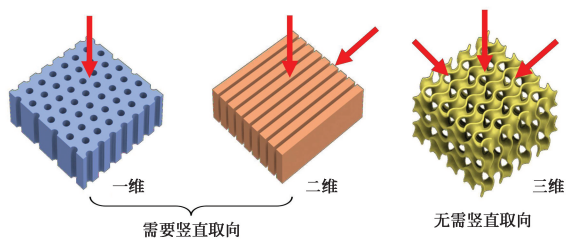


图 2 目前最常见的 3 种基于液晶自组装构筑的纳滤膜

Fig.2 Nanofiltration membrane morphologies derived from liquid crystals

最近,宾夕法尼亚大学 Osuji 课题组与东华大学冯训达课题组提出一种全新的基于液晶自组装的纳滤膜结构,即溶致液晶正六角柱状相(图 3)。这种纳滤膜廉价易得,同时具有连续贯通的水通道,无需额外的液晶取向技术,在制作工艺和提高纳滤的渗透性方面有较大的优势。

我们将在下文详细阐述目前基于液晶纳滤膜

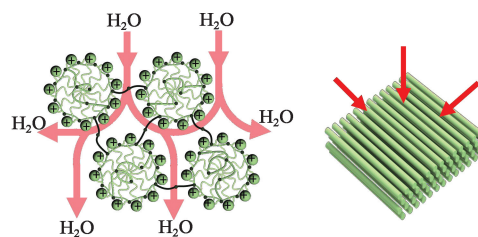


图 3 基于溶致液晶正六角柱状相自组装构筑的纳滤膜

Fig.3 Nanofiltration membrane morphologies derived from normal hexagonal cylindrical lyotropic liquid crystals

的研究进展以及面临的问题。

### 3 液晶自组装纳滤膜的制备与性能

传统聚酰胺纳滤薄层复合膜通过界面聚合,在超滤膜支撑体的表面构建超薄的分离皮层。在反应过程中,液相中的胺类单体在扩散到油相的过程中与酚类单体剧烈缩聚,并在几十秒内结束聚合过程。不过,由于单体扩散与交联完成度难以调控,界面聚合的聚酰胺并不具备进一步结构优化的潜力。因为可以合理地设计液晶自组装结构,系统性地研究表面涂覆并交联制备的液晶薄层复合膜工艺对卷对卷制备高效纳滤薄膜具有至关重要的意义。

将液晶前驱体溶解在溶剂中,并在超滤膜支撑体表面刮刀涂覆或旋转涂塑膜溶液,便可以在溶剂蒸发后得到有序的液晶薄膜。在这一过程中,通过简单调节涂覆参数便可以有效地调控薄膜的厚度和表面积。在此基础上,通过简单方法制备的有序纳米水通道薄膜为液晶材料在薄膜分离中的应用带来了巨大的潜力。在实验室条件下,已有报道厚度仅为 100 nm 的热致液晶涂层<sup>[16]</sup>。相较于 Filmtech-NF90 聚酰胺 200 nm 的皮层厚度,这项实验为未来优化液晶薄膜的通透性提供了理论方面的参考<sup>[17]</sup>。但是,制造高效的纳滤薄膜不仅需要构建具有一定机械强度的超薄分离皮层,也需要同时优化材料的自组装结构、纳米结构导向,从而得到完全贯通于薄膜截面的纳米水通道<sup>[18-19]</sup>。在过去的研究中,液晶纳滤薄膜的制备主要着重于:(1)构建不需要导向,具有三维水通道皮层的双连续立

方相(Gyroid相);(2)制备随机取向的柱状相,从而得到在薄膜的垂直方向贯通的一维超薄水通道;(3)对柱状相液晶本体软限域或者磁场导向,再通过选择性刻蚀得到真空的一维水通道。然而,虽然纳米液晶制造工艺可以有选择性地制备有序的通道结构,但传统的膜设计策略还不能实现可靠的液晶纳滤薄膜。

因为分离性能不受取向限制,无大孔缺陷的超薄双贯通结构为液晶纳滤薄膜提供了理想的介相。双连续 gyroid 的本体结构可以为水分子在薄膜内的传递提供迂曲的三维通道,保持了水通道的贯通性<sup>[20-23]</sup>。然而,因为立方相的相窗口较狭窄,在交联的过程中不能维持活性剂分子构建介相的特殊介面曲率,所以制备的超薄膜在制备加工的过程中很难完全保持原有的双贯通纳米结构<sup>[24-26]</sup>。除此以外,因为不能鉴定某些基底与双取向立方介相薄膜的焓作用,在一些条件下原本的立方介相会被相转化生成致密不通透的界面层<sup>[21]</sup>。这些技术难题限制了现有双取向纳滤复合薄膜的选择性,降低了薄膜的渗透率。尽管立方相的成膜性尚存在诸多问题,但初步实验已经阐明其双贯通的通道结构对小分子溶质具有很高的选择性。在一项初期研究中,首次证明了通过交联 14 碳原子的 gemini 季磷盐分子在水中组装的溶致立方相( $Q_1$ )本体,可以得到约为 0.8 nm 的微孔通道<sup>[20]</sup>。基于此,以大孔亲水聚乙烯为薄膜基底,利用热压塑膜工艺制备的  $Q_1$  纳滤复合膜对葡萄糖(0.73 nm)的截留率高达 96%、并对  $2 \times 10^{-3}$  氯化钠的截留率也达到了 95%<sup>[27]</sup>。在此基础上,通过进一步定制 gemini 分子的碳链长度,并调节对应  $Q_1$  相的通道尺寸,得到了具有更高渗透率的薄膜。通过精确的活性剂分子设计,改进后 18 碳原子单链的咪唑鎓盐分子在甘油中组装的  $Q_1$  介相拥有 1 nm 的微孔<sup>[28]</sup>。因为甘油具有较低的蒸汽压,在聚醚砜超滤膜表面通过简单刮刀涂覆前驱溶液便可以制造出 3  $\mu\text{m}$  厚的液晶薄膜。通过在交联塑膜后甘油与水在纳米孔内的自由置换,最终构建了高度有序的双取向水通道<sup>[28]</sup>。相对地,与溶致液晶不同,热致液晶不受水蒸发所导致的相转化影响,因此利用这种性质可以进一步降低薄膜的加工厚度。实际上,热致三乙铵四氟硼酸盐楔形活性剂所组装的立方相拥有与溶致  $Q_1$  相似的纳米结构以及微区间距。基

于这些改进,初步研究也表明通过旋涂与薄膜转移法制作的 100~200 nm 厚的立方相薄膜有潜力大幅提高薄膜的水通量<sup>[16,29]</sup>。然而,后续的实验也指出降低膜厚度的同时,液晶纳滤膜也丧失了对溶质的空间位阻截留能力。比如,所对应立方相对棉子糖(1.2 nm)的截留只有 20%<sup>[29]</sup>。因此,综合考虑到已报道  $Q_1$  介相相对厚度与截留精度的取舍,当前技术制造的立方相纳滤膜所对应的性能与实际需求还相差较远。

与制备双贯通的立方介相相比,自组装柱状相具有更为广谱的相空间,在薄膜加工或交联的过程中也更容易保留原有的纳米结构<sup>[30-31]</sup>。在此基础上,通过控制柱状相孔核分子的大小、手性等性质,利用自组装结构内的位阻,即可调控最终孔径的形状<sup>[32-35]</sup>。例如,科研人员首先合成了带有 2-硝基苯核孔可光降解的楔形活性剂分子,通过利用紫外灯照射薄膜后产生的水通道论证了孔径与链接官能团的碳链长度直接相关<sup>[33]</sup>。一些初步的实验利用柱状相本身通道的尺寸,通过位阻吸附实验论证了这些材料本体对溶质的选择性<sup>[6-39]</sup>。不过,虽然本体结构可以被精确调控,但在薄膜内部构建高效的柱状水通道需要严苛精确的取向技术,进而为制作具有高效一维水通道的薄膜带来了重大的挑战。例如,柱状水通道的长轴需要精确地垂直于膜平面并贯通于整个膜厚度<sup>[18,40]</sup>。出现平行于平面的水通道或死端水通道都会对水渗透带来更大的水利阻力。可是在大部分的情况下,薄膜中未经取向技术加工的液晶柱状水通道呈无序排列,即无法自发形成竖直取向<sup>[41]</sup>。比如,Gin 等人利用羧酸盐楔状分子构建的溶致柱状相( $H_2$ )虽然具有高密度排列的 1.2 nm 孔,但柱形水通道并未实现竖直取向<sup>[41]</sup>。并且,因为韧性不理想,这种薄膜的厚度也限制在 5  $\mu\text{m}$  及以上<sup>[10]</sup>。实际上,即使通过旋涂制作的甲基咪唑翁四氟硼酸盐柱相厚度仅为约 100 nm,也不能保证超薄层能被水通道能完全贯穿<sup>[29]</sup>。这一现象直接影响了由现有楔状液晶活性剂所制作的纳滤薄膜的性能。

在结构不进行导向优化的前提下,当前制作的液晶纳滤薄膜渗透率普遍低于同类聚酰胺材料。例如,就具有高截留的季磷盐立方相而言,尽管厚度归一化的水渗透率  $9 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \mu\text{m}$  与常见的聚酰胺 SW30HR 反渗透薄膜

$8 \times 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \mu\text{m}$  相近,但如何制作超薄皮层、并保持原有截留精度仍是一项巨大的挑战<sup>[27]</sup>。此外,常见的 NF-270 薄膜纳滤复合膜的归一化渗透率  $2 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \mu\text{m}$ ,也数倍高于未经导向的 1 nm 孔热致柱状水通道<sup>[29,41]</sup>。也就是说,在制备出 20 nm 厚度柱状相皮层的基础上,才能得到具有与当前商用材料水渗透率相匹配的液晶薄膜纳滤复合膜。这些结果表明,发展对一维柱水通道状相的导向研究,并开发降低通道迂曲度的方法是制造高性能柱状相纳滤膜的关键。在过去的研究中,柱状水通道的导向通常由外作用力驱动。也就是说,通过在由热力学驱动分子自组装的基础上人为并入额外的导向力,就能够构建垂直于膜平面的水通道。例如,很多研究通过巧妙地利用液晶态的磁各向异性,成功实现了由磁场导向实现液晶超分子组装结构的有序排列。实验表明,在被限域的各向异性液晶薄膜以  $0.1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  缓慢冷却的同时施加强度为 6 T 的磁场,可以得到各向同性并具有超低迂曲度的柱状通道序列,甚至得到单晶液晶介相<sup>[42-44]</sup>。同时,取向后的液晶材料离子材料电导性比未导向的高出 85 倍<sup>[42]</sup>。为了进一步拓展水通道导向的方法,科研人员也提出了最小化结构导向主导的表面能,通过简单“软限域”策略调节柱状相的垂直排列方案<sup>[39,45-46]</sup>。例如,研究表明二甲基矽氧烷软限域后的羧酸楔形分子介相的长程序导向由薄膜厚度控制,以及所对应水通道的方向取决于限域的材料类型<sup>[45]</sup>。利用定制芳香烃孔核分子的脂肪酸液晶相,可以通过调节软限域材料的亲水性改变水通道的取向方向,进而在萃取出孔核分子后就可以得到恒一垂

直的贯通水通道<sup>[39]</sup>。然而迄今为止,还没有科研人员探索利用导向后的柱状水通道制作膜纳滤复合膜的实验报道。

## 4 结 论

综上所述,制作理想的液晶纳滤膜需要在维持恒一介相纳米结构的同时确保水通道自始至终贯穿于截面。虽然当前有必要对常见液晶纳米结构的性质-性能关系进行进一步的探索,但研究表明双取向的溶致  $H_1$  介相在纳滤应用中有更大的潜力。 $H_1$  相结合了立方相的双贯通结构,以及柱状相交联时结构稳定的优点。其中,最近的研究发现利用双交联剂的季铵盐溶致  $H_1$  在塑膜后可以维持恒一溶致相<sup>[47]</sup>。此后,通过简单压塑法制作的  $H_1$  纳滤薄膜在原子力显微镜表征中发现了蜕化平行于表面的纳米柱。这些纳米柱之间的间隙构建了完全贯通的水通道。在制作出无大孔缺陷薄膜的基础上,进一步传递表征实验证明了这种纳米间隙结构有对 1 nm 溶质的高选择性分离功能:在竞争截留实验中,该薄膜可以利用空间位阻效应从混合溶液中完全分离 0.8 nm 水合直径的钴(II)与直径 1 nm 的甲基紫;特别是  $H_1$  结构的归一水渗透率高达  $1 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \mu\text{m}$ ,这些性质为下一代高效液晶介相薄膜的发展与制造提供了基础<sup>[47]</sup>。基于这项研究,通过设计不常见的液晶介相和提供一定的结构导向,有可能实现由高效纳米水通道构建的高性能复合纳滤膜。我们认为这类研究对进一步理解、调控液晶薄膜的分离性质具有重大意义,也将为下一步液晶薄膜的大规模生产奠定基础<sup>[48-49]</sup>。

## 参 考 文 献:

- [1] RODGERS P, WILDE J. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* [M]. Singapore: World Scientific, 2010: 337-346.
- [2] CADOTTE J E, PETERSEN R J. Thin-film Composite Reverse-osmosis Membranes: Origin, Development, and Recent Advances [M]//Turbak A F ed., *Synthetic Membranes, USA*; ACS Publications, 1981: 305-326.
- [3] DO V T, TANG C Y, REINHARD M, *et al.* Effects of chlorine exposure conditions on physiochemical properties and performance of a polyamide membrane-mechanisms and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13184-13192.
- [4] DO V T, TANG C Y, REINHARD M, *et al.* Effects of hypochlorous acid exposure on the rejection of salt, polyethylene glycols, boron and arsenic (V) by nanofiltration and reverse osmosis membranes [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5217-5223.

- [5] VAN DER BRUGGEN B, MÄNTTÄRI M, NYSTRÖM M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 251-263.
- [6] GIN D L, BARA J E, NOBLE R D, *et al.* Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for membrane applications [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, 29(5): 367-389.
- [7] GIN D L, GU W Q, PINDZOLA B A, *et al.* Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for materials applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(12): 973-980.
- [8] HUMPLIK T, LEE J, O'HERN S C, *et al.* Nanostructured materials for water desalination [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(29): 292001.
- [9] KATO T, UCHIDA J, ICHIKAWA T, *et al.* Functional liquid crystals towards the next generation of materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(16): 4355-4371.
- [10] GIN D L, LU X, NEMADE P R, *et al.* Recent advances in the design of polymerizable lyotropic liquid-crystal assemblies for heterogeneous catalysis and selective separations [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(7): 865-878.
- [11] ABRAHAM J, VASU K S, WILLIAMS C D, *et al.* Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(16): 546-550.
- [12] NADA H, SAKAMOTO T, HENMI M, *et al.* Transport mechanisms of water molecules and ions in sub-nano channels of nanostructured water treatment liquid-crystalline membranes: a molecular dynamics simulation study [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(3): 604-611.
- [13] RADHA B, ESFANDIAR A, WANG F C, *et al.* Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision [J]. *Nature*, 2016, 538(7624): 222-225.
- [14] HUMMER G, RASAIH J C, NOWORYTA J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. *Nature*, 2001, 414(6860): 188-190.
- [15] CORRY B. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [16] HENMI M, NAKATSUJI K, ICHIKAWA T, *et al.* Self-organized liquid-crystalline nanostructured membranes for water treatment: selective permeation of ions [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2238-2241.
- [17] SEMIÃO A J C, SCHÄFER A I. Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A—experimental evidence [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 244-256.
- [18] WERBER J R, OSUJI C O, ELIMELECH M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(5): 16018.
- [19] ZHANG Y Z, SARGENT J L, BOUDOURIS B W, *et al.* Nanoporous membranes generated from self-assembled block polymer precursors: *Quo vadis?* [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(21): 41683.
- [20] ZHOU M J, NEMADE P R, LU X Y, *et al.* New type of membrane material for water desalination based on a cross-linked bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal assembly [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(31): 9574-9575.
- [21] LI L, SCHULTE L, CLAUSEN L D, *et al.* Gyroid nanoporous membranes with tunable permeability [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(10): 7754-7766.
- [22] HATAKEYAMA E S, WIESENAUER B R, GABRIEL C J, *et al.* Nanoporous, bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal networks via polymerizable gemini ammonium surfactants [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4525-4527.
- [23] SORENSON G P, COPPAGE K L, MAHANTHAPPA M K. Unusually stable aqueous lyotropic gyroid phases from gemini dicarboxylate surfactants [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(38): 14928-14931.
- [24] KULKARNI C V, TANG T Y, SEDDON A M, *et al.* Engineering bicontinuous cubic structures at the nanoscale—the role of chain splay [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(14): 3191-3194.
- [25] PINDZOLA B A, JIN J Z, GIN D L. Cross-linked normal hexagonal and bicontinuous cubic assemblies via polymerizable gemini amphiphiles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(10): 2940-2949.

- [26] SHEARMAN G C, KHOO B J, MOTHERWELL M L, *et al.* Calculations of and evidence for chain packing stress in inverse lyotropic bicontinuous cubic phases [J]. *Langmuir*, 2007, 23(13): 7276-7285.
- [27] HATAKEYAMA E S, GABRIEL C J, WIESENAUER B R, *et al.* Water filtration performance of a lyotropic liquid crystal polymer membrane with uniform, sub-1-nm pores [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1-2): 62-72.
- [28] CARTER B M, WIESENAUER B R, HATAKEYAMA E S, *et al.* Glycerol-based bicontinuous cubic lyotropic liquid crystal monomer system for the fabrication of thin-film membranes with uniform nanopores [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(21): 4005-4007.
- [29] SAKAMOTO T, OGAWA T, NADA H, *et al.* Development of nanostructured water treatment membranes based on thermotropic liquid crystals: molecular design of sub-nanoporous materials [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(1): 1700405.
- [30] PINDZOLA B A, HOAG B P, GIN D L. Polymerization of a phosphonium diene amphiphile in the regular hexagonal phase with retention of mesostructure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(19): 4617-4618.
- [31] LEE H K, LEE H, KO Y H, *et al.* Synthesis of a nanoporous polymer with hexagonal channels from supramolecular discotic liquid crystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(14): 2669-2671.
- [32] DENG H, GIN D L, SMITH R C. Polymerizable lyotropic liquid crystals containing transition-metal and lanthanide ions: architectural control and introduction of new properties into nanostructured polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(14): 3522-3523.
- [33] GUPTA M, SUZUKI Y, SAKAMOTO T, *et al.* Polymerizable photocleavable columnar liquid crystals for nanoporous water treatment membranes [J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(10): 1303-1308.
- [34] YANO K, ITOH Y, ARAOKA F, *et al.* Nematic-to-columnar mesophase transition by in situ supramolecular polymerization [J]. *Science*, 2019, 363(6423): 161-165.
- [35] SAHOO D, IMAM M R, PETERCA M, *et al.* Hierarchical self-organization of chiral columns from chiral supramolecular spheres [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(41): 13478-13487.
- [36] BÖGELS G M, LUGGER J A M, GOOR O J G M, *et al.* Size-selective binding of sodium and potassium ions in nanoporous thin films of polymerized liquid crystals [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(44): 8023-8030.
- [37] BÖGELS G M, VAN KURINGEN H P C, SHISHMANOVA I K, *et al.* Selective absorption of hydrophobic cations in nanostructured porous materials from crosslinked hydrogen-bonded columnar liquid crystals [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(7): 1500022.
- [38] BHATTACHARJEE S, LUGGER J A M, SIJBESMA R P. Tailoring pore size and chemical interior of near 1 nm sized pores in a nanoporous polymer based on a discotic liquid crystal [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2777-2783.
- [39] FENG X D, KAWABATA K, KAUFMAN G, *et al.* Highly selective vertically aligned nanopores in sustainably derived polymer membranes by molecular templating [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3911-3921.
- [40] COSCIA B J, YELK J, GLASER M A, *et al.* Understanding the nanoscale structure of inverted hexagonal phase lyotropic liquid crystal polymer membranes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 123(1): 289-309.
- [41] ZHOU M, KIDD T J, NOBLE R D, *et al.* Supported lyotropic liquid-crystal polymer membranes: Promising materials for molecular-size-selective aqueous nanofiltration [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(15): 1850-1853.
- [42] FENG X D, TOUSLEY M E, COWAN M G, *et al.* Scalable fabrication of polymer membranes with vertically aligned 1 nm pores by magnetic field directed self-assembly [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 11977-11986.
- [43] FENG X D, KAWABATA K, COWAN M G, *et al.* Single crystal texture by directed molecular self-assembly along dual axes [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(11): 1235-1243.
- [44] TOUSLEY M E, FENG X D, ELIMELECH M, *et al.* Aligned nanostructured polymers by magnetic-field-directed self-assembly of a polymerizable lyotropic mesophase [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19710-19717.

- [45] FENG X D, NEJATI S, COWAN M G, *et al.* Thin polymer films with continuous vertically aligned 1 nm pores fabricated by soft confinement [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 150-158.
- [46] LUGGER J A M, MULDER D J, BHATTACHARJEE S, *et al.* Homeotropic self-alignment of discotic liquid crystals for nanoporous polymer films [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6714-6724.
- [47] FENG X D, IMRAN Q, ZHANG Y Z, *et al.* Precise nanofiltration in a fouling-resistant self-assembled membrane with water-continuous transport pathways [J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaav9308.
- [48] 陈清, 韩庆. 石墨烯膜在水处理中的应用[J]. *应用化学*, 2018, 35(3): 299-306.  
CHEN Q, HAN Q. Application of graphene membrane in water treatment [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(3): 299-306. (in Chinese)
- [49] 彭继华, 郭贵宝. 四甲基氢氧化铵改性聚偏氟乙烯一步接枝聚苯乙烯磺酸油水分离膜的制备及性能[J]. *应用化学*, 2019, 36(8): 909-916.  
PENG J H, GUO G B. Preparation and properties of oil/water separation membranes synthesized via one-step grafting poly(styrene sulfonic acid) onto poly(vinylidene fluoride) modified by tetramethylammonium hydroxide [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(8): 909-916. (in Chinese)

#### 作者简介:



张亦周(1991—),男,江苏南通人,博士后,2018年于美国圣母大学获得博士学位,主要从事基于自组装液晶材料为媒介的分离和纯化等应用的研究。E-mail: yizhouz@seas.upenn.edu



冯训达(1983—),男,广西北海人,博士,研究员,2013年于德国哥廷根大学获得博士学位,主要从事液晶等软物质材料的结构、动态、应用的研究。E-mail: xunda.feng@dhu.edu.cn