

НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Кириш Ю. Э., Попков Ю. М.

Рассмотрены синтетические полимерные материалы, используемые для получения асимметричных и композитных мембран. Описаны реакции синтеза этих полимеров и способы получения тонкого барьерного слоя, определяющего основные показатели качества мембран. Особое внимание уделено реакции межфазной поликонденсации между хлорангидридами и аминами для создания барьерного слоя с высокими селективностью и проницаемостью.

Библиография — 32 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1001
II. Полимерные материалы для асимметричных мембран	1001
III. Полимерные материалы для композитных мембран	1004

I. ВВЕДЕНИЕ

Мембраны для обратного осмоса находят самое широкое применение в установках и аппаратах, предназначенных для опреснения слабосоленых вод и морской воды, для переработки промышленных сточных вод в высококачественную пресную воду, для отделения ценных побочных продуктов в нефтяной, нефтехимической, химической, электрохимической и целлюлозно-бумажной промышленности, для концентрирования пищевых продуктов в пищевой промышленности и т. д. [1—3].

За последние 10—15 лет опубликовано большое число статей и патентов, касающихся получения обратноосмотических мембран, имеющих в своем составе синтетические полимеры. Несмотря на достигнутые значительные успехи, интерес к поиску новых подходов в этом направлении не ослабевает. В науке о мембранах рассматриваемого типа остается ряд нерешенных проблем. По-прежнему существуют определенные трудности в интерпретации механизма выделения воды из водно-солевых растворов. Недостаточно разработаны представления о влиянии химической структуры полимера и процессов, протекающих при его синтезе, его конформационного и конфигурационного состояний в условиях формирования мембраны, укладки макромолекул и их ассоциатов на поверхности и других макромолекулярных характеристик на разделение веществ в условиях обратного осмоса.

Обобщение сведений о полимерных материалах, используемых в производстве мембран, может способствовать развитию этих представлений и стимулировать разработку обратноосмотических мембран с высокой селективностью и проницаемостью, работающих при пониженном давлении.

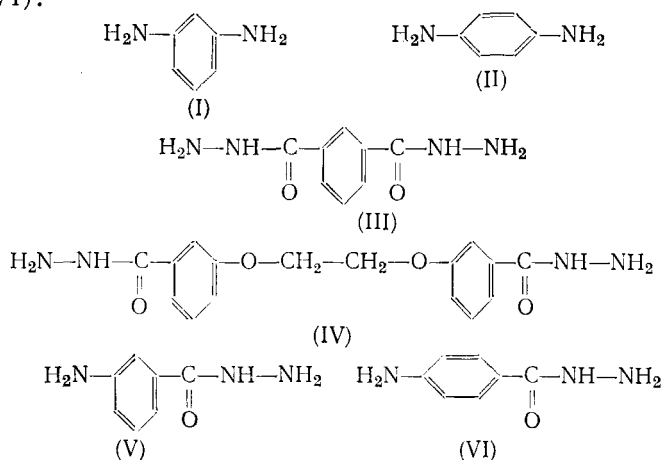
II. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН

В 1959 г. были впервые изготовлены качественно новые ацетилцеллюлозные мембраны [2, 4], что способствовало бурному развитию процесса применения обратного осмоса для обессоливания воды. Такие мембраны готовят путем полимера твердой поверхности раствором, содержащим водорастворимую порообразующую добавку, с последующим испарением растворителя при низкой температуре, коагуляцией в ледяной воде и отжигом в горячей воде. Обычно используют ацетат целлюлозы с содержанием ацетильных групп 39,8% [4]. В этом случае мем-

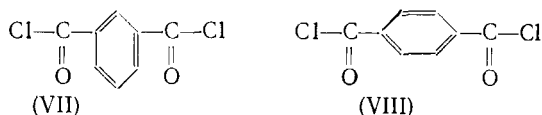
брана имеет асимметричную структуру, поскольку она состоит из очень тонкого плотного поверхностного слоя, называемого барьерным, и более пористого нижнего слоя. Молекулы проникающего раствора испытывают основное сопротивление в тонком барьерном слое, где и происходит их разделение. Однако такие мембраны обладают рядом недостатков. Подверженность ацетатных групп ацетилцеллюлозы гидролизу в кислых и щелочных растворах ограничивает области практического применения мембран, а чувствительность последних к микробному заражению уменьшает срок их службы при очистке воды.

Поэтому, начиная с 1969 г., стали разрабатываться мембраны для обратного осмоса, обладающие более высокой химической стойкостью, чем традиционные мембраны из ацетилцеллюлозы. Были найдены новые полимерные материалы, отличающиеся высокой химической и термической стойкостью, и возникли новые подходы к созданию тонкого барьерного слоя [5, 6] в асимметричных и композитных мембранах. Последние отличаются от первых тем, что в них барьерный слой состоит из полимерного материала, отличающегося от материала крупнопористой основы.

Первые асимметричные мембраны из нецеллюлозного материала [5] нашли широкое применение для обессоливания слабосоленых вод и морской воды. Предназначенные для этой цели модульные устройства состоят из полых волокон, материалом для которых служат ароматические полиамины или полигидразиды. Синтез этих полимеров осуществляют путем конденсации в растворителе — N-метилпирролидоне (или диметилацетамиде) ароматических диаминов, ароматических дигидразидов или ароматических аминокгидразидов с хлорангидридами ароматических кислот [5—8]. В качестве первого компонента реакции используют *m*-фенилендиамин (I), *p*-фенилендиамин (II), дигидразиды (III), (IV), например дигидразид изофталевой кислоты (III), и аминокгидразиды, например гидразиды *m*-аминобензойной (V) и *p*-аминобензойной кислот (VI).



Вторым компонентом служит смесь изофталойлхлорида (VII) и терефталойлхлорида (VIII) в соотношении 7 : 3:



Полученные полимеры обладают хорошей растворимостью в органическом растворителе. При использовании вместо смеси только одного хлорангидрида образующийся полимер способен к быстрой кристаллизации, что затрудняет приготовление поливочного раствора.

Поливочный раствор для приготовления асимметричных плоских мембран может, например, содержать 15 масс.% полимера в диметилацетамиде с добавкой LiNO_3 (35% от массы полимера [5]). Пленку,

Таблица 1

Поток воды (P) и селективность (S) некоторых полиамидных мембран * [6]

Состав исходной мономерной смеси		P , л/м ² ·ч	S , %
1 компонент	2 компонент		
(I)	(VII)/(VIII) (7:3)	8,5	99,8
(IV)/(III) (5:8)	(VII)/(VIII) (7:3)	22	99,3
(V)/(VI) (8,3:1,7)	(VII)/(VIII) (7:3)	28	99,5

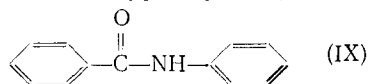
* Условия испытания: 30°; раствор 3,5% NaCl; давление над мембраной 10,3 МПа.

полученную на стеклянной пластинке путем полива, выдерживают на воздухе и затем помещают в ледяную воду на 1 ч, после чего промывают дистиллированной водой. Влияние концентрации и природы растворителя, а также природы солей на формирование асимметричной мембраны рассмотрено в [8]. Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что структура полимера влияет на проницаемость мембраны для воды, тогда как селективность сохраняется одинаково высокой. Поток жидкости через гомогенную пленку, приготовленную из одного из ароматических полиамидов, (диамин (I) и (VII)/(VIII) в соотношении 7 : 3) почти в 180 раз меньше, чем через асимметричную мембрану той же толщины, выполненную из такого же материала, при одинаковой селективности [5].

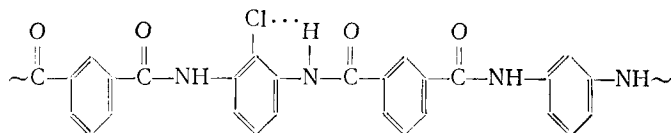
Исследование методом электронной микроскопии тонкого барьерного слоя асимметричной мембраны из полиамидгидразида позволило обнаружить плотноупакованный монослой «мицелл», имеющих диаметр 40—60 нм. Этот слой состоит из сферических агрегатов или глобулярных доменов, между которыми имеются пустоты размером 7,5—10 нм [8].

Мембраны на основе ароматических полиамидов выпускаются в виде полых волокон с внешним диаметром 85 мкм, внутренним диаметром 42 мкм и барьерным слоем, толщиной от 0,1 до 1 мкм [5]. Эти мембраны обладают большой механической прочностью, что избавляет от необходимости использования опорной подложки, способностью противостоять высокому давлению, а также высокой химической стабильностью при нейтральных pH.

При длительной эксплуатации таких мембран обнаружилась их чувствительность к растворенному в воде хлору [5]. Для выяснения механизма снижения селективности мембраны, приготовленной из (I), (VII) и (VIII) (при (VII)/(VIII)=7 : 3), было изучено взаимодействие соединения, моделирующего материал этой мембраны, с бромом, растворенным в воде [9]. В качестве модельного соединения выбран бензанилид (IX), содержащий все основные группировки, имеющиеся в полимере:



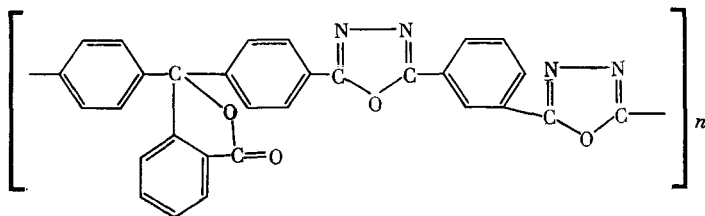
По мере воздействия брома на (IX) происходило постепенное замещение им водорода в бензольном кольце аминокomпоненты. Полученные результаты позволили сделать вывод, что при обработке хлором полимера замещение происходило в *орто*-положение бензольного кольца диамин



и вместо водородных межмолекулярных связей $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}-$ возникли внутримолекулярные водородные связи между атомом галогена с группой $\text{H}-\text{N}-$ в образующемся соединении. Естественно, такие химические изменения вызывают структурные нарушения полиамидных

цепей, изменение субмикроструктуры полимера, и, как следствие, увеличение потока жидкости и снижение селективности мембраны по соли. Это подтверждает существование глубокой связи между исходной структурой полимера, конформационным состоянием макромолекул в агрегатах и укладкой макромолекул в барьерном слое, с одной стороны, и проницаемостью мембраны для воды и ее селективностью в процессе обратного осмоса, с другой.

В качестве полимерного материала для асимметричной мембраны используют также поли-1,3,4-оксадиазол следующего строения [10]:



Мембраны получают методом полива 20—40%-ного раствора полимера в метилпирролидоне на зеркально отшлифованную стеклянную или металлическую поверхность с последующей выдержкой пленки в атмосфере с влажностью 80—100% в течение 1 ч и коагуляцией пленки в осадительной ванне с водой. В результате барьерный слой создается на границе подложка — пленка, а не на границе пленка — воздух, как, например, при изготовлении полиамидных мембран с порообразующими добавками. Получаемая мембрана способна задерживать 98,5—99,2% соли из 1%-ного раствора NaCl и обладает проницаемостью по воде 20—25 л/м²·ч.

III. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

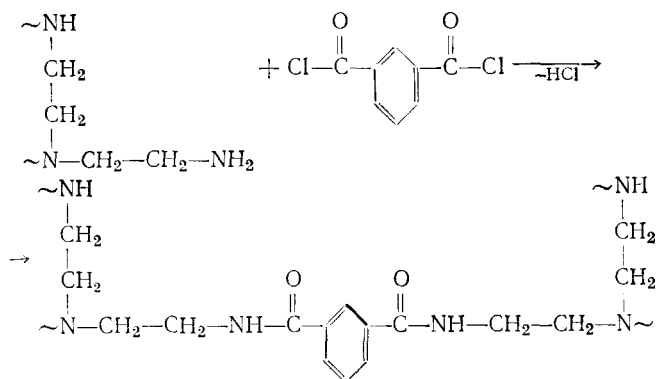
Композитная мембрана для обратного осмоса состоит из тонкого барьерного слоя, микрофильтра и основы, обычно полиэфирной, которая служит для увеличения механической прочности. Обычно используют микрофильтры из полисульфона, который обладает высокой химической и механической прочностью. Получению барьерного слоя посвящены многочисленные исследования [11], из которых видно, что создание этого слоя требует высокой технологической культуры и является в известной мере искусством, а научно обоснованные критерии выбора природы полимера (структура, тип функциональных групп) пока отсутствуют.

Можно выделить несколько основных подходов к созданию барьерного слоя. Они базируются на возможности протекания следующих химических превращений на поверхности подложки: 1) межфазная поликонденсация между амином и хлорангидридом, 2) кислотная поликонденсация, 3) радиационное сшивание и плазменная полимеризация.

1. Межфазная поликонденсация

Полиэтиленимин + дихлорангидриды ароматических кислот. В 1970 г. был разработан новый способ создания барьерного слоя путем межфазной поликонденсации низкомолекулярного хлорангидрида изoftалево́й кислоты (VII) с высокомолекулярным полиэтиленимином (ПЭИ) [11]. Полисульфоновую подложку насыщают водным раствором ПЭИ (0,5—1%-ный раствор) и переносят в гексан, содержащий (VII) (0,1—1%-ный раствор). На границе раздела вода—гексан с большой скоростью протекает химическая реакция поликонденсации с выделением HCl. Поскольку используемый ПЭИ содержит первичные и вторичные аминогруппы (соотношение первичных, вторичных и третичных аминогрупп составляет 3:4:3) и имеет высокую молекулярную массу (от 10⁴ до 6·10⁴), то происходит межцепная сшивка макромолекул ПЭИ по такой схеме (см. на стр. 1005).

Наличие сшитых или разветвленных полимерных молекул на границе двух жидкостей приводит к остановке реакции из-за диффузионных



ограничений для амина из водной фазы и хлорангидрида из органической фазы. Поэтому под этим слоем остается непрореагировавший ПЭИ. Для создания мембраны высокого качества необходима термообработка при 110°, которая способствует сшиванию чистого ПЭИ с выделением аммиака.

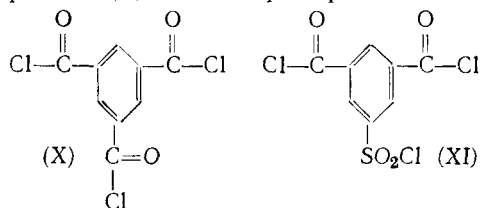
Мембрана типа NS-100 [12] состоит из трех слоев различной пористости: барьерного слоя из сшитого полиамида, поперечно-сшитого слоя из ПЭИ, входящего в поры подложки, и полисульфонового микрофильтра. Роль первого и второго слоев в создании высококачественной мембраны демонстрируют следующие два эксперимента. При простом сшивании ПЭИ без поликонденсации получаемая мембрана имеет низкую селективность (70% по NaCl) при высоком потоке воды (92 л/м²·ч) [11]. Если мембрану NS-100 подвергнуть термообработке при 75°, а не при 110°, ее селективность снижается с 99 до 96%.

Хотя мембрана NS-100 обладает высокой способностью к солезадержанию, она имеет и ряд недостатков: недостаточно высокий поток воды при давлении 10,3 МПа (~ 30 л/м²·ч), высокую чувствительность к хлору и низкую механическую прочность верхнего слоя.

Для преодоления этих недостатков были сделаны попытки заменить ПЭИ на другие полимерные амины.

Полимерные алифатические амины + дихлорангидриды и трихлорангидриды ароматических кислот. В качестве полимерных аминов было предложено использовать соединения, получаемые из полиэпихлорангидрина и этилендиамина [13] и из полиэпициодгидрина и 4-(аминотетил)пиперазина [14]. При конденсации с (VII) удастся получить барьерный слой, более устойчивый к окислению хлором [15].

Полимерные амины другого строения были получены при взаимодействии аминов с полимерным ангидридом, например, в реакции триэтиленамина с сополимером маленного ангидрида и метилакрилата [16]. В качестве второго компонента реакции предложено использовать смесь (VII) с хлорангидридом 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (X)



После проведения межфазной поликонденсации между указанным полимерным амином и смесью хлорангидридов мембрану высушивали при 115—120°. Поток при давлении 4,1 МПа и 25° для 0,5%-ного раствора NaCl составил 98 л/м²·ч при селективности 96,8%.

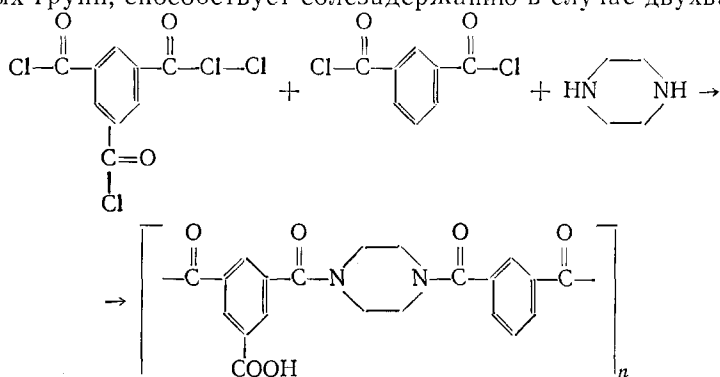
Для изменения проницаемости и селективности барьерного слоя были разработаны способы его получения из полиамидов, содержащих различное количество свободных аминов- и карбоксильных групп [17]. Применяли частично протонированный или частично алкилированный

ПЭИ и хлорангидрид 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (X) и 3-хлорсульфонилизфталонилхлорид (XI). Однако получаемый барьерный слой был весьма гидрофильным и обладал невысокой селективностью.

Низкомолекулярные амины + дихлорангидриды и трихлорангидриды ароматических кислот. Для получения барьерного слоя, устойчивого к длительному воздействию хлора, были использованы также низкомолекулярные диамины (в частности, пиперазин [18, 19]). Взаимодействие пиперазина с (VII) позволяет создать довольно устойчивый к хлору слой с селективностью 90—96% для морской воды. Однако получаемые таким способом мембраны NS-300 не получили распространения, поскольку они уступают мембране NS-100 по селективности и проницаемости.

Имеются интересные данные о влиянии состава смеси (VII) с (X), взаимодействующей с пиперазином, на характеристики мембран для обратного осмоса [6]. Изменение состава существенно влияло на селективность и проницаемость мембраны относительно раствора NaCl и растворов солей двухвалентных металлов ($MgCl_2$) (табл. 2).

Условия получения барьерного слоя: водная фаза содержит 1% пиперазина, 1% Na_3PO_4 , 0,5% додецилсульфата; гексановая фаза содержит 1% хлорангидридов кислот. Для отделения $MgCl_2$ наиболее эффективной является мембрана, получаемая из смеси 33% (X) с 67% (VII) и пиперазина. Она характеризуется очень высокой проницаемостью при весьма большой степени солезадержания. Хорошей способностью задерживать соль из раствора NaCl обладает мембрана, получаемая из 10% (X) и 90% (VII). Присутствие свободных карбоксильных групп в барьерном слое, образующихся в результате гидролиза оставшихся хлорангидридных групп, способствует солезадержанию в случае двухвалентных ионов



Мембраны NS-300 не производят в промышленном масштабе вследствие значительной невоспроизводимости их свойств [11]. Вероятно, и сама реакция пиперазина с хлорангидридом трудно поддается контролю. При замене пиперазина ароматическими диаминами удается получать высококачественные мембраны для обратного осмоса.

Ароматические диамины + хлорангидриды ароматических трикарбоновых кислот. Значительным шагом в развитии технологии получения высокопроизводительных мембран для обратного осмоса явилось создание в 1978 г. мембраны FT-30 [20, 21]. Барьерный слой на полисульфоновой подложке в этом случае создают посредством межфазной поликонденсации ароматических диаминов, например VII, с трихлорангидридами ароматических кислот, например X. В процессе реакции возникают линейные участки цепи, участки разветвленных макромолекул и области сшитых макромолекул.

Методом ЭСХА показано, что полимер в барьерном слое содержит 72% сшитых и разветвленных форм (x) и 28% линейных участков с карбоксильной группой (y) [22]:

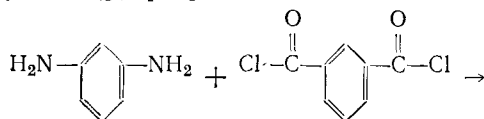
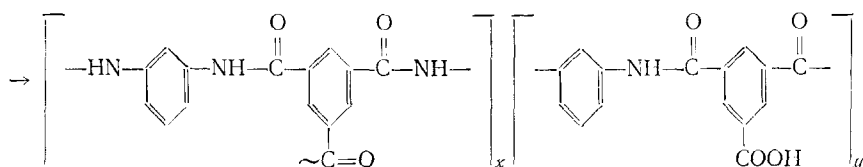


Таблица 2

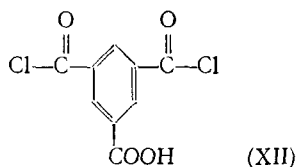
Влияние состава смеси изофталойлхлорангидрида с хлорангидридом 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты на свойства мембраны в отношении растворов $MgCl_2$ и $NaCl$ * [11]

Состав, %		Раствор 0,5% $MgCl_2$ (1,4 МПа)		Раствор 3,5% $NaCl$ (10,3 МПа)	
(X)	(VII)	P , л/м ² ·ч	S , %	P , л/м ² ·ч	S , %
100	0	43	99,3	133	68
75	25	52	99,3	160	64
33	67	128	99,9	157	65
25	75	97	99,6	121	78
10	90	30	99,9	55	96
0	100	6,7	99,0	33	98

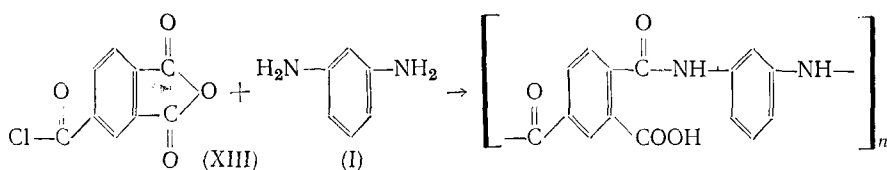
Обозначения: P — поток воды, S — селективность.



Наличие карбоксильных групп подтверждается изучением адсорбции катионных красителей. Отсутствие растворимости в серной кислоте указывает на сшитую структуру барьерного слоя из полиамида. Наличие сшитой структуры существенно влияет на характеристику мембран для обратного осмоса [11]. Так, если барьерный слой получают из бифункционального хлорангидрида (XII)



в смеси с (I), когда сшитая структура не возникает, то мембрана обладает низкой селективностью по $NaCl$ (от 60 до 80%). Такими же свойствами характеризуется слой, получаемый из хлорангидрида тримелитового ангидрида (XIII) и диамин (I):



Эти данные свидетельствуют о существовании определенной связи между степенью сшивки и морфологией полимерных образований (агрегатов), создающий барьерный слой.

Методом электронной микроскопии обнаружено, что барьерный слой мембраны FT-30 состоит из нескольких слоев различной плотности с общей толщиной $\sim 0,25$ мкм [11]. Он обладает высокой химической стойкостью и устойчивостью к истиранию. Мембрана может быть стерилизована в кипящей воде без изменения свойств. Рекомендованный интервал значений pH растворов, в котором мембрана достаточно устойчива, лежит от 3 до 11. Мембрану можно обрабатывать с целью регенерации фосфорной и азотной кислотами. Она более устойчива к хлору, чем мембрана NS-100, причем наибольшая устойчивость наблюдается при pH 5—6. С повышением pH свойства мембраны при воздействии растворенного хлора ухудшаются. Эта мембрана находит широкое практиче-

ское применение в элементах рулонного типа, она характеризуется солезадержанием 99,0—99,2% и потоком 40 л/м²·ч при использовании 3,5%-ного раствора под давлением 5,5 МПа.

Недавно разработана новая композитная мембрана для обратного осмоса, получаемая с использованием метода межфазной поликонденсации [23]. Барьерный слой состоит из сшитого ароматического полиамида, структура которого близка к структуре мембраны серии FT-30. Мембрана характеризуется весьма высоким (99,5%) солезадержанием по NaCl (0,15%-ный раствор), высоким потоком воды (45—50 л/м²·ч при 1,5 МПа) и стойкостью к хлору и перекиси водорода.

Таким образом, метод межфазной поликонденсации создает большие возможности для получения высокоэффективных обратноосмотических мембран. Можно ожидать, что на этом пути могут быть разработаны более эффективные мембраны с высокими селективностью и проницаемостью при пониженном рабочем давлении (1—2 МПа). Последнее является весьма существенным с точки зрения снижения энергоемкости процесса обессоливания.

2. Кислотная поликонденсация

Для получения барьерного слоя на поверхности полисульфонового микрофилтра используют реакцию кислотной поликонденсации низкомолекулярных гидроксилсодержащих соединений [24, 25]. Для этого готовят смесь из фурилового спирта, серной кислоты и раствора полиоксиэтилена (молекулярная масса 10⁴) в соотношении 2:2:1. Полиоксиэтилен вводят в виде раствора в смеси воды и изопропанола (80:20). Реакционную смесь наносят на поверхность подложки и высушивают при 125—140°. В результате происходит кислотная поликонденсация фурфуронового спирта с образованием полимерного барьерного слоя. Однако при длительном испытании мембраны снижается ее селективность по NaCl. Это связано с необратимым набуханием слоя в солевом растворе, гидролизом сульфатных связей и окислением (растворенным в воде кислородом и хлором).

При использовании для конденсации вместе с фуриловым спиртом 1,3,5-трис(оксиметил)изоциануровой кислоты (ХІІІ) удается получить мембрану с более высокими показателями [25]. Поверхность подложки обрабатывают смесью из 1 части (ХІІІ) и 2 частей фурилового спирта. Полимеризацию на поверхности производят при 150°. Полученная мембрана характеризуется следующими показателями: 99,5% солезадержание по NaCl (0,25%-ный раствор) и поток 20,5 л/м²·ч. Фирма «Toray Industries» (Япония), по-видимому, с использованием указанной выше реакции конденсации фурилового спирта и ХІІІ в присутствии кислоты, разработала весьма эффективную мембрану (РЕС-1000) для обратного осмоса [26].

К реакциям кислотной поликонденсации можно отнести также сшивание сульфированного полисульфона на поверхности подложки [6]. Для этого исходный полисульфон сульфатируют хлорсульфоновой кислотой до получения водорастворимого полимера. Поверхность микрофилтра покрывают водным раствором полимера и подвергают термообработке при 100—140°, получая барьерный слой из сшитого сульфированного полисульфона. Эта мембрана при высокой селективности по NaCl (98%) обладает малым потоком воды (2,5 л/м²·ч). Большим достоинством мембраны является ее высокая стойкость к хлору при очень длительном воздействии (5000 ч) [27].

3. Радиационное сшивание и плазменная полимеризация

Для создания хлоростойчивых мембран с высокой проницаемостью был применен способ, заключающийся в сшивании поверхностной пленки из сульфированного полифениленоксида (СПФО) под действием γ -излучения ⁶⁰Со [8]. На подложку из пористого полисульфона наносят

пленку из СПФО, высушивают и подвергают действию радиации. Наилучшие результаты были получены при дозах 2—5 Мрад: солезадержание возросло с 88 до 98%, а поток воды от 20 до 40 л/м²·ч.

Для создания барьерного слоя на сухой микропористой подложке было предложено также использовать плазменную полимеризацию виниловых и других органических соединений [29—32]. Однако эти работы пока не вышли за рамки лабораторных исследований.

Представленный материал свидетельствует о существовании разнообразных подходов к созданию обратноосмотических мембран. Наиболее перспективным является использование реакции межфазной поликонденсации между аминами и хлорагидридом. В этом случае создается возможность широкого варьирования структуры как низкомолекулярных компонентов, так и полимеров. В свою очередь, это помогает установлению связи между структурой полимера и свойствами барьерного слоя в условиях обратного осмоса и соответственно выяснению механизма выделения воды из водно-солевых растворов под давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Лейси Р. Е. и Леб С. М.: Мир, 1976. 370 с.
2. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
3. Смагин В. Н., Медведев И. Н., Кожевникова Н. Е., Садчикова Т. П.//Применение мембранных методов разделения веществ. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1985. Вып. 10. С. 40.
4. Sourirajan S. Reverse Osmosis. N. Y.: Acad. Press, 1970.
5. Hoehn H. H.//Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. Lloyd D. R. ACS Symposium Series. N 269. Washington, 1985. P. 81.
6. Finken H.//Ibid. P. 245.
7. Richter J. M., Hoehn H. H. Пат. 3567632 США//РЖХим. 1971. 23. С. 966.
8. Panar M., Hoehn H. H., Hebert R. R.//Macromolecules. 1973. No. 6. P. 777.
9. Glafer J., Zacharian M. R.//Reverse Osmosis and Ultrafiltration/Ed. Sourirajan S., Matsuura T. ACS Symposium Series, № 281. Washington, 1985. P. 345.
10. Богданов А. П., Салдадзе К. М., Гоциридзе Р. С., Горохова Г. А. А. с. 1248629 СССР//Б. И. 1986. № 29.
11. Cadotte J. E.//Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. Lloyd D. R. ACS Symposium Series. N 269. Washington, 1985. P. 274.
12. Rozelle L. T., Cadotte J. E., Cobian K. E., Kopp C. V.//Nonpolysackharide Membranes for Reverse Osmosis: NS-100 Membranes for Reverse Osmosis and Synthetic Membranes/Ed. Sourirajan S. National Research Council of Canada. Ottawa, 1977. P. 249.
13. Riley R. L., Fox R. L., Lyons C. R. et al.//Desalination. 1976. V. 19. P. 113.
14. Kurihara M., Uemura K., Okada K. Пат. 4387024. США//РЖХим. 1984. 4И124.
15. Al-Cholaikah A., El-Ramly N., Janyoon J., Seaton R.//Desalination. 1978. V. 27. P. 215.
16. Kawaguchi T., Taketani Y., Sasaki N. et al. Пат. 4302336 США//РЖХим. 1982. 21. Т. 201.
17. Kawaguchi T., Minematsu H., Hayashi Y. et al.//Пат. 4360434 США//РЖХим. 1983. 17Т547.
18. Credali L., Chiolle A., Perini P.//Desalination. 1974. V. 14. P. 137.
19. Parrini P.//Ibid. 1983. V. 48. P. 67.
20. Cadotte J. E., Petersen R. J., Larson R. E., Erickson E. E.//Ibid. 1980. V. 32. P. 25.
21. Cadotte J. E. Пат. 4277344 США//РЖХим. 1982. 12Т290.
22. Ja-Young Koo, Petersen R. J., Cadotte J. E.//Internat. congr. on Membranes and Membrane Processes. Tokyo, 1987. P. 350.
23. Kurihara M., Himeshima Y., Yemura T.//Ibid. P. 428.
24. Cadotte J. E. Пат. 3926798 США//РЖХим. 1975. 17Т292.
25. Kurihara M., Watanaba T., Unoue T. Пат. 4366062 США//РЖХим. 1983. 16И107.
26. Kurihara M., Kanamaru N., Harumaja K. et al.//Desalination. 1980. V. 32. P. 13.
27. Davis R. B., Schiffer D. K., Kramer C. E.//Hollow Fiber Reverse Osmosis Composite Membranes. Process and Properties. ACS Symposium Series. N 153. Washington. 1981. P. 367.
28. Huang E. Y. M., Kim J. J.//Reverse Osmosis and Ultrafiltration/Eds Sourirajan S., Matsuura T. ACS Symposium Series. N 281. Washington. 1985. P. 83.
29. Buck K. R., Davan V. K.//Brit. Polym. J. 1970. V. 2. P. 238.
30. Yasada H., Lumaze C. E.//J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 201.
31. Hollahan P. Y., Wydeven T.//Science. 1973. V. 179. P. 500.
32. Suzuki S., Ogawa T., Hiotsoyanagi N.//Reverse Osmosis and Ultrafiltration/Ed. Sourirajan S., Matsuura T. ACS Symposium Series. N 281. Washington. 1985. P. 69.