

СЕЛЕКТИВНО ПРОНИЦАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ: СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Дургарьян С. Г., Ямлюцкий Ю. П., Платэ Н. А.

Рассмотрена связь коэффициентов проницаемости с сорбционными и диффузионными свойствами высокоэластических и стеклообразных полимеров. Показано, что представления о свободном объеме могут быть использованы при интерпретации особенностей переноса не только в высокоэластических, но и в стеклообразных полимерах. Обсуждены свойства основных полимерных материалов газоразделительных мембран, гетерофазных полимерных систем — блок-сополимеров, полимеров с жидкокристаллическими и специфически взаимодействующими добавками, а также квазижидких мембран с компонентами, обеспечивающими облегченный транспорт газов.

Библиография — 84 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	974
II. Диффузия и свободный объем в полимерах	975
III. Стеклообразные полимеры — материалы газоразделительных мембран	982
IV. Гетерофазные полимерные мембраны	984

I. ВВЕДЕНИЕ

Замечные успехи, достигнутые в последнее десятилетие в области мембранного газоразделения, явились следствием создания ряда мембран, характеризующихся высокой производительностью и селективностью и вместе с тем стабильностью своих свойств в разделяемых средах. Значительная производительность может быть достигнута путем формирования определенной «архитектуры» мембраны как полимерного тела или путем выбора для мембраны полимерного материала, характеризующегося высокими диффузионными и сорбционными параметрами. Чаще всего стремятся объединить оба эти подхода.

Как известно, коэффициенты газопроницаемости полимеров в зависимости от структуры последних могут различаться на 5—6 порядков, тогда как для сравнения в жидкостях они изменяются в пределах всего 1—2 порядков. Это является следствием разнообразия структурных особенностей полимерных материалов и сильного влияния структуры полимера на скорость газопереноса. Тем самым открывается возможность придания полимерным мембранам необходимой проницаемости и селективности путем воздействия на структуру полимера. В то же время установлен своеобразный компенсационный эффект: как правило, наиболее селективные полимеры обладают низкой проницаемостью, а высокопроницаемые — недостаточной селективностью или плохими механическими и пленкообразующими свойствами [1—3].

Традиционный подход к анализу проницаемости и селективности непористых газоразделительных мембран включает выделение в коэффициентах проницаемости P_i и факторах разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ диффузионной и термодинамической составляющих:

$$\alpha_{ij} = P_i/P_j = \sigma_i D_i / \sigma_j D_j = \alpha_{ij}^{\sigma} \alpha_{ij}^D \quad (1)$$

Отмеченный выше широкий диапазон изменения коэффициентов газопроницаемости полимеров определяется главным образом диапазоном их диффузионных свойств. Параметры сорбции, характеризующие термоди-

намическую составляющую коэффициента проницаемости, изменяются для разных полимеров в существенно более узких пределах. Традиционно принято считать, что движущая сила массопереноса простых газовых молекул — градиент концентрации или активности, обусловлена ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием. В то же время можно ожидать значительного и избирательного возрастания проницаемости, если какие-либо компоненты разделяемой смеси участвуют в более сильных специфических взаимодействиях с материалом мембраны (электронные донорно-акцепторные взаимодействия, обратимое координационное связывание в комплексе, образование водородных связей).

Ниже с учетом отмеченных особенностей массопереноса в мембранах и требований, предъявляемых к ним, мы сконцентрируем внимание на успехах в области создания и применения полимерных материалов газоразделительных мембран и попытаемся наметить некоторые, на наш взгляд, наиболее перспективные пути развития науки о мембранах.

II. ДИФфуЗИЯ И СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В ПОЛИМЕРАХ

1. Высокоэластические полимеры

В качестве материала для селективно проницаемых газоразделительных мембран привлекают внимание полимеры, характеризующиеся высокими коэффициентами диффузии. Коэффициенты диффузии газов зависят от различных свойств полимера — плотности, наличия и частоты сшивок, степени кристалличности, природы заместителей, характера межцепных взаимодействий и многих других, однако прямую корреляцию между этими характеристиками и коэффициентами диффузии газов можно проследить лишь в случае ограниченного числа структурно близких рядов полимеров. При широком варьировании химической природы полимеров статистически значимая корреляция связывает коэффициенты диффузии лишь с температурой стеклования T_g или разностью температур измерения коэффициента диффузии T_m и температуры стеклования, $T_m - T_g$. Эту разность иногда рассматривают как меру кинетической жесткости макроцепи. Впервые на связь коэффициентов диффузии D при некоторой T_m с температурами стеклования

$$\lg D = A + BT_g, \quad (B < 0) \quad (2)$$

было указано в работе [4]. Однако в [4] данная зависимость была установлена лишь для ограниченного числа комбинаций диффузантов и полимеров с $T_g < 298$ К (каучуки и частично кристаллические полиолефины). Универсальный характер закономерности (2) для высокоэластической области в дальнейшем был подтвержден авторами работы [5] на основе анализа справочных данных [6, 7] для большого количества полимеров и газов. Как видно из рис. 1, с увеличением температуры стеклования в высокоэластической области (левые ветви кривых) снижаются как коэффициенты диффузии, так и коэффициенты проницаемости.

Коэффициент поступательной диффузии газа в полимере является интегральной величиной, которая может зависеть как от локальных свойств полимера, так и от его морфологии (извилистости диффузионных путей в мембране, наличия надмолекулярных структур и т. д.). В связи с этим крайне интересно отметить аналогичное снижение при росте T_g в высокоэластической области коэффициентов вращательной диффузии спиновых зондов в полимерах [5] (рис. 1). Это показывает, что отмеченное уменьшение D связано главным образом с локальной подвижностью полимерных цепей. То, что коэффициенты диффузии газов в каучуках, как и параметр уравнения Вильямса — Лэнделла — Ферри a_T [8], могут быть выражены как однозначная функция T_g или разности $T_m - T_g$, согласуется с представлениями о том, что диффузия газов в полимерах при $T_m > T_g$ определяется в основном сегментальной подвижностью.

Поскольку в каучуках свободный объем имеет преимущественно флуктуационную природу, неудивительно, что для описания диффузии газов в полимерах при температурах выше T_g с успехом применяются различные варианты теории свободного объема. Теория свободного объема основана на представлении, что в полимере, как и в жидкости, существует свободный объем, элементы которого благодаря случайным движениям составляющих полимер кинетических единиц перемещаются в пространстве, что делает возможной диффузию растворенных малых моле-

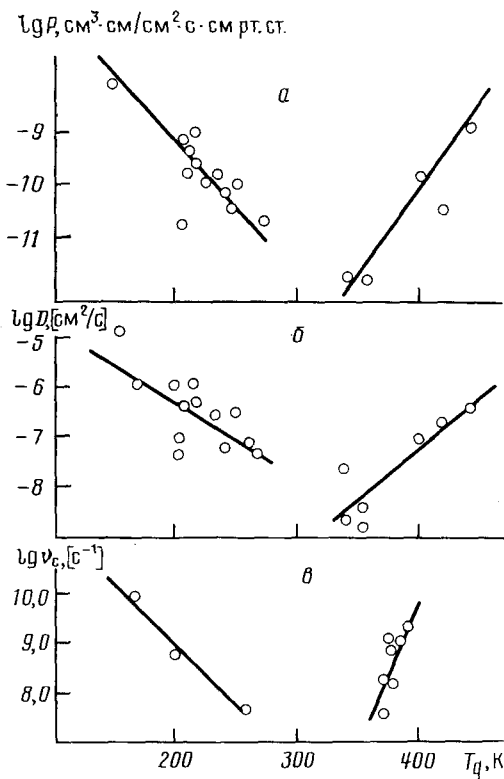


Рис. 1. Корреляция коэффициентов проницаемости азота (а), коэффициентов диффузии азота (б), а также частот вращения спинного

зонда $O=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}^\bullet$ с температурами стеклования полимеров (по данным [6, 7])

кул или вязкостное течение макромолекул в полимере. Согласно модели свободного объема Коэна — Тэрнбалла [9] коэффициент диффузии может быть представлен в виде

$$D = A\mathcal{P}(v^*, v_f) = A \exp(-\gamma v^*/v_f) \quad (3)$$

где $\mathcal{P}(v^*, v_f)$ — вероятность попадания молекулы с объемом v^* в полость с объемом $v > v_f$; γ — коэффициент перекрывания элементов свободного объема, $0,5 < \gamma < 1$ (для простоты его можно принять равным единице); A — константа.

Однако в таком простом виде модель трудно использовать для численной оценки коэффициентов диффузии в полимерах. Различные модификации модели [10–12], отличающиеся способами задания зависимости v_f от температуры и концентрации диффузанта, позволяют применить теорию для описания диффузии органических растворителей в каучуках. Дальнейшие уточнения модели свободного объема привели к уравнению [10, 13, 14]:

$$D = RTA_d \exp(-B_d/v_f) \quad (4)$$

где B_d характеризует объем диффузанта, A_d — константа.

В этом уравнении свободный объем v_f задан как функция температуры и давления, т. е. зависит от коэффициента термического расширения полимера α , его сжимаемости β и от коэффициента δ , учитывающего влияние диффузанта на v_f (т. е. эффекты пластификации). Поскольку

значения α и β для многих полимеров известны, для полного описания диффузии газов достаточно знать параметры A_d , B_d и δ . Это было продемонстрировано на примере переноса CO_2 , CH_4 , C_2H_4 и C_3H_8 при высоких давлениях через полиэтиленовые мембраны. Зависимость коэффициента проницаемости от давления (p_m) может быть описана уравнением [14]:

$$\ln \bar{P}(p_m) = \ln [\sigma_0 R T A_d \exp(-B_d/v_f)] + (B_d/v_f^2)(\delta \sigma_0 - 2\beta) p_m \quad (5)$$

где $p_m = 1/2(p_1 + p_2)$, p_1 и p_2 — давления под и над мембраной соответственно, σ_0 — коэффициент растворимости газа в полимере.

Традиционный подход при определении параметров модели свободного объема требует изучения диффузии в полимере газообразных молекул-зондов различного размера, т. е. решения обратной диффузионной задачи. Следует отметить, что интегральный свободный объем $V_f = v_f N$ может быть определен и независимо по данным о вязкости, тепловом рас-

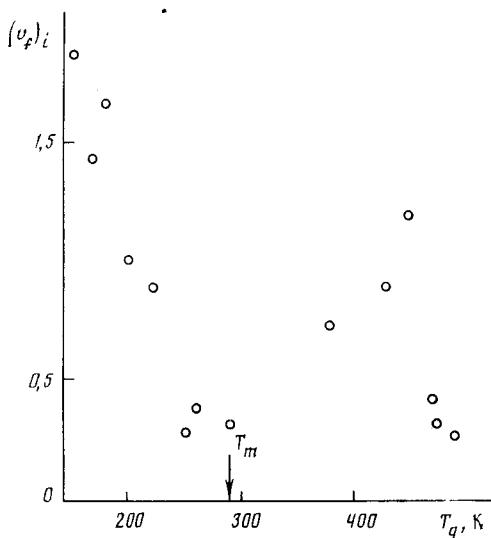


Рис. 2. Корреляция между свободным объемом $(v_f)_i$ и температурами стеклования полимеров [15]

ширению, по кристаллографическим данным и т. д. В то же время в случае диффузии газов в полимерах более существенным представляется распределение элементов свободного объема по размерам. Для его оценки могут быть использованы зондовые методы, которые позволяют изучать поведение в полимере зондов различной природы и размера, чувствительных к тем же особенностям свободного объема, которые влияют на диффузию газовых молекул.

На рис. 2 показана корреляция между T_g и определяемым методом аннигиляции позитронов [15] свободным объемом в разупорядоченных областях полимеров $(v_f)_i$. Из сопоставления рис. 1 и 2 видно, что коэффициенты диффузии и проницаемости, с одной стороны, и свободный объ-

ем $(v_f)_i$, с другой, одинаково уменьшаются с увеличением температуры стеклования в высокоэластической области полимеров. Это показывает, что значения $(v_f)_i$ определяют коэффициенты диффузии газов в каучуках в соответствии с формулами теории свободного объема. В частности, предположив, что в процессе диффузии газов участвует главным образом свободный объем в разупорядоченных областях и подставив $(v_f)_i$ в уравнение (3), можно из сопоставления параметров этого уравнения с размерами молекул диффундирующих газов сделать вывод о цилиндрической геометрии элементов свободного объема в каучуках, что согласуется с предполагаемой геометрией сегмента полимерной цепи. Отметим также, что при приближении T_g к T_m свободный объем $(v_f)_i$ снижается до малой величины. Это показывает, что регистрируемый свободный объем в каучуках чувствителен именно к сегментальной подвижности.

Можно предполагать, что при температурах существенно выше T_g трансляционная подвижность низкомолекулярных частиц определяется α -релаксационными процессами в полимерах. Мелкомасштабная подвижность в полимере, часто трактуемая как β -переходы, по-видимому, имеет существенное значение вблизи T_g ; в высокоэластической области ее вклад мал по сравнению с вкладом сегментальной подвижности. Экспериментальные данные, позволяющие оценить роль мелкомасштабной подвижности в стеклообразной области, будут рассмотрены ниже.

Среди высокоэластических полимеров наиболее высокими коэффициентами диффузии и проницаемости характеризуются полидиметилсилоксан (ПДМС) и другие силоксаны, отличающиеся от ПДМС заместителями у атома кремния основной цепи (алкильные, фенильные и др.). Полидиметилсилоксан обладает самой низкой по сравнению с другими полимерами температурой стеклования (150 К). Коэффициенты диффузии в нем (при температуре 300 К) велики и по порядку величины близки к коэффициентам диффузии в жидкостях. Это является следствием большой гибкости основной цепи и слабого межцепного взаимодействия. Действительно, увеличение размера заместителя (замена метильной группы на фенильную) или введение полярного заместителя (нитрильная группа) приводит к уменьшению коэффициентов диффузии и проницаемости. Предполагается, что элементарный акт диффузии молекулы газа в силоксане контролируется кооперативным движением участка цепи, содержащего три мономерных кремнийсодержащих звена [16].

Несмотря на высокие диффузионные параметры ПДМС, серьезным препятствием для использования этого полимера в качестве материала газоразделительных мембран являются его низкая селективность в отношении многих газов, а также плохие механические и пленкообразующие свойства. Существуют различные пути преодоления этих недостатков — введение наполнителей, сшивка, блок-сополимеризация, нанесение тонких слоев ПДМС на полимерные подложки. Например, первые газоразделительные мембраны были изготовлены из наполненного ПДМС на тканевой основе [17]. Сшитые силоксаны используют для получения композиционных мембран с полисульфовым суппортом [18]. Несшитый ПДМС может быть нанесен на полимерные суппорты с целью подавления дефектов или создания тонких слоев с высокими параметрами газопереноса [19]. Соплимеры, содержащие силоксановые блоки, будут подробно рассмотрены в гл. IV.

2. Стеклообразные полимеры

При температурах ниже температуры стеклования сегментальная подвижность в полимере исчезает. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что стеклообразные полимеры будут иметь малый свободный объем, а следовательно, и более низкие по сравнению с каучуками коэффициенты диффузии и проницаемости. Поскольку температурные зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости описываются уравнениями Аррениуса с $E_D > 0$ и $E_P > 0$, то снижение температуры приводит к уменьшению P и D . В большинстве случаев наблюдается излом аррениусовских зависимостей, т. е. изменение значений E_D и E_P при переходе через T_g [6, 7]. В то же время бытовавшее многие годы представление, что для полимерных стекол всегда характерны более низкие коэффициенты диффузии и проницаемости по сравнению с высокоэластическими полимерами, не соответствует действительности. В последние годы были изучены многие стеклообразные полимеры, характеризующиеся более высокими коэффициентами диффузии и проницаемости, чем большинство каучуков и аморфно-кристаллических полимеров с низкими температурами стеклования. Объяснение этой и других особенностей массопереноса и сорбции в стеклообразных полимерах может быть дано в рамках модели двойной сорбции [20].

Исследование термодинамики сорбции в многочисленных стеклообразных полимерах (см., например, работу Пола [20] и литературу в ней) свидетельствует о том, что изотермы сорбции имеют вид, показанный на

¹ Под мелкомасштабной подвижностью обычно понимают колебания и вращения небольших групп в полимере, сохраняющиеся при температурах как выше, так и ниже T_g . Информация об этих движениях в полимере (например, поворотах фенильной группы в полистироле или метиленовой группы основной цепи поливинилхлорида) может быть получена методом ЯМР.

рис. 3, и описываются уравнением:

$$C = k_D p + C'_H b p / (1 + b p) \quad (6)$$

где C — растворимость, выраженная в см^3 газа (при нормальной температуре и давлении) на см^3 полимера, p — давление, атм. Первый член отвечает изотерме Генри (k_D — коэффициент растворимости), второй — изотерме Лэнгмюра; b — константа равновесия адсорбции, а C'_H — адсорбционная емкость для «лэнгмюровской» части сорбируемых моле-

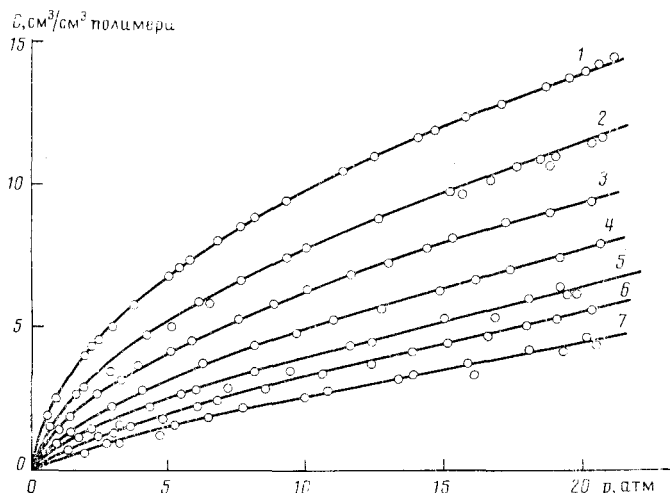


Рис. 3. Изотермы сорбции углекислого газа в полиэтилентерефталате [21] при температурах, К: 298 (1), 308 (2), 318 (3), 328 (4), 338 (5), 348 (6), 358 (7)

кул. Следует иметь в виду, что речь идет об адсорбции не на границе раздела газ — полимер, а на участках пониженной плотности в объеме стеклообразного полимера, т. е. на элементах неравновесного свободного объема.

Чем ниже температура (в стеклообразной области), тем более выпуклы по направлению к оси ординат изотермы сорбции (см. рис. 3). Поскольку величина C'_H определяется как отрезок, отсекаемый на оси ординат асимптотой, к которой стремятся изотермы сорбции при высоких давлениях (ее уравнение $C = C'_H + k_D p$), то при уменьшении T_m или при удалении стеклообразного полимера от его T_g значения C'_H возрастают. При увеличении температуры кривые становятся все менее выпуклыми и при $T_m \geq T_g$ изотермы приобретают линейный характер.

Таким образом, изотерма Генри описывает физическое растворение в полимере при температурах как выше, так и ниже T_g ; второй член характерен только для стеклообразного состояния. При малых давлениях эффективный коэффициент растворимости $\sigma = k_D + C'_H b$, причем для высокоэластических полимеров $\sigma = k_D$. Этим объясняется возрастание коэффициентов растворимости в полимерных стеклах по сравнению с каучуками [22]. При увеличении температуры величина σ снижается не только потому, что $\partial k_D / \partial T < 0$ и $\partial b / \partial T < 0$; одновременно уменьшается адсорбционная емкость C'_H , достигающая нуля при T_g (рис. 4).

Считается [20], что величина C'_H является мерой интегрального неравновесного свободного объема, который возрастает по мере перехода температуры $T_m < T_g$ в область низких температур. Существует ряд данных, подтверждающих эту точку зрения. Величину C'_H при разных температурах можно определить не только по сорбционным данным, но и по dilatометрическим кривым [23]. Такая независимая оценка в предположении, что плотность адсорбированного газа близка к плотности его жидкой фазы, приводит к очень близкому совпадению со значениями C'_H , вычисленными по изотермам сорбции [21] (рис. 4).

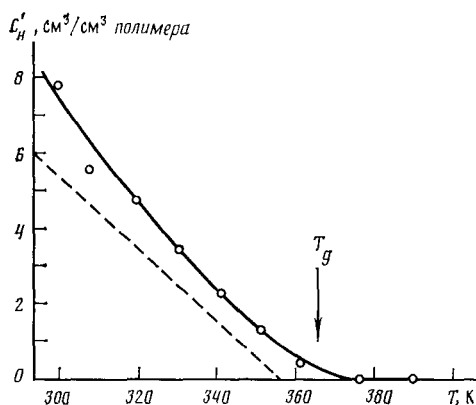


Рис. 4

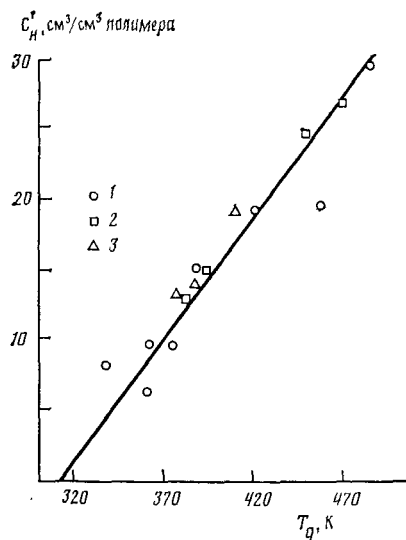


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость C'_H (для CO_2) в полиэтилентерефталате [21]

Рис. 5. Корреляция между параметром C'_H для сорбции CO_2 при 308 К и температурой стеклования полимеров [26]: 1 — гомополимеры, 2 — сополимеры полифениленоксида и полистирола, 3 — сополимеры поликарбоната и полиэфира

Решение диффузионного уравнения, включающего два коэффициента диффузии D_D и D_H для физически растворенной и «лэнгмюровской» части молекул сорбата соответственно [24], приводит к следующему выражению для наблюдаемого коэффициента диффузии газа D :

$$D = D_D \frac{1 + C'_H b / k_D}{1 + D_H C'_H b / D_D k_D} \quad (7)$$

Легко видеть, что с ростом C'_H или удаленности стеклообразного полимера от его T_g коэффициенты диффузии газов должны возрастать. Действительно, как отмечалось выше, с увеличением T_g коэффициенты диффузии газов в полимерах возрастают [5] (см. рис. 1). Этот эффект очевидно связан с особенностями термодинамического состояния полимеров, обладающих высокими температурами стеклования, поскольку с ростом T_g увеличивается также вращательная подвижность низкомолекулярных веществ (спиновых и электрохромных зондов) [5]. О возрастании неравновесного свободного объема в стеклообразных полимерах, температуры стеклования которых достаточно велики, свидетельствуют, кроме того, данные, полученные методом аннигиляции позитронов [15] (рис. 2). Вывод о возрастании доли свободного объема с ростом T_g в полимерах может быть сделан и на основании корреляции между энергией активации диффузии и T_g [25].

Возникает вопрос, насколько универсальными являются термодинамические закономерности, вытекающие из модели двойной сорбции для стеклообразных полимеров. В каких пределах варьируется неравновесный свободный объем или эквивалентные ему значения C'_H для различных полимеров? Ответы на последний вопрос дает полученная в [26] зависимость C'_H от T_g (при постоянной температуре) для различных полимеров (рис. 5). Несмотря на большие различия в химической природе рассматриваемых полимеров и широкий диапазон температур стеклования, величина C'_H определяется только удаленностью полимера от его температуры стеклования. Зависимость, показанная на рис. 5, выполняется и для других сорбатов (например, для SO_2 [27]).

Таким образом, большие коэффициенты диффузии и проницаемости полимеров с высокой температурой стеклования обусловлены значительной величиной неравновесного свободного объема. Физически это озна-

чает, что стеклообразный полимер при комнатной температуре имеет такой же свободный объем, как иский высокоэластический полимер при значительно более высокой температуре. Возрастание неравновесного свободного объема по мере снижения температуры T_m в области ниже T_g , т. е. по мере увеличения разности $\Delta T = T_g - T_m$, по-видимому, связано с тем, что уменьшение амплитуды мелкомасштабных движений при более низких T_m и больших разностях ΔT приводит к появлению в стеклообразной матрице дополнительного свободного объема, тем большего, чем выше ΔT [21, 28].

В работе [29] было предложено выделять в свободном объеме доли \bar{f}_T и \bar{f}_v , отвечающие тепловому движению и неравновесности полимера соответственно. Поскольку можно ожидать противоположный характер изменения \bar{f}_T и \bar{f}_v при удалении от T_g , то с учетом формулы

$$D = \alpha \exp [-\beta (f_T + f_v)] \quad (8)$$

вытекающей из теории свободного объема, возможно появление экстремальных зависимостей, например, при изменении T_g посредством пластификации стеклообразного полимера. Такого рода зависимости действительно получены для поступательной и вращательной подвижности низкомолекулярных веществ [29—33].

Дополнительным и веским подтверждением роли мелкомасштабной подвижности в диффузионных явлениях, наблюдающихся в стеклообразных полимерах, явилось обнаружение корреляции частоты вращения небольших групп макроцепи (по данным ЯМР с вращением образца под «магическим» углом) и коэффициентов диффузии газов (H_2 , CO) [32]. На экстремальный характер зависимостей для v_i указывают и данные, полученные методом электрохромных зондов при изучении свободного объема в стеклообразных полимерах [34]. Такие зависимости наблюдаются, когда T_m не слишком сильно отличается от T_g , т. е. когда вклад (\bar{f}_T) мелкомасштабной подвижности в v_i становится заметным на фоне \bar{f}_v .

Хотя с помощью модели двойной сорбции удастся описать массоперенос и сорбцию как индивидуальных газов, так и их смесей [35] в подавляющем большинстве изученных стеклообразных полимеров, феноменологический характер ограничивает ее предсказательные возможности. Интуитивно ясно, что коэффициенты диффузии, проницаемости и селективность газоразделения должны определяться не столько интегральным свободным объемом (C'_H), сколько распределением элементов свободного объема по размерам и в пространстве, взаимодействиями диффузант — полимер, наличием равновесия между двумя группами молекул сорбата (физически растворенными и адсорбированными).

Этих сведений модель дать не может, поэтому желательно изучать диффузию и сорбцию в стеклообразных полимерах независимыми методами. Так, наличие быстро устанавливающегося равновесия между двумя группами сорбированных молекул, отвечающими изотермам Генри и Лэнгмюра, было продемонстрировано методом ЯМР [36]. Недавно было показано, что, изучая термодинамику сорбции методом обращенной газовой хроматографии, можно оценить характерные размеры элементов неравновесного свободного объема в полимере [37]. При этом оказалось, что чем лучше геометрические размеры молекулы сорбата соответствуют размеру элемента неравновесного свободного объема, тем более экзотермическим делается процесс смещения и тем сильнее заторможено состояние сорбированной молекулы. Это проявляется в больших отрицательных энтропийных эффектах.

С другой стороны, предпринимаются попытки построить диффузионную модель, в которой учитывается энергетика межцепного взаимодействия и геометрические размеры молекул диффузантов и заместителей макроцепей [38, 39]. Ниже показано, что имеющиеся данные о диффузионных и сорбционных свойствах стеклообразных полимеров позволяют в некоторых случаях связать их большой свободный объем с определенными особенностями структуры.

III. СТЕКЛОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ — МАТЕРИАЛЫ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Возросший в последние годы интерес с энергосберегающим и экологически чистым технологиям, а также успехи химии и технологии переработки полимеров привели на рубеже 70-х — 80-х годов к созданию нескольких типов промышленных газоразделительных мембран, используемых в различных технологических процессах. Следует отметить, что все практически применяемые сейчас газоразделительные мембраны основаны на использовании стеклообразных полимеров.

Так же как среди высокоэластических полимеров наибольшим свободным объемом обладает кремнийсодержащий полимер — ПДМС, среди стеклообразных полимеров максимальные значения D и P характерны для полимеров, содержащих Si в боковых группах — поливинилтриметилсилана (ПВТМС) [40] и политриметилсилипропина (ПТМСП) [41]. И ПВТМС, и ПТМСП являются аморфными, высокомолекулярными полимерами с высокими температурами стеклования (170 и $>200^\circ$ соответственно). Оба полимера хорошо растворимы в различных органических растворителях и образуют тонкие прочные пленки. На основе ПВТМС производят асимметричную высокопроизводительную мембрану с толщиной диффузионного слоя 0,2—0,3 мкм [42], широко используемую для разделения газов. В табл. 1 сопоставлены коэффициенты проницаемости и диффузии этих полимеров по отношению к ряду газов и, для сравнения, аналогичные данные для ПДМС.

Считается, что полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, характеризуются более высокими значениями P и D по сравнению с полимерными стеклами. Данные, представленные в табл. 2, опровергают подобные представления. Коэффициенты проницаемости и диффузии в ПВТМС достаточно велики, хотя и уступают величинам P и D в высокоэластическом ПДМС. В то же время стеклообразный ПТМСП у же на порядок превосходит ПДМС по величинам P и D .

В стеклообразных кремнийсодержащих полимерах с триметилсилильными заместителями значительный свободный объем, вероятно, обусловлен неравновесностью состояния полимера, большими межцепными расстояниями и существованием локальных полостей вблизи объемного заместителя. Эта точка зрения подтверждается относительно низкой плотностью рассматриваемых стеклообразных полимеров, результатами, полученными методом спинного зонда [43] и данными о термодинамике сорбции [37]. Интересно отметить, что замена в группах $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ обоих стеклообразных полимеров одного метильного радикала на линейную алкильную группу приводит к заметному снижению коэффициентов проницаемости. Можно предполагать, что длинноцепной алкильный радикал заполняет существующие в полимере полости, снижая свободный объем.

Высокие коэффициенты диффузии характерны и для других полимеров с объемными (неплоскими) заместителями — поли-4-метилпентена-1 (ПМП), поли-N-изопропилакриламида и др. Присутствие таких групп обуславливает относительно рыхлую упаковку цепей и наличие регулярно расположенных элементов свободного объема. В частности, интересной особенностью обладает ПМП: в отличие от других частично кристаллических полиолефинов его кристаллическая фаза характеризуется аномально низкой плотностью, меньшей, чем у аморфной фазы. В результате массоперенос в этом полимере протекает не только по аморфной, но и по кристаллической фазе.

К другой группе стеклообразных полимеров с высокими коэффициентами диффузии относятся жесткоцепные стеклообразные полимеры с циклами в основной цепи — полисульфон, полифениленоксид, полиимиды, ацетат, целлюлозы. По-видимому, высокие диффузионные параметры этих полимеров объясняются слабыми межцепными взаимодействиями и стерическими затруднениями, препятствующими образованию плотной упаковки.

Применение ароматического полисульфона позволило достичь наибо-

Коэффициенты проницаемости кремнийорганических полимеров
и коэффициенты диффузии в них некоторых газов

Полимер	$P \cdot 10^9$, $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$				$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 / \text{с}$			
	H_2	CH_4	O_2	N_2	H_2	CH_4	O_2	N_2
ПДМС	65	95	60	28	430	130	160	150
ПВТМС	20	1,3	4,3	1,1	180	1,8	7,6	3,6
ПТМСП	700	400	400	200	—	227*	358*	255*

* Данные работы Ichiraku Y., Stern S. A., Nakagawa T. // J. Membrane Sci. 1987. V. 34. P. 5

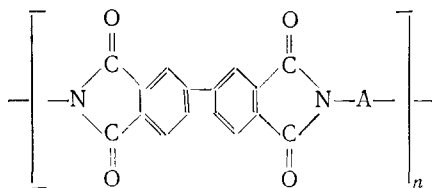
Таблица 2

Проницаемость продуктов поликонденсации
4,4'-гексафторизопропилидендифталевого ангидрида
с различными диаминами [44]

Диамин	$P \cdot 10^9$, $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$		$\alpha_{\text{H}_2 / \text{CH}_4}$
	H_2	CH_4	
3,5-Диаминобензойная кислота	3,4	0,012	275
1,5-Нафтилендиамин	7,8	0,072	109
1,3-Фенилендиамин	3,6	0,013	270

лее впечатляющего успеха в области промышленного мембранного газоразделения — создания асимметричного композиционного полого волокна [19], которое используется сейчас фирмой «Монсанто» (США) на установках для разделения смесей газов H_2/N_2 , H_2/CH_4 и др. Общее число подобных установок во всем мире намного превышает 100. Коэффициенты проницаемости и диффузии газов в полисульфоне по крайней мере на 1—2 порядка ниже, чем в наиболее проницаемых стеклообразных полимерах, однако при толщине диффузионного слоя в полом волокне $\sim 0,1$ мкм это обеспечивает достаточно высокую проницаемость по водороду ($30 \text{ л} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$) при достаточно больших факторах разделения, например, $\alpha_{\text{H}_2 / \text{CH}_4} = 37$ и $\alpha_{\text{H}_2 / \text{CO}} = 23$ [19]. Селективность же асимметричных полых волокон по сравнению со сплошными пленками из полисульфона лишь незначительно снижается благодаря тонкому защитному покрытию, «залечивающему» дефекты.

Полиимиды — продукты поликонденсации ароматических диаминов и диангидридов — обеспечивают очень высокую селективность разделения многих газовых смесей. Простейшим и важным примером могут служить полиимиды, получаемые на основе ангидрида дифенилтетракарбоновой кислоты:



где А — ароматический остаток. Химическое строение полимеров этого типа можно существенно варьировать введением разных звеньев, связывающих ароматические кольца, но большинство полимеров сохраняют высокие параметры газопереноса (табл. 2).

Фирма «Убе Индастриз» (Япония) на основе полиимидов указанного выше строения производит газоразделительные мембраны в виде асимметричного полого волокна (торговая марка Upilex) [45]. Эти мембраны позволяют работать при температурах до 150° , перепадах давления до 140 атм и обеспечивают достижение фактора разделения смеси H_2/CH_4 200—250.

В качестве материала мембран могут выступать не только синтетические, но и природные полимеры. Наиболее ярким примером служат эфиры целлюлозы (ацетат-, нитрат-, этилцеллюлоза). Это также жесткоцепные полимеры. По мере возрастания степени этерификации целлюлозы влияние водородных связей уменьшается. Из ацетата целлюлозы производят асимметричные мембраны с тонкими рабочими слоями толщиной $\sim 0,1$ мкм [46], применяемые в газоразделительных аппаратах рулонного типа, которые фирма «Сспарекс» (США) предлагает для разделения смесей CO_2/CH_4 в процессах добычи природного газа и третичной добычи нефти. Приведенные ниже данные показывают, что по параметрам газопереноса этот полимер сравним с полисульфоном:

Газ	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2	C_2H_6
$P \cdot 10^9, \text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$	0,35	0,068	0,023	0,014	2,0	0,0068

фактор разделения H_2/CH_4 составляет несколько десятков единиц.

IV. ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Выше уже отмечалась трудность создания полимерных мембран, обладающих необходимыми проницаемостью, селективностью и стабильностью. Стремие решить эту задачу, все чаще обращаются к композиционным материалам, содержащим фазы, находящиеся в высокоэластическом и стеклообразном состояниях, а также фазы низкомолекулярных твердых и жидких добавок.

Особенно активно развивается сейчас направление, связанное с созданием разнообразных блок-сополимеров — материалов разделительных мембран, в которые наряду с гибкими силоксановыми компонентами входит жесткий стеклообразный блок. К этому семейству материалов относятся силоксан-карбонатные [47, 48], силоксан-сульфоновые [49], силоксан-арилатные, силоксан-уретановые и другие типы блок-сополимеров.

При выборе компонентов для синтеза блок-сополимеров особое внимание уделяют улучшению механических свойств, химической стабильности в разделяемых средах, либо, наконец, селективности разделения тех или иных компонентов. В частности, хорошие механические свойства силоксан-карбонатных блок-сополимеров позволили создать из них ультратонкие композиционные мембраны с толщиной диффузионного слоя $0,1—0,2$ мкм. Коэффициенты проницаемости одной из таких мембран (МЕМ-079) приведены ниже [50]:

Газ	N_2	CH_4	CO_2	H_2	H_2O
$P \cdot 10^9, \text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$	0,35	0,44	8,4	4,5	100

Улучшенными механическими и пленкообразующими свойствами обладают также силоксан-арилатные блок-сополимеры [51]. Их селективность определяется селективностью силоксанового компонента.

В силоксан-сульфоновых блок-сополимерах [49] из-за отсутствия легко гидролизующихся связей Si—O—C в основной цепи резко увеличивается гидролитическая устойчивость. В этом отношении рассматриваемые блок-сополимеры значительно превосходят силоксан-карбонатные и силоксан-арилатные блок-сополимеры (Карбосил, Силар) и сшитые силоксановые полимеры (Лестосил). Высокая химическая стойкость полисульфонов используется также при создании других блок-сополимеров (Сергель), проявляющих высокую селективность при разделении смесей SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4 и др. [49].

В качестве селективно проницаемых полимеров особый интерес могли бы представить блок-сополимеры, в которых не только высокоэластический, но и жесткий (стеклообразный) блок обладает высокими параметрами газопереноса. Такую комбинацию свойств удалось реализовать в блок-сополимерах, содержащих в качестве жесткого блока ПВТМС, а в качестве мягкого (высокоэластического) блока — ПДМС или полидиены (например, полибутадиен) [52].

Полимеры этого типа объединяет резкая чувствительность коэффициентов проницаемости и диффузии газов к составу и морфологии сополи-

мера. Если содержание одного из компонентов блок-сополимера составляет $<20\%$, то, согласно данным электронной микроскопии и результатам анализа зависимости P и D от состава сополимера, он, как правило, имеет морфологию типа «дисперсная фаза — дисперсионная среда» (ДФДС). При содержании одного из блоков $50 \pm 15\%$ имеет место обращение фаз, и характер морфологии лучше всего описывается моделью двух взаимопроникающих сеток. Поскольку для силоксановой фазы характерны гораздо большие значения P и D , наблюдается резкое возрастание интегральных коэффициентов диффузии и проницаемости, а общая зависимость этих величин от состава имеет S-образный характер. Предложенные модели массопереноса в таких системах (они рассмотрены, в частности, в работе [53]) недостаточно точно описывают процесс диффузии в широком диапазоне составов.

Попытки уточнения диффузионных моделей наталкиваются на две принципиальные трудности. Одна состоит в том, что морфология реальных гетерофазных блок-сополимеров и смесей полимеров далеко не всегда может быть сведена к простым структурам типа ДФДС. Иногда один из компонентов может образовывать и непрерывную, и дисперсную фазы, причем последняя содержится в более крупных элементах дисперсии второго компонента (аналог множественных эмульсий) [54]. Возможна частичное смещение цепей на границах раздела фаз, пространственная неоднородность мембраны, например, обогащение ее поверхности одним из компонентов. В результате при переносе через такие гетерофазные мембраны разных газов и паров могут реализоваться различные диффузионные пути [53, 55]. Это указывает на важность выбора природы «диффузионного зонда» при диффузионно-структурном анализе [56, 57] подобных относительно сложных систем. Если при анализе однородных структур варьируемыми параметрами могут являться геометрические размеры различных зондов (сечение, молярный объем и т. д.), то в случае гетерофазных систем необходимо варьировать кроме того параметр растворимости диффузанта или его составляющие, от которых зависит сродство диффузанта и отдельных фаз полимера. В то же время открывается новая возможность повышения селективности газоразделения при использовании композиционно неоднородных мембран.

Вторая трудность состоит в том, что при описании массопереноса в таких мембранах необходимо задаться локальными свойствами (коэффициентами диффузии, растворимости и т. д.) отдельных фаз. Поскольку они неизвестны, постулируют, что эти фазы обладают свойствами гомополимеров. Для проверки оправданности такого подхода целесообразно использование зондовых методов. В частности, применение метода спинного зонда позволило заключить, что коэффициенты диффузии газов в силановой фазе силан-силоксановых блок-сополимеров совпадают с коэффициентами диффузии в ПВМС [53]. В то же время, как было показано методами обращенной газовой хроматографии [58] и спинного зонда [53], по своим термодинамическим свойствам силоксановая фаза в сополимерах существенно отличается от ПДМС.

Поиск материалов для разделительных мембран сводится к отысканию таких полимеров, в которых высокие значения P_i (а, значит, D_i или σ_i) для одних газов сочетаются с низкими значениями этих параметров для других газов. На многочисленных примерах (He/N_2 [1], H_2/CH_4 [59], O_2/N_2 [3]) показано, что для большинства полимеров выполняется единая корреляция: большим P_i соответствует меньшая селективность α_{ij} . Привлекательным способом преодоления этой трудности является создание мембран, в которых перенос осуществляется по фазе, находящейся в другом агрегатном состоянии, например в жидком. В жидкостях коэффициенты диффузии обычно на 2—3 порядка выше, чем в полимерах. Если жидкая фаза, заполняющая поры мембраны, характеризуется избирательной растворимостью в ней одного из компонентов разделяемой среды, то можно рассчитывать на получение высокопроницаемой и селективной мембраны. Квазижидкие мембраны этого типа предложено использовать для разделения различных газовых смесей. Некоторые примеры

Характеристика некоторых квазижидких мембран

Смесь	Диффузионная среда	α_{ij}	$P_i \cdot 10^9$, см ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.	Ссылки
CO ₂ /CH ₄	Водные растворы K ₂ CO ₃ и Cs ₂ CO ₃	—	—	[50]
CO ₂ /O ₂	То же	160	10	[60]
O ₂ /N ₂	Комплексы Со в водных растворах	20—30	10 ²	[3]
C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	Водный раствор AgNO ₃	70—1000	10—10 ³	[61]
Алканы (C ₂ —C ₄)/CH ₄	n-Декан, n-гексадекан	4—60	10 ² —10 ³	[62]

представлены в табл. 3. Сообщалось о попытках выделить с помощью квазижидких мембран CO, H₂S, SO₂ из смесей с другими газами [3].

Несмотря на очевидные достоинства такого рода мембран, их использование сопряжено с большими технологическими трудностями: возможен унос раствора из пор мембраны; скорость переноса при увеличении давления газа часто не возрастает, как в обычных полимерных мембранах, а снижается; эффективная толщина мембран, как правило, составляет не менее 100—200 мкм, тогда как у полимерных мембран она может быть на 3 порядка ниже; комплексообразующие добавки к растворам часто недостаточно стабильны.

Поэтому продолжают попытки придать мембране повышенную селективность в отношении пропускания определенных газов без заметного снижения коэффициентов диффузии при осуществлении переноса через полимерную фазу.

Специфически взаимодействующие добавки могут содержаться в мембране в виде твердого раствора. Так, введение ряда неорганических солей (KF, KNO₃ и др.) в мембраны, приготовленные на основе смесей целлюлозы и полиэтиленгликоля, приводит к избирательному увеличению проницаемости и растворимости CO₂, а также селективности разделения смеси CO₂/N₂ при незначительном снижении эффективных коэффициентов диффузии CO₂ [63]. Порфириновый комплекс кобальта(II), введенный в матрицу полибутилметакрилата, увеличивает как проницаемость по кислороду, так и α_{O_2/N_2} [64, 65]:

Концентрация комплекса, %	$P \cdot 10^9$, см ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.	α_{O_2/N_2}
0	0,64	3,2
2,5	0,98	4,8
4,5	2,3	12,0

Известно много других типов комплексов, специфически взаимодействующих с кислородом (шиффовы основания, хелатные комплексы, геммы различного строения и др.), изучены методы их синтеза и сорбционные свойства [66].

Если комплексообразующая добавка, обладающая сродством к одному из компонентов разделяемой смеси, ковалентно не связана с полимером, она может обнаружить склонность к фазовой сегрегации, в результате чего эффективность ее действия снижается. Предпочтение следует отдать иммобилизации добавки на макроцепи. Примеры работ, в которых увеличение селективности и проницаемости наблюдалось в результате ионного, ковалентного или другого связывания комплексов с полимерной матрицей, пока немногочисленны [67—69]. Особенно интенсивно идет поиск мембран этого типа для концентрирования кислорода из воздуха и воды.

Крайне интересные перспективы для мембранного газоразделения открывает использование полимерных мембран, содержащих низкомолекулярные жидкие кристаллы, а также мембран на основе жидкокристаллических полимеров. Различные по структуре и морфологии смеси полимеров с жидкими кристаллами обнаруживают повышенную проницае-

мость по сравнению со стеклообразной полимерной матрицей, в которую они введены [70, 71]. Для этих систем характерен резкий излом температурных зависимостей коэффициента проницаемости в пределах нескольких градусов вблизи от температуры перехода (T_m) кристалл→жидкий кристалл. При этом значения P , например, для углеводородов C_1 — C_4 , возрастают в 100—200 раз [70, 72, 73]. Этот скачок является следствием того, что при температуре фазового перехода резко изменяются коэффициенты растворимости, но особенно сильно меняются коэффициенты диффузии [74]. Отметим, что аналогичные закономерности наблюдались ранее и для системы полиэтилен — парафин [75]: в области температуры плавления парафина наблюдался скачкообразный рост коэффициентов диффузии.

Как известно [22], характер зависимости коэффициентов проницаемости n -алканов S_n от углеродного числа n определяется физическим состоянием полимерной матрицы: для каучуков и частично кристаллических полимеров P возрастает с увеличением n , тогда как для полимерных стекол снижается. Переход системы из кристаллического в жидкокристаллическое состояние качественно меняет закономерности, а значит, и механизм переноса: при температурах ниже T_m наибольшие коэффициенты проницаемости среди n -алканов C_1 — C_4 характерны для метана, а выше T_m — для бутана [72—74]. Таким образом, использование полимеров с добавками жидких кристаллов открывает возможность управления не только проницаемостью, но и селективностью мембран.

Интересно, в частности, что в системах, содержащих жидкие кристаллы в мезоморфном состоянии, фактор разделения α_{O_2/N_2} возрастает с ростом температуры [76]. Здесь мы сталкиваемся с редкой пока ситуацией одновременного возрастания и проницаемости, и селективности.

Другая возможность улучшения показателей процесса мембранного разделения — воздействие электрических и магнитных полей на скорость массопереноса в мембранах. Так, коэффициент проницаемости по n -бутану возрастает в ~ 5 раз при наложении на мембрану с жидким кристаллом ориентирующего его молекулы электрического потенциала ~ 700 В [71].

Проницаемость и селективность существенно зависят и от особенностей самого жидкокристаллического состояния. Поли- γ -бензилглутамат, полученный из раствора в бензоле, способен образовывать смектическую фазу, а если он получен из раствора в хлористом метиле — холестерическую фазу. Благодаря меньшей плотности упаковки в последней коэффициент проницаемости по бензолу возрастает в 6 раз [77].

Можно предполагать, что жидкокристаллические полимеры будут обладать рядом преимуществ по сравнению с механическими смесями полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов. Однако исследования в этом направлении только начаты. Установлено, в частности, что если мезогенные (т. е. придающие полимеру жидкокристаллические свойства) группы находятся в основной цепи, то при переходе через температуру фазового перехода наблюдаются более резкие изменения, чем в случае, когда эти группы присутствуют в боковых цепях и способствуют образованию смектических жидких кристаллов [76]. Характер температурных зависимостей проницаемости гребенчатых жидкокристаллических полимеров может заметно изменяться в результате перекристаллизации боковых цепей [78].

Почти все современные мембраны получены на основе известных полимерных материалов, иногда с небольшой модификацией. Целенаправленный синтез полимеров для газоразделительных мембран — пока редкое исключение. В то же время накопленные на сегодня знания о химической природе, структуре полимеров, их физическом и фазовом состоянии, понимание закономерностей и физико-химических основ массопереноса в них создают предпосылки, с одной стороны, для целенаправленного синтеза полимеров, предназначенных специально для разделительных мембран. С другой стороны это открывает возможность создания мембран как сложных многофункциональных структур.

Можно ожидать, что мембраны, которые будут создаваться в ближайшее десятилетие, обеспечат достижение качественно нового уровня: расширится круг разделяемых газов, проницаемость возрастет как минимум на 1—2 порядка, появятся возможности количественного одноступенчатого извлечения компонентов смесей и работы в жестких условиях.

За время подготовки к печати данного обзора появилось несколько работ, убедительно подтверждающих роль свободного объема в сорбции и переносе газов в стеклообразных полимерах. Маэда и Пол [79—81] исследовали влияние добавок пластификаторов на сорбцию, диффузию и проницаемость газов в полисульфоне и полифениленоксиде, а также удельные объемы смесей, содержащих эти полимеры. При этом было показано, что свободный объем, определяемый как разность $v_f = \hat{v} - \hat{v}_0$, где \hat{v} удельный объем, а \hat{v}_0 — занятый или ван-дер-ваальсовый объем, т. е. удельный объем при 0 К, прекрасно описывает коэффициенты диффузии и проницаемости газов в широком наборе пластифицированных и непластифицированных полимеров. Изменением свободного объема в некоторых случаях удается достичь заметного увеличения селективности разделения газов α_{ij} [82]. Оценки характерных размеров элементов неравновесного свободного объема в стеклообразных полимерах методами спинового зонда [43] и обращенной газовой хроматографии [37, 83] были подтверждены независимым определением с использованием метода фотохромных и флуоресцентных зондов [84]. Было установлено, что в полистироле средний размер элемента составляет 260—280 Å³, а элементы с размерами свыше 400 Å³ отсутствуют, т. е. распределение по размерам достаточно острое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капанин В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 147.
2. Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. С. 579.
3. Baker R. W., Blume I. // Chemtech. 1986. V. 16. N 4. P. 232.
4. Бартенев Г. М. и др. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 532.
5. Ямпольский Ю. П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24А. С. 536.
6. Stannett V. // Diffusion in Polymers/Eds Crank J., Park G. New York—London: Acad. Press. 1968. P. 1.
7. Yasuda H., Stannett V. // Polymer Handbook/Eds Brandrup J., Immergut E. New York—London: Acad. Press. 1975. P. 111.
8. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
9. Cohen M. H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1164.
10. Fujita H. // Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1967. B. 3. S. 1.
11. Kumins C. A., Kwei T. K. // Diffusion in Polymers/Eds Crank J., Park G. New York—London: Acad. Press. 1968. P. 107.
12. Vrentas J. S., Duda J. L. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 1715.
13. Stern S. A., Fung S.-M., Frisch H. L. // J. Polym. Sci. Pt A-2. 1972. V. 10. P. 201.
14. Stern S. A., Kulkarni S. S., Frisch H. L. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21.
15. Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987, Т. 29А. С. 192.
16. Robb W. L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1968. V. 146. Art. 1. P. 119.
17. Marcelin P. Пат. 1397266. Франция.
18. Strathmann H. // 29th Microsymposium on Macromolecules «Synthetic Polymeric Membranes». Prague. 1986. ML 9-1.
19. Henis J., Tripodi M. // Separation Sci. Technol. 1980. V. 15. P. 1059.
20. Paul D. R. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1979. B. 83. S. 294.
21. Koros W. J., Paul D. R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1947.
22. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. С. 616.
23. Hutchinson J. M., Kovacs A. J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14.
24. Koros W. J., Paul D. R. // Ibid. 1976. V. 14. P. 675.
25. Волков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 25А. С. 30.
26. Toi K., Morel G., Paul D. R. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2997.
27. Ямпольский Ю. П., Волков В. В., Калюжный Н. Э. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1640.
28. Волков В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1979.
29. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19А. С. 1488.
30. Евсеев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Там же. 1979. Т. 21Б. С. 153.
31. Kawakami M., Ivanaga H., Hara Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2387.
32. Sefcik M. D., Schaeffer J., May F. L. et al. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1041.

33. Баранчеева В. В., Барашкова И. И., Дургарьян С. Г. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 2426.
34. Муравьева Н. Л., Черняковский Ф. П., Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г.//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 1894.
35. Sanders E. S., Koros W. J., Hopfenberg H. H., Stannett V. T.//J. Membrane Sci. 1984. V. 18. P. 53.
36. Assink R. A.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 1665.
37. Yampolskii Yu. P., Kaliuzhnyi N. E., Durgarjan S. G.//Macromolecules. 1986. V. 19.
38. Pace R. J., Datyner A.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 437.
39. Pace R. J., Datyner A.//Ibid. 1979. V. 17. P. 1675.
40. Пат. 2082095 Франция//РЖХим. 1973. IC559.
41. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T.//J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30.
42. Туманова И. А., Литвинов И. А., Дургарьян С. Г. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 1105.
43. Ямпольский Ю. П., Вассерман А. М., Коварский А. Л. и др.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 150.
44. Pye D. G., Hoehn H. H., Panar M.//J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 287.
45. Nakamura A., Hotta M.//Chem. Econ. Eng. Rev. 1985. V. 17. N 7—8. P. 41.
46. Mazur W. H., Chan M. C.//Chem. Eng. Progr. 1982. V. 78. N 10. P. 37.
47. Ward W. J., Browall W.R., Saleme R. M.//J Membrane Sci. 1976. V. 1. P. 99.
48. Ковалев Г. Н., Райгородский И. М., Бахаева Г. П. и др.//III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981. Ч. II. С. 43.
49. Эль-Хасани З. С., Бурыйин Л. К., Шелудяков В. Д. и др.//Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд. КБГУ, 1986. С. 142.
50. Kimura S. G., Walmet G. E.//Separation Sci. Technol. 1980. V. 15. P. 1115.
51. Бекман И. Н., Боженко Е. И., Иевлев А. Л. и др.//Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 337.
52. Durgarjan S. G.//XXIX Microsymposium on Macromolecules «Synthetic Polymeric Membranes», Prague, 1986. SL 18-1.
53. Ямпольский Ю. П., Гладкова Н. К., Филиппова В. Г., Дургарьян С. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 1917.
54. Horacek H.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1979. B. 83. S. 352.
55. Uragami T., Sagara T., Sugihara M.//Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. N 3.
56. Бекман И. Н.//III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига. Изд. РПИ, 1977. Ч. I. С. 12.
57. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
58. Калужный Н. Э., Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г.//Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново. Изд. ИХТИ, 1986. С. 89.
59. Воробьев А. В., Крыкин М. А., Попков Ю. М., Тимашов С. Ф.//Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. С. 544.
60. Воробьев А. В., Крыкин М. А., Попков Ю. М., Тимашов С. Ф.//Там же. 1985. Т. 19.
61. Teramoto M., Matsuyama H., Yamashiro T., Katayama Y.//J. Chem. Eng. Japan. 1986. V. 19. P. 419.
62. Brennan M. S., Fane A. G., Fell C. J. D.//AIChE Journal. 1986. V. 32. P. 1558.
63. Kawakami M., Yamashita Y., Yamasaki M. et al.//J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. P. 251.
64. Nishide H., Ohyanagi M., Okada O., Tsushida E.//Macromolecules. 1986. V. 19.
65. Nishide H., Ohyanagi M., Okada O., Tsushida E.//Ibid. 1987. V. 20. P. 417.
66. Traylor T. G., Traylor P. S.//Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 1982. V. 11. P. 105.
67. Johnson B. M., Baker R. W., Matson S. L. et al.//J. Membrane Sci. 1987. V. 31. P. 31.
68. Wohrle D., Bohlen H., Meyer G.//Polymer Bull. 1984. V. 11. P. 143.
69. Nishide H., Kuwahara M., Ohyanagi M. et al.//Chem. Lett. 1986. N 1. P. 43.
70. Kajiyama T., Nagata Y., Washizu S., Takayanagi M.//J. Membrane Sci. 1982. V. 11.
71. Terada I., Kajiyama T., Takayanagi M.//Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1982. V. 25.
72. Washizu S., Kajiyama T., Takayanagi M.//J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem. 1983. N 6. P. 838.
73. Washizu S., Kajiyama T., Takayanagi M.//Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1982. V. 25. P. 299.
74. Washizu S., Terada I., Kajiyama T., Takayanagi M.//Polymer J. 1984. V. 16. P. 307.
75. Кривошей В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1979.
76. Terada I., Washizu S., Kajiyama T. et al.//Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1983. V. 26. P. 227.
77. Mohadger Y., Kwei T. K., Tobolsky A. V.//Macromolecules. 1971. V. 4. P. 755.
78. Hackbarth H., Ritter H.//Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 33.
79. Maeda Y., Paul D. R.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 957.
80. Maeda Y., Paul D. R.//Ibid. 1987. V. 25. P. 981.
81. Maeda Y., Paul D. R.//Ibid. 1987. V. 25. P. 1005.
82. Maeda Y., Paul D. R.//J. Membrane Sci. 1987. V. 30. P. 1.
83. Ямпольский Ю. П., Калужный Н. Э.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А.
84. Victor J. G., Torkelson J. M.//Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2241.