

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Перепечкин Л. П.

Описаны методы получения полупроницаемых полимерных мембран. Рассмотрены некоторые аспекты физико-химических процессов, происходящих при формировании мембран из расплавов и растворов полимеров. Описаны методы получения мембран путем спекания полимеров, а также методы превращения сплошных пленок и стенок полых волокон со сплошными стенками в пористые мембранны. Приведены сведения о получении составных мембран. Особое внимание обращено на методы, нашедшие практическую реализацию в технологических процессах получения мембран в виде пленок и полых волокон.

Библиография — 117 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	959
II. Получение сплошных мембран . . . . .	960
III. Получение пористых мембран . . . . .	963
IV. Формование асимметричных мембран . . . . .	968
V. Получение составных мембран . . . . .	970

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе сделана попытка дать обзор основных сведений о получении ионогенных полимерных мембран. Из-за ограниченности объема статьи за пределами рассмотрения оставлены методы получения ионообменных и жидких мембран, мембран с курьерным механизмом переноса, а также динамических мембран и полимерных мембран с металлическими покрытиями.

Существует несколько вариантов классификации мембран [1, 2]. Для наших целей наиболее целесообразно классифицировать их, исходя из особенностей структуры. Обычно различают мембранны сплошные и пористые. В силу их большого технического значения в качестве самостоятельных типов рассматривают асимметричные и составные (композиционные) мембранны, у которых тонкие активные (обращенные к разделяемой системе) слои имеют более высокую плотность, чем остальная часть, играющая роль несущей подложки. У асимметричных мембран оба слоя имеют одинаковый химический состав, а у составных — различный.

Создание мембран с той или иной структурой определяется спецификой разделяемой системы и механизмом ее разделения. Так, для разделения смесей за счет диффузионного проникновения компонентов используют сплошные мембранны, а для разделения смесей путем фазового проникновения компонентов — пористые мембранны. Разделительная способность мембран, их проницаемость, стабильность эксплуатационных характеристик зависят от химической природы полимера и от его структуры, которая в свою очередь определяется методом и условиями получения мембран, а в ряде случаев — свойствами исходного расплава или раствора полимера.

Большое значение для создания мембран того или иного назначения имеет правильный выбор полимера. При этом существенную роль играет сродство полимера к проникающему компоненту разделяемой смеси. В частности, при диффузионном проникновении веществ через мембрану важное значение приобретает эффективность их сорбции полимером. Для направленного регулирования сорбции газов и коэффициентов их диффузии представляют интерес использование блок-сополимеров. В за-

вистимости от типа блок-сополимера (при одном и том же массовом соотношении блоков) мембранны заметно различаются по свойствам. На примере силан-силоксановых блок-сополимеров показано [3], что для блок-сополимеров типа АБ зависимость проницаемости от состава удовлетворительно описывается моделью «дисперсная фаза — дисперсионная среда», а для блок-сополимеров типа БАБ — моделью взаимопроникающих полимерных сеток [4].

Обработкой аморфно-кристаллических мембран агентами, вызывающими их дополнительную кристаллизацию с одновременным образованием субмикропор размером  $\sim 1$  нм, также удается увеличить газопроницаемость. Как было показано [5] на примере пленок из полиэтилентерефталата, рост проницаемости обеспечивается за счет увеличения сорбции газов полимерным материалом, причем это увеличение для разных газов различно.

Резкое возрастание проницаемости полимеров по отношению к некоторым газам наблюдается при их специфическом взаимодействии. Так, мембранны из сополимера этилендифтормида и этилентетрафтормида увеличивают свою проницаемость по аммиаку в процессе эксплуатации за счет химических изменений, происходящих в полимере [6]. При этом проницаемость достигает  $(0,6—1,5) \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>·см/см<sup>2</sup>·с·Па, фактор разделения системы аммиак — водород приобретает значение 5000, а системы аммиак — азот — 37 000.

Для эффективного разделения жидких систем важное значение имеет смачиваемость материала мембранны проникающим компонентом разделяемой смеси. Если угол смачивания мембранны более  $90^\circ$ , то часть энергии расходуется на преодоление сил поверхностного натяжения на границе фаз. В то же время полимерный материал мембранны не должен сильно набухать в разделяемой системе во избежание изменения размера пор и уплотнения мембранны под действием приложенного к ней давления. Последнее требование в меньшей степени распространяется на полимеры, предназначенные для изготовления диализных мембранны, чем на полимеры, применяемые в баромембранных процессах.

В ряде случаев, особенно при разделении жидких систем методом ультрафильтрации, определенную роль играет перераспределение электронной плотности в макромолекулах, так как этот фактор может влиять на преимущественную сорбцию мембранны отдельных компонентов разделяемой системы. Поскольку в большинстве случаев мембранны формуют из растворов или расплавов полимеров, желательно, чтобы полимер плавился без разложения или растворялся в доступных растворителях.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛОШНЫХ МЕМБРАН

Сплошные мембранны чаще всего получают методами формования из расплавов или сухого формования из растворов полимеров<sup>1</sup>. Получение селективно проницаемых мембранны из расплавов полимеров принципиально не отличается от получения пленок и волокон, предназначенных для других целей.

Известно, что плавление и кристаллизация представляют собой фазовые переходы первого рода, т. е. эти процессы сопровождаются дискретным изменением внутренней энергии и удельного объема. При охлаждении расплава полимера в нем может появиться дальний порядок, т. е. могут возникнуть упорядоченные образования, соизмеримые по величине с сегментами макромолекул и с длиной полимерных цепей. Центрами роста кристаллитов в полимере часто служат сохранившиеся в расплавах (не разрушенные при плавлении) плотные образования [7].

Диффузионная проницаемость полимерных мембранны зависит от коэффициента диффузии проникающего вещества в полимере и от сорб-

<sup>1</sup> Термины «сухое» и «мокрое» формование заимствованы из литературы по технологии химических волокон. При сухом формовании растворитель удаляют путем испарения, при мокром — посредством смешения с осадителем.

ции его полимером. Максимальные значения коэффициентов проницаемости характерны для высокоэластичных гибкоцепных полимеров. По мере повышения жесткости цепей и увеличения числа полярных групп проницаемость полимера, как правило, уменьшается [8]. Уменьшение проницаемости наблюдается также при сшивании полимеров, хотя сорбция газов при этом изменяется незначительно [9]. На проницаемость мембран оказывает влияние соотношение аморфной и кристаллической фаз в полимере, причем часто зависимость носит нелинейный характер, а также структура аморфных областей и морфологические особенности кристаллических образований.

Обычно уменьшение кристалличности полимера ведет к увеличению проницаемости мембран [10, 11]. Исключение составляют мембранны из поли-4-метилпентена-1, плотность которого в кристаллическом состоянии ниже, чем в аморфном [12]. Известно, что размеры сферолитных образований до определенного предела не оказывают существенного влияния на газопроницаемость, которая заметно увеличивается лишь при дальнейшем укрупнении сферолитов, что является следствием развики микротрещин [13].

Для уменьшения кристалличности мембран применяют разветвленные полимеры. Известно, например, что степень кристалличности разветвленного полиэтилена составляет 50—60%, в то время, как у неразветвленного аналога она достигает 70—80% [14]. Уменьшению кристалличности полимера, по-видимому, может способствовать значительный перегрев расплава (на 50—55° выше температуры плавления), что приводит к образованию полностью изотропной системы и исчезновению зародышей кристаллизации [15].

Существенную роль в регулировании кристалличности материала играет скорость охлаждения расплава [16]. Если расплав быстро охладить до температуры стеклования полимера, то скорость кристаллизации приближается к нулю, а ее продолжительность стремится к бесконечности. Согласно уравнению Аврами [17]:

$$a = 1 - \exp(-k't^{n_A})$$

где  $a$  — степень кристалличности;  $k'$  — константа скорости кристаллизации;  $t$  — время;  $n_A$  — коэффициент Аврами, изменяющийся от 1 до 4 и характеризующий морфологические особенности образующихся кристаллов, а также способ возникновения центров кристаллизации (термический или атермический). В случае медленного образования структур с трехмерной упорядоченностью  $n_A = 4$ , при моментальном образовании одномерных структур  $n_A = 1$ . Промежуточные значения соответствуют моментальному образованию структур с трехмерной упорядоченностью, медленному образованию двумерно упорядоченных структур и другим случаям [18].

Гомогенные (сплошные) мембранны могут быть получены методом сухого формования из растворов полимеров по аналогии с процессами получения кинопленок и ацетатной текстильной нити. В этом случае исходная система (раствор) не претерпевает распада на фазы, а остается однофазной вплоть до полного удаления растворителя, причем по мере испарения последнего вязкость системы возрастает на несколько порядков и система теряет текучесть. Повышение вязкости вследствие увеличения концентрации полимера в системе может быть описано уравнением [19]

$$\lg \eta = vc^\alpha$$

где  $\eta$  — вязкость;  $c$  — концентрация полимера,  $v$  и  $\alpha$  — константы, зависящие от природы полимера и растворителя.

Скорость испарения растворителя влияет на свойства формирующихся мембран. Так, при использовании кристаллизующихся полимеров медленное испарение растворителя способствует кристаллизации, что часто приводит к уменьшению проницаемости мембран. Скорость испарения растворителя зависит от давления его паров над раствором  $p_1$ .

При увеличении концентрации полимера в растворе  $p_1$  уменьшается. Это наблюдается на первой стадии испарения растворителя из жидкой пленки или струи раствора (при получении мембран в виде полого волокна). Разность химических потенциалов в различных слоях раствора вызывает диффузию растворителя из внутренних слоев, причем скорость диффузии постепенно уменьшается, что связано с ростом концентрации полимера в растворе и увеличением вязкости последнего. Для растворов средних концентраций этот процесс приблизительно описывается уравнением [20]

$$Q/t = bc^{1/2}$$

где  $Q/t$  — скорость диффузии растворителя в растворе;  $b$  — константа, зависящая от природы полимера и растворителя, температуры и других факторов.

Различная скорость удаления растворителя из разных слоев жидкой пленки или нити приводит к неоднородности структуры по толщине мембраны [21]. Например, в пленках, сформованных на жестких подложках можно выделить три слоя: плотный — верхний, рыхлый — средний и плоскоориентированный — нижний. При формировании мембран в виде полых волокон молекулы полимера ориентируются в каналах отверстий фильтры. После выхода струи из отверстий наведенная ориентация полимера частично уменьшается в результате релаксационных процессов, однако полностью устранить ее обычно не удается.

Влияние ориентации на газопроницаемость полимера неоднозначно. Проницаемость зависит от относительного количества пустот в материале. Например, холодное вытягивание полиэтилена на 297% приводит к уменьшению количества пустот [8]. Одновременно уменьшаются сорбция, коэффициент диффузии и проницаемость. Напротив, при вытягивании нейлона-66 количество пустот возрастает, что ведет к увеличению проницаемости, причем этот эффект перекрывает влияние роста кристалличности. Пятикратное увеличение ориентации полипропилена, хотя и приводит к разрыхлению структуры, уменьшению кристалличности и снижению скорости диффузии, не вызывает заметного изменения сорбции и проницаемости [8]. В работе [22] наблюдалось уменьшение проницаемости при одноосном вытягивании полиэтилена, что объясняется перестройкой сферолитных и микросферолитных структур в сильно ориентированном материале и существенным отклонением от термодинамического равновесия аморфных участков в слоях между кристаллитами.

Зависимость проницаемости полимерных материалов от степени двухосного растяжения носит сложный, в ряде случаев экстремальный характер. Пленки из полиэтилентерефталата более чувствительны к двухосному вытягиванию, чем к одноосному. Для полипропилена и полиэтилена характерно некоторое уменьшение проницаемости при малых деформациях и ее увеличение при деформациях, превышающих некоторую критическую величину. Это можно объяснить появлением субмикротрещин или рекристаллизацией. Для полиэтилентетрафторида, макромолекулы которого обладают высокой жесткостью, характерен рост проницаемости уже при небольшой двухосной ориентации [8].

Все эти зависимости должны учитываться при создании и эксплуатации мембран. Методом сухого формования могут быть получены ультратонкие мембранны (толщиной 300—500 нм) из низкоконцентрированных растворов полимеров (0,5—2%) на поверхности жидкости (ртуть, вода). При этом летучий растворитель не должен смешиваться с жидкой подложкой [23]. Образующаяся мембрана практически изотропна и обладает высокой проницаемостью. Однако при использовании таких мембран возникают значительные трудности. Чтобы избежать их, были разработаны нашедшие широкое применение асимметричные и составные (композиционные) мембранны.

### III. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Пористые мембранны получают различными методами. В частности можно придать пористость сплошным мембранны путем «обстрела» их ионами тяжелых элементов, например  $^{136}\text{Xe}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  [24], или продуктами радиоактивного распада [25]. В качестве исходных материалов используют сплошные пленки из полиэтилентерефталата, полиамида, поликарбоната и др. Попадая на полимерную пленку, ионы вызывают трековую деструкцию полимера. Плотность разрушений, производимых частицей, пропорциональна квадрату величины ее электрического заряда и приблизительно обратно пропорциональна квадрату ее скорости. Поскольку максимальная критическая скорость потери энергии частицы в полимере  $dt/dx$  увеличивается с ростом атомной массы частицы, существует нижний предел массы ионов, способных образовывать «следы». Для придания «следам» направления, перпендикулярного поверхности мембранны, пучок ионов подвергают коллимированию. Пленку, обработанную ионами, подвергают жесткому ультрафиолетовому облучению для интенсификации последующего травления, которое осуществляют растворами щелочей или кислот в зависимости от природы полимера. При травлении в пленке образуются поры; форма пор зависит от отношения скорости выщелачивания материала по оси «следа»  $v_c$  к скорости выщелачивания материала на неразрушенной поверхности  $v_n$ . Условием приближения формы пор к цилиндрической является неравенство  $v_c > v_n$ ; при  $v_c \approx v_n$  в пленке образуется коническое углубление. Наиболее широкое применение эти мембранны, называемые обычно ядерными фильтрами, находят в процессах микрофильтрации.

Другой способ превращения сплошных мембранны в пористые заключается в том, что вызывают набухание исходной мембранны, имеющей криогенетерогенную структуру, а затем фиксируют образовавшиеся при этом поры [26].

В последние годы все более широкое распространение получают методы получения пористых мембранны путем вытягивания сплошных мембранны в строго регулируемых условиях. Наметились два способа реализации таких процессов. Один из них состоит в использовании широко известного эффекта Ребиндера. При вытягивании сплошных пленок в адсорбционно-активных средах удается создать мембранны с развитой системой сквозных сообщающихся пор [27]. С использованием этого принципа было получено, например, пористое полое волокно из полиэтилена [28]. Для этого волокно в течение 30 мин подвергали термообработке при 90—120°, после чего выдерживали в трихлорэтилене или перхлорэтилене при температуре выше температуры стеклования полимера. Затем волокно вытягивали на 200—300%, а потом подвергали термофиксации при 85—120°, допуская при этом его усадку на 5%. Аналогичный процесс реализован для пленок из политетрафторэтилена [29, 30] и полиэтилентерефталата [31]. В частности, при вытягивании на 200% в среде *n*-пропанола пленок из стеклообразного полиэтилентерефталата удалось довести количество пор до  $3,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  при их среднем размере  $\sim 4,6 \text{ нм}$ .

Сплошным мембранны из кристаллизирующихся полимеров можно придать пористость и без применения адсорбционно-активных сред [32—37]. Обычно процесс включает стадии предварительного отжига материала, вытягивания для создания в нем системы пор и термофиксации пористой структуры. Образование пор при вытягивании мембранны можно представить как увеличение расстояния между ламелями, причем в результате наложения на систему внешнего силового поля «прогодные» цепи частично «вытягиваются» из ламелей и переходят в аморфные области.

Степень вытягивания влияет на размер пор [32]. Вытянутую мембранны подвергают термофиксации при температуре предварительного отжига или несколько выше ее. Термофиксацию проводят под некоторым натяжением, которым регулируют частичную усадку материала.

Поскольку при этом происходит релаксация значительной доли внутренних напряжений, мембрана в дальнейшем не претерпевает заметных усадочных деформаций, и ее пористость сохраняется.

Наиболее широкое применение такой метод придания пористости получил при изготовлении полных волокон из полиолефинов [33—36], поли-*n*-фениленсульфида [37] и др. Пористые мембранны из полиолефинов могут быть использованы для разделения смесей газов за счет различной скорости проникновения отдельных компонентов через поры по механизму течения Кнудсена. Нам представляется перспективным применение этих материалов для очистки от загрязнений жидкого топлива и масел методом ультрафильтрации, а также для проведения процесса мембранный дистилляции, к которой в последнее время проявляется повышенный интерес [38, 39].

С целью использования полиолефиновых пористых мембран для разделения водных систем нередко проводят гидрофилизацию полимера, например, путем обработки его серной кислотой или прививки гидрофильных мономеров [40]. Известен способ гидрофилизации мембран посредством обработки их смесью газов, содержащих  $\text{SO}_2$  и  $\text{F}_2$  [41].

Одним из способов создания пористых мембран является спекание порошков или каландрирование мелкодисперсных полимеров. Подробный анализ и описание процессов получения этим способом микрофильтрационных мембран содержатся в монографии [42]. Особенно целесообразно применение данного метода в случае полимеров, которые не удается перевести в вязкотекущее состояние с помощью плавления или растворения. К таким полимерам в первую очередь относится политетрафторэтилен, обладающий высокой химической стойкостью и способный выдерживать температуру выше 200°. Мембранны из политетрафторэтилена получают, спекая его порошок в чистом виде [43—45] либо в композиции со связующими, к числу которых относятся и другие фторсодержащие полимеры. Известно использование в качестве связующих ряда продуктов нефтепереработки [46—47]. Мембранны из политетрафторэтилена, не содержащие связующего, обычно имеют недостаточную механическую прочность. Чтобы ликвидировать этот недостаток, изготавливают мембранны с волоконным наполнителем [2]. Эти мембранны толщиной 0,12—0,15 мм имеют поры размером до 500 Å. В силу своей гидрофобности они непроницаемы для воды при низких давлениях (до 1,2 МПа).

Известны примеры получения мембран методом спекания и из других полимеров, в частности из полиолефинов, с введением в композицию удаляемых водой материалов, например крахмала [48]. Спекание проводят при температуре выше температуры стеклования полимера. При этом происходит взаимная диффузия макромолекул частиц, находящихся в контакте друг с другом. Следствием слипания частиц является уменьшение удельной поверхности системы, что приводит к высвобождению свободной энергии [42]:

$$\Delta E = \sigma_{\text{пов}} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{пов}}$  — поверхностное натяжение полимера на границе с воздухом,  $r$  — радиус поверхности контакта,  $R$  — радиус частицы.

При проведении технологического процесса весьма важно не довести его до полного слияния частиц, что, естественно, приведет к закрытию пор. Важно остановить процесс на первой стадии спекания. Продолжительность этой стадии ( $\tau$ ) для ряда систем можно определить, если представить известное уравнение Френкеля [49] в виде:  $\tau = 2\pi r^2 \eta / 3R\sigma_{\text{пов}}$ , где  $\eta$  — вязкость расплава.

Наибольшее распространение получил способ формования пористых мембран, в котором используется разделение растворов полимеров на фазы. Этот метод открывает широкие возможности направленного регулирования структуры и эксплуатационных свойств мембран.

Растворы высокомолекулярных соединений не являются идеальны-

ми. Для них справедлива зависимость  $\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_i + \Delta G^E$ , где  $\Delta G_{\text{см}}$  — свободная энергия реального раствора,  $\Delta G_i$  — свободная энергия идеального раствора,  $\Delta G^E$  — избыточная свободная энергия. Положительные значения отклонения  $\Delta G_{\text{см}}$  отвечают случаю плохой смешиваемости компонентов [50]. При достижении  $\Delta G^E \approx 0,5 RT$  [51] раствор распадается на фазы.

Распад растворов полимеров на фазы может происходить по двум механизмам — нуклеационному и спинодальному. Из анализа диаграммы фазового равновесия системы полимер — растворитель (рис. 1) вытекают следующие основные положения [52]. Область, лежащая выше бинодали, соответствует термодинамически стабильному однофазному раствору. Эта область характеризуется неравенством  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{pt} > 0$ , где  $g$  — средняя свободная энергия системы,  $x$  — мольная концентрация одного из компонентов. Область, лежащая между бинодалью и спинодалью, соответствует метастабильному состоянию системы. Для области метастабильных состояний также справедливо неравенство  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{pt} > 0$ . В этой области диффузионные потоки компонентов направлены таким образом, что они уменьшают флуктуации. Образование новой поверхности раздела энергетически невыгодно, и работа образования зародышей новой фазы служит мерой метастабильности раствора [52]. Поэтому система оказывается нестабильной только по отношению к гетерофазным флуктуациям, превышающим некоторый критический размер [53]. Если этот критический размер превышен, происходит самопроизвольный рост флуктуаций.

По мере образования зародышей новой фазы концентрация полимера в растворе понижается.

При этом увеличивается коэффициент самодиффузии макромолекул [54], причем из теории скейлинга следует, что это увеличение в случае концентрированных растворов находится в кубической зависимости от массовой доли полимера в растворе. Следствием увеличения коэффициента самодиффузии макромолекул является рост зародышей новой фазы. В зависимости от степени пересыщения раствора скорость образования и роста зародышей может быть различной. В свою очередь, степень пересыщения можно регулировать путем изменения температуры, применения осадителей различного состава, изменения концентрации полимера в исходном растворе. Развитие процесса роста зародышей новой фазы при наличии достаточного количества полимерного материала в системе приводит к нуклеационному распаду на фазы раствора полимера, т. е. к образованию полимерного каркаса, включающего участки фазы, обединенной полимером (обычно это смесь растворителя и осадителя, в которой растворено небольшое количество полимера, главным образом его низкомолекулярные фракции) [55]. Образовавшийся в результате распада раствора на фазы полимерный каркас подвергается синеретическому сжатию, вследствие чего происходит его уплотнение с одновременным частичным отделением жидкой фазы. Полимер переходит из вязкотекучего в высокоэластическое (а иногда и стеклообразное) состояние.

На спинодали работа образования зародышей новой фазы равна нулю; уравнение спинодали  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{pt} = 0$  [52]. Под спинодалью расположена область, соответствующая термодинамически нестабильному состоянию системы. Этому состоянию соответствует неравенство  $(\partial^2 g / \partial x^2)_{pt} < 0$ . В начальной стадии спинодального распада системы на фазы в гомогенном растворе возникает совокупность флуктуаций концен-

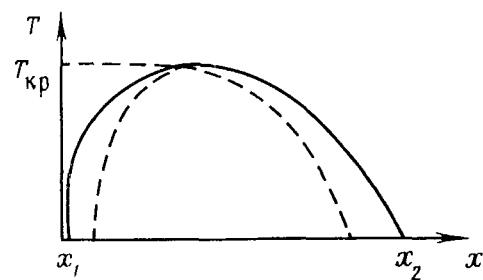


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия систем полимер — растворитель (силовая линия — бинодаль, пунктирная — спинодаль):  $T$  — температура,  $x_1$  — концентрация растворителя,  $x_2$  — концентрация полимера [52]

трации, которые рассматриваются как набор синусоидальных волн с фиксированной длиной  $\lambda$ , равной размеру образующихся структур. При этом флуктуации могут не достигать критического размера, как при нуклеационном процессе распада на фазы. Затем в месте возникших флуктуаций благодаря наличию потока компонентов, направленного против градиента концентраций, микрообласти гетерогенной структуры обогащаются этими компонентами и начинается коалесценция [56]. Определенному составу системы отвечает некоторая температура, при которой скорость образования взаимосвязанных микрообластей фазового расслоения максимальна. Если объемная доля одного из компонентов превышает 15%, то на конечной стадии процесса коалесценция, инициированная гидродинамическими факторами, обеспечивает связность каждой из фаз [51]. На этой стадии размер и состав структур может оказаться таким же, как при нуклеационном механизме распада, т. е. в равновесии возможно существование двух фаз с концентрациями данного компонента  $x_1$  и  $x_2$ . Однако при быстром изменении температуры может сохраниться неравновесная система с матричной (непрерывной) фазой [57]. Образующиеся при этом структуры отличаются от тех, которые возникают при нуклеационном распаде. В процессе коалесценции из первоначально сферических частиц образуются либо ячеистые, либо сетчатые структуры [58, 59], которые являются основой высокопористых мембран.

Применительно к полимерным системам теория спинодального распада развита Де Женом [60]. Экспериментально спинодальный распад изучался рядом исследователей [56—59, 61, 62].

В технологической практике для формования полупроницаемых мембран преимущественно используют процесс распада растворов на фазы по нуклеационному механизму. Перевод исходного (формовочного) раствора в метастабильное состояние обеспечивают путем изменения либо его температуры, либо состава. Последнее достигается или испарением растворителя из трехкомпонентного раствора, содержащего полимер, растворитель и осадитель (метод спонтанного гелеобразования) или использованием для получения мембран метода мокрого формования.

Метод спонтанного гелеобразования широко применяют при получении пленочных мембран для ультрафильтрации и микрофильтрации. Сущность его состоит в следующем. Готовят раствор полимера в смеси растворителя с нерастворителем, летучесть которого должна быть ниже летучести растворителя. Далее из нанесенной на неподвижную или движущуюся подложку жидкой пленки испаряют растворитель. В результате изменения состава системы происходит ее распад на фазы с образованием студня, являющегося основой высокопористой мембраны.

Для анализа проходящих при этом процессов целесообразно рассмотреть диаграмму фазового равновесия трехкомпонентной системы полимер — растворитель — нерастворитель (осадитель), в общем виде представленную на рис. 2 [63]. Из раствора состава  $A$  твердая фаза (полимер) может быть выделена различными способами. Для систем с верхней критической температурой смешения  $T_1 > T_2$ , а для систем с нижней критической температурой смешения  $T_1 < T_2$ . Если раствор  $A$  содержит растворитель, упругость паров которого выше упругости паров осадителя, то распад раствора на фазы происходит вследствие испарения растворителя. В точке  $B_2$  система теряет гомогенность, распадаясь на фазы с составами  $x_1$  и  $x_2$ , а затем в результате испарения растворителя и осадителя приобретает состав  $P$ . Если же осадитель оказывается более летучим, чем растворитель, то состав системы изменяется по пути  $AGP$ , причем система все время остается гомогенной.

При получении мембран методом мокрого формования исходная система за счет диффузионных процессов обогащается осадителем и одновременно обедняется растворителем. В точке  $B_1$  ниже температуры  $T_2$  (или в точке  $B_1'$  ниже температуры  $T_1$ ) происходит распад раствора на фазы с составами  $x_1$  и  $x_2$  (ниже температуры  $T_2$ ) или  $x_1'$  и  $x_2'$  (ниже температуры  $T_1$ ). При последующем «вымывании» растворителя осади-

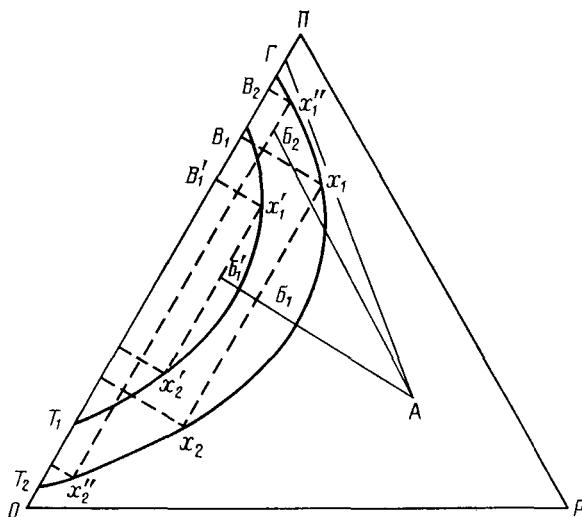


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы (пояснения см. в тексте) [63]

телем система приходит к составу  $B_1$  или  $B_2$ , а затем в результате сушки по путям  $B_1\Gamma$  или  $B_2\Gamma$  — к составу  $\Gamma$ .

Из анализа диаграммы следует, что для систем с верхней критической температурой смешения концентрация полимера в каркасной фазе возрастает при понижении температуры фазового разделения. Это имеет большое значение для регулирования параметров пористой структуры мембран.

Наряду с термодинамическими должны быть учтены и кинетические факторы, оказывающие значительное влияние на структуру и свойства мембран. Например, изменение состава по пути  $AB_2B_2\Gamma$  может происходить настолько быстро, что процесс распада системы на фазы не успевает реализоваться [64]. Из-за очень высокой вязкости студня весьма затруднен переход системы из гетерогенного в гомогенное состояние на участке  $B_1\Gamma$  (пути  $B_1'\Gamma$ ;  $B_2\Gamma$ ), вследствие чего после удаления из студня осадителя система может неограниченно долго оставаться гетерогенной.

Одним из наиболее распространенных технологических приемов регулирования степени пересыщения формовочных растворов является применение осадительных ванн различного состава, в частности с разным соотношением осадителя и растворителя. В технологической практике ванны, содержащие малое количество растворителя, называют «жесткими», а ванны, содержащие большое количество растворителя — «мягкими». Использование жестких осадительных ванн, вызывающих сильное пересыщение раствора, ведет к возникновению большого количества зародышей новой фазы в системе и к быстрому их росту. Однако стерические препятствия ограничивают рост частиц новой фазы. В результате образуется мелкопористая мембрана. Аналогичный эффект может быть достигнут путем увеличения концентрации полимера в растворе и изменения температуры системы. Влияние перечисленных факторов на структуру и свойства мембран, получаемых из эфиров целлюлозы, было исследовано в многочисленных работах [65—74].

При исследовании процесса мокрого формования мембран из ароматических полiamидов, полиакрилонитрила и других полимеров было показано [75, 76], что в зависимости от условий осаждения полимера существенно изменяются морфологические особенности мембран. При мягком осаждении полимера из высококонцентрированных растворов образуется равномерный губчатый материал. При жестком осаждении полимера из растворов низкой концентрации образуется мембрана, пронизанная крупными штифтообразными порами. В образовании таких пор решающее значение приписывают [77—80] локальным конвектив-

ным токам жидкости, возникающим в результате экзотермического взаимодействия растворителя с осадителем.

Распад растворов на фазы по спинодальному механизму реализуется в технологической практике пока крайне редко. В связи с этим можно отметить осуществленный западногерманской фирмой «Энка Мембрана» процесс получения трубчатых и капиллярных мембран, известных под торговой маркой «Акурель», из растворов полипропилена в органическом масле (могут быть использованы и другие растворители). Нагретый раствор экструдируют через фильтру специальной конструкции, после чего резко охлаждают. В результате образуется изотропная высокопористая мембрана, которая с успехом может быть использована в качестве микрофильтра [81].

#### IV. ФОРМОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН

Различные условия формирования структуры пленок и волокон в разных слоях приводят к образованию асимметричных мембран. Со времени получения первых асимметричных мембран [82, 83] наиболее распространенным, хотя и не единственным методом их получения является сухо-мокрое формование. Оно состоит в том, что из поверхностного слоя раствора частично испаряют растворитель, после чего раствор (в виде жидкой пленки или нити) погружают в осадительную ванну, где происходит его распад на фазы. Вследствие более высокой концентрации полимера в поверхностном слое на поверхности мембраны образуется плотная полимерная оболочка, обеспечивающая высокую разделительную способность мембраны. В то же время рыхлая полимерная матрица, образовавшаяся из слоя с более низкой концентрацией, обеспечивает высокую проницаемость мембран по отношению к проникающим компонентам разделяемой системы. На активный (селективный) слой обычно приходится малая доля толщины асимметричной мембраны. Абсолютная толщина активного слоя составляет от 0,1 мкм [2] до 0,25 мкм [84, 85], хотя встречаются и более толстые слои — до 4 мкм [10].

Параметры процесса частичного испарения растворителя с поверхности жидкой пленки или нити (главным образом скорость испарения) играют значительную роль в формировании структуры асимметричной мембраны [86, 87]. Чем ниже константа скорости испарения растворителя, тем выше проницаемость мембран при одинаковой селективности. Поскольку константа скорости испарения растворителя зависит от нескольких факторов (концентрации паров растворителя в зоне испарения, температуры и др.), создается возможность получения мембран с одинаковыми свойствами при различных параметрах технологического процесса. Однако необходимым условием является постоянство константы скорости испарения растворителя, которая для каждого состава формовочного раствора имеет свою оптимальную величину.

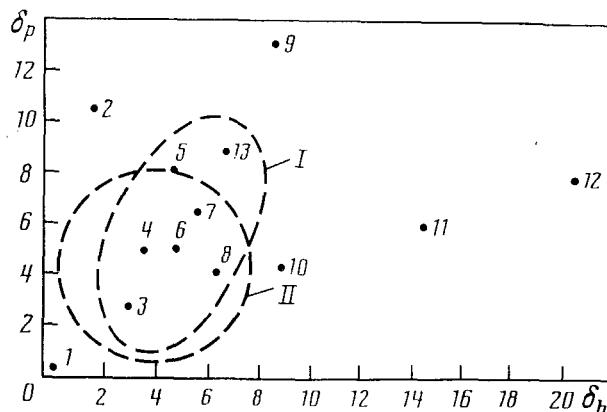
Заметную роль в образовании асимметричных мембран играют поверхностные явления [88]. Если поверхностное натяжение  $\sigma_1$  на границе растворитель — воздух, содержащий пары растворителя, меньше поверхностного натяжения  $\sigma_2$  на границе раствор — воздух, содержащий пары растворителя, то обращенная к воздуху поверхность формовочного раствора обогащается растворителем, а полимер сорбируется на подложке, образуя асимметричную мембрану с плотным слоем, обращенным к подложке. Если же  $\sigma_1 > \sigma_2$ , то поверхность, обращенная к воздуху, обогащается полимером, и после распада раствора на фазы на ней образуется плотный селективный слой.

Поскольку структура и свойства мембран зависят от структуры формовочных растворов, скорости их распада на фазы и поверхностных свойств системы, совершенно очевидна важность правильного выбора растворителей. Часто в качестве растворителя используют двухкомпонентную смесь, один из компонентов которой является хорошим растворителем, а другой — агентом набухания.

Заслуживает внимания развивающийся рядом исследователей [89—

93] принцип выбора растворителей по величине параметра растворимости Гильдебранда  $\delta$ . Известно [94, 95], что  $\delta = (\Delta E/\bar{v})^{1/2}$ , где  $\bar{v}$  — мольный объем,  $\Delta E$  — энергия когезии, причем  $\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h$ , а  $\Delta E_d$ ,

Рис. 3. Диаграмма растворимости ацетата целлюлозы (I) и полисульфона (II) [89]: 1 — четыреххлористый углерод, 2 — этиленкарбонат, 3 — метиленхлорид, 4 — ацетон, 5 — диметилсульфоксид, 6 — диметилацетамид, 7 — диметилформамид, 8 — уксусная кислота, 9 — формамид, 10 — этанол, 11 — глицерин, 12 — вода, 13 — смесь ацетона с формамидом (6 : 4)



$\Delta E_p$ ,  $\Delta E_h$  — компоненты энергии когезии, обусловленные действием дисперсионных сил, полярных сил и водородных связей соответственно.

Из приведенных уравнений следует, что  $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$

Область растворимости веществ можно представить в виде сферы в координатах  $\delta_d$ — $\delta_p$ — $\delta_h$  [96, 97]. Поскольку для большинства веществ значения  $\delta_d$  близки [96], характеризовать взаимную растворимость веществ предложено с помощью двухмерных диаграмм в координатах  $\delta_p$ — $\delta_h$  (рис. 3). Действие слабых сил можно учитывать некоторым обобщенным параметром  $\delta = (\delta_d + \delta_p)^{1/2}$  [98]. В этом случае область растворимости может быть изображена в координатах  $\delta$ — $\delta_h$ . Доля каждого из компонентов  $\delta$  может быть представлена следующим образом:

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; \quad f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}; \quad f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

В соответствии с этим область растворимости можно представить на треугольной диаграмме Хашимото [93] (рис. 4).

Для получения высокопроницаемой асимметричной мембранны исходный раствор должен отвечать следующим требованиям [89]: все компоненты растворяющей смеси должны быть совместимы с осадителем; состав раствора перед распадом на фазы должен соответствовать области, лежащей у границы растворимости; концентрация центров структурообразования в растворе перед распадом на фазы должна быть высока, чтобы обеспечить быстрое осаждение полимера; при удалении летучего компонента растворяющей смеси растворимость полимера должна уменьшаться.

В результате распада формовочного раствора образуется так называемый «первичный гель». Для уплотнения структуры мембранны ее подвергают отжигу — тепловой обработке в жидкой среде, что приводит к реализации усадочных деформаций полимерного материала. Необходимым условием эффективной усадки является расстеклование полимера [63]. Для ацетата целлюлозы в водной среде температура расстеклования составляет 90—95° [99]. Поэтому указанные в книге Брука [100] температуры отжига 75—85° для мембранны из ацетата целлюлозы представляются заниженными.

Усадка полимера проходит в большей степени в поверхностном слое, чем в рыхлой матрице. Это связано с более высокой концентрацией напряжений в поверхностном слое мембранны вследствие более быстрого осаждения полимера на поверхности жидкой пленки, чем в объеме. В результате отжига увеличивается солезадерживающая способность мембранны, предназначенных для процессов обратного осмоса, уменьшается их водопроницаемость.

Полученные таким образом мембранны имеют ультрапористую структуру и сильно импрегнированы жидкостью. При испарении жидкости

силы капиллярной контракции вызывают смыкание пор, в результате чего мембрана может потерять фазовую проницаемость. Во избежание этого мембрану обычно пропитывают труднолетучей жидкостью-глицерином. Такая мембрана сохраняет эксплуатационные свойства в течение времени, достаточного для изготовления разделительного модуля.

Асимметричные мембранны используют для разделения как газовых смесей, так и растворов методами обратного осмоса и ультрафильтрации. Примером может служить газоразделительная мембрана из поливинилтритиленсилана, имеющая коэффициенты проницаемости по  $O_2$  и

$N_2$  соответственно  $15,0 \cdot 10^{-15}$  и  $3,5 \cdot 10^{-15}$  моль·м<sup>2</sup>·с·Па [1]. Асимметричные мембранны широко используются в качестве ультрафильтров с молекуларно-массовыми пределами задержания от 1000 до 300 000, а также для разделения растворов методом обратного осмоса [77–87].

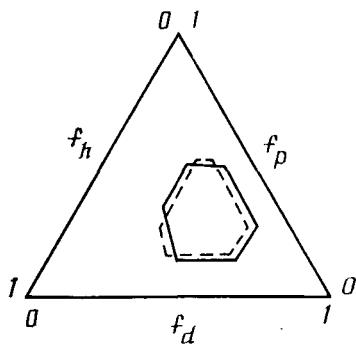


Рис. 4. Диаграмма вторичного ацетата целлюлозы (сплошная линия) и триацетата целлюлозы (пунктирная линия) в координатах Хашимото. Пояснения в тексте [93]

[102], а в последние годы этот метод реализуется в промышленных масштабах. Получены мембранны с уникальными свойствами. Полагают, что составные мембранны меньше, чем асимметричные, подвержены деформации при приложении давления. Для создания селективного слоя составных мембранны могут быть использованы полимеры с уникальными свойствами. Поскольку из-за малой толщины покрытия расход полимера на образование мембранны невелик, стоимость полимера обычно не является лимитирующим фактором.

Существует несколько способов получения композиционных мембранны. Популярным является нанесение активного слоя методом плазменной полимеризации в тлеющем разряде [103–108]. Плазменной полимеризации способны подвергаться различные органические соединения, в том числе и такие, которые обычными методами заполимеризовать не удается, например бензол. По-видимому, в тлеющем разряде бензол превращается в ацетилен, который затем полимеризуется [109]. В качестве мономеров используют ацетилен, аллиламин, 4-винилпиридин, N-винил-пирролидон, 4-пиколин, 4-этилпиридин, 4-метилбензиламин, 3,5-диметил-пиридин и другие соединения [109].

Плазменная полимеризация может быть осуществлена безэлектродным и электродным методами. Для создания безэлектродного разряда разрядную трубку помещают внутри соленоида, по которому проходит электрический ток. Разряд происходит при достижении определенных значений силы и частоты тока. Образующийся при этом полимер осаждается на пористой подложке в зоне тлеющего разряда. В качестве подложек могут быть использованы ультрафильтры с размером пор  $\sim 25$  нм [109], полые волокна, пористое стекло и другие пористые материалы.

При использовании электродного метода полимер осаждается на электродах, которыми могут служить пористые пластины; расстояние между пластинаами 5–40 мм [109]. Перед подачей потока мономера воздух из камеры плазменной полимеризации откачивают до остаточного давления  $\sim 10^{-1}$  Па. Затем в камеру вводят пары мономера до давления 10 Па и добавляют инертный газ, в результате чего давление возрастает до  $25 \pm 5$  Па. После этого с помощью высокочастотного генератора создают тлеющий разряд, вызывающий полимеризацию мономера.

#### V. ПОЛУЧЕНИЕ СОСТАВНЫХ МЕМБРАН

В последнее время возрос интерес к созданию составных (композиционных) мембранны. Это направление считается особенно перспективным [101]. Составные мембранны получают путем нанесения на пористую основу тонкого слоя другого полимера. Первые удачные попытки относятся к началу 1970-х годов

От гидрофильности образующегося полимера, естественно, зависит водопроницаемость полученной мембраны. Так, если в качестве исходного мономера используют метакриловую кислоту, проницаемость для воды мембраны составляет  $5,85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , а при использовании винилацетата она составляет  $2,02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$  при почти одинаковой селективности в отношении хлорида натрия. Высокоселективную и высокопроизводительную мембрану для обратного осмоса удалось получить путем обработки пористой поликарилонитрильной мембраны плазмой с введением в зону разряда  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  [110]. При этом образовывался сшитый поверхностный слой, содержащий группы  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{NH}$ .

Составные мембранны получают также методом вакуумного напыления на пористую подложку тонкого (0,05 мкм) активного полимерного слоя [111], а также путем нанесения на пористую основу низкокоцентрированных растворов полимеров с последующим испарением растворителя [112, 113]. В последнем случае большое значение имеет адгезионное взаимодействие полимера с материалом подложки. Термодинамической характеристикой адгезии является убыль свободной энергии на единицу поверхности контакта между соприкасающимися телами. Работа адгезии составляет

$$W_a = \sigma_{tb} + \sigma_{jb} - \sigma_{tj}$$

где  $\sigma_{tb}$ ,  $\sigma_{jb}$  и  $\sigma_{tj}$  — поверхностные напряжения на границах твердая основа — воздух, раствор — воздух и раствор — твердая основа соответственно. Из приведенного уравнения видно, что для улучшения адгезии раствора к пористой основе следует выбирать системы, поверхностное напряжение которых на границе друг с другом минимально. Практическое применение находят составные мембранны, полученные путем нанесения на пористую основу полиэлектролитных комплексов [114].

Значительный интерес представляют методы получения композиционных мембранны путем создания на пористой основе тонкой пленки, образующейся в результате межфазной поликонденсации [115—117]. Таким образом удалось получить мембранны для обратного осмоса с селективностью (по хлориду натрия) до 99% при удельной проницаемости 0,40—0,55  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут}$  [117].

По-видимому, в ближайшие годы технологические разработки будут направлены на поиск и создание новых полимеров для формования высокоеффективных газоразделительных мембранны, а также мембранны, аналогичных по своим функциям биологическим мембранным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980. 232 с.
2. Хванг С.-Т., Каммермайер К.//Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
3. Ямпольский Ю. П., Гладкова Н. К., Филиппова В. Г., Дургарян С. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 1917.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 160 с.
5. Крыкин М. А., Ломакин В. В., Тигина О. Н. и др.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 15. С. 878.
6. Shi Jun//Int. Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM'87). Tokyo, 1987. 9—OA1104. Р. 502.
7. Напков С. П.//Теория формования химических волокон. М.: Химия, 1975. С. 12.
8. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
9. Aitkin A., Barrer R. M.//Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. Р. 116.
10. Kesting R. E.//Synthetic Polymeric Membranes. N. Y.: McGraw — Hill, 1971. Р. 72.
11. Kesting R. E.//Synthetic Polymeric Membranes. N. P.: McGraw 9Sn,CuH
12. Рейтлингер С. А.//Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. С. 139.
13. Кананин В. В., Рейтлингер С. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 770.
14. Vieth W. R., Wuert W. F.//J. Polym. Sci. 1969. V. 34. Р. 13.
15. Зверев М. П.//Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия, 1973. С. 510.
16. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М. Л.: Химия, 1966. 336 с.
17. Avrami M.//J. Chem. Phys. 1941. V. 9. Р. 177.

18. *Перепелкин К. Е.*//Физико-химические основы процессов формования химических волокон. М.: Химия, 1978. С. 147.
19. *Taube I., Schikata M.*//*Koll. Z.* 1923. В. 23. S. 316.
20. *Козлов П. В., Брагинский Г. И.* Химия и технология полимерных пленок. М.: Искусство, 1966. 624 с.
21. *Брагинский Г. И., Кудрна С. К.*//Технология основы кинопленок и магнитных лент. Л.: Химия, 1970. С. 196.
22. *Peterlin A., Williams J. L.*//*Brit. Polymer. J.* 1972. V. 4. P. 271.
23. *OSW Res. a, Devel. Progr. Rep.* 1964. № 177.
24. *Апель П. Ю.*//Измерение диаметров избирательно травимых повреждений, производимых в полимере тяжелыми ионами. Препринт ОИЯИ 18-81-657. Дубна, 1981. С. 1.
25. *Fleischer R., Price P., Walker R.*//*Ann. Rev. Nucl. Sci.* 1965. V. 15. P. 1.
26. *Синицына Г. М.*//Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 331.
27. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное состояние полимеров. М.: Химия, 1984. 192 с.
28. Пат. 4290087 США//РЖХим. 1982. 20.62.638.
29. Пат. 54-36187 Япония (1979)//РЖХим. 1980. 18.62.234.
30. Пат. 3813461 США//РЖХим. 1975. 12.62.224.
31. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.*//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 2169.
32. *Bierenbaum H., Isaacson R., Druin M., Ploven S.*//*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1974. V. 13 (1). P. 2.
33. Заявка 60-37201 Япония (1984)//РЖХим. 1986. 11Ф44.
34. Заявка 60-139807 Япония (1985)//РЖХим. 1986. 11Ф43.
35. Пат. 4541981 США//РЖХим. 1986. 12Ф75.
36. Заявка 55-143155 Япония (1980)//РЖХим. 1986. 8Ф61.
37. Заявка 59-599917 Япония (1984)//РЖХим. 1986. 2Ф88.
38. *Sarti G. C., Gostol C.*//Int. Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM'87). Tokyo, 1987. 9—OA 1016. P. 488.
39. *Drioli E., Calabro V.*//XXIX Microsymposium on Macromolecules Synthetic Polymeric Membranes. Prague, 1986. МI. 8-1.
40. *Manova A., Ocadlick J.*//*J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 1985. V. 93. P. 265.
41. Заявка 60-86132 Япония (1985)//РЖХим. 1986. 10Т289.
42. *Начинкин О. И.* Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. 216 с.
43. Пат. 18991 Япония (1976)//РЖХим. 1980. 2.62.344.
44. Пат. 97686 Япония (1979)//РЖХим. 1980. 9.62.328.
45. Пат. 108425 Япония (1980)//РЖХим. 1982. 1.62.266.
46. Пат. 2157169 Франция//РЖХим. 1974. 16.61.679.
47. Пат. 39813 Япония (1973)//РЖХим. 1974. 17.61.842.
48. *Chem. Eng. News.* 1963. V. 41. № 3(17). P. 48.
49. *Френкель Я. И.*//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1946. Т. 16. С. 29.
50. *Тагер А. А.*//Высокомолекуляр. соединения. 1971. Т. 13А. С. 467.
51. *Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К.*//Теория формования химических волокон. М.: Химия, 1975. С. 99.
52. *Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н.*//Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970. С. 87.
53. *Несторов А. Е., Липатов Ю. С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 300 с.
54. *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
55. *Панков С. П.*//Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971. С. 49.
56. *Shendelman L. H., O'Toole J. T.*//*J. Colloid Interface Sci.* 1968. V. 27. P. 145.
57. *Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова Н. С., Голенкова Л. Ф.*//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. С. 2604.
58. *Ребиндер П. А., Влодавец И. Н.*//Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967. С. 5.
59. *Влодавец И. Н.*//Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 318.
60. *De Gennes P. G.*//*J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 4756.
61. *Smolders C. A., van Aarsten J. J., Steenbergen A.*//*Kolloid Z.—Z. Polym.* 1971. B. 243. S. 14.
62. *Van Emmeric R. T., Smolders C. A., Geymeyer W.*//*Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. P. 309.
63. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981. 232 с.
64. *Панков С. П.*//Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967. С. 165.
65. *Sharples A.*//*Chem. Eng. (N. Y.)*. 1972. № 257. P. 34.
66. *Kunst B., Sourirajan S.*//*J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18. P. 3423.
67. *Перепечкин Л. П., Барабанов Н. Н., Барыкина Н. В. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. С. 496.
68. *Kunst B., Sourirajan S.*//*J. Appl. Polym. Sci.* 1976. V. 20. P. 1339.
69. *Kunst B., Vaynaht Z.*//*Ibid.* 1977. V. 21. P. 2505.
70. *Перепечкин Л. П., Дубяга В. П., Шабалтий Г. М.*//Пластмассы. 1972. № 9. С. 36.
71. *Перепечкин Л. П., Дубяга В. П., Эльберт А. А. и др.*//Прикл. биохим. и микробиол. 1972. Т. 8. С. 973.

72. Перепечкин Л. П., Дубяга В. П.//Пластмассы. 1971. № 4. С. 49.
73. Перепечкин Л. П., Дубяга В. П., Наймарк Н. И., Фоменко Б. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15А. С. 1173.
74. Strathmann H., Scheible P.//Kolloid. Z.—Z. Polym. 1971. B. 246. S. 669.
75. Strathmann H., Koch K., Baker R. W.//Desalination. 1975. V. 16. P. 176.
76. Перепечкин Л. П., Борцов А. И., Будницкий Г. А., Гиршгорн В. М.//Препринты Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин, 1986. Т. 5. С. 73.
77. Frommer M. A., Feiner J., Kedem O., Bloch R.//Desalination. 1970. V. 7. P. 393.
78. Frommer M. A., Lancet D.//Amer. Chem. Soc. Polym. Progr. 1971. V. 12. P. 245.
79. Frommer M. A., Massalem R. M.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1973. V. 12. P. 328.
80. Frommer M. A., Lancet D.//Reverse Osmosis Membrane Research. New York — London, 1972. P. 85.
81. Кляйн В. Микрофильтрация «кроссфлоу»: использование мембран для повышения концентрации супензий. Материалы симпозиума фирмы «Энка Мембрана». М., 1982.
82. Loeb S., Sourirajan S.//Department of Engineering UCLA Rep. 1961. № 60—61.
83. Loeb S., Sourirajan S.//Adv. Chem. Ser. 1962. V. 38. P. 117.
84. Merten U.//Int. Symp. on Water Desalination, Washington, 1965. P. 275.
85. Riley R. L., Gardner R., Merten U.//Science, 1964. V. 143. P. 801.
86. Kunst B., Sourirajan S.//J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 723.
87. Перепечкин Л. П., Собакин В. Г., Будницкий Г. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. С. 1549.
88. Tanny G. B.//J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 2149.
89. Klein E., Smith J. K.//Reverse Osmosis Membrane Research. New York — London, 1972. P. 61.
90. Cabasso I., Klein E., Smith J. K.//J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 2377; 1977, V. 21. P. 165.
91. Cabasso I., Robert K. Q., Klein E., Smith J. K.//Ibid. 1977. V. 21. P. 1883.
92. Chawla A. S., Chang T. N. S.//Ibid. 1975. V. 19. P. 1723.
93. Hashimoto I.//Sen'i Gakkaishi. 1978. V. 34. P. T469. Цит. по Kesting R. E. Synthetic Polymeric Membranes. N. Y.—Chichester — Brishbanc.—Toronto — Singapore: J. Wiley, 1985. 348 р.
94. Гильдебранд Д. Г. Растворимость неэлектролитов. М.: ГОНТИ НКТП, 1938. 166 с.
95. Hildebrand J., Scott R. Solubility of Non-Electrolytes N. Y.: Reinhold, 1955. 488 р.
96. Hansen C. M., Skaarup K.//J. Paint Technol. 1967. V. 39. P. 511.
97. Hansen C. M.//Int. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1969. V. 8. P. 1.
98. Bagley E., Chem S.//J. Paint Technol. 1969. V. 41. P. 494.
99. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесная пром-сть, 1971. 232 с.
100. Брок Т. Мембранные фильтрации. М.: Мир, 1987. 464 с.
101. Lonsdale H. K.//J. Membrane Sci. 1982. V. 10. P. 670.
102. Riley R. L., Lyons C. R., Merten U.//Desalination. 1970. V. 8. P. 177.
103. Meakins A. M.//Thin Solid Film. 1969. № 3. P. 201.
104. Yasuda H., Lamaze C. E.//J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. P. 2277; 1973. V. 17. P. 137, 201, 1519; 1976. V. 20. P. 1769.
105. Matsuzawa Y., Yasuda H.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1984. V. 23. P. 163.
106. Yasuda H., March H. C.//J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 2981.
107. Yasuda H.//Ibid. 1976. V. 20. P. 543.
108. Zdrahala R. J.//Int. Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM'87). Tokyo, 1987. 8-P05. P. 477.
109. Дытнерский Ю. И.//Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. С. 79.
110. Shimomura T., Nirakawa M., Murase I. et al.//J. Appl. Polym. Symp. Ser. 1984. № 38. P. 173.
111. Meroce P., Muragon L.//Int. Symp. on Makromolecular Chemistry (UPAC MACRO 83). Bucharest. 1983. Abstr. Ser. S. 662.
112. Пат. 4415608 США//РЖХим. 1984, 16Т1222.
113. Пат. 4440643 США//РЖХим. 1985, 7Т249.
114. Зезин А. Б., Эльцефон Б. С.//Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. М.: Наука, 1976. Вып. 10. С. 96.
115. Sudek S. A.//Int. Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 87). Tokyo, 1987. 6-ОА 0906. P. 291.
116. Богданов А. П., Горохова Г. А., Эман М. И., Шаталов В. К.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. М., 1987. Т. 2. С. 28.
117. Салададзе К. М., Гоцирадзе Р. С.//Там же. С. 29.

Научно-производственное объединение «Химволокно»,  
г. Мытищи