

УДК 541.6 : 541.183.12

СИНТЕЗ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

О. Д. Савенко, Ф. Т. Шостак и Б. Н. Ласкорин

В последние годы широко ведутся исследования в области синтеза, изучения свойств и применения ионообменных мембран.

В статье, на основе журнальной и патентной литературы, даны систематизация мембран и методов их получения, методы, способы и различные варианты синтеза их и краткие сведения о применении и закономерностях мембранных процессов.

В основу систематизации положены различные признаки, в первую очередь гомогенность, природа скелета и характер функциональных групп, электрохимические свойства и др.

Описаны и критически рассмотрены многочисленные варианты синтеза и получения полимеризационных и поликонденсационных мембран, активированных пленок, гетерогенных мембран. Приведены основные реакции.

На основе анализа литературных, патентных и иных источников даны перспективы возможного дальнейшего развития в области синтеза ионообменных мембран. Библиография — 367 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2094
II. Классификация мембран	2095
III. Свойства ионообменных мембран	2098
IV. Методы синтеза ионообменных мембран	2098
1. Гетерогенные мембраны	2098
2. Гомогенные мембраны	2099
3. Интерполимерные мембраны	2111

I. ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные полимеры применяются во многих областях науки и техники. В зависимости от характера процесса иониты используются в виде изделий различной геометрической формы и размера. Наиболее распространенная форма — гранулы и листы (мембраны). Методы синтеза ионообменников первого типа известны и широко описаны^{1, 2}. Предложенные до сих пор методы синтеза ионообменных мембран описаны почти исключительно в патентной литературе и в нескольких обзорных статьях³⁻¹⁴, в которых приведен краткий перечень способов получения мембран, опубликованных за определенный промежуток времени.

Первые образцы мембран (гетерогенных) получили на основе промышленных ионообменников в 1950 г. Уайли и Пэтнот¹⁵. Впервые синтез гомогенных мембран описали Манекке¹⁶, Соллнер и Найхофф¹⁷ в 1951 г. и позднее Грегор с сотр.^{18, 19} синтезировали интерполимерные мембраны.

С расширением возможных областей применения мембранных процессов требования к мембранам повышались, в соответствии с этим возникали новые типы мембран и методы их синтеза.

Применение ионообменных мембран многообразно. Особо важное место занимает опреснение соленых и солоноватых вод, получение сверхчистых металлов и в последнее время — топливных элементов.

Большой интерес вызывают мембранные методы опреснения: электродиализ ^{20-31, 33, 34}, ионоосмос ³² и гиперфильтрация ³⁵⁻³⁷.

Перспективно использование ионитовых мембран для получения чистых металлов, выделения одних металлов из смесей с другими, разделения близких по свойствам элементов и т. п. ^{26, 38-45}.

Топливные элементы — новая область применения ионообменных мембран ⁴⁶⁻⁵². Использование последних в данном случае имеет такие преимущества, как уменьшение веса топливного элемента, отсутствие жидкого электролита, возможность, в случае использования H_2 и O_2 , получения чистой воды. Перспективы использования мембранных процессов многообещающи.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАН

В литературе по ионному обмену отсутствуют работы, специально посвященные классификации мембран. Этот вопрос затрагивается иногда в обзорных статьях и монографиях. Ласкорин и др. ⁴⁵, Морган ⁵³, Любман и Шостак ¹⁴, Хазенберг ⁵⁴ рассматривают ионообменные мембраны главным образом по структурному признаку. Строгая научная классификация мембран и методов синтеза, в основе которой лежал бы один общий признак, до сих пор отсутствует. Создать такую классификацию затруднительно.

В данной работе сделана попытка дать практическую систематизацию по различным признакам мембран, описанных в журнальной и патентной литературе.

Следует различать пленки и ионообменные мембраны. Пленки — инертные незаряженные полимеры, а ионообменные мембраны — нерастворимые полиэлектролиты с положительно или отрицательно заряженными группами в форме листов, пластин, дисков, стержней и т. п. Термин «диафрагмы» используют в большинстве случаев применительно к неорганическим мембранам ⁵⁵⁻⁵⁷.

По происхождению ионитовые мембраны бывают природными и синтетическими. Каждый тип мембран по своему химическому характеру подразделяется на органические и неорганические ⁵⁵⁻⁶⁵. В качестве примера природных органических мембран можно привести белки, лягушечью кожу, бычий пузырь, а в качестве природных неорганических мембран — нерастворимые кальцийсодержащие минералы, некоторые цеолиты, глины.

В зависимости от характера селективности мембраны бывают: 1) проницаемые для ионов одного и непроницаемые для противоположного знака ионов и воды, 2) проницаемые для воды, но непроницаемые для ионов. Первые используются в процессах электродиализа, главным образом для опреснения воды ⁶⁶⁻⁷⁷ и разделения металлов ^{38-40, 78-83}, а вторые находятся еще в стадии исследования и могут найти применение преимущественно в гиперфильтрационных процессах деминерализации воды ^{35, 84-121}.

По характеру фиксированных групп мембраны делятся на ионогенные, комплексообразующие и окислительно-восстановительные. Ионообменные мембраны содержат кислотные или основные функциональные группы. У комплексообразующих мембран функциональные группы способны давать комплексы с различными элементами ¹²²⁻¹²⁶. Такие мембраны получены, например, на основе сополимера динизобутилового эфира винилфосфиновой кислоты и акриловой кислоты ¹²², смолы Дауэкс А-1 и ПВХ ¹²⁴ и др. Эти мембраны еще не нашли достаточно широкого применения.

Редокс-мембраны содержат в своем составе вместо ионогенных окислительно-восстановительные группы.

По кислотноосновной функции ионогенных групп различают катионитовые, анионитовые и амфотерные мембраны. Катионообменные мембраны, содержащие сильнодиссоциированную группу SO_3H , называются сильнокислотными¹²⁷⁻¹⁶⁹, а группы со средней или низкой степенью диссоциации (фосфорнокислые, карбоксильные) — слабокислотными¹⁷⁰⁻¹⁷³. В свою очередь, по этому признаку анионитовые мембраны делятся на сильноосновные, содержащие сильно диссоциированные группы пиридиния или четвертичного аммония и реже — фосфония или сульфония¹⁷⁴⁻¹⁹⁰, и слабоосновные с атомами третичного, вторичного и первичного азота¹⁹¹⁻¹⁹⁹. Амфотерные мембраны обладают как отрицательно, так и положительно заряженными ионогенными группами²⁰⁰⁻²⁰³. Эти мембраны играют важную роль в жизнедеятельности животных клеток. Чаще всего они представляют собой мембраны животных (главным образом белки) или растительных (главным образом лигнин) организмов. В зависимости от pH окружающей среды белковые мембраны при концентрации водородных ионов, соответствующей изоэлектрической точке, функционируют как инертные, при более низком pH — как анионитовые, а при более высоком pH — как катионитовые мембраны. Амфотерные мембраны, содержащие четвертичные аммониевые и карбоксильные группы, предложено синтезировать сополимеризацией гомогенного раствора соли N-метил-2-винил-5-этилпиридина, метакриловой кислоты, стирола и ДВБ в присутствии пластификатора²⁰¹. В другом случае в качестве активного компонента используют сополимер метакриловой кислоты и 2-(N-диэтиламино)-этилметакрилата²⁰⁰. Основные теоретические положения мембранных процессов, разработанные Майером — Сиверсом²⁰⁴ и др. (см. ниже), распространяются и на мембраны этого типа.

По структуре мембраны подразделяются на гетерогенные, гомогенные, интерполимерные, изопористые*, биполярные, мозаичные, покрытые пленкой инертного полимера.

Гетерогенные мембраны представляют собой двухфазную систему: ионообменная смола, распределенная в инертном связующем^{159-164, 205-223}. Так как в данном случае отсутствует сплошная фаза ионообменного компонента, перенос ионов происходит благодаря наличию контакта между частицами смолы или через имеющийся между ними раствор; часто этот процесс обуславливается обоими факторами.

Гомогенные мембраны состоят только из ионообменного компонента, образующего одну сплошную фазу^{127-154, 224-298}. В большинстве случаев они прозрачны и однородны для длин волн видимой части спектра ($\sim 4000 \text{ \AA}$). В настоящее время в связи с успешным применением в электродиализе гомогенные мембраны получают преимущественное распространение. По способу получения эти мембраны можно разделить на конденсационные¹³³⁻¹³⁹, полимеризационные²²⁸⁻²³⁸ и полученные на основе инертных полимерных пленок²⁴⁰⁻²⁹⁸. Последние, в свою очередь, делятся на матричные^{141, 142}, привитые²⁴⁰⁻²⁷⁴ и пленочные²⁷⁵⁻²⁹⁸.

Близко по свойствам и строению к гомогенным стоят интерполимерные мембраны, получаемые молекулярным совмещением двух полимеров^{74, 76, 299-338}. В мембранах такого типа молекулярные цепи обоих компонентов тесно переплетены между собой, и полиэлектролит образует одну фазу, хотя химической связи между двумя полимерами обычно не образуется. Это обстоятельство положительно сказывается на свойствах

* Синтезированы нами.

мембран, в частности, на их механической прочности, так как при набухании в воде в мембране не возникает больших напряжений благодаря подвижности одной полимерной молекулы относительно другой. Можно различать два типа интерполимерных мембран: дайнелевые²⁹⁹⁻³⁰⁵ и полученные на основе инертных полимерных пленок^{306-315, 330-336}.

Существуют мембраны, у которых одна поверхность является катионитовой, а другая — анионитовой. Это — биполярные мембраны³³⁹⁻³⁴³. Важнейшей их особенностью является селективность к водороду. В японском патенте³⁴³ предлагается способ синтеза биполярной мембраны на основе полиэтиленовой пленки, стирола и 4-винилпиридина с использованием γ -облучения. Можно получить биполярную мембрану склеиванием листов катионо- и анионообменных мембран, полученных из соответствующих смол и раствора поливинилхлорида в циклогексаноле методом отлива³⁴². Биполярные мембраны широкого распространения не получили.

Малоизвестны мозаичные мембраны^{292, 344}. Они состоят из резко разграниченных между собой областей, одна из которых проницаема для катионов, а другая — для анионов. Синтез мозаичных мембран описан в работе²⁹²; полиэтиленовую пленку обрабатывают хлористым сульфуром или смесью SO_2 и Cl_2 ; после этого отдельные участки обрабатывают тетраэтиленпентамином.

По агрегатному состоянию мембраны делятся на обычные и жидкие^{345, 346}, а по своей физической структуре — на пористые^{347, 348} и ограниченно-набухающие (гелевые).

Далее различают мембраны армированные и неармированные. Армирование — односторонняя, двухсторонняя или в середине листа — придает мембранам большую механическую прочность, но в то же время снижает их обменную емкость, электрохимические показатели и значительно повышает стоимость³⁴⁹. В литературе указано на возможность использования в качестве армирующего материала стекловолокна^{79, 129, 138}, тканей саран^{136, 137, 192}, тевилона²⁹⁹ и виньон¹³⁶; нейлона¹⁶³, капрона¹⁸⁶, поливинилхлоридного и поливинилиденхлоридного волокна¹⁷⁵, полиакрилонитрила^{163, 181, 206}, и линейных полиэфиров и полиамидов^{163, 206}, бумаги²⁰⁸ и т. д. Стеклоткань, ПВХ и другие жесткие материалы менее пригодны для армирования вследствие их гидрофобности и различия в изменении линейных размеров по сравнению с материалом мембран при контакте с полярными растворителями и водой. Использование неподходящей армирующей ткани способствует появлению микротрещин и других механических повреждений в результате различного коэффициента расширения и внутренних напряжений. В³⁴⁹ изложены результаты исследований по выяснению влияний армировки на электрохимические свойства гетерогенных мембран Анкалит А-7, синтезированных на основе анионообменной смолы АТ-1 и полиэтилена низкой плотности. Установлено, что двухсторонняя армировка резко повышает механическую прочность и позволяет увеличить количество ионообменного компонента за счет связующего; электропроводность мембран при этом повышается почти в два раза. Для данного типа мембран наиболее подходящей армировкой служит капрон, саран, виньон. Повышенную адгезию смолы к таким волокнам авторы объясняют наличием в обеих структурах одинаковых групп (например, аминных).

Мембраны могут отличаться друг от друга и местоположением функциональных групп: ионогенная группа может находиться в основной^{66, 67, 128, 130} или в боковой цепи полимера¹⁹³.

Наконец, ионитовые мембраны можно подразделить, положив в основу природу исходного продукта: это может быть мономер^{69, 72}, мо-

номер с ионогенной группой^{131, 145}, полимер, содержащий ионогенную группу^{159—164, 205—223} или без нее^{229, 230}, сополимер^{130, 228}, различные полимерные пленки^{287—298}.

Ни в отечественной, ни в зарубежной литературе не существует унифицированной химической терминологии мембран, и распространение получили произвольные названия, данные отдельными авторами или фирмой. Так, например, США выпускает марки мембран Amberplex, Nepton, Permutit, Nalfilm, Amfion, Jonac и др.; Англия — Permaplex, Zerolit и др.; Япония — Selemion, Scrion, Neozeplan, Neozepta и др.; СССР — МК-40, МА-40, МА-41, МК-100, МА-100, Анкалит и др.

III. СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Идеальная ионоселективно проницаемая мембрана при наложении градиента электрического потенциала пропускает ионы только одного знака, независимо от концентрации внешнего раствора. Ионоселективная проницаемость должна сочетаться с высокой электропроводностью, механической прочностью, эластичностью, термической и химической стойкостью. Некоторые из этих свойств полностью несоместимы, и поэтому идеальные мембраны не могут быть получены. Электрохимические свойства мембран не зависят от их геометрической формы: мембранные потенциалы, являющиеся одним из важнейших свойств, одинаковы для дисков, стержней и полос, если состав их один и тот же³⁵⁰.

Основателями теории селективно проницаемых мембран и их электрохимических свойств были Теорелл³⁵¹, Мейер и Сиверс²⁰⁴. Согласно этой теории, селективную проницаемость ионообменных мембран можно объяснить присутствием в фазе мембраны подвижных заряженных ионов-противоионов.

Значительный вклад в изучение электрохимических свойств ионообменных мембран сделан советскими учеными. Основателем теоретических основ процесса электродиализа является И. И. Жуков³⁵² и его ученики Ласкорин, Смирнова^{353, 354}, Никольский, Матерова, Стефанова³⁵⁵, Белинская²¹⁸ и др. детально исследовали свойства различных ионообменных мембран. Некоторые данные этих исследований использованы в книге Ласкорина, Смирновой и Гантман⁴⁵.

IV. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

1. Гетерогенные мембраны

В основе всех предложенных методов получения гетерогенных мембран лежит совмещение мелкоизмельченного ионита с инертным связующим с последующим формованием массы в виде пленки. Различаются эти способы технологией приготовления, агрегатным состоянием связующего или его химической природой. Свойства мембран в значительной мере зависят от количества и степени измельчения исходного ионообменника. Содержание активного компонента в мембране колеблется, как правило, в пределах 60—80%. При повышении его содержания наряду с ростом электропроводности и обменной емкости мембраны наблюдается значительное снижение механической прочности. В связи с этим соотношение ионообменной смолы и связующего необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы при использовании мембраны не деформировались и не разрушались.

Обычно берут фракцию с размером частиц не более 100 мк. В качестве связующего особенно широко применяют термопласты; используют

полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, фенольные смолы, полиметакриловый эфир, синтетический и натуральный каучуки и др. Инертные материалы применяют в виде гранул, порошка, пленки, вязкой массы или раствора.

Гетерогенную мембрану можно получать практически из любой ионообменной смолы. В работах^{214, 356} предложено прессовать мелкоизмельченный ионит в брикеты, которые затем пропитывают мономерной жидкостью; последняя полимеризуется при дальнейшей обработке.

В некоторых случаях ионообменную смолу вводят в полужидкое связующее. Такое состояние достигается или добавлением пластификатора или выдерживанием при повышенной температуре. После тщательного перемешивания вязкую массу пропускают через валки или спрессовывают в виде листов. Если применяют пластификатор, то его обычно удаляют^{75, 187, 215}. Мембраны этого типа обладают улучшенной механической прочностью. Однако использование в процессе синтеза повышенных температур часто ухудшает свойства ионитов, поэтому смешение смолы и связующего лучше проводить при более низких температурах. В качестве инертного компонента удобно использовать каучуковый латекс^{210, 213}.

Очень интересный и эффективный способ модификации и усовершенствования гетерогенных мембран предложили Ласкорин, Семенова и Смирнова^{222, 357}, они использовали метод структурирования с помощью поверхностно-активных веществ. Введение поверхностно-активного вещества позволяет создать прочную связь между плохо совмещающимися друг с другом гидрофильным ионитом и гидрофобным полимерным связующим, что приводит к понижению электросопротивления и повышению механической прочности. Отсутствие армировки у гетерогенных структурированных мембран значительно снижает их стоимость, а следовательно, и стоимость опресненной воды.

В настоящее время широко известны следующие марки гетерогенных ионообменных мембран: Amberplex C-1 и A-1 (США), Permaplex C-10, C-20, A-10 и A-20, Zerolit C-20 и A-20 (Англия), МК-40, МА-40 (СССР) и др.

Гетерогенные мембраны обладают рядом существенных недостатков: низкая электропроводность, высокая водопроницаемость, малая сопротивляемость диффузии электролита и возможность образования внутримембранных отложений; их высокая механическая прочность обусловлена армировкой.

2. Гомогенные мембраны

В связи с малоудовлетворительными электрохимическими свойствами гетерогенных мембран в последние годы широко проводят исследования по синтезу гомогенных мембран. В основу их синтеза положены реакции поликонденсации, полимеризации или химической активации инертных пленок.

а. Поликонденсационные мембраны

Для этого типа мембран в качестве исходных продуктов чаще всего используют одно- или многоатомные фенолы, ароматические и алифатические амины, мочевины или ее производные, некоторые углеводороды и другие продукты. При выборе мономера руководствуются в первую очередь его химическим строением: чем больше реакционноспособных групп содержит исходное соединение, тем обычно выше химическая стабильность конечного продукта и пространственное переплетение отдельных звеньев³⁵⁸.

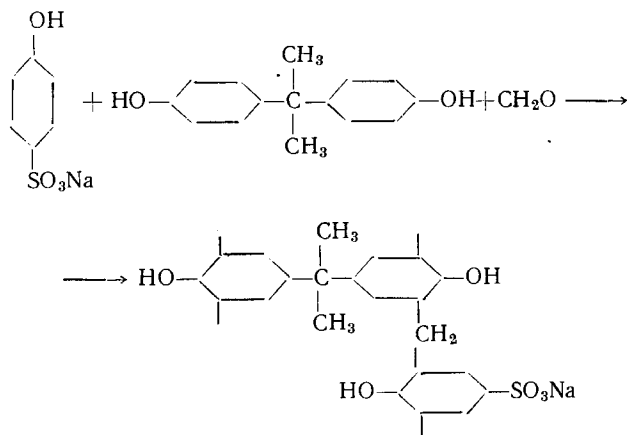
Способы синтеза поликонденсационных мембран различаются в зависимости от среды, в которой проходит реакция, природы исходных мономеров и условий проведения процесса.

Первые мембраны получали из кислых водных смесей, содержащих фенолсульфокислоту, меламина или другие подобные мономеры, формальдегид и катализатор. Предложено было проводить процесс поликонденсации в органических средах, например метаноле¹³⁸.

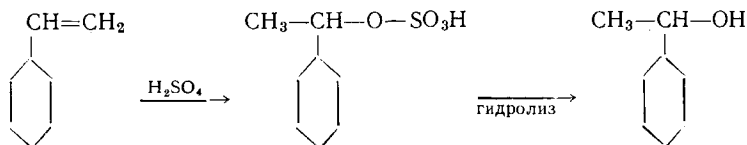
Морган⁵³ указывает на получение поликонденсационных мембран отливкой растворов на поверхность ртути, находящейся в закрытом сосуде. Получение продукта с более равномерной и улучшенной структурой объясняется отсутствием местных перегревов благодаря высокой теплопроводности ртути.

Наиболее широко разрабатывались методы синтеза поликонденсационных мембран на основе фенолсульфокислоты и формальдегида^{128, 147}. Реакция может проходить как в кислой, так и в щелочной среде. Вместо фенолсульфокислоты можно использовать вязкий продукт начальной конденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислых или щелочных катализаторов с последующим сульфированием полученного полимера¹²⁹. В обоих случаях получаемые мембраны не обладают достаточной механической прочностью.

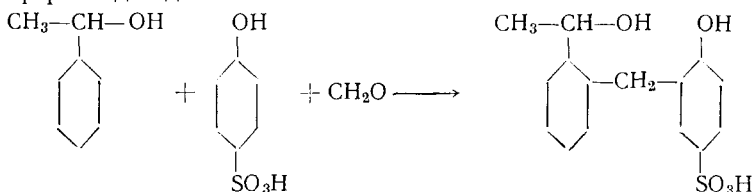
Более совершенные мембраны получены при конденсации фенолсульфоната натрия с фенолом и формальдегидом^{133, 154}. При замене фенола на бисфенол-А образцы приобретают повышенную устойчивость, например, при 40° в растворах, содержащих окислители²²⁷. Повышенная стабильность полимера объясняется, по-видимому, химической природой диана.



Интересный метод предложили японские химики¹⁴³. Для совместной конденсации с формальдегидом и параформальдегидом ими взята предварительно нагретая при 100—110° смесь фенола, стирола и 98%-ной серной кислоты. В этих условиях присоединение серной кислоты к стирулу идет по винильной связи с последующим гидролизом образующейся сульфокислоты:



Полученный продукт вступает в реакцию соконденсации с сульфифенолом и формальдегидом:

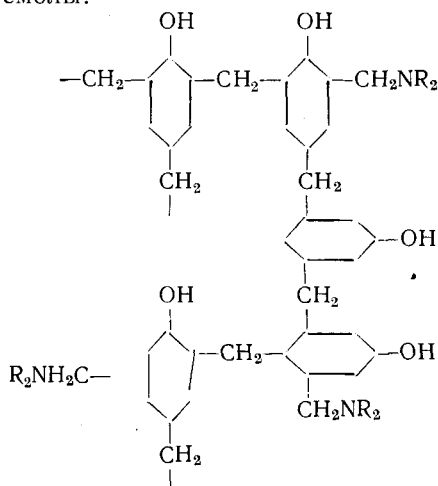


Использование стирола для синтеза поликонденсационных мембран позволяет, видимо, получить более прочные образцы, обладающие пониженным электросопротивлением (в данном случае — 4 ом·см²).

Анионообменные мембраны предложено синтезировать поликонденсацией тетраэтиленпентамина, сульфата аммония, фенола и формалина в присутствии серной и уксусной кислот¹⁵³.

Использование диметил-2-оксibenзил-амина вместо тетраэтиленпентамина делает мембрану химически более устойчивой, например к действию окислителей¹⁹³.

Японские авторы¹⁹⁸ предлагают оригинальный способ для промышленного изготовления анионообменных мембран с большим сроком службы. Они используют смолу, в которой атом азота, являясь центральным атомом обменного основания, не участвует в образовании сетчатой структуры смолы:



Для этого соединение фенольного типа, имеющее третичные аминные (например НОС₆Н₄СН₂NR₂) или четвертичные аммонийные группы, конденсируют с фенолом и формальдегидом. Вязкая резольная смола затем формуется в виде пленки с последующим дозреванием геля при нагревании. Для электродиализных процессов мембрана подобного типа, вероятно, менее пригодна вследствие ее полифункциональности.

Ввиду малой устойчивости и низкой селективности, особенно в относительно концентрированных растворах электролитов, поликонденсационные мембраны имеют ограниченное применение.

б. Полимеризационные мембраны

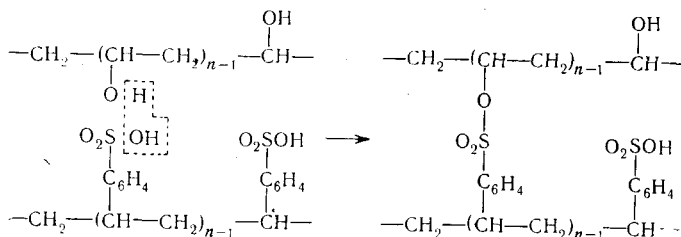
Мембраны этого типа синтезируют полимеризацией или сополимеризацией ненасыщенных соединений, причем одно из них должно содержать ионогенную группу или группу, способную в таковую преобразо-

ваться. Используют следующие соединения, содержащие винильные группы: ароматические — стирол, стиролсульфокислота, винилпиридин; алифатические — винилсульфокислота, акриловая и метакриловая кислоты; соли, эфиры и другие производные этих соединений. В качестве мостикообразующих агентов применяют полифункциональные виниловые соединения: дивинил- и тривинилбензол, этилендиметакрилат, аллил-акрилат, диметилаллиловый эфир и другие диены и полиены.

Известно, что способность к полимеризации у приведенных мономеров различна; этим в основном и определяется выбор исходного мономера при синтезе. Например, катионообменные мембраны удобнее было бы синтезировать на основе стиролсульфокислоты, так как сульфирование мономерного стирола проходит легче, чем полимерного: кроме того, пленки полистирола при обработке сульфлирующими агентами теряют частично свою механическую прочность и деформируются. Но поскольку стиролсульфокислота полимеризуется с трудом, то в большинстве случаев идут по пути полимеризации или сополимеризации мономерного стирола с последующим сульфированием.

На основе стирола и винилсульфокислоты получены мембраны, обладающие наряду с высокой механической прочностью и удовлетворительной электропроводностью^{145, 152, 182}.

Иногда проводят синтез, используя одновременно стирол и стиролсульфокислоту⁷² или стиролсульфокислоту с поливиниловым спиртом^{134, 232}. По мнению авторов³¹⁴, процесс совмещения поливинилового спирта и полистиролсульфокислоты проходит по следующему механизму:



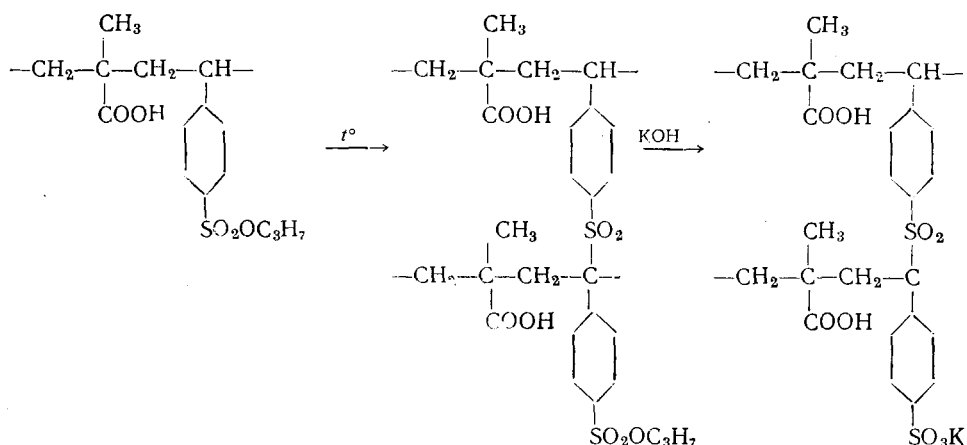
Во избежание водорастворимости такой мембраны и для обеспечения ее высоких электрохимических свойств предложено синтезировать полистиролсульфокислоту с максимальным содержанием сульфогрупп. При повышении содержания полистиролсульфокислоты в совмещенном полимере с 20 до 60% обменная емкость мембраны увеличивается с 1,1 до 2,8 мг-экв/г, а удельное электросопротивление снижается в 2 раза. Однако даже в лучших образцах оно превышает 500 ом·см.

Более перспективно использование эфиров стиролсульфокислоты в смеси с другими мономерами. Эти эфиры полимеризуются легче, чем сама кислота, и лучше совмещаются с винильными мономерами (стиролом, дивинилбензолом, винилацетатом и др.).

Тростянская, Лосев, Тевлина¹³¹ синтезировали катионообменные мембраны совместной полимеризацией на различных тканях эфира *p*-толуолсульфокислоты с ДВБ с последующим сульфированием. Образцы мембран обладают высоким электросопротивлением¹³¹. На основе сополимеров *n*-пропилового эфира стиролсульфокислоты и винилацетата Сигодиной, Черновой и Каргиным⁶⁶ получена катионообменная мембрана с низким электросопротивлением, но с малой механической прочностью.

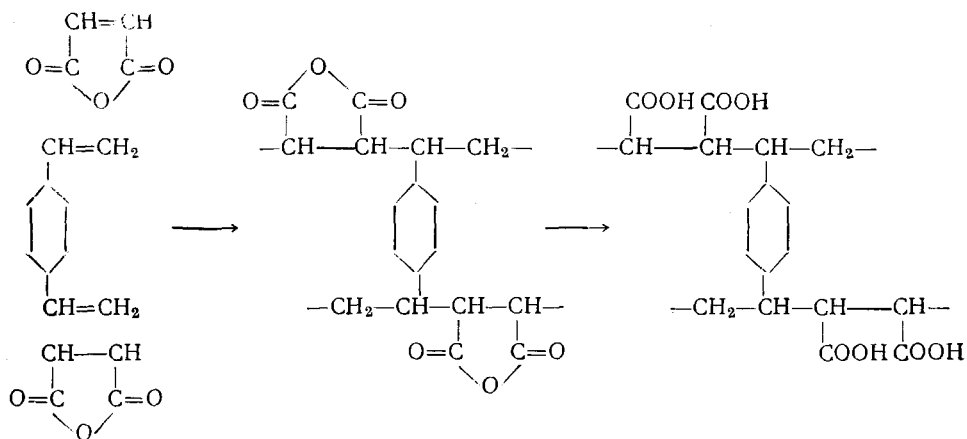
В работе⁶⁶ предложен метод синтеза полифункциональных мембран на основе сополимеров *n*-пропилового эфира стиролсульфокислоты и ме-

такриловой кислоты⁶⁶; готовую мембрану вулканизировали при 100° в течение 5 час. и омыляли. Процесс может быть представлен следующей схемой:



Эти мембраны по сравнению с монофункциональными мембранами отличаются повышенной механической прочностью. Однако в электродиализных опреснительных установках такие мембраны вряд ли могут быть использованы.

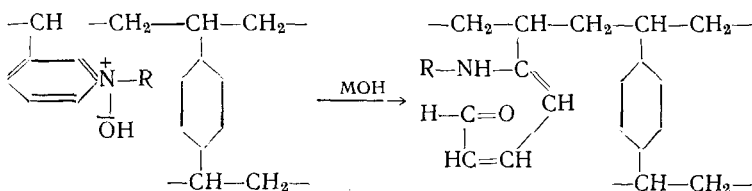
Карбоксилсодержащая мембрана емкостью 2,1 мг-экв/г синтезирована сополимеризацией малеинового ангидрида с дивинилбензолом в присутствии азо-2,2'-бис (метил-2-пропаннитрила)²³¹. Реакцию проводят на армирующей ткани между двух стеклянных пластинок, ангидридную группу затем подвергают гидролизу²³¹.



В голландском патенте²³⁰ предлагается следующий метод синтеза сильно- и слабокислотных катионообменных и анионообменных мембран. В качестве исходных компонентов используют сложную смесь: 1) мономер (стирол, метакриловая или акриловая кислоты, метилметакрилат); 2) его полимер, 3) сшивающий агент (дивинилбензол или его смесь с бутадиеном), 4) пластификатор, не участвующий в реакции. Полимеризацию проводят в две стадии: частичная конверсия мономера (~25%), добавление остальных компонентов, окончание полимеризации. Ионогенные группы вводят обычным путем. Готовые мембраны обладают, по утверждению авторов, повышенной механической прочностью. По-види-

мому, такие мембраны представляют собой разновидность ионообменников с изопористым строением; поэтому можно думать, что повышенная механическая прочность объясняется более упорядоченной структурой полимера.

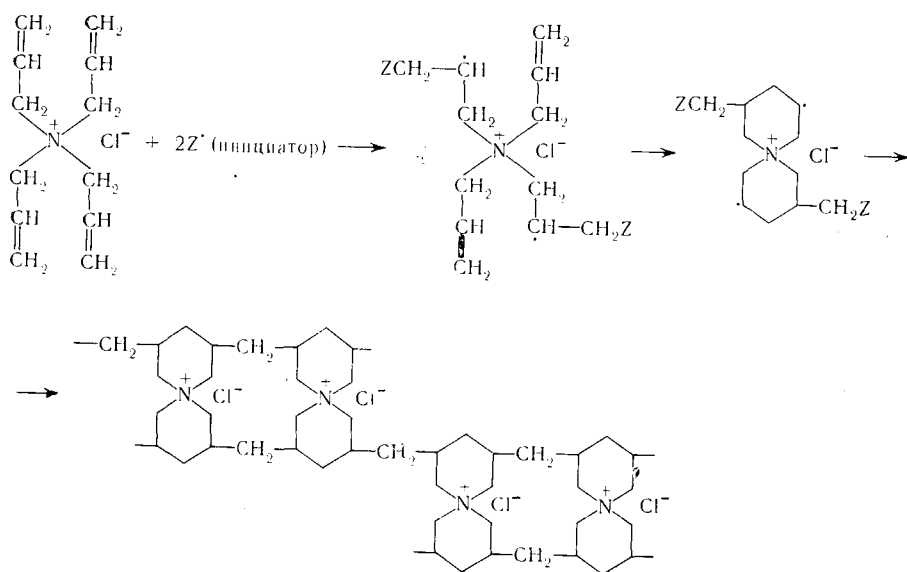
Большинство анионообменных полимеризационных мембран предложено синтезировать на основе винилпиридина или его производных в смеси с другими компонентами: полиэпоксидными соединениями⁷⁸, гидрохиноном, стиролом, бутадиеном¹⁸⁰ и т. п. В процессе синтеза происходит алкилирование винилпиридина с образованием пиридиниевого основания. Мембраны на основе пиридиновых соединений обладают сильноосновными свойствами, они мало устойчивы в щелочных средах³⁵⁹.



Тевлина, Скрипченко, Колесников²³⁸ сначала синтезировали водорастворимое полимерное основание (хлорметилированием полистирола и поливинилтолуола с последующим аминированием), а затем совмещали его с поливиниловым спиртом. С целью сшивки сформированные пленки нагревали в течение 20 часов при 120—140°. Авторы²³⁸ предлагают схему образования водорастворимого полимерного основания, но механизм образования трехмерной структуры не приводят. По-видимому, здесь имеет место сшивка поливинилового спирта за счет образования эфирных связей³⁶⁰. Получение сшитой мембраны гомогенного типа за счет взаимодействия непрореагировавшего хлора метильной группы с поливиниловым спиртом в данном случае вряд ли возможно. Это подтверждается и тем фактом, что полиэлектrolит из мембраны постепенно вымывается²³⁸. Мембраны обладают достаточно низким электросопротивлением (1—2 ом·см²) и обменной емкостью порядка 1—2 мг·экв/г. Набухаемость сильно зависит от количества введенного полиэлектrolита, которое обычно колебалось в пределах 25—75%. Увеличение набухаемости в воде, и особенно в щелочных растворах, наблюдалось при содержании полиэлектrolита 50% и выше. При увеличении его до 75% резко снижается емкость мембран после первой регенерации (вследствие вымывания водорастворимого полимерного основания).

Предложены также способы синтеза анионообменных мембран на основе метилвинилкетона, стирола и дивинилбензола³¹², стирола, дивинилбензола и бутадиена²³⁰ и др.

Интересен синтез анионитовых мембран на основе политетрааллил-аммонийхлорида. Полимер получен в водном растворе в присутствии персульфата аммония при 50° и подвергнут обработке солянокислым триаллиламином¹⁹⁷. Работами Батлера и сотр.^{361, 362} установлено, что три- и тетрааллилпроизводные при полимеризации образуют нерастворимые трехмерные структуры, авторы предложили следующий механизм полимеризации: образование радикала из исходного мономера, внутри- и межмолекулярная передача цепи, образование трехмерного полимера из чередующихся пиперидиновых колец и метиленовых групп. По-видимому, в процессе синтеза мембран¹⁹⁷ происходит также образование устойчивых шестичленных циклов с последующей их сшивкой:



Многие полимеризационные мембраны не нашли широкого промышленного распространения вследствие их малой механической прочности и трудности получения листов больших размеров. В промышленности выпускают мембраны Nepton CR-51, CR-61, AR-111; Permutit C-1373, A-1374 (США); Zerolit C-60, ДК-1, А-60, ДА-1 (Англия); Serion C-100, А-100 (Япония), МК-100 и МА-100 (СССР) и др.

в. Активированные пленки

Химическая модификация инертных полимерных пленок — наиболее удобный способ синтеза ионообменных мембран, так как получение пленок из инертного термопластичного полимера значительно проще, чем из полимера, содержащего ионогенные группы. Кроме того, метод позволяет получать очень тонкие мембраны.

Матричные мембраны. Способ синтеза мембран этого типа сводится к тому, что из сополимера (чаще всего стиролдивинилбензольного или стиролбутадиенового) получают пленку, в которую затем вводят ионогенные группы.

Примером может служить метод синтеза, предложенный японскими химиками Тзунода и Секо¹⁴¹. Для образования матрицы они использовали сополимер стирола, дивинилбензола и этилбензола. Частично заполимеризованный сополимер был растворен в мономерном стироле и реакция была закончена нагреванием смеси в закрытом сосуде при 100° в течение 50 часов; сополимер сульфировался.

На основе стиролдивинилбензольного сополимера получен ряд аналогичных мембран^{142, 195}.

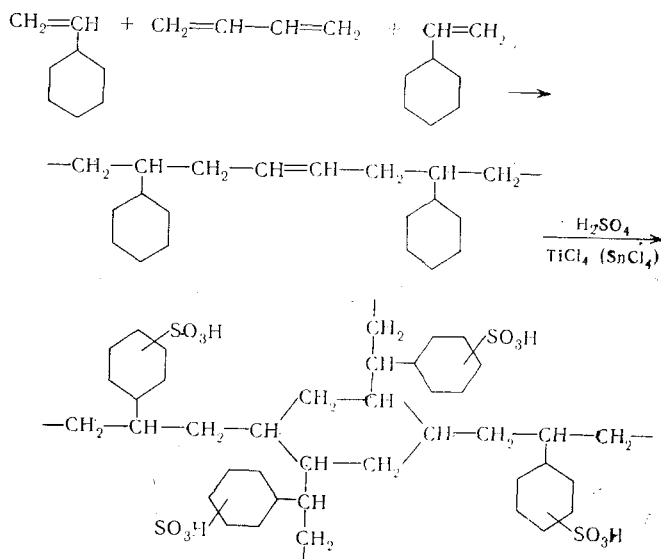
Для образования пленки можно использовать готовый каучуковый латекс. Технология этого способа обычно такова: армирующую ткань пропитывают бутадиенстирольным латексом, сушат и обрабатывают сульфлирующими или аминирующими агентами. Например, по методике, описанной в японском патенте¹⁴⁹, на стекловолокно наносят латекс, состоящий из 29% стирола и 71% бутадиена и высушенную пленку сульфатируют 96%-ной серной кислотой. Аналогично получены другие мембраны, описанные в^{70, 130}. Свойства данного типа мембран зависят от

толщины пленок, соотношения стирола и бутадиена, концентрации серной кислоты и времени обработки. Оптимальная концентрация серной кислоты — 96%, содержание стирола 40—50%.

Акира⁷⁹ предлагает синтез катионитовой мембраны, селективной по отношению к отдельным катионам. Матрицу, состоящую из стекловолокна и стиролбутадиенового латекса (1:1), помещали в 25%-ный водный раствор резорцина при 30° на 20 мин., а затем в водный раствор, содержащий HCl (20%) и CH₂O (15%) при 30°. Через полчаса мембрану промывали водой и 0,5 N NaCl. Наличие пространственной структуры способствует повышению селективности и улучшению других свойств мембраны⁷⁹.

Для образования сшитой структуры часто используют реакцию циклизации. Реакции этого типа могут осуществляться в присутствии таких реагентов, как TiCl₄ и SnCl₄. Более эффективный катализатор — TiCl₄. В его присутствии получают полимеры с большей степенью сшивки, а мембраны характеризуются более высокими электрохимическими показателями.

Японские химики^{189, 239} предлагают синтезировать катионо- и анионообменные мембраны на основе сополимера стирола и бутадиена, используя реакцию циклизации для сшивки. Преимущество этого метода заключается в одновременном протекании реакций в одну стадию. Механизм образования сшитого сульфированного полимера можно, вероятно, представить следующей схемой:



Для получения сильноосновной анионообменной мембраны применяют пленку сополимера бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином, которую обрабатывают метилиодидом. Недостаток таких мембран — возможность их использования только в растворах с pH < 6¹⁸⁵.

Методы синтеза матричных мембран имеют то преимущество, что обычно используется готовый сополимер и довольно просто получают пленки больших размеров. Однако в большинстве случаев мембраны не обладают достаточной механической прочностью для их практического использования.

Привитые мембраны. Мембраны со сравнительно высокими электрохимическими показателями и механической прочностью можно синтези-

ровать на основе привитых полимеров, образующихся в результате атаки основной цепи полимера иницирующими реакцию радикалами. В практике наиболее часто применяется иницирование УФ-лучами или источником Co^{60} . Кроме того, распространен метод образования радикалов за счет перекисных инициаторов. При синтезе привитых мембран на основе полимерных матриц, получаемых радиационной прививкой, источником облучения чаще всего служит Co^{60} , 246–259.

Для радиационной прививки в качестве основы берут полиэтиленовую, поливинилхлоридную, тефлоновую и др. пленки, в качестве прививаемых мономеров — стирол^{240, 245–254}, винилпиридин и его замещенные, метилакрилат, акрилонитрил^{255, 265}, винилтолуол, винилнафталин²⁵⁸ и др.

Баллантайн, Гляйнс, Эдлер, Метц³⁶³ изучали иницирование γ -лучами реакции образования привитых сополимеров на основе полиэтиленовых пленок и стирола.

Ионообменные мембраны, полученные методом прививки стирола (20–30%) к полиэтилену при дозе облучения 1,06 Мрад, обладают следующими показателями³⁶⁴: толщина влажных мембран $\sim 0,15$ мм, обменная емкость — 1,2 мг-экв/г; поверхностное электросопротивление в 0,6 N растворе KCl — 30 ом·см²; селективность — 91,0; сопротивление прорыву во влажном состоянии — 2,32 кг/см²; предел прочности при растяжении во влажном состоянии 147,7 кг/см²; удлинение — 190%³⁶⁴.

Связи C—NaI более чувствительные к атаке радикала и к реакции передачи цепи, чем связи C—H. Поэтому мембрану на основе поливинилхлорида получить легче, чем на основе полиэтилена.

При синтезе привитых полимеров, в том числе используемых для мембран, часто наблюдаются различные изменения, происходящие под действием радиации — образование химических связей, деструкция, окисление, газообразование, что отражается на свойствах конечных продуктов³⁶⁵.

Интересное обобщение, относящееся к действию излучений на виниловые полимеры, используемые обычно в синтезе ионообменных мембран, сделано Уоллом³⁶⁶: при облучении в отсутствие кислорода в полимерах, имеющих более высокую теплоту полимеризации, преобладают процессы сшивки; в полимерах, обладающих более низкой теплотой полимеризации, — процессы деструкции. Теплота полимеризации мала для напряженных молекул (поли- α -метилстирол) и высока для систем с пространственно ненапряженными молекулами (полистирол, полипропилен, полиэтилен). По-видимому, по этой причине для синтеза мембран предлагаются почти исключительно соединения последнего типа.

В работах Каргина, Черневой с сотр.^{71, 266} и др. описано получение гомогенных привитых мембран при иницировании УФ-лучами.

Ценфтман¹³² предлагает получать привитую ионообменную мембрану на основе сополимера стирола и полиэтилена. Прививка проведена в присутствии перекиси бензоила в среде инертного газа (N_2). После 0,5-часовой обработки матрицы хлорсульфоновой кислотой при 52° получают катионообменную мембрану с сопротивлением 37,7 ом·см² и селективностью 0,97.

С технической точки зрения применение радиационной полимеризации дает некоторые преимущества по сравнению с известными методами полимеризации. В частности, создаются возможности для устранения жестких условий проведения полимеризации, отпадает необходимость в применении дорогостоящих катализаторов, в полимере отсутствуют их следы. Значительно улучшаются возможности контроля за процессом полимеризации³⁶⁷.

Недостатком же радиационно привитых мембран является трудность получения их в промышленных условиях: до сих пор этот способ нахо-

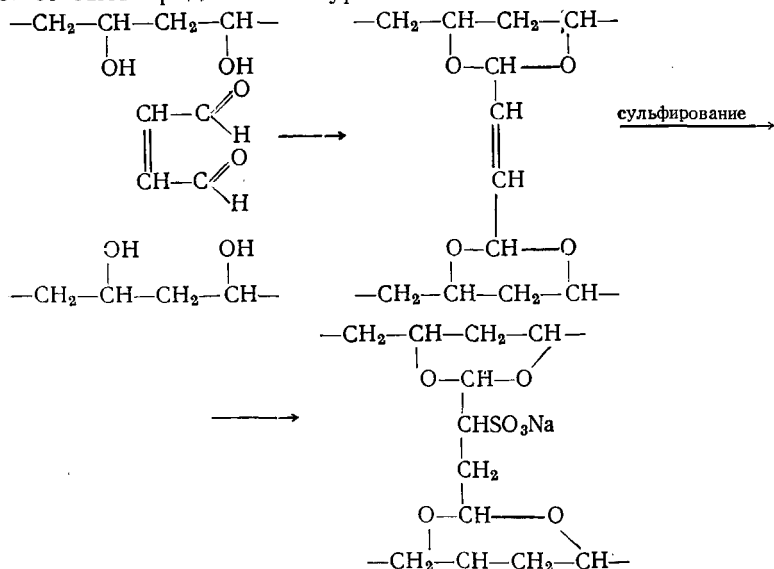
дится еще в стадии лабораторных исследований. Наибольший интерес представляют химические методы, поскольку они позволяют получать привитые полимеры желаемого состава и строения в чистом виде.

Пленочные мембраны. Во всех предложенных методах синтеза пленочных мембран берут готовые полимерные пленки — гидрофильные или гидрофобные. Инертная пленка преобразуется в ионообменную мембрану в одну стадию. Активные группы вводят обработкой сульфлирующими агентами, либо хлорметилированием с последующим аминированием. Мембраны на основе как гидрофильных, так и гидрофобных пленок часто имеют пониженную механическую прочность.

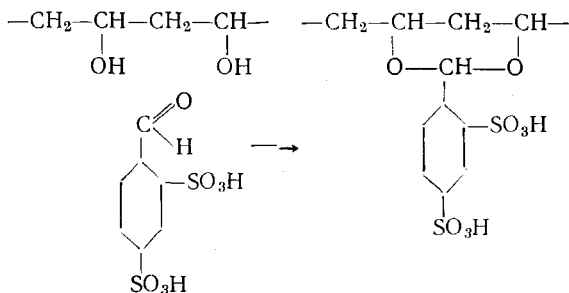
Мембраны на основе гидрофильных пленок. В качестве основы применяют целлюлозный материал: пергамент, хлопчатобумажную ткань, листы из ацетатцеллюлозы или целлофана, поливиниловый спирт. Мостикообразующими агентами могут служить полиизоцианаты, диметилладипамид, ксантогенаты и др. Применение пергаментной бумаги в качестве исходного материала при промышленном получении мембран больших размеров обаяно, главным образом, ее дешевизне и доступности. Способность мембран на основе пергаментной бумаги противостоять напряжениям, возникающим в процессе термообработки и при последующем погружении в воду, приписывают волокнистой структуре целлюлозной основы. Большое содержание воды в мембранах такого типа приводит к низкой селективности в сравнительно концентрированных растворах электролитов; электросопротивление таких мембран небольшое.

Несмотря на широкое использование мембран этого типа, они имеют ряд существенных недостатков: малая химическая устойчивость, в большинстве случаев громоздкий способ получения и т. д.

Гидрофильные пленки поливинилового спирта и целлюлозы могут быть модифицированы различными путями. Наиболее подходящий путь — ацеталирование или этерификация гидроксильных групп соединениями, содержащими в своем составе ионогенные группы^{158, 173, 176, 275–286}. Катионитовые мембраны на основе поливинилового спирта получают обработкой пленки в мягких условиях малеиновым диальдегидом с последующим присоединением бисульфита натрия¹⁵⁸. Реакция может быть представлена уравнением:



Прочность получаемых образцов больше, чем у вязкозных волокон, но обменная емкость порядка 0,2—0,25 мг-экв/г¹⁵⁸. Большой эффект достигается при использовании бензальдегид-2,4-дисульфокислоты:



Обработка формальдегидом сообщает мембранам водонерастворимость. Обменная емкость достигает 0,5—1,0 мг-экв/г¹⁵⁸.

Слабокислотные мембраны получены нагреванием поливинилового спирта высокой вязкости в течение 5—15 мин. при 173° в токе кислорода. Деструкция сопровождалась увеличением кристалличности, разрывом цепей, поперечной сшивкой и окислением до кетонных и COOH-групп. Мембраны, полученные термоокислительной деструкцией поливинилового спирта в более мягких условиях, обладали меньшей селективностью ¹⁷³.

Слабокислотные мембраны получены обработкой листов целлюлозы водным раствором фосфатов поливинилового спирта с последующим нагреванием при 150° в течение 15 мин. без катализатора¹⁷⁶. Обработкой пленок поливинилового спирта различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами получены анионообменные мембраны^{150, 177, 194}. При действии пиридина на сухую пленку поливинилового спирта при 100° в течение 2 ч. получена мембрана с низким сопротивлением. Водонепроницаемость (сшивка) достигается при обработке готового продукта органическим полиизоцианатом¹⁷⁷.

Мембраны на основе гидрофобных матриц. В данном случае основой мембран служат готовые промышленные пленки полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида, политрифторхлорэтилена и ряд других. Ионогенные группы вводят непосредственным сульфированием или аминированием пленки. Реагенты, применяющиеся обычно при этих реакциях, носят гидрофильный характер, совмещение их с гидрофобной пленкой плотной структуры происходит с трудом. При препаративном получении таких мембран возникает еще ряд других затруднений. Так, например, если толщина исходных гидрофобных пленок превышает 0,07—0,08 мм, то для полного набухания пленки требуется очень длительное время (обычно больше 24 час.). Более тонкие пленки легко деформируются, и полученные мембраны отличаются низкой механической прочностью. По-видимому, эти трудности, обычно возникающие при химической обработке гидрофобного листового материала, можно преодолеть, если использовать агенты, способствующие набуханию, или пластификаторы, присутствие которых облегчает сульфирование и положительно влияет на механические свойства мембран. Из пластификаторов наиболее часто используют фталаты.

Катионообменные мембраны преимущественно получают сульфированием, реже — фосфорилированием; анионообменные — хлорметилированием ароматических ядер с последующим аминированием или, в случае галогидсодержащих полимерных пленок, непосредственным аминированием.

С точки зрения переработки и химической стабильности полученных мембран наиболее удобна полистирольная пленка. Вестермарк¹⁴⁰ получил катионообменную мембрану обработкой листового полистирола серной кислотой в смеси с органическим растворителем. При действии сильного сульфорирующего агента (например, хлорсульфоновой кислоты) происходит сшивка через сульфоновые мостики. Недостаток этих мембран — малая механическая прочность.

Абрамс и Адриан¹⁷⁸ получили анионообменные мембраны из полистирола в листовой форме, действуя на материал смесью формальдегида, органической жидкости, содержащей кислород, и галоидсульфоновой кислоты. Эта смесь образует комплекс, который способен сшить линейную полистирольную матрицу. В то же время в полимерную структуру включаются активные группы, которые могут быть затем преобразованы в четвертичные основания обработкой соответствующими аминами. Отрицательная сторона этой методики в том, что галоидосульфоновый кислотно-формальдегидный комплекс постепенно стареет.

Чаше в качестве гидрофобной основы используют полиэтиленовую^{168, 287–292} и поливинилхлоридную пленки^{77, 293–297}. В связи с химической стойкостью этих пленок к действию серной кислоты сульфирование проводят преимущественно сильнодействующими агентами (хлорсульфоновой кислотой, олеумом, сульфохлоридом).

Васильев с сотр.²⁸⁹ получили гомогенные мембраны сульфированием полимерных пленок и исследовали возможность их применения в электрохимических процессах. Пленки полиэтилена высокого давления сульфировали серной кислотой, олеумом, или хлорсульфоновой кислотой при 30°; мембрана имела сопротивление 20 ом·см² в 10 N КОН и обменную емкость 1,5 мг-экв/г. При 40° хлорсульфоновая кислота разрушает пленки. Полиэтилен низкого давления разрушается хлорсульфоновой кислотой выше 50°, при 45–50° сульфирование дает мембрану с обменной емкостью 4 мг-экв/г. После 2 часов сульфирования кристалличность полиэтилена сохраняется, после 4 часов при 50° — разрушается полностью. По-видимому, переход кристаллической структуры мембраны в аморфную сопутствует сульфированию пленок по всей толщине, доказательством чему служит резкое повышение электропроводности мембран. При этом, конечно, возможны и процессы деструкции полиэтилена. В результате исследований выяснено, что полученные гомогенные мембраны ввиду их недостаточной механической прочности, химической стойкости и электропроводности не могут иметь практического применения.

Улучшение механической и химической стабильности достигается в том случае, когда матрица мембраны состоит из полимеров трифторхлорэтилена или тетрафторэтилена; однако эти мембраны обладают склонностью к межмембранным отложениям.

Описаны мембраны, полученные на основе поливинилиденфторида. Непосредственное сульфирование пленки поливинилиденфторида происходит в основном на поверхности вследствие затрудненного доступа в глубь полимера сульфорирующего агента. Сульфирование предварительно набухшей пленки из того же материала протекает по всему объему пленки. В этом случае наблюдается увеличение скорости сульфирования и получается мембрана с относительно малым электросопротивлением²⁵⁴.

Синтез ионообменных мембран на основе гидрофобных пленок не получил широкого распространения. Это связано с тем, что введение ионогенных групп в инертные пленки происходит в жестких условиях (высокая температура, сильные сульфорирующие агенты и т. п.) и вызывает деструкцию полимера. Вследствие различной химической природы

пленки и реагента, вводящего активные группы, распределение последних в мембране неравномерно. Это отрицательно сказывается на электрохимических свойствах синтезируемых мембран, которые в большинстве случаев обладают большим сопротивлением и низкой селективностью.

3. Интерполимерные мембраны

Этому типу мембран в последние годы уделяют все больше внимания, что вызвано интересным комплексом их свойств. Некоторые из них обладают высокими электрохимическими свойствами наряду с удовлетворительной механической прочностью. По свойствам и строению интерполимерные мембраны стоят близко к гомогенным, так как макромолекулы полиэлектролита и инертного полимера тесно переплетены друг с другом и образуют как бы одну фазу; однако химической связи при этом обычно не возникает.

Переплетение активного компонента мембраны с инертным должно затруднять и практически исключать его вымывание в процессе эксплуатации. Однако отсутствие сшивающих мостиков может являться предпосылкой к частичному постепенному вымыванию активного компонента.

Дайнелевые мембраны получили свое название от исходного продукта «Dunel» (сополимера винилхлорида и акрилонитрила)^{70, 76, 169}. В качестве полиэлектролита используют полистиролсульфокислоту, полиакриловую кислоту, сополимер малеиновой кислоты и винилметилового эфира, поливинилимидазол, полиамины и др. Смесь обоих полимеров растворяют в растворителе, который растворяет и гидрофильные полиэлектролиты, и гидрофобные инертные полимеры. Такому требованию удовлетворяют диметилформамид, диметилсульфоксид, γ -бутиролактон.

Впервые дайнелевые мембраны были синтезированы Грегором с сотр.^{18, 19, 157}. Метод синтеза катионообменной мембраны заключался в растворении полистиролсульфокислоты (23%) и дайнела (77%) в смеси циклогексанона и метанола с последующим отливом пленки при 50° и удалением растворителя. Для синтеза анионообменной мембраны предложено растворять линейный поливинилбензилтриметиламмонийхлорид (27%) с дайнелом в тех же растворителях. Такая мембрана обладает удельным электросопротивлением 200—300 ом·см в 0,1 N NaCl и селективностью порядка 99%.

Трудности изготовления дайнелевых мембран больших размеров, затраты больших количеств растворителей, сложность получения чистых полиэлектролитов и невысокая электропроводность синтезированных образцов создают препятствия для их промышленного использования.

Любман, Шостак и др.³¹⁶⁻³²⁹ предложили оригинальные способы синтеза интерполимерных мембран Анкалит К-1 и К-2. Первые получаются совмещением полистирола и полиэтилена на вальцах в присутствии углеродформальдегидной смолы, являющейся одновременно сшивающим агентом и пластификатором и понижающей температуру плавления обоих полимеров. Удельное электросопротивление мембраны не превышает 130 ом·см³¹⁶. Мембраны К-2 синтезированы растворением поливинилхлорида и стиролформальдегидной смолы в общем растворителе с последующим отливом пленки. Введение ионогенных групп (сульфирование) происходит одновременно со сшивкой. Реакция сшивки — сульфирования происходит при низкой температуре 0—20°³²⁰.

Введение в полимер сульфогруппы при повышенных температурах (80—100°) отрицательно сказывается на прочности мембран. С этой точки зрения следует отметить мембраны Анкалит К-2, при синтезе ко-

торых реакция сшивки осуществляется при температуре, близкой к нулю, и проходит с большой скоростью.

Активированные интерполимерные мембраны. Эти мембраны приобретают в последние годы все большее значение. Совмещение готовой полимерной инертной пленки с мономером, который активируется при дальнейшей обработке, может обеспечить получение механически прочных мембран, обладающих достаточно высокими электрохимическими показателями.

В качестве полимера, в который вводят ионогенные группы, обычно используют полистирол^{74, 309, 311}, его сополимер с дивинилбензолом^{306, 308, 310, 313, 315} или бутадиеном^{184, 185}, сополимер стирола, дивинилбензола и метилвинилкетона³¹². Полиэтилен^{306-310, 316, 317}, поливинилхлорид^{311, 315, 332}, полипропилен³⁰³, поливинилиденхлорид^{313, 314} применяются в виде пленок.

Синтез интерполимерных мембран активацией готовой термопластичной пленки осуществляется следующим образом: пропитывание исходного полимера в мономере или в смеси мономеров, их полимеризация (или сополимеризация) внутри пленки в присутствии инициатора, введение ионогенных групп обычными методами.

Активированным интерполимерным мембранам, по-видимому, будет отведена главная роль в электродиализных процессах, хотя в настоящее время большинство из них обладает недостаточно низким электросопротивлением ($\sim 150-300 \text{ ом} \cdot \text{см}$).

Перечисленные методы не обеспечивают получения высоких показателей электрохимических свойств, кроме того, редко получаются мембраны с высокой механической прочностью.

* * *

Несмотря на большой размах исследований, проблема синтеза ионитовых мембран остается нерешенной. Срок службы даже лучших из них не превышает 3—5 лет, в то время как для ионообменника гранульной формы он достигает иногда полутора десятка лет. Практически не разработаны методы синтеза мембран, обладающих избирательными свойствами к отдельным ионам одного и того же знака заряда. Теоретические исследования в области мембранных процессов значительно обгоняют соответствующие работы в области синтеза мембран. Актуальной проблемой является также создание биологически активных мембран, которые могли бы выполнять функции мембран животных и растительных организмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Т. Шостак, Б. Г. Горохолинский, Ионообменные смолы, Свердловск, Изд. УФ. АН СССР, 1960.
2. T. Rabek, Teoretyczne Podstawy Syntezy Polielektrolitów i wymiennicy Ionowych, Warszawa, 1960.
3. J. S. Farrell, R. N. Smith, Ind. Eng. Chem., **54**, 29 (1962).
4. F. Bergsma, C. H. A. Kruissink, Fort. Hochpolym.-Forsch, Berlin, 1961 307.
5. N. Krishnaswamy, J. Scient. and Ind. Res., **20A**, 256 (1961).
6. N. Krishnaswamy, Там же, **24**, 244 (1965).
7. R. Kunin, F. X. McGarvey, Anal. Chem., April Annual Reviews, 1962.
8. R. Kunin, F. X. McGarvey, Ind. Eng. Chem., **54**, № 7, 49 (1962).
9. C. Gachet, Chim. mod., **6**, 41 (1961).
10. M. Doucet, Techn. tijdschr. U. J. Lv, **90**, 17 (1962).
11. V. Srb, Chem. Listy, **56**, 1302 (1962).
12. Ямабэ Такэо, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, **15**, 137 (1961); РЖХим., **1962**, 24П272.
13. Сугихара Мидзуо, Сайсин-но кагаку то соно оё, **10**, 176 (1958); РЖХим., **1960**, 40889.

14. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, в сб. Синтез и свойства высокомолекулярных соединений, Труды Ин-та химии, **11**, 56 (1964).
15. M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, J. Phys. Chem., **54**, 204 (1950).
16. G. Z. Maneske, Там же, **56**, 201, 193 (1952).
17. K. Sollner, R. Neihof, J. Biochem. Biophys. Chem., **33**, 166 (1951).
18. H. P. Gregor, H. Jacobson, J. Phys. Chem., **61**, 141 (1957).
19. H. P. Gregor, D. M. Wetstone, Ztschr. Electrochem., **62**, 274 (1958).
20. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, Н. Я. Любман, В. Л. Бесман, К. Ж. Кулумбетова, в сб. Теория и практика ионного обмена, Алма-Ата, АН КазССР, 1963, стр. 113.
21. Ф. Т. Шостак, В. Л. Бесман, Л. А. Шишлянников, А. А. Цхай, Н. Я. Любман, Ф. А. Кацович, см. ¹⁴, стр. 170.
22. В. Л. Бесман, М. В. Виттих, Ф. Т. Шостак, Л. А. Шишлянников, А. А. Цхай, А. Н. Прима, в сб. Опреснение соленых вод, М., ЦБНТИ, 1966, стр. 26.
23. Японск. пат. 21861 (14.2.1961); РЖХим., **1963**, 11Т379.
24. Японск. пат., 15012 (11.10.1960); РЖХим., **1963**, 11Т380.
25. А. А. Куницкий, А. А. Зайцев, Р. Т. Родин, Авт. свид. СССР, 143731 (21.3.1960).
26. В. А. Клячко, Материалы совещания по примен. ионного обмена в цветной металлургии, М., **1957**, стр. 48—50.
27. M. H. Arnold, L. R. Seaborne, Ind. Chem., **342**, 295 (1953).
28. Японск. пат. 11631 (22.3.1960); С. А., **56**, 2292в (1962).
29. Пат. ФРГ, кл. 71С, 211₁₄, 1043143 (24.12.1958); РЖХим., **1960**, 12, 50121.
30. I. A. Shuffe, J. Chem. Educ., **38**, 17 (1961).
31. Л. А. Шутковская, В. Г. Лаппо, С. Н. Гвоздева, Гигиена и санитария, **1962**, № 6, 29—34.
32. Ф. Т. Шостак, Б. И. Середин, Н. Я. Любман, А. А. Цхай, см. ¹⁴, стр. 64.
33. Ам. пат., кл. 204—180, 3003940 (10.10.1961); РЖХим., **1963**, 9И211П.
34. Ам. пат., кл. 204—151, 3074863 (22.1.1963); РЖХим., **1964**, 23И286П.
35. W. H. Baldwin, D. L. Holcomb, J. S. Johnson, J. Polymer Sci., **A3**, 833 (1965).
36. В. А. Клячко, см. ²⁰, стр. 110.
37. Материалы I-го междунар. конгресса по опреснению вод, Вашингтон, 1966.
38. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, Н. Я. Любман, Металлург. пром. Казахстана, **1962**, № 2, 94.
39. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, Н. Я. Любман, Там же, **1962**, № 3, 40.
40. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, Н. Я. Любман, Там же, **1962**, № 4, 37.
41. Японск. пат. кл. 13Д122, 1883 (8.3.1963); РЖХим., **1964**, 21Л145.
42. Англ. пат., кл. 1 (1) 1, 905, 101 (5.9.1962); С. А., **58**, 1145h (1963).
43. В. А. Клячко, Зав. лаб., **23**, 1049 (1957).
44. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, Атомная энергия, **10**, 530 (1961).
45. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман, Ионообменные мембраны и их применение, М., Госатомиздат, 1961.
46. Matsuda Yoshuharu, Ishino Toshio, Technol. Repts Osaka Univ., **13**, 207 (1963).
47. Япон. пат., кл. 57А0, 10412 (12.6.1964); РЖХим., **1966**, 21Л150.
48. Исино Тосио, Тамура Хидэо, Мацуда Йосихару, Denki Kagaku, **33**, № 10, 758 (1965); РЖХим., **1967**, 1Л224.
49. C. Verber, Rev. energ. prim., **2**, № 2, 5 (1966); РЖХим., **1967**, 6Л231.
50. Японск. пат., кл. 57А0, 23582 (22.10.1964); РЖХим., **1967**, 8Л221.
51. E. M. Cohn, Fuell Cell. Syst., Washington, D. C., Am. Chem. Soc., **1965**, 1—8.
52. C. Vanleughenaghe, Rev. energ. prim., **2**, № 2, 8 (1966); РЖХим., **1967**, 5Л198.
53. Деминерализация методом электродиализа, под ред. Дж. Р. Вильсона, Госатомиздат, М., **1963**.
54. Y. F. A. Hasenberg, Dechema monographien, **1963**, 47, N R 805—847.
55. Пат. ФРГ, кл. 12d, 1083230 (15.6.1960); С. А., **56**, 9896f (1962).
56. I. Billiter, Trans. Electrochem. Soc., **70**, 409 (1936).
57. H. G. Elias, H. Schlumpf, Helv. chim. acta, **47**, 1503 (1964).
58. C. Hangaard, Nature, **146**, 66 (1938).
59. C. E. Marshall, J. Phys. Chem., **43**, 1155 (1939).
60. A. Giulio, Atti Acad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis. mat. e nature, **31**, 427 (1961); С. А., **57**, 4069b (1962).
61. Е. А. Матерова, П. А. Скабичевский, ЖФХ, **38**, 676 (1964).
62. Н. Ф. Карпова, А. Н. Долженкова, Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим. **16**, № 3, 117 (1957).
63. V. Freise, Ztschr. Phys. Chem., **15**, 48 (1958).
64. E. A. Hauser, D. S. Le Beau, J. Phys. Chem., **42**, 961 (1938).
65. Австр. пат., кл. 12f 22, 222, 133 (10.7.1962), РЖХим., **1964**, 8Л186.

66. А. Б. Сигодина, Е. П. Чернева, В. А. Каргин, в сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», М., 1964, стр. 76.
67. Японск. пат. 5388 (18.5.1960); РЖХим., 1961, 20П346.
68. Японск. пат. 12549, (31.8.1962); РЖХим., 1963, 18Т245.
69. Японск. пат. 24595 (18.10.1963); С. А., 60, 5711а (1964).
70. Англ. пат., кл. 2 (6)р, 916087 (16.1.1963); С. А., 58, 8107е (1963).
71. Е. П. Чернева, В. А. Каргин, А. Б. Сигодина, Авт. свид. СССР, 141621 (16.10.1961).
72. Пат. ГДР. кл. 121, 138, 18357 (29.3.1960); С. А., 55, 6732е (1961).
73. Ам. пат., кл. 204—301, 2741595 (10.4.1956); С. А., 50, 9187f (1956).
74. Англ. пат., кл. 2(6)р, 7d 862229 (8.3.1961), РЖХим., 1962, 15П184.
75. Takeo Yamabe, Tatsuo Tanaka, Manabu Sano, Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 1907 (1960); С. А., 57, 2884е (1962).
76. Ам. пат., кл. 204—180, 3004904 (17.10.1961); С. А., 57, 100d (1962).
77. R. Bloch, O. Kedem, D. Voisi, Nature, 199, 802 (1963).
78. Козако Ю дзиро и др. Scient. Rept. Toyo Soda, 6, № 2, 44 (1962); РЖХим., 1964, 6Б 738.
79. Нисихара Акира. Япон. пат., кл. 26Д2, 6647 (21.5.1963); РЖХим., 1965, 80527.
80. Японск. пат., кл. 42a1, 3164 (14.4.1961); РЖХим., 1962, 5Т165.
81. Ам. пат., кл. 18—57, 3069728 (25.12.1962); С. А., 58, 6995е (1963).
82. Японск. пат. 11021 (12.8.1960); С. А., 56, 1622 (1962).
83. Ода Йосио, Rept. Res. Lab., Asahi-Glass Co., 1963, 13, No 1, 39; РЖХим., 1964, 10С497.
84. D. L. Erikson, J. Glater, J. W. McCultchan, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Developm., 5, 205 (1966).
85. S. Sourirajan, J. Appl. Chem., 14, 506 (1964).
86. Ам. пат. кл. 260—2.1, 3094494 (18.6.1963); РЖХим., 1965, 8С529.
87. Англ. пат., кл. 2(6)р, 895082 (2.5.1962); С. А., 57, 11450h (1962).
88. Ам. пат., кл. 117—16, 3022187 (20.2.1962); С. А., 57, 2027d (1962).
89. Чехосл. пат., кл. 12d 28, 99371 (22.4.1958); С. А., 56, 6184g (1962).
90. Jan van Oss Karel. J. Chim. Phys. et Phys.-chim. biol., 60, 648 (1963); РЖХим., 1964, 4Б702.
91. N. P. Survanarayana, K. M. Joshi, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1491 (1964).
92. W. E. Skiens, H. I. Mahor, Там же, 7, 1549 (1963).
93. P. H. Seaman, J. Appl. Chem., 14, 229 (1964).
94. S. Sourirajan, Ind. Eng. Chem., Fundament, 2, 51 (1963).
95. P. Luger, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 68, 352 (1964); РЖХим., 1965; 3Б831.
96. Kobatake Yonosuke, Fujita Hiroshi, Kolloid-Ztschr., Ztschr. Polymere, 196, 58 (1964).
97. Kobatake Yonosuke, Fujita Hiroshi, J. Chem. Phys., 40, 2219 (1964).
98. H. Y. Elias, H. Schlumpt, Helv. chim. acta, 47, 1503 (1964); РЖХим., 1965, 7С19.
99. I. G. McKelvey, K. S. Spiegler, M. R. J. Wyllie, Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser., 55, No. 24, 199 (1959).
100. Сакагүти Йоисито, Ямамото Масая, Фукудзүми Хидэясу, Симидзу Хироси, Косака Кэндзи, Адзүми Такацүгу, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 15, 162 (1961); РЖХим., 1962, 21К117.
101. J. Orssaund, Entropie, 1966, No. 8, 20—32.
102. E. Wegelin, Süßwasser aus dem Meer, Frankfurt/Main, Dtsch. Ges. Chem. Apparates: Weinheim, Verl. Chem. GmbH, 1962, стр. 427.
103. S. Loeb, F. Milstein, Там же, стр. 707.
104. G. B. Wills, E. N. Lightfoot, Ind. Eng. Chem., Fundament. 5, 114 (1966).
105. N. N. Li, R. B. Long, E. J. Henley, Ind. Eng. Chem., 57, № 3, 18 (1965).
106. D. Vos Kenneth, A. P. Hatcher, U. Merten, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Developm., 5, 211 (1966).
107. S. Loeb, S. Manjikian, Там же, 4, 207 (1964).
108. E. Glueckauf, Nature, 211, 1227 (1966).
109. W. Banks, A. Sharples, J. Appl. Chem., 16, № 1, 28 (1966).
110. W. Banks, A. Sharples, Там же, 16, No. 3, 94 (1966).
111. W. Banks, A. Sharples, Там же, 16, No. 5, 153 (1966).
112. E. Glueckauf, First International Symposium on Water Desalination, Washington, D. S., 1965, SWD/1.
113. R. B. Hodgdon, J. R. Boyack, J. Polymer Sci., A—3, 1463 (1965).
114. H. Vink, Там же, A—2, 830 (1966).
115. V. Stannett, G. Meyerhoff, Там же, B4, 899 (1966).
116. R. E. Kesting, I. Berlin, J. Appl. Polymer Sci., 10, 961 (1966).
117. J. R. Kuppers, N. Harrison, J. Johnson, мл, Там же, 10, 969 (1966).
118. R. E. Kesting, M. K. Barsh, A. I. Vincent, Там же, 9, 1873 (1965).

119. Saline water conversion reports, 1963, Washington, D. S., U. S. Govt Print., Office, 1964, стр. 28—33, 41.
120. Ам. пат., кл. 210—19, 3206397 (14.9.1965); РЖХим., 1965, 18Л194П.
121. Ам. пат., кл. 210—23, 3132094 (5.5.1964); РЖХим., 1966, 20И276П.
122. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, ДАН, 144, 1307 (1962).
123. Е. Б. Тростянская, Г. З. Нефедова, Высокомол. соед., 5, 49 (1963).
124. Сога Киёми, Томидзава Сигэру, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 16, № 1, 24 (1962); РЖХим., 1963, 15Б570.
125. Е. Б. Тростянская, Г. З. Нефедова, Высокомол. соед., 7, 1767 (1965).
126. Е. П. Чернева, А. А. Эфендиев, В. А. Каргин, Н. Н. Туницкий, Авт. свид. СССР, кл. СО1в, 12, 31, 148796 (18.2.1965).
127. В. С. Титов, Хим. наука и пром., 4, 137 (1959).
128. Японск. пат., кл. 26Д22, 1247 (3.7.1953); РЖХим., 1965, 8С525.
129. Японск. пат., 8743 (25.9.1959); РЖХим., 1963, 11Т371.
130. Иосикава Садао, Утида Ясудзо, Ямамото Акира, Утинума Кадзуо и др. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 866 (1963); РЖХим., 1964, 10С496.
131. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. химии, 27, 1084 (1958).
132. Англ. пат., кл. 2(6)р7а, 863862 (29.3.1961); С. А., 55, 20262с (1961).
133. Японск. пат., кл. 79а441, 4025 (14.6.1955) РЖХим., 1958, 69244.
134. А. С. Тевлина, Я. С. Линдеман, И. П. Лосев, см.²⁰, стр. 68.
135. Ам. пат., кл. 204—151, 2636852 (28.4.1953); С. А., 47, 6800b (1953).
136. T. R. E. Kressman, Nature, 165, 568 (1950).
137. Ам. пат., кл. 204—151, 2702272 (15.2.1955); С. А., 49, 6751i (1955).
138. Ам. пат., кл. 18—58, 2730768 (31.1.1956); С. А., 50, 6711f (1956).
139. Англ. пат., кл. 96в, 813606 (21.5.1959); С. А., 53, 16436а (1959).
140. I. Westermarck, Acta Chim. Scand., 6, 1194 (1952).
141. Англ. пат., кл. 2(6)р7а, 795379 (21.5.1958); С. А., 52, 20779d (1958).
142. Англ. пат., кл. 2(6)р7а, 794426 (5.5.1958); С. А., 52, 20777d (1958).
143. Японск. пат., кл. 52С2, 91 (17.1.1959); РЖХим., 1961, 10П190.
144. Японск. пат., кл. 69С2, 1891 (22.3.1961); РЖХим., 1962, 21П254.
145. Masato Nishimura, So Kobayashi, Mizuho Sighara, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1930, (1959); С. А., 57, 12714f (1962).
146. Японск. пат., кл. 30а3, 4210 (27.4.1961); РЖХим., 1963, 11Т368.
147. A. S. Basu, J. Indian Chem. Soc., 39, 615 (1962); РЖХим., 1963, 20Т194.
148. В. С. Титов, Бюлл. цвет. метал., 4, 29 (1958).
149. Японск. пат. 13009 (9.9.1960); РЖХим., 1962, 18П336.
150. Японск. пат., 4790 (9.5.1960); С. А., 53, 17954b (1961).
151. Японск. пат., 15218 (13.10.1960); С. А., 57, 1096e (1962).
152. Чехосл. пат., кл. 39в22₀₆, 105442 (15.11.1962); С. А., 60, 4309с (1964).
153. Оноуе Ясухару, Mizutani Yukio, Takasaki Yoshiharu, J. Electrochem. Soc. Japan, 29, 220 (1961); РЖХим., 1963, 11Т745.
154. Оноуе Ясухару, Mizutani Yukio, Yamane Reiichi, Takasaki Yoshiharu, J. Electrochem. Soc. Japan, 29, 229 (1961); РЖХим., 1963, 11Т748.
155. Японск. пат., 16037 (24.10.1960); РЖХим., 1963, 11Т373.
156. В. Bailey, J. Appl. Polymer Sci., 6, 523 (1962).
157. Кан Хак Мин, Хван Дек Сен, Хвахак ка хвахак коноп, 10, 10 (1966); РЖХим., 1967, 11С607.
158. Л. А. Вольф, А. И. Месс, С. А. Инкина, Ж. прикл. химии, 35, 2047 (1962).
159. Японск. пат., 10123 (28.7.1960); РЖХим., 1961, 20П347; С. А., 56, 1622е (1962).
160. Англ. пат., кл. 2(6)р7а, 873520 (19.5.1958); С. А., 56, 1622е (1962).
161. Японск. пат., кл. 26В12, 3593, (17.4.1963); РЖХим., 1965, 4С518.
162. Ам. пат., кл. 204—296, 2820756 (21.1.1958); С. А., 52, 5702е (1958).
163. Англ. пат., кл. 41а, 823077 (4.11.1959); РЖХим., 1961, 22П172.
164. Ам. пат., кл. 260—2.1, 3024207 (6.3.1962); С. А., 57, 8752g (1962).
165. Японск. пат., 7688 (22.6.1960); С. А., 57, 6155h (1962).
166. Бельг. пат. 617917 (14.9.1962); С. А., 58, 8107d (1963).
167. Японск. пат. кл. 26В12, 3592 (17.4.1963); С. А., 59, № 7, 7727; РЖХим., 1965, 4С517.
168. Израил. пат. 14720 (25.1.1962); С. А., 56, 8927g (1962).
169. Японск. пат., 9169 (30.6.1961); РЖХим., 1963, 9Т349.
170. Японск. пат., кл. 69с2, 1892 (22 марта 1961); РЖХим., 1962, 24П555.
171. Японск. пат., 6387 (1957); С. А., 52, 20778g (1958); Англ. пат., кл. 2(6)р7а, 797191 (25.6.1958); С. А., 53, 2509i (1959).
172. Ам. пат., кл. 309—51, 3055729 (25.9.1962); С. А., 58, 634h (1963).
173. T. M. Ellison, H. G. Spencer, J. Polymer. Sci., B1, 707 (1963).
174. Ам. пат., кл. 260—21, 2768990 (1956); С. А., 51, 2515f (1957).
175. Ам. пат., кл. 204—180, 2800445 (23.7.1957); С. А., 51, 15838е (1957).

176. Ам. пат., кл. 260—2.1, 2609360 (2.9.1952); С. А., 47, 920g (1953).
177. Ам. пат., кл. 136—107, 2648717 (11.8.1953); С. А., 47, 10384с (1953).
178. Ам. пат., кл. 260—2.1, 2900352 (18.8.1959); РЖХим., 1961, 23П223.
179. Англ. пат., кл. 2(6)р2а, 793212 (9.4.1958); С. А., 52, 16655f (1958).
180. Японск. пат., 12915 (15.6.1963); С. А., 59, 8944g (1963).
181. Пат. ГДР, кл. 39с, 25/01 (С08f), 25043 (9.4.1963); РЖХим., 1964, 9С518.
182. Японск. пат., кл. 13С32, 1882 (8.3.1963); РЖХим., 1964, 19С468.
183. Хани Хироти, Коно Кинъити, Repts. Res. Lab., Asahi Glass Co., 14, 145 (1964); РЖХим., 1965, 15с595.
184. Японск. пат., кл. 42а4, 645 (12.2.1959); РЖХим., 1961, 9П198.
185. Японск. пат., 15258 (1961); С. А., 56, 10408d (1962).
186. Н. Е. Ганулевич, А. Б. Пашков, Е. И. Семенова, Е. И. Краевская, Авт. свид. СССР 146940 (28.4.1962); Бюлл. изобр., 1962, № 9, 51.
187. Японск. пат., кл. 13С13101, 4332 (24.4.1963); РЖХим., 1964, 10С495.
188. Нисихара Акира, Repts Res. Lab., Asahi Glass Co., 13, № 2, 127 (1964); РЖХим., 1964, 20С510.
189. Нисихара Акира, Минэки Ясунобу, Там же, 11, № 1, 54 (1961); РЖХим., 1962, 24П273.
190. Пат. ФРГ, кл. 31с4, 1148970 (22.5.1963); С. А., 59, 4126h (1963).
191. Hsiu-Ch'ang Chu, Hua Hsueh Tung Pao, 1958, 711; С. А., 56, 13090b (1962).
192. W. Juda, A. A. Kasper, Ам. пат., кл. 260—2.1.2731425 (17.1.1956); С. А., 50, 7350a (1956).
193. Оноуе Yasuharu, Mizutani Yukio, Igumi Yizuke, J. Electrochem. Soc., Japan., 29, 231 (1961).
194. Японск. пат., 8596 (24.6.1961); РЖХим., 1962, 23П500.
195. Японск. пат., 7895 (17.6.1961); РЖХим., 1963, 20Т195П.
196. Англ. пат., кл. 2(5)р4а, 743926 (25.1.1956); РЖХим., 1959, 55529.
197. Англ. пат., кл. 2(6)р, 907079 (3.10.1962); С. А., 58, 635d (1963).
198. Японск. пат., кл. 122d103, 790 (17.2.1961); РЖХим., 1963, 17Т245.
199. Ам. пат., кл. 264—178, 3233026 (1.2.1966); РЖХим., 1967, 11С611.
200. Н. Jacobson, J. Phys. Chem., 66, 570 (1962).
201. Masato Nichimura, Koji Takasu, Mizuho Sugihara, Kogyo Kagaku Zasshi, Ind. Chem. Sect., 64, 587 (1961); С. А., 57, 4872h (1962).
202. Masato Nishimura, Glishi Uchiyama, Misuho Sugihara, Kogyo Kagaku, Sci. Ind., 36, 198 (1962); С. А., 57, 4874a (1962).
203. Японск. пат., 14531 (3.10.1960); РЖХим., 1963, 17Т247.
204. К. Н. Meyer, J. F. Sievers, Helv. chim. acta, 19, 649, 665 (1936); 20, 634 (1937).
205. Ам. пат., кл. 204—296, 2903406 (8.9.1959); РЖХим., 1961, 19П184.
206. Англ. пат. 18436 (1956). См.⁵³, стр. 134.
207. Р. Н. Carnell, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., 55, 161, 233 (1961).
208. Пат. ФРГ, кл. 39н22а, 1116896 (17.5.1962); РЖХим., 1963, 9Т179.
209. Японск. пат., кл. 13С131—1, 2445 (17.2.1966); РЖХим., 1967, 13С629.
210. Хираго Хисао, Сэкино Масакадзу, Repts Res. Lab., Asahi Glass Co, 13, № 177 (1963); РЖХим., 1964, 10С499.
211. Ам. пат., кл. 204—195, 2614976, (21.10.1952); С. А., 47, 1439i (1953).
212. D. K. Hale, D. McCauley, J. Disc. Faraday Soc., 1956, № 21, 208.
213. Англ. пат., кл. 1(1)e, 818031 (12.8.1959); РЖХим., 1961, 22П163.
214. Японск. пат., кл. 7720 (3.9.1959); С. А., 52, 14031 (1958).
215. Пат. ГДР, кл. 39в, 22/06, (С08f3), 38391 (15.7.1965); РЖХим., 1961, 15С656.
216. Японск. пат., кл. 25Н611.1, 19037 (5.9.1964); РЖХим., 1967, 8И372.
217. Японск. пат., кл. 26В0, 27861 (4.12.1964); РЖХим., 1967, 7С628.
218. Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Усп. химии, 30, 916 (1961).
219. В. С. Титов, В сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 136—143.
220. А. Б. Пашков, Е. И. Семенова, Пластмассы, 1966, № 7, 70.
221. А. Б. Пашков, К. М. Салдадзе, Е. И. Семенова, И. А. Пучкова, Там же, 1965, № 11, 39.
222. Б. Н. Ласкорин, Е. И. Семенова, Н. М. Смирнова, Авт. свид. СССР, кл. 39в, 22/01; (С08g), 172485 (24.7.1965).
223. В. С. Титов, в сб. «За техн. прогресс», Кишинев, ГНТК, 1958, 33—46.
224. Пат. ФРГ, кл. 12d104, 1049360 (23.7.1959); РЖХим., 1961, 9П197.
225. Ам. пат., кл. 260—2.2, 3207708 (21.9.1965); РЖХим., 1966, 24С718.
226. Пат. ФРГ, кл. 81, 4, (Д06п), 1196160 (10.3.1966); РЖХим., 1966, 7С629.
227. Оноуе Yasuharu, Mizutani Yukio, Takazaki Yoshihara, J. Electrochem. Soc. Japan, 29, 223 (1961); РЖХим., 1963, 115746.
228. Японск. пат., 14012 (1961); С. А., 56, 7522с (1962).
229. Японск. пат. 12942 (8.9.1960); РЖХим., 1963, 20Т193.
230. Голланд. пат., кл. 12d, 25с, 4 (12d, 25с, 2в); (В01d), 110082, (15.12.1964); РЖХим., 1966, 18с625.

231. Голланд. пат., кл. 12d, 25c, 4 (12h5); (B01d), (B01k), 109040 (17.8.1964); РЖХим., 1966, 13С626.
232. Нисимура Масато, Аояма Акэми, Сугихара Мидзуо, Sci. a. Ind., 39, 689 (1965).
233. Пат. ГДР, кл. 39c, 25/01, (C08f), 36788 (15.2.1965); РЖХим., 1965, 22С510.
234. Ам. пат. кл. 204—196, 2962454 (29.2.1960); РЖХим., 1962, 21П250.
235. Японск. пат., кл. 13Д22, 15653 (4.8.1964); РЖХим., 1966, 22С646.
236. P. Rosenblum, A. S. Tombalakian, W. F. Graydon, J. Polymer Sci., A—1, 4, 1703 (1966).
237. А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Т. А. Васильева, Ж. прикл. химии, 38, 2869 (1965).
238. А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Г. С. Колесников, Пластмассы, 1966, № 3, 66—69.
239. Yoshikawa Sadao, Uchida Yasuzo, Kuwata Tsutomu, Suswasser aus dem Meer, Frankfurt/Main, Dtsch. Ges. Chem. Apparatewes; Weinheim, Verl. Chem GmbH, 1962, стр. 515—527.
240. J. Вонг и др. J. Polymer Sci., 19, 219 (1956).
241. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, И. П. Лосев, В сб. Химические свойства и модификации полимеров, 1964, 22, 189.
242. А. С. Тевлина, И. П. Лосев, С. В. Котлярова, Авт. свид. СССР, кл. 39в, 22/06, 39с, 30, 39с, 25/01, (C08f, C08h), 163348 (27.4.1962).
243. Японск. пат., 13788 (12.9.1962); РЖХим., 1963, 18Т239П.
244. Японск. пат., 13791 (19.9.1962); РЖХим., 1963, 22С245.
245. Ам. пат., кл. 204—162, 3087880 (30.4.1963); С. А., 59, 4127а (1963).
246. Венгер. пат., 148538 (30.10.1961); С. А., 58, 3524С (1963).
247. J. Sipos, T. Czvikovszky, Magy. Kem. Lapja, 17, 368 (1962); С. А., 58, 5839а (1963).
248. Японск. пат., 26В022, 11275 (5.7.1963); РЖХим., 1965, 8С528.
249. Tetsuya Uchino, Hiroshi Hani, Asahi Garasu Kenkyu Hokoku, 10, 17 (1960), С. А., 56, 10392d (1962).
250. Н. Е. Ганулевич, В. С., Титов, А. Б. Пашков, Е. И. Краевская. Авт. свид., СССР, 148906 (20.7.1962).
251. Р. С. Климанова, В. И. Серенков, Н. С. Тихомирова, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 501—506.
252. Англ. пат., кл. 2(6)р2а, 872217 (17.6.1957); С. А., 56, 593с (1962).
253. Англ. пат., кл. 2(6)g, 926477 (15.5.1963); С. А., 59, 4127е (1963).
254. J. Epper, Chem. Prumysl, 13, (6), 333 (1963).
255. Японск. пат., кл. 26В022, 10993 (2.7.1963); РЖХим., 1965, 16С531.
256. Masaya Yanagita, Hiroshi Kawabe, Kenichi Shinohara, Toshiaki Takamatsu, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 56, 218 (1962); С. А., 58, 1593h (1963).
257. Ам. пат. 2984623 (16.5.1961); РЖХим., 1962, 19П230.
258. Японск. пат. 14644 (29.8.1961); РЖХим., 1963, 7Т163.
259. Л. Л. Кочергинская, Н. Д. Розенблюм, Х. А. Стасюк, Высокомол. соед., 4, 633 (1962).
260. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Там же, 6, 2073 (1964).
261. Израил. пат., 17121 (22.8.1963); С. А., 59, 1417g (1963).
262. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Л. А. Ганжа, Высокомол. соед., 8, 297 (1966).
263. А. С. Тевлина, Г. С. Колесников и др., Высокомол. соед., 9, 2473 (1967).
264. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Высокомол. соед., 5, 44 (1963).
265. L. Wuckel, T. Czvikovszky, H. I. Heinrich, H. Langner, E. Sporkenbach, Monatsber., 6, 484 (1964); РЖХим., 1965, 10С560.
266. В. А. Каргин, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, Р. Ш. Насырова, Авт. свид. СССР, 146039 (6.4.1962).
267. З. А. Роговин, А. А. Конкин, Ю. Г. Кряжев, У. Жун-Дуй, Авт. свид. СССР, кл. 29в, 3/65, (D01f), 160267 (16.1.1964).
268. E. Bortel, M. Leszko, A. Russer, Fesz. nauk. Uniw. jagiell, 1965, No. 110, 211. РЖХим., 1966, 13С624.
269. S. Munari, F. Vigo, G. Tealdo, C. Rossi, J. Polymer Sci., B4, 547—549 (1966).
270. Пат. ГДР, кл. 39с, 25/01, (C08f), 41709 (5.10.1965); С. А., 64, 11405h (1966).
271. В. F. Schwenker, E. Расу, Тарри, Хим. и техн. полим., 1965, № 5, 115.
272. Н. Д. Розенблюм, Л. Л. Кочергинская, Л. Г. Житкова, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, П. В. Чепель, Ю. В. Воропаев, Х. А. Стасюк, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», М., 1966, стр. 179—181.
273. Л. Л. Кочергинская, Н. Д. Розенблюм, Х. А. Стасюк, Л. Г. Житкова, А. Г. Брегер, Ж. прикл. химии, 38, 2662 (1965).
274. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Б. Б. Левин, И. Н. Фетин, Авт. свид. СССР, кл. 39с, 25/01; (C08f), 173407 (28.8.1965).

275. Японск. пат., 8597 (24.6.1961); РЖХим., **1963**, 11Т367.
276. Японск. пат., кл. 25Н341, 18747 (3.9.1964); РЖХим., **1967**, 2С669.
277. E. Selegny, Y. Merle, M. Metauer, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 2400; РЖХим., **1967**, 3Б910.
278. А. В. Туник, Т. А. Васильева, А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Ж. прикл. химии, **38**, 1636 (1965).
279. Нисимура Масато, Ябу Микио, Сугихара Мидзую, Кагаку то коге, Sci. and Ind., **39**, 736 (1965); РЖХим., **1966**, 24С720.
280. Гао Цзя-Лун, Чжан Цоань-чжень, Ван Шен-чжень, Ученые записки Ланчжоунск. ун-та, **1964**, № 2, 81—85; РЖХим., **1965**, 16Т42.
281. Англ. пат. 910202 (14.11.1962); РЖХим., **1963**, 17Т240.
282. J. W. Carter, B. Jagannadhaswamy, Proc. Sympos. Less. Common Means Separat., Birmingham, 1963, London, Inst. Chem. Engrs, 1964, 34—35, Discuss., 54—59; РЖХим., **1966**, 17Б016.
283. Ам. пат., кл. 136—146, 3168421 (2.2.1965); РЖХим., **1966**, 11Б1173.
284. Ам. пат., кл. 204—151, 2805196 (3.9.1957); С. А., **52**, 10462e (1958).
285. Ам. пат., кл. 204—296, 2977298 (28.3.1961); РЖХим., **1961**, 19П445.
286. Франц. пат., кл. В01d, 1206406 (9.2.1960); С. А., **55**, 17953h (1961).
287. F. Kögösy, I. Shorr, Bull. Res. Council Israel, 1962, **A11**, 39, РЖХим., **1963** 8Т296.
288. Японск. пат., 13789 (12.9.1962); РЖХим., **1963**, 18Т240.
289. А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Т. А. Васильева, Ж. прикл. химии, **35**, 2288 (1962).
290. Хани Хироси, Коно Кипити, Repts Res. Lab. Asahi Glass Co., **12**, 157 (1962); РЖХим., **1964**, 8С535.
291. Японск. пат., кл. 30d2, 2695 (6.4.1961); С. А., **55**, 23873h (1961).
292. F. Kogosu, I. Shorr, Nature, **197**, 685 (1963).
293. Японск. пат., 11540 (19.8.1960); РЖХим., **1963**, 8Т294.
294. Израил. пат., 17228 (26.3.1964); С. А., **61**, 7203b (1964).
295. Англ. пат., кл. С3, (C08g), 942814, (27.11.1963); РЖХим., **1965**, 6С638.
296. G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2269 (1964).
297. Англ. пат., 872844 (12.7.1961); РЖХим., **1962**, 18П339.
298. S. Bjørnholm, C. Lederer, Nucl. Instrum. and Methods, **15**, 233 (1962); РЖХим., **1963**, 6748.
299. Mizutani Yukio, Yamane Reichi, Ihara Hirofami, Motomura Heroji, Bull. Chem. Soc., Japan, **36**, 361 (1963); РЖХим., **1964**, 1Б696.
300. Ам. пат., кл. 204—180, 3004909, (17.10.1961); С. А., **57**, 100b (1962).
301. Нисихара Акира, Repts Res. Lab., Asahi Glass Co., **12**, 41 (1962); РЖХим., **1963**, 24Т327.
302. Японск. пат., 8608 (7.10.1957); РЖХим., **1960**, 71677П.
303. H. P. Gregor, H. Jacobson, R. C. Shair, D. M. Wetstone, J. Phys. Chem., **61**, 141 (1957).
304. Англ. пат., кл. С3Р, (C08f), 978057 (26.8.1964); С. А., **61**, 14861c (1964).
305. Японск. пат., кл. 26В1, 19542 (10.9.1964); РЖХим., **1966**, 22С648.
306. Японск. пат., 13790 (12.9.1962); С. А., **59**, 7727h (1963).
307. Alan S. Michaels, R. F. Baddour, H. J. Bixler, C. Y. Choo, Ind. Eng. Chem., Process. Design Develop., **1**, 14 (1962); С. А., **56**, 13979e (1962).
308. Японск. пат., 16036 (24.10.1960); РЖХим., **1963**, 11Т372.
309. Пат. ФРГ, кл. 39c, 1082412; (25.5.1960); С. А., **55**, 23873a (1961).
310. Датск. пат., 95477 (15.9.1960); С. А., **55**, 19069a (1961).
311. Англ. пат., кл. 2(6)g, 926478 (15.5.1963); С. А., **59**, 4127d (1963).
312. Японск. пат., 5390 (23.5.1961); РЖХим., **1963**, 1Т191.
313. Мидзутани Юкио, J. Chem. Soc. Japan, **65**, 1124 (1962); РЖХим., **1963**, 11Т369.
314. Мидзутани Юкио, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect. **65**, 1128 (1962); РЖХим., **1963**, 11Т370.
315. Японск. пат., кл. 25N22, 13247 (25.7.1963); РЖХим., **1965**, 10С567.
316. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, см.²⁰, стр. 34.
317. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, см.²⁰, стр. 54.
318. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, см.²⁰, стр. 59.
319. Н. Я. Любман, О. В. Агашкин, Ю. А. Кушников, И. И. Карцева, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, см.¹⁴, стр. 104.
320. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1963**, № 3, 9.
321. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Там же, **1964**, № 2, 71.
322. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, О. В. Агашкин, Г. К. Имангазиева, Там же, **1964**, № 3, 77.
323. Н. Я. Любман, Г. К. Имангазиева, Ф. Т. Шостак, Там же, **1966**, № 4, 47.

324. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Тезисы докл. на совещ. по производству и применению ионообменных полимеров в промышленности, М., ГОСИНТИ, 1964, стр. 12.
325. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, В. Д. Ваганов, Ю. И. Бахарев, см.¹⁴, стр. 95.
326. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Л. М. Романова, С. М. Серикбаева, Авт. свид. СССР, № В—833 (1965).
327. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Авт. свид. СССР по заявке № 921206/23—5 (1964).
328. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева, Франц. пат. 1445065 (1966); С. А., 66, 29774d (1967).
329. Ф. Т. Шостак, Рефераты и сообщения IX Менделеевского съезда, «Наука», М., 1965, стр. 124.
330. Ф. Т. Шостак, О. Д. Савенко, см.²⁰, стр. 46.
331. Ф. Т. Шостак, О. Д. Савенко, см.²⁰, стр. 51.
332. О. Д. Савенко, Ф. Т. Шостак, Э. И. Арестова, см.¹⁴, стр. 98—104.
333. Ф. Т. Шостак, О. Д. Савенко, И. И. Кардева, О. В. Агашкин, Ю. А. Кушников, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1964, № 4, 47.
334. О. Д. Савенко, Л. П. Гудкова, Ф. Т. Шостак, Там же, 1965, № 1, 94.
335. О. Д. Савенко, Ф. Т. Шостак, Н. Я. Любман, С. М. Серикбаева, Г. К. Имангазиева, см.²², гл. 25.
336. Ф. Т. Шостак, О. Д. Савенко, см.³²⁴, стр. 18.
337. Ф. Т. Шостак, С. М. Серикбаева, см.³²⁴, стр. 19.
338. А. С. Тевлина, И. П. Лосев, С. В. Котлярова, Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по хроматографии, М., 1963, стр. 69.
339. Onoue Yasuharu, Mizutani Yukio, Teshima Wataru, Yamane Reiichi, Akiyama Sumio, J. Electrochem. Soc. Japan, 29, 226 (1961); РЖХим., 1963, 11Б747.
340. Г. Е. Каплан, С. Д. Моисеев, А. К. Маланичев, в сб. Ионообменные сорбенты в пром-ти, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 183—187.
341. Нисимура Масахито, Kagaku tho kogyo, Sci. and Ind., 34, 362 (1960); РЖХим., 1961, 24П109.
342. Японск. пат., 5971 (7.7.1959); С. А., 54, 10186 (1960).
343. Японск. пат., кл. 13C131.1, 16633 (2.9.1963); РЖХим., 1966, 4С620П.
344. F. Korosy, J. Shorr, Dechema monographien, 1963, 47, NR 805—834.
345. K. Sollner, G. M. Shean, J. Am. Chem. Soc., 86, 1901 (1964).
346. O. D. Bonner, D. C. Lunney, J. Phys., Chem., 70, 1140 (1966).
347. Чехосл. пат., кл. 39в22⁰⁶, 102478 (15.1.1962); РЖХим., 1963, 17Т243.
348. M. Worsely, A. S. Tombalakian, W. F. Graydon, J. Phys. Chem., 69, 883 (1965).
349. С. М. Серикбаева, Ф. Т. Шостак, К. Ж. Кулумбетова, см.¹⁴, стр. 108.
350. Ф. Гельферих, Иониты, ИЛ, М., 1962, стр. 303.
351. F. Teorell, Proc. Soc. Expt Biol. Med., 33, 282 (1935); Ztschr. Electrochem., 55, 6 (1951).
352. Сб. Электрокинетические свойства капиллярных систем под ред. П. А. Ребиндера, Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
353. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, Ж. прикл. хим., 34, 1700 (1961).
354. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, см.³⁴⁰, стр. 71.
355. Б. Н. Никольский, Е. А. Матерова, О. К. Стефанова, Там же, стр. 80.
356. Пат. ФРГ 963193 (1957); С. А., 54, 10186e (1960).
357. Б. Н. Ласкорин, Е. И. Семенова, Н. М. Смирнова, см.²², гл. 26, стр. 1—7.
358. Р. Гриссбах, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963, стр. 63.
359. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960, стр. 76.
360. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт, т. 1, изд. АН СССР, М.—Л., 1960, 319.
361. G. V. Butler, R. L. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., 78, 4797 (1958); 79, 3128 (1957).
362. G. V. Buttler, R. A. L. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 76, 713 (1954).
363. Д. Баллантайн, А. Гляйнс, Г. Эдлер, Д. И. Метц, Хим. и техн. полим., 1959, № 1, 15.
364. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, ИЛ, М., 1963, стр. 157.
365. Р. Цереза, Блок и привитые сополимеры, «Мир», М., 1964, стр. 94.
366. L. Wall, J. Polymer. Sci., 17, 141 (1955).
367. Табата Йонэо, Vinyl Japan, 1, № 6, 31 (1961); РЖХим., 1963, 11Т29.