

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. Е. А. Грушевенко^{1,*}, И. Л. Борисов¹, А. В. Волков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30 июня 2021 г.

После доработки 15 июля 2021 г.

Принята к публикации 28 июля 2021 г.

В обзоре рассмотрены наиболее перспективные подходы по увеличению селективности мембран на основе полисилоксанов. Их можно разделить на три группы: 1) создание новых мембранных материалов путем сополимеризации; 2) модификация полисилоксановой цепи (по основной и боковой цепи); 3) разработка гибридных мембран. В обзоре дан критический анализ всех трех подходов и сделаны заключения о перспективах создания высокоселективных мембранных высокопроизводительных мембран на их основе. Материал представлен с точки зрения прикладных аспектов мембран на основе полисилоксанов.

Ключевые слова: силиконовые каучуки, полидиметилсилоксан, мембраны, мембранная технология, первапорация, газоразделение, полиорганосилоксаны

DOI: 10.31857/S0028242121050014

Мембранные технологии широко применяются в разделении газовых и жидких сред, в том числе для задач нефте-, газопереработки и нефтехимии [1–4]. Примером таких разделительных задач являются: получение азота из воздуха [5–7], выделение гелия из природного газа [8, 9] и выделения водорода из технологических потоков [10–13], улавливание легколетучих органических соединений из воздушных сред [1, 14] и др.

Полисилоксаны (силиконовые каучуки) – полимерные мембранные материалы, получившие широкое распространение в производстве коммерческих мембран [2, 15], которые преимущественно применяются для таких процессов как газоразделение [16], пароразделение [17] и первапорация [4].

В непористых мембранных материалах транспорт газов и паров происходит по механизму «растворение–диффузия» [18]. Силоксановые каучуки относятся к группе мембранных материалов, для которых определяющий вклад в селективность мембраны вносит составляющая растворимости. Таким образом, через полисилоксановые мембраны будут преимущественно проникать хорошо кон-

денсирующиеся соединения (углеводороды C₃₊, спирты, легколетучие органические соединения и др.), которые зачастую являются крупными органическими молекулами.

Самым широко изученным и используемым полисилоксаном является полидиметилсилоксан (ПДМС) – материал с высокой проницаемостью [19–22]. Это его свойство обусловлено высокой гибкостью полисилоксановой цепи ($T_g(\text{ПДМС}) = -125^\circ\text{C}$ [23, 24]). При комнатной температуре ПДМС находится в высокоэластическом состоянии, что требует осуществления его химической сшивки для обеспечения требуемых механических свойств [25, 26]. В то же время ПДМС демонстрирует относительно небольшие значения селективности газоразделения, например компонентов воздуха или низших углеводородов (идеальная селективность $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 9.5$ [27], $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4 = 17$, а в бинарной смеси 3% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/97\% \text{CH}_4 = 5$ [21]). В этой связи большое внимание уделяется разработке мембранных материалов и мембран на основе полисилоксанов с повышенными разделительными характеристиками [16, 28–31]. Для создания высокоселективных мембранных материалов на ос-

нове полисилоксанов применяют как химические (сшивка [32], сополимеризация [33], модификация основной [34] и боковой цепи [31], и др.), так и физические методы дизайна полисилоксанов (получение гибридных мембран (цеолитов [35, 36], активированный углей [37], силикалитов [38] и др).

В обзоре рассмотрены наиболее перспективные подходы по увеличению селективности мембран на основе полисилоксанов, а также основные области их применения в мембранной технологии.

Создание новых мембранных материалов путем сополимеризации

Одним из распространенных подходов в области дизайна мембранных материалов является сополимеризация различных мономеров. Современные синтетические возможности позволяют разрабатывать и получать блок-сополимеры с широким спектром физических и химических свойств. Соотношение органического и неорганического блоков определяет мембранные свойства материала (проницаемость, селективность, механические свойства). Такой подход позволяет получить новые мембранные материалы с улучшенными свойствами. К примеру, наличие в силоксановой цепи жестких блоков на основе стеклообразных полимеров приводит к улучшению механических свойств и пленкообразующей способности при сохранении высоких коэффициентов проницаемости [39–41]. Сополимеризацию силоксанов проводят также совместно с поликарбонатами [42], полистиролом [33], полиалкилметакрилатами [30], полиэфирами [43], полисилфениленсилоксаном [44, 45]; однако, совместимость полисилоксановой цепи с углеводородной ограничена. Как отмечалось в работе И.М. Райгородского и др. [40], «термодинамическая и механическая несовместимость органических и кремнийорганических блоков вызывает агрегацию каждого из них в отдельные фазы и возникновение двухфазной морфологии», что может приводить к фазовому расслоению. Например, для блок-сополимеров поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с ПДМС в работе [46] авторы указывают, что смесь двух непрерывных фаз возможна только в интервале содержания ПДМС от 25 до 40 об. %. При содержании ПДМС более 40 об. % полученная система представляет собой дисперсию пластинчатых частиц ПВТМС в среде ПДМС; при менее

25 об. % полученная двухфазная система содержит игольчатые частицы ПДМС в ПВТМС.

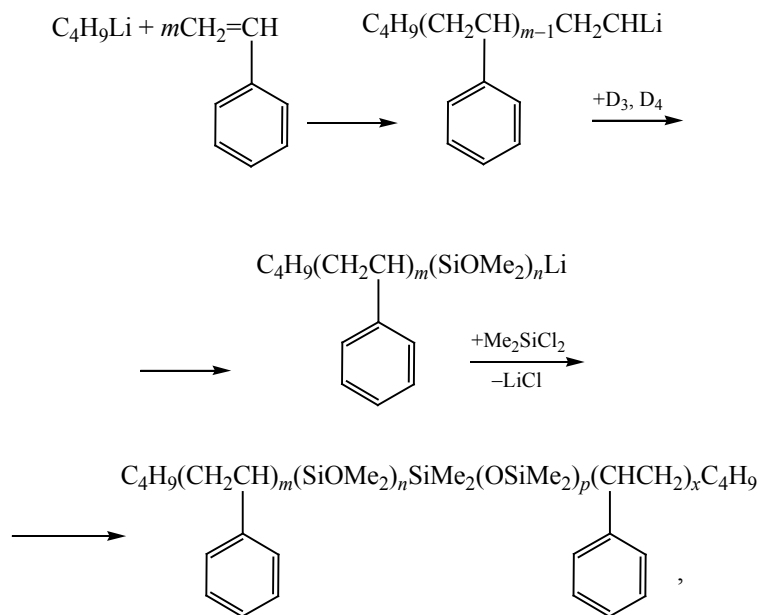
При получении блок-сополимеров полиорганно–полисилоксан исходные кремнийорганические соединения могут быть различными: циклосилоксаны, непредельные силоксаны, кремний- и карбофункциональные силоксаны, а также могут содержать различные активные группы. Такие сополимеры получают полимеризационным, полимеризационно-поликонденсационным и поликонденсационными методами [40]. Так, например, методом живой полимеризации был синтезирован полистирол–полисилоксан (схема 1) [47]:

Введение 40 мол. % полистирола к ПДМС путем блок-полимеризации позволило увеличить фактор разделения в 7.5 раз, а проницаемость при первапорационном разделении смеси 0.05 мас. % бензол/вода – на 20% [33]. Авторы работы [33] отмечают, что такой эффект вызван увеличением сорбции бензола в блок-сополимере по сравнению с чистым ПДМС.

В работе [48] представлены мультиблок-сополимеры, включающие звенья ПДМС и ароматических полиамидов (количество ПДМС в сополимере варьировали от 26 до 75 мас. %). Коэффициенты проницаемости полученных полимерных пленок по кислороду и азоту возрастали при повышении доли блоков силоксана. При содержании силоксана 75% в сополимере коэффициент проницаемости по кислороду составил 224 Баррер¹, селективность кислород/азот – 2.3, в то время как для сополимера с 46% силоксана коэффициент проницаемости по кислороду составил 41 Баррер, селективность кислород/азот – 2.4. Введение силоксановых блоков в жесткоцепной полиамид приводит к увеличению сегментальной подвижности цепи, что, в свою очередь, повышает величину коэффициента проницаемости.

Силоксановые блок-сополимеры обладают рядом преимуществ перед традиционными силиконовыми каучуками благодаря хорошим механическим и пленкообразующим свойствам. В ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир, Россия) были изготовлены композиционные газоразделительные мембраны с селективным слоем на основе блоксополимера α,ω -бис(диэтиламино)диорганосилоксанового

¹ Баррер = 1×10^{-10} см³·см·см⁻²·с⁻¹·см рт.ст.⁻¹.



где D₃ – гексаметилциклотрисилоксан, D₄ – октаметилциклотетрасилоксан.

Схема 1. Синтез сополимеров полистирол-полисилоксан [47].

олигомера с фенилсилсесквиоксанов (Лестосил™), синтезированного в ОАО «Полимерсинтез» (Владимир, Россия) [49–52]. В НПО «Химволокно» (г. Мытищи, Россия) разработали половолоконную мембрану из блок-сополимеров полисилоксана и поликарбоната (Карбосил™), синтезированного в ГНИХТЭОС (Москва, Россия) [51, 52]. Также был синтезирован блок-сополимер олигоарилата с олигодиметилсилоксаном, получивший название «Силар» [52, 53]. В настоящее время мембраны на основе данных сополимеров выпускает «Владипор» (Владимир, Россия) – это серия газоразделительных композитных мембран МДК². Данные мембраны характеризуются высокими, по сравнению с ПДМС, разделительными характеристиками; при этом в процессе их получения отсутствует стадия химической сшивки [52]. В работе [44] показано, что мембрана МДК-3 (Владипор, Россия), селективный слой которой выполнен из сополимера полидиметилсилоксан–полифенилсилсесквиоксан, обладает большим фактором разделения при термопервапорационном разделении смеси 1 мас. % *n*-бутанол–вода (11.5) в сравнении с промышленной мембраной Pervatech PDMS с

селективным слоем на основе ПДМС (7.8), разработанной компанией «Pervatech» (Нидерланды) для органофильной первапарации.

Модификация полисилоксанов по основной и боковой цепи

Химическую модификацию полисилоксанов проводят в процессе полимеризации или полимераналогичных превращений. Данный подход направлен на включение углеводородных и функционализированных фрагментов в основную [31, 54–58] или боковую [29, 31, 56, 59] цепь полисилоксана.

Модификация по основной цепи. Такая модификация основной цепи полиметилсилоксанов осуществляется при полимеризации соответствующих циклокарбосилаксанов путем раскрытия цикла (схема 2) [57, 60, 61] или путем гидролитической поликонденсации (схема 3) [62–64].

Сравнительно небольшое количество работ посвящено синтезу циклокарбосилаксанов и полидиметилсилалкиленов, а также изучению транспортных свойств мембран на их основе [31, 55–58]. В работе [34] изучены газотранспортные свойства полидиметилсилдиметил- и полидиметилсилтримети-

² Газоразделительные композитные мембраны типа МДК. Владипор. URL: <http://www.vladipor.ru/catalog/&cid=008>.

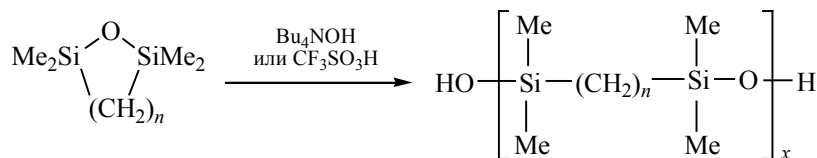
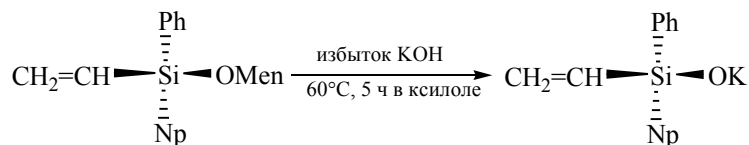


Схема 2. Схема полимеризации с раскрытием цикла циклокарбосилаксана с *n*-метиленовыми группами [57].



(1-Нафтил)фенилвинил(-)-ментоксисилан

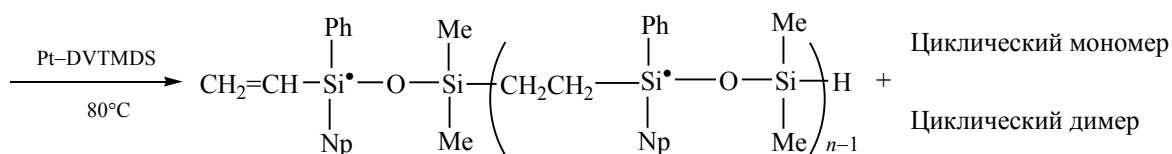
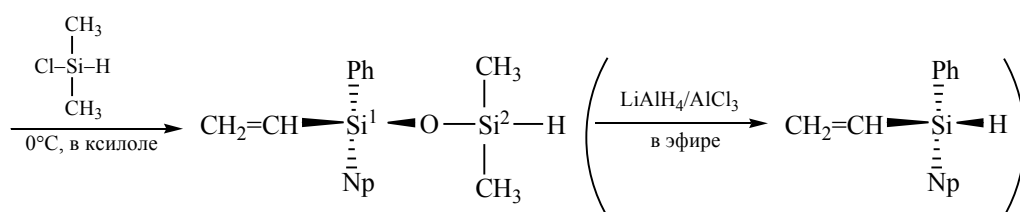
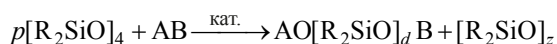


Схема 3. Схема гидролитической поликонденсации (1-нафтил)фенилвинил(-)-ментоксисилана с получением поли[{(1S)-1-(1-нафтил)-1-фенил-3,3-диметилдисилоксан-1,3-диил}этилен] (адаптировано из [62]). Pt-DVTMDS – катализатор Карстедта (комплекс платины(0) и дивинилтетраметилдисилоксана).

лендиметилсилоксана. Введение трех метиленовых фрагментов в основную цепь ПДМС приводит к снижению коэффициента проницаемости по *n*-бутану с 14000 до 6600 Баррер³ при одновременном увеличении идеальной селективности разделения *n*-бутан/метан с 11 до 15. Таким образом, изменение длины углеводородного фрагмента в основной цепи поликарбосилоксанов может применяться для создания мембранного материала с большей селективностью для решения задач разделения низших углеводородов. В работе Штерна и др. [31] было исследовано влияние структуры углеводородного фрагмента в основной цепи полиди-

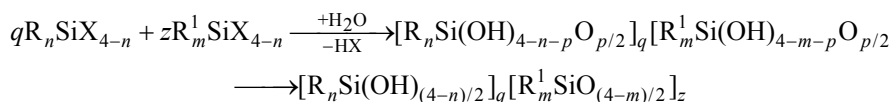
метилсилоксана. Были изучены полимеры, содержащие линейные алифатические фрагменты (2, 6, 8 метиленовых групп), а также фениленовые группы с атомами кремния в *орто*- и *пара*-положении. Авторы отмечают, что введение крупных углеводородных фрагментов в основную цепь полисилоксана приводит к снижению газопроницаемости полимеров (коэффициент проницаемости по кислороду снижался с 933 до 11 Баррер, по углекислому газу с 4553 до 64 Баррер) и увеличению селективности разделения (селективность по паре кислород/азот возрастала с 2.0 до 3.3). Однако, данные подходы предполагают многостадийный синтез исходных мономеров [65]. Кроме того, например, получение циклических карбосилоксанов сопряжено с невысоким выходом целевого продукта, что делает ак-

³ Здесь и далее измерение коэффициента газопроницаемости проводили при 30°C и давлении, стремящемся к нулю (если не указано иное).



AB = H₂O, R₃SiOSi(X₂)R, R_nSiX_{4-n}; R = H, алифатический, ароматический, карбо-функциональный заместитель; n = 0–3.

Схема 4. Получение полиорганосилоксанов путем поликонденсации.



X = галоген, алкокси-, арокси-, ацилокси-, amino- или другая гидролизуемая группа; R, R¹ = H, алифатический, ароматический, карбо функциональный заместитель; n = 0–3.

Схема 5. Механизм поликонденсации.

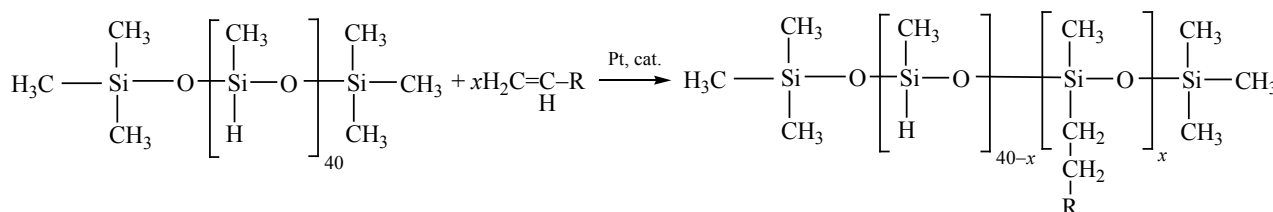


Схема 6. Реакция получения модифицированного полиметилсилоксана.

туальным дальнейший поиск оптимальных путей синтеза мономеров [66].

Модификация по боковой цепи. Получение полиорганосилоксанов с различными боковыми заместителями может быть осуществлено как путем полимеризации [67], так и полимераналогичных превращений [68–70]. Исследователи применяли такие подходы, как гидролитическая поликонденсация (схема 4). Подробнее механизм поликонденсации в присутствии воды представлен на схеме 5 [67]. Стоит отметить, что данный способ представляет собой многоступенчатый синтез от хлорсиланов до карбофункциональных кремнийорганических соединений [67].

Второй способ синтеза полисилоксанов, замещенных по боковой цепи, впервые предложенный в работе [29], заключается в модификации силоксановой цепи путем полимераналогичных превращений. Такие замещенные полисилоксаны получают по реакции гидросилилирования при взаимодействии полиметилгидросилоксана (ПМГС) с 1-алкеном в присутствии Pt-содержащего катализатора

(катализатор Карстеда или катализатор Спайера) (схема 6) [63].

Штерн и др. [31] исследовали газотранспортные свойства полиметилсилоксанов с различными боковыми группами, включая метильную, этильную, пропильную, октильную и фенильную. Показано, что по мере роста объема заместителя возрастает температура стеклования, что означает снижение подвижности полимерной цепи. Как следствие, в ряду заместителей метил–этил–пропил–октил–фенил наблюдалось снижение коэффициента проницаемости по кислороду: 933–312–383–190–32 Баррер, соответственно. Значение селективности для пары кислород/азот увеличилось с 2.0 до 3.1 с увеличением объема бокового заместителя [31].

В работе [56] было исследовано влияние структуры основной цепи полимера на проницаемость кислорода и азота силиконовых полимеров с общей формулой (MeRSiO)_x, где R представляет собой алкил, арил или CH₂CH₂CF₃. Было обнаружено, что при увеличении размера алкильной группы от C1 до C8 коэффициент проницаемости заметно сни-

жалась (по O_2 от 78 до 20 Баррер) при повышении селективности O_2/N_2 (от 2.10 до 2.29). Введение же бензольного кольца в боковую цепь полисилоксана привело к снижению коэффициента проницаемости более чем на порядок (2.5 Баррер) при повышении селективности O_2/N_2 до 2.98 в сравнении с линейными алкильными заместителями.

Ашвор и др. [59] исследовали влияние эфирной боковой группы на газопроницаемость полисилоксановых полимеров. Было показано, что с увеличением количества эфирных групп от 0 до 24.1% увеличивался коэффициент растворимости CO_2 . Как следствие, возросла селективность CO_2/CH_4 с 3.14 до 3.92.

В работе [71] было предложено проведение модификации полиметилгидросилоксана 1-алкеном и сшивки 1,7-октадиеном *in situ* в присутствии катализатора Карстеда. Такой подход позволил в одну стадию получать мембраны из полиалкилметилсилоксанов. Проведение модификации и сшивки по реакции гидросилилирования позволяет также использовать один катализатор, что повышает экономическую эффективность данного подхода. Стоит отметить, что простота предложенного способа позволила в дальнейших работах авторов изучить влияние различных сшивающих агентов на газотранспортные свойства мембран с полиоктилметилсилоксана (ПОМС) [72] и полидецилметилсилоксана [73]. Показано, что увеличение длины сшивающего агента (дивинилтетраметилди-силоксан – ПДМС ($M_n = 25000$ г/моль) приводит к снижению идеальной селективности по паре газов *n*-бутан/метан (с 26 до 22) и повышению коэффициента проницаемости (от 9600 до 9800 Баррер при давлении над мембраной 0.8 бар) [72].

Химическая сшивка. Большинство полисилоксанов при комнатной температуре представляет собой вязкие жидкости. Для получения сплошных мембран с требуемыми механическими характеристиками проводят химическую сшивку полимера по функциональным группам. Наиболее распространена сшивка алкоксисиланами по концевым силанольным группам полимера в присутствии оловянных катализаторов [29, 34, 59, 74–76]. Использование функциональных алкоксисилонов $R'Si(OR)_3$ (к примеру R' – винильная [75] или фенильная [74] группа) позволяет получить ПДМС с различными плотностью сшивки, температурой

стеклования, гидрофобностью и транспортными свойствами. Так, в работе [76] повышение содержания тетраэтоксисилана в реакционной смеси ПДМС с 0 до 30 мас. % приводит к снижению коэффициента проницаемости по кислороду с 640 до 185 Баррер (при 0.5 бар). Стоит отметить, что свойства мембраны, получаемой в процессе сшивки, зависят не только от типа сшивающего агента, но и от условий проведения реакции сшивки (температуры, растворителя, условий сушки и др.) [77–79]. К примеру, авторы работы [80] связывают снижение коэффициента проницаемости ПДМС по метану с 1000 до 480 Баррер при увеличении температуры проведения реакции сшивки с 75 до 100°C с уменьшением доли свободного объема в полимере (при 0.4 бар).

Разработка гибридных мембран

Гибридные мембраны (англ. mixed matrix membranes, MMMs) представляют собой двухфазную систему. Непрерывная матрица полимерного мембранного материала наполнена диспергированными частицами чаще всего неорганической природы. Введение таких частиц позволяет изменить транспортные свойства мембранного материала, например увеличить селективность разделения или свободный объем полимерной матрицы [81]. Однако, стоит отметить, что при получении гибридных мембран необходимо решать ряд задач, связанных с синтезом и дезинтеграцией частиц субмикронного или нанометрового уровня, повышением их совместимости с полимерной матрицей (для их равномерного распределения в объеме мембраны), а также нанесением тонкого бездефектного селективного слоя из гибридного материала на пористую подложку.

В первых работах по созданию гибридных мембран на основе силоксанового полимера в качестве наполнителей были использованы молекулярные сита. Наиболее распространенные из них – активированные цеолиты (A, Y, ZSM-5, ZIF-8) [35, 36, 82–84]. Такие добавки позволяют образовать в полимерной матрице дополнительные сорбционные центры, что, в свою очередь, приводит к увеличению селективности переноса углеводородов через мембрану. Включение небольшой объемной доли неорганических наполнителей в полимерную

Таблица 1. Влияние дисперсной фазы на газотранспортные свойства ПДМС-мембран

Наполнитель	Газы	Селективность разделения газов	Проницаемость/коэффициент проницаемости ^a	Источник
ZIF-8 (10%)	20% C ₃ H ₈ /80% N ₂	24	C ₃ H ₈ – 1000 GPU	[35]
Silicalite-1 (40%)	CO ₂ и N ₂	12	CO ₂ – 5000 Баррер	[36]
Silicalite-1 (50%)	CO ₂ и CH ₄	5.7	CO ₂ – 3150 Баррер	[86]
Silicalite-1 (59%)	CO ₂ и CH ₄	30	CO ₂ – 1910 Баррер	[90]
5A (50%)	CO ₂ и CH ₄	28	CO ₂ – 1800 Баррер	[90]
Наночастицы кремнезема	15% C ₃ H ₈ /85% N ₂	7.5	C ₃ H ₈ – 75 GPU	[91]
POSS	C ₃ H ₈ и CH ₄	10	C ₃ H ₈ – 10500 Баррер	[95]

^a 1 Баррер = 1×10⁻¹⁰ см³·см·см⁻²·с⁻¹ см рт.ст.⁻¹; 1 GPU = 1×10⁻⁶ см³·см⁻²·с⁻¹ см рт.ст.⁻¹.

матрицу может привести к значительному увеличению общей эффективности разделения, как это предсказывает модель Максвелла [85–87]. Уравнение Максвелла (1) позволяет оценить результирующую проницаемость гибридной мембраны (P_{eff}) исходя из доли неорганических частиц (Φ_d) в полимере и проницаемости дисперсной (P_d) и непрерывной (P_c) фаз [(85)]:

$$P_{\text{eff}} = P_c \left(\frac{P_d + 2P_c - 2\Phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + 2\Phi_d(P_c - P_d)} \right). \quad (1)$$

Пионерская работа была выполнена В.Р. Паулем и Д.Р. Кемпом [88] и расширена С. Кулпратипанжа и соавторами [89]. Согласно работе [88] введение цеолита 5А в силиконовый каучук не улучшило разделительных свойств полимера по паре газов CO₂/CH₄. Авторы отметили также, что введение частиц в матрицу силиконового каучука существенно повышает время запаздывания при измерении коэффициента диффузии, что по их мнению негативно сказывается на проницаемости мембраны. Первый успех (значительное повышение селективности O₂/N₂ и CO₂/CH₄) был достигнут для мембран на основе полидиметилсилоксана и этиленпропилендиенового каучука с добавками цеолитов [90]. Дж.М. Дюваль и соавторы [90] показали, что цеолиты (силикалит-1, 13X и KY) в значительной степени улучшают характеристики разделения каучуковых полимеров для смеси CO₂/CH₄. В работе [86] обнаружено повышение коэффициента проницаемости по O₂ (от 571 до 655 Баррер (при давлении 1 бар) и селективности по O₂/N₂ (от 2.14 до 2.92)

при введении силикалита-1 в силиконовый каучук. В работе [35] было показано, что введение цеолита ZIF-8 приводит к увеличению селективности при разделении смеси пропан (20%)–азот (80%) при давлении над мембраной 2 бар с 14.5 (ПДМС) до 21 (ПДМС/20% ZIF-8) при падении проницаемости с 155 до 98 GPU (единица gas permeation units). Как показано в [28, 37], с увеличением содержания активированного угля в исходной матрице ПОМС уменьшается его газопроницаемость и увеличивается селективность разделения пары *n*-C₄H₁₀/CH₄. При этом наблюдается повышение газопроницаемости по бутану с увеличением давления сырья, а значения селективности проходят через максимум при значениях давления исходной смеси 20–30 бар. Аналогичный эффект уменьшения проницаемости мембраны с увеличением соотношения неорганический компонент/полимер наблюдали авторы [36] для мембран ПДМС, наполненных цеолитами. В работе [91] в селективный слой мембран ПДМС на полисульфоновой подложке вводили наночастицы кремнезема. Это позволило увеличить фактор разделения смеси пропилен/азот с 5.2 до 7.3. Основной причиной хорошего взаимодействия полисилоксанов и цеолитов исследователи считают гибкость полимерной цепи. Обобщение транспортных свойств полисилоксановых гибридных мембран представлено в табл. 1.

В последние годы большой интерес исследователи проявляют к введению каркасных структур в качестве дисперсной фазы при создании гибридных полисилоксановых мембран. Так, полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (POSS) получили широкое распространение [92–97]. В отличие

от обычных наполнителей, для POSS характерен размер частиц около 2 нм и гибкая структура. Кроме того, он может быть функционализирован различными группами, прикрепленными к внешним атомам кремния. Именно разнообразные функциональные группы и хорошая совместимость с полимерами позволили POSS, как добавке, найти применение при создании лабораторных образцов мембран для первапорации [92–94] и газоразделения [95]. В первую очередь это связано с тем, что в данном случае POSS выступает в качестве добавки, так и сшивающего агента. Введение же 40 мас. % нанонаполнителей на основе POSS позволило создать первапорационные мембраны с повышенными значениями селективности (7.5) и проницаемости (300×10^3 Баррер по *n*-бутанолу) для выделения 1 мас. % *n*-бутанола из воды [92].

Обобщение транспортных свойств полисилоксановых гибридных мембран представлено в табл. 1.

Разделение газов и паров

На сегодняшний день существует значительное количество газоразделительных модулей на основе силиконовых каучуков, применяемых на пилотном и промышленном уровне для подготовки и переработки газа: Separex (UOP), Medal (Air Liquid), W.R. Grace, MTR, Permea (Air Products), UBE Industries [4, 98, 99]. Основные поставщики систем мембранного разделения смесей органические пары/воздух(газ) – компания MTR [100] и лицензиаты исследовательского центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG, прежнее название GKSS): Borsig, SiHi, Dalian Eurofilm [1]. Основное применение мембранные разделительные системы, поставляемые этими компаниями, получили на производстве полиолефинов (выделение мономеров), поливинилхлорида (очистка сбросных газов), этиленоксида и винилацетата (выделение этилена); терминалах хранения нефти и нефтепродуктов (улавливание паров бензинов из отходящих газов); компрессорных станциях транспортировки природного газа (снижение концентрации угле-

водородов C_{3+})^{4,5,6}, а также на небольших химических и фармацевтических предприятиях [101]. Впервые установка рекуперации органических паров на основе мембранных технологий была введена в эксплуатацию GKSS «GS-module» в 1989 на хранилище бензина, а к 1995 уже 20 мембранных установок производительностью 100–2000 м³/ч были поставлены на предприятия для рекуперации органических паров [101]. Компания MTR использует в своих мембранных модулях мембраны на основе перфторированных полимерных силиконовых каучуков [102]. Преимуществом таких полимеров является их высокая химическая стойкость [4], они характеризуются пониженными коэффициентами растворимости газообразных углеводородов, не набухают и не разрушаются при контакте с нефтепродуктами [103].

ПДМС широко используют при получении газоразделительных мембран в качестве финишного покрытия, устраняющего дефекты [5, 6, 8, 104]. Газотранспортные свойства ПДМС широко изучены в литературе. В исследовательских работах большое внимание уделяется изучению транспортных свойств силиконовых каучуков при разделении газов, в том числе углеводородов. Причем изучены они как для сплошных пленок [27, 31, 105, 106], так и для композиционных мембран [21, 107]. Для пары газов *n*-бутан/метан представлены величины коэффициентов проницаемости в диапазоне 930–1500 Баррер для метана и 7200–14000 Баррер для *n*-бутана [27, 31, 105, 106]. Исследования транспортных свойств мембран на основе ПДМС проводились также на бинарных смесях, содержащих *n*-бутан, и многокомпонентных смесях, имитирующих состав природного газа. К сожалению, для ПДМС наблюдается существенное снижение селективности при разделении смесей газов. Селективность проницаемости по паре газов *n*-бутан/метан по сравнению со значением идеальной селективности снижается с 11 до 5 [21, 106] поскольку

⁴ Dalian Eurofilm Industrial Ltd.Co,P.R.China, URL: <http://eurofilm.com.cn/en/product/?id=32> (дата обращения: 10.06.2021).

⁵ Sterling SIHI GmbH, Gas separation by using membranes. URL: <http://www.sterlingsihi.com/> (дата обращения: 10.06.2021).

⁶ BORSIG GmbH [Электронный ресурс] / mt.borsig.de/en: BORSIG Membrane product GmbH. URL: <http://mt.borsig.de/en/products.html> (дата обращения: 10.06.2021).

ку коэффициент проницаемости метана возрастает от 1200 до 1400 Баррер [106].

В последние десятилетия широко исследуется коммерческая мембрана на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС) [21, 28, 37, 108], разработанная в Германии в исследовательском центре GKSS-Forschungszentrum Geestacht GmbH (с 2010 г. – Helmholtz-Zentrum Geestacht GmbH) [109]. Поскольку ПОМС – успешно выпускаемые коммерческие мембраны, в открытой печати не представлена методика их получения [37]. Для ПОМС характерна большая, чем для ПДМС селективность по органическим парам, найденная для индивидуальных веществ и при разделении смесей углеводородов [21, 110]. Одной из первых работ, посвященных данному полимеру, была работа Дж. Шульца и К.-В. Райнеманна [21], в которой были представлены свойства композиционной ПОМС-мембраны. Так, мембрана на основе ПОМС продемонстрировала в 2.4 раза большую селективность разделения по паре *n*-бутан/метан (12), чем мембрана на основе ПДМС (5) при разделении бинарной смеси при 10 бар, содержащей 3% *n*-бутана [21]. В работах [28, 37] представлено создание гибридных мембран на основе ПОМС путем введения в полимерную матрицу частиц активированного угля. В сравнении с композиционными мембранами без наполнителя, гибридные мембраны обладают несколько большими селективностями разделения и меньшими проницаемостями в условиях разделения бинарных смесей: 22 (ПОМС) и 25 (ПОМС-МММ) при давлении бинарной смеси 5 об. % *n*-бутана в метане 10 бар [37].

Внимание исследователей привлекают также и новые мембранные материалы. В том числе, силоксановые полимеры с модифицированной химической структурой. Так, в работах [31] и [56] представлено изучение влияния бокового заместителя силоксановой цепи (этил, пропил, гексил, октил, фенил, 3-фторпропилен) на газопроницаемость мембраны. В работе [56] представлены коэффициенты газопроницаемости полисилоксанов по O₂ и N₂, а в работе [21] также изучен транспорт углеводородов (метан, пропан) и диоксида углерода. Более поздняя работа [71] направлена на изучение корреляции структура – транспортные свойства полиалкилметилсилоксанов. Стоит отметить, что полидецилметилсилоксан (ПДецМС) показал наи-

большую величину идеальной селективности (27) по паре газов *n*-бутан/метан в ряду полиалкилметилсилоксанов (где алкил – гексил, октил, децил). В последующей работе [111] были представлены разделительные свойства полиалкилметилсилоксанов при разделении восьмикомпонентной модельной смеси углеводородов, моделирующей состав попутного нефтяного газа. И было отмечено, что композиционная мембрана из ПДецМС на микропористой подложке марки МФФК-1 демонстрирует наибольшую селективность разделения при сопоставимой с коммерческими мембранами МДК-3 (Владипор, Россия) и POMS (HZG, Германия) проницаемости по *n*-бутану [111]. Так, проницаемость по *n*-бутану составила 850 GPU, а селективность по паре газов *n*-бутан/метан – 16.7. Перспективным продолжением данной работы является создание полволоконных композиционных мембран [112–114]. Полволоконная геометрия мембраны позволяет интенсифицировать процесс выделения *n*-бутана [115].

Разделение жидкостей: первапорация

При разделении жидкостей посредством гидрофобной первапорации преимущественно применяются мембраны на основе полисилоксанов. Данный разделительный процесс направлен, в первую очередь, на выделение органических веществ из сточных вод различных химических, нефтехимических, фармацевтических и прочих производств [116]. Использование первапорации распространено также в пищевой промышленности (выделение ароматических компонентов из фруктовых соков) [117] и при разделении продуктов ферментационных процессов (спирты) при получении биотоплив [118]. Большая часть мембран, предназначенных для решения задач гидрофобной первапорации, выполнены на основе полисилоксанов и композиций на их основе – это Pervatech PDMS и POMS⁷, PERVAP 1070, 4060⁸, POMS, МДК-3, MTR 100, 200 [120–123].

Одной из первых работ, посвященной влиянию

⁷ Membranes. PERVATECH. URL: <https://pervaporation-membranes.com/products/membranes/>.

⁸ SULZER Chemtech. Membrane Technology. URL: https://www.sulzer.com/-/media/files/products/process-technology/reaction_technology/brochures/membrane_technology.ashx.

Таблица 2. Заместители в боковой цепи полиметилсилоксана $[\text{Me}(\text{EtR})\text{SiO}]_n$, изученные в работе [29]

Функциональная группа R	Химическая структура	Функциональная группа R	Химическая структура
Ацетат	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	Метилфениловый эфир	$-\text{CH}_2\text{OPh}$
Диацетат	$-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	Метилэтиловый эфир	$-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
Гексаноат	$-\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Этенил	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
Ацетонитрил	$-\text{CH}_2\text{N}$	Амино	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Октил	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Амидо	$-\text{CONH}_2$
Бензил	$-\text{CH}_2\text{Ph}$	Пиридил	$-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$
Пентафторбензил	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	Тридецил	$-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$

Таблица 3. Селективность и проницаемость мембран Pervap 4060, POMS, Pervatech [130]

Мембрана (компонент)	Проницаемость, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-1}$			Селективность		
	Pervap 4060	POMS	Pervatech	Pervap 4060	POMS	Pervatech
Ацетон	4.6	2.3	2.8	0.8	0.6	0.4
Бутанол	14	7.2	6.7	2.0	0.4	0.7
Этанол	4.1	5.3	3.7	0.9	0.5	0.4
Этилацетат	24.2	19.5	14.3	4.4	3.0	23

заместителя в боковой цепи на первапорационные свойства композиционных полисилоксановых мембран при выделении органических соединений из воды, была работа [29]. Ее авторы представили результаты первапорационного выделения фенола, хлороформа, пиридина и метилизобутилкетона из их смесей с водой. Авторами работы [29] был изучен ряд полимеров с различными боковыми заместителями (табл. 2). Было показано, что значительное увеличение селективности разделения достигается с увеличением сорбции органического компонента и/или снижения транспорта воды. К примеру, при разделении раствора 5 мас. % фенола в воде поток мембраны ПДМС по фенолу составил $2.15 \text{ с}^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а значение фактора разделения – 17.7. Наилучшие транспортные свойства показала силоксановая мембрана с пиридиновым кольцом в боковой цепи (содержание функциональных групп – 10%) – ее поток по фенолу – $5.57 \text{ с}^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а фактор разделения – 31.8. Авторы отмечают, что фенол взаимодействует с основными группами полимера, что приводит к росту как производительности, так и селективности мембраны по данному компоненту.

Для задачи выделения метил-трет-бутилового эфира из водных стоков в работе [124] были

рассмотрены полиалкилсилоксаны с гексильным, октильным и децильным заместителем в боковой цепи, а также композиционные мембраны на их основе. Было показано, что композиционная мембрана на основе полидецилметилсилоксана, полученная в работе [124], демонстрирует наилучшие характеристики (фактор разделения 310, общий поток $0.82 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) в сравнении с ранее полученными данными [125–128]. Полидецилметилсилоксан на микрофильтрационной подложке МФФК-1 показала высокую селективность выделения *n*-бутанола из воды (2.8) [129].

В работе польских авторов [130] были рассмотрены первапорационные свойства мембран Pervatech PDMS (Pervatech, Голландия), Pervap 4060 (Sulzer Chemtech, Швейцария) и POMS (HZG, Германия) при разделении бинарных смесей ацетона, бутанола, этанола и этилацетата с водой. Авторы [130] отметили взаимосвязь свободной поверхностной энергией мембран с транспортными свойствами. В ряду Pervap 4060 > POMS > Pervatech свободная поверхностная энергия снижается, что приводит к уменьшению проницаемости по органическому компоненту и селективности разделения (табл. 3).

Для задач выделения этанола лучше всего себя зарекомендовали мембраны на основе ПДМС, модифицированного цеолитами и неорганическими солями [131–134]. Так фактор разделения для мембраны ПДМС-ZSM-5/ПВДФ (30 мас. % цеолита) максимально составил 14 при потоке этанола порядка $344 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при разделении 5 мас. % водного раствора этанола при 50°C [132]. Для сплошных пленок ПДМС модифицированных NaCl и Al_2O_3 факторы разделения составляют 10–11 в процессе разделения 5 мас. % водного раствора этанола при 30°C [131].

Выделение душистых веществ из биологических сред является отдельным направлением в мембранной науке. Ароматические соединения, в большинстве случаев, представляют собой оксигенаты (эфир, альдегиды, кетоны, спирты), присутствующие в низкой концентрации в жидкостях биологического происхождения. Первапарация является наиболее перспективным методом их выделения, поскольку, по сравнению с традиционной экстракцией, она не требует применения вспомогательных веществ, загрязняющих продукты питания, требующих регенерации и дополнительной очистки. В литературе представлены работы по выделению ароматических компонентов из сока апельсина [135], винограда [136], граната [137], клубники [138], черники [139] и др., а также из пива [140] и безалкогольного вина [141] методом первапарации с применением мембран на основе полисилоксанов. В данных работах продемонстрированы как селективное концентрирование ароматических компонентов, так и хорошая устойчивость силоксановых мембран в различных напитках. Так, к примеру в работе [141] при получении безалкогольного вина в процессе первапарации через мембрану ПДМС концентрировали этанол (содержание в пермеате до 50 об. %) и ароматические компоненты (65–70 мас. % перешло в пермеат). Также в статье отмечают улучшение вкусовых качеств безалкогольного продукта после первапарации в сравнении с дистилляцией, что связано с более глубоким удалением ароматических веществ (танинов, эфиров, кислот).

Отдельной группой можно выделить работы, посвященные разработке процесса получения биобутанола в первапарационном мембранном биореакторе (интегрированный процесс фермен-

тация–первапарация). Они направлены на изучение параметров процесса и на разработку новых мембран с высокими эксплуатационными характеристиками [44, 82, 92, 142, 143]. Введение POSS в полисилоксановую первапарационную мембрану позволяет добиться одновременного повышения селективности в 2.2 раза и проницаемости в 3.8 раз по сравнению с исходной ПДМС мембраной [92]. В работе [144] отмечается, что в процессе получения бутанола в первапарационном мембранном биореакторе введение фторированных фрагментов в структуру материала полисилоксановых мембран существенно снижает их способность к засорению и увеличивает стабильность транспортных свойств. Разработка таких мембран позволит перейти к промышленной реализации интегрированного процесса ферментация-первапарация.

Перспективы применения мембран на основе высокоселективных полисилоксанов

Модульность, компактность и низкая энерго- и ресурсоемкость мембранного разделения определяют перспективность его применения [145, 146]. Силоксановые полимеры обладают высокой проницаемостью, термически и химически устойчивы в большинстве органических растворителях. В совокупности с большим количеством подходов по модификации с целью увеличению селективности по целевому компоненту данных полимеров, область их практического применения может быть весьма широка. Это особенно актуально для решения разделительных задач в процессах нефтехимии и органическом синтезе. К таким задачам относятся выделение из реакционной смеси и разделение продуктов реакций, выделение гомогенных катализаторов из реакционных сред, процессы облагораживания (выделения серосодержащих соединений) в нефтепереработке. Например, в статье [147] была продемонстрирована перспективность использования ПДМС-мембраны для выделения продуктов реакции в процессе гидроформилирования. В качестве перспективного подхода на ПДМС-мембранах может быть также применена органотермическая первапарация нефтепродуктов по облагораживанию [148, 149]. Модификация полисилоксанов может значительно расширить область их успешного применения для разделения различных органических смесей.

Авторы работы [150] предложили использовать мембрану на основе ПДМС с диоксидом кремния и аэрогелем для защиты от коррозии Li-ионных батарей. Это нестандартное применение силоксановых мембран может составить суть нового направления исследований по разработке кислородопроницаемых мембран при проектировании металл-воздушных батарей.

Также приобретает популярность использование силоксановых мембран для задач наночистоты неводных сред [151–154]. В частности, сегодня существуют исследовательские работы, посвященные применению гибридных мембран ПДМС для задач фильтрации растворов гомогенных катализаторов [153, 154]. Введение частиц наполнителя (цеолит, уголь, силикалит) снижает набухание мембраны в сильных растворителях (толуол, этилацетат) и позволяет получать высокое (до 98%) задержание катализатора [153].

Важная область применения силоксановых мембран, которая на протяжении последних десятилетий активно развивается и находит широкое распространение, – медицина, поскольку полисилоксаны обладают хорошей биосовместимостью. В работе [155] представлено применение полиуретан/полисилоксановых мембран, наполненных нанопластинками оксида графена, в качестве искусственной кожи. Для полученных повязок была зарегистрирована их хорошая противомикробная активность и цитосовместимость. Уже стало классическим применение ПДМС-мембран для экстракорпоральной мембранной оксигенации крови [156, 157]. ПДМС обладает хорошей гемсовместимостью, а контакт сплошной поверхности мембраны с кровью, в отличие от пористых мембран, снижает вероятность тромбообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полисилоксановые полимеры нашли широкое применение в качестве мембранных материалов для разделения газов и жидкостей, прежде всего, благодаря их высокой проницаемости, стабильности транспортных свойств, химической и термической устойчивости, хорошим механическим и пленкообразующим свойствам. Уникальная гибкость полисилоксановой цепи, слабые внутри- и межмолекулярные взаимодействия обеспечивают высокие значения сегментальной подвижности

и свободного объема полимера, а наличие сшивки обеспечивает высокие механические свойства тонких покрытий на их основе и устойчивость в органических средах. Важно отметить, что полисилоксановые полимеры демонстрируют стабильные транспортные и разделительные характеристики во времени.

Полисилоксаны позволяют селективно выделять крупные органические молекулы из водных или газовых сред за счет повышенной селективности растворения на фоне низкой селективности диффузии. Поэтому мембраны на основе полисилоксанов применяются для выделения углеводов C_{3+} из нефтехимических газовых потоков (газоразделение), очистка воздушных сред от паров вредных органических веществ (пароразделение) и выделение ценных или загрязняющих органических соединений из водных сред (первапорация). Полидиметилсилоксан (ПДМС) – наиболее высокопроницаемый, подробно изученный и применяемый в газоразделении и первапорации полисилоксан. Мембраны на основе ПДМС обладают высокой производительностью и стабильностью транспортных свойств, однако их селективность оказывается недостаточной для экономически целесообразного разделения углеводов.

Модификация полисилоксанов позволяет получать мембраны с самыми различными транспортными свойствами для решения широкого спектра разделительных задач. Наиболее перспективен одностадийный метод модификации полисилоксанов по боковой цепи. Дополнительно селективность и проницаемость полисилоксанов могут быть увеличены за счет введения микропористых наполнителей в полимерную матрицу.

Потенциал применения мембран такого типа высок не только в традиционных для них процессах разделения, но и в новых активно развивающихся областях. В том числе для задач нефтехимии и органического синтеза в условиях современных тенденций энерго- и ресурсосбережения, а также увеличения доли малотоннажной тонкой химической технологии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50134.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грушевенко Евгения Александровна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6643-3736>

Борисов Илья Леонидович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R. W.* Membranes for vapor/gas separation. Membrane technology and Research inc: 2006. P. 1–25.
2. *Nunes S. P., Peinemann K. V.* (Eds.) Membrane technology: in the chemical industry. John Wiley & Sons: 2001. 314 p.
3. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59–80. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020020>
4. *Bernardo P., Drioli E., Golemme G.* Membrane gas separation: a review/state of the art // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663. <https://doi.org/10.1021/ie8019032>.
5. *Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Fateev N., Kagramanov G.* Elaboration of High Permeable Macrovoid Free Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Air Separation // Fibers. 2019. V. 7. № 5. P. 43. <https://doi.org/10.3390/fib7050043>
6. *Murali R. S., Sankarshana T., Sridhar S.* Air separation by polymer-based membrane technology // Sep. Purif. Rev. 2013. V. 42. № 2. P. 130–186. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.686000>
7. *Liu C., Minkov R., Faheem S.A., Bowen T.C., Chiou J.J.* High permeance polyimide membranes for air separation // Patent USA No 8 366 804B2. 2013.
8. *Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Kagramanov G.* High-pressure aging of asymmetric Torlon® hollow fibers for helium separation from natural gas // Fibers. 2018. V. 6. № 4. P. 83. <https://doi.org/10.3390/fib6040083>
9. *Соломахин В.И.* Технологический способ оптимизации интегрального ресурсо-и энергосберегающего фактора в задаче мембранного извлечения гелия из подготовленного природного газа высокого давления // Мембраны и мембранные технологии.

2019. Т. 9. № 1. С. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S2218117218060081>
10. *Yampolskii Yu.P., Volkov V.V.* Studies in gas permeability and membrane gas separation in the Soviet Union // J. Membr. Sci. 1991. V. 64. P. 191–228. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80092-K](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80092-K).
11. *Докучаев Н.Л., Талакин О.Г., Дашко В.Г., Марченко А.А., Мартынов В.Н.* Мембранное оборудование для нефтедобывающего комплекса // Мембраны – 98: тезисы докл. Всерос. конф. (Москва, 5-10 окт. 1998 г.). М., 1998. 227 с.
12. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* Multicomponent membrane for Gas Separation // Patent Canadian No 1217096. 1984.
13. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* Границы раздела в материалах для водородной энергетики // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 165–173. <https://doi.org/10.1134/S2218117219030064>
14. *He X., Hägg M.B.* Membranes for environmentally friendly energy processes // Membranes. 2019. V. 2. № 4. P. 706–726. <https://doi.org/10.3390/membranes2040706>
15. *Baker R. W., Low B. T.* Gas separation membrane materials: a perspective // Macromolecules. 2014. V. 47. № 20. P. 6999–7013. <https://doi.org/10.1021/ma501488s>
16. *Brunetti A., Melone L., Drioli E., Barbieri G.* Si-Containing polymers in membrane gas separation // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers. 2017. P. 373–398. <https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch11>
17. *Gales L., Mendes A., Costa C.* Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module // J. Membr. Sci. 2002. V. 197. № 12. P. 211–222. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00628-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00628-7)
18. *Mulder M., Mulder J.* Basic principles of membrane technology / Springer science & business media. 1996. 564 p.
19. *Sampranpiboon P., Jiratananon R., Uttapap D., Feng X., Huang R. Y. M.* Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes // J. Membr. Sci. 2000. V. 174. № 1. P. 55–65. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00365-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00365-3)
20. *Baker R.W., Lokhandwala K.* Natural gas processing with membranes: an overview // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 7. P. 2109–2121. <https://doi.org/10.1021/ie071083w>.
21. *Schultz J., Peinemann K.V.* Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. № 1. P. 37–45. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00214-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00214-6)
22. *Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Kagramanov G.* High-pressure aging of asymmetric torlon® hollow fibers for helium separation from nat-

- ural gas // *Fibers*. 2018. V. 6. № 4. P. 83. <https://doi.org/10.3390/fib6040083>
23. *Dvornic P.R., Jovanovic J.D., Govedarica M.N.* On the critical molecular chain length of polydimethylsiloxane // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. № 9. P. 1497–1507. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070490901>
 24. *Lötters J.C., Olthuis W., Veltink P.H., Bergveld P.* The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications // *J. Microchem. Microeng.* 1997. V. 7. № 3. P. 145. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/7/3/017>
 25. *Lokhandwala K.A., Pinnau I., He Z., Amo K.D., DaCosta A.R., Wijmans J.G., Baker R.W.* Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 346. № 2. P. 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.046>
 26. *De Jong J., Lammertink R.G.H., Wessling M.* Membranes and microfluidics: a review // *Lab on a Chip*. 2006. V. 6. № 9. P. 1125–1139. <https://doi.org/10.1039/B603275C>
 27. *Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I.* Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane) // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 3. P. 415–434. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000201\)38:3%3C415::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3%3C415::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-Z)
 28. *Mushardt H., Kramer V., Hülagü D., Brinkmann T., Kraume M.* Development of solubility selective mixed matrix membranes for gas separation // *Chem. Ing. Tech.* 2014. V. 86. № 1–2. P. 83–91. <https://doi.org/10.1002/cite.201300074>
 29. *Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W.* Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 137. № 1–2. P. 633–88. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00183-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00183-X)
 30. *Uragami T., Yamada H., Miyata T.P.* Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly (alkylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 187. № 1–2. P. 2553–2569. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00355-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00355-6)
 31. *Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J.* Structure-permeability relationships in silicone polymers // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1987. V. 25. № 6. P. 12633–1298. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250607>
 32. *Chen W.F., Kuo P.L.* Covalently cross-linked perfluorosulfonated membranes with polysiloxane framework // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 6. P. 1987–1994. <https://doi.org/10.1021/ma062512p>
 33. *Uragami T., Sumida I., Miyata T., Shiraiwa T., Tamura H., Yajima T.* Pervaporation characteristics in removal of benzene from water through polystyrene-poly (dimethylsiloxane) IPN membranes // *Materials Sciences and Applications*. 2011. V. 2. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.23021>
 34. *Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш.* Полидиметилсилдиметилен-и полидиметилсилтриметилендиметилсилоксаны-материалы для сорбционно-селективных мембран // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 4. С. 1020–1022.
 35. *Fang M., Wu C., Yang Z., Wang T., Xia Y., Li J.* ZIF-8/PDMS mixed matrix membranes for propane/nitrogen mixture separation: experimental result and permeation model validation // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 474. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.040>
 36. *Tantekin-Ersolmaz Ş.B., Atalay-Oral Ç., Tatlier M., Erdem-Şenatalar A., Schoeman B., Sterte J.* Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 175. № 2. P. 285–288. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00423-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00423-3)
 37. *Mushardt H., Müller M., Shishatskiy S., Wind J., Brinkmann T.* Detailed investigation of separation performance of a MMM for removal of higher hydrocarbons under varying operating conditions // *Membranes*. 2016. V. 6. № 1. P. 16–29. <https://doi.org/10.3390/membranes6010016>
 38. *Wang J., Li Y., Zhang Z., Hao Z.* Mesoporous KIT-6 silica-polydimethylsiloxane (PDMS) mixed matrix membranes for gas separation // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 16. P. 8650–8658. <https://doi.org/10.1039/C4TA07127A>
 39. *Yilgör İ., McGrath J. E.* Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments // In «Polysiloxane copolymers/anionic polymerization». Berlin, Heidelberg : Springer. 1988. P. 1–86.
 40. *Райгородский И.М., Гольдберг Е.Ш.* Полиоргано-полисилоксан блок сополимеры // *Успехи химии*. 1987. V. 56. P. 1893–1920. <https://cyberleninka.ru/article/n/poliorgano-polisiloksanovye-sopolimery-obzor/viewer>.
 41. *Noshay A., McGrath J.E.* Block Copolymers. Moscow: Mir, 1980. P. 387–427.
 42. *Ward Iii W. J., Browall W. R., Salemm R. M.* Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes // *J. Membr. Sci.* 1976. V. 1. P. 99–108. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82259-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82259-0)
 43. *Park H. B., Kim C. K., Lee Y. M.* Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 204. № 1–2. P. 257–269. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00048-0)

44. *Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Volkov A.V., Volkov V.V.* Novel hybrid process for bio-butanol recovery: Thermopervaporation with porous condenser assisted by phase separation // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 523. P. 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.009>
45. *Комарова А.Б., Дубяга Е.Г., Ковылина Г.Д., Караченцев В.Г., Тихонова Т.З.* Дисперсность и реология систем кремнийорганический блок-сополимер – растворитель – нерастворитель и свойства мембран, полученных на их основе // *Высокомолек. соед. Серия А.* 1991. Т. 33. № 12. С. 2608–2615.
46. *Beckman I.N., Teplyakov V.V.* Selective gas transfer through binary polymeric systems based on block-copolymers // *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 2015. V. 222. P. 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.004>
47. *Saam J.C., Ward A.H., Fearon F.W.G.* Polystyrene–polydimethylsiloxane multiblock copolymers // *Polymerization reactions and new polymers.* 1972. V. 13. № 1. P. 524–528. <https://doi.org/10.1021/ba-1973-0129.ch015>
48. *Matsumoto T., Koizuma Y., Waki K., Kishida A., Furuzono T., Maruyama I., Akashi M.* Novel functional polymers: poly (dimethylsiloxane)–polyamide multiblock copolymer. IV. Gas permeability and thermomechanical properties of aramid–silicone resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. № 7. P. 1067–1071. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960214\)59:7%3C1067::AID-AP-R3%3E3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960214)59:7%3C1067::AID-AP-R3%3E3.0.CO;2-C)
49. *Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Vorotyntsev A.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* Comprehensive experimental study of membrane cascades type of “continuous membrane column” for gases high-purification // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 572. P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.079>
50. *Семенова С. И., Вдовин П. А., Тарасов А. В., Дерягина Е. Э., Масленин С. Б.* Композитные мембраны для выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов // *Критические технологии. Мембраны.* 2003. № 4. С. 7–17.
51. *Амирханов Д.М., Котенко А.А., Русанов В.Д., Тульский М.Н.* Полимерные мембраны для выделения сероводорода из природного газа // *ВМС. Серия А.* 1998. Т. 40. № 2. С. 350–357. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/polimernye-membrany-dlya-vydeleniya-serovodoroda-iz-prirodnogo-gaza> (дата обращения: 26.06.2021).
52. *Ковылина Г.Д.* Исследование мицеллярных растворов кремнийорганических блоксополимеров и разработка процесса получения газоразделительных мембран на их основе, Дис. ...к.х.н., НПО «Полимерсинтез», Владимир, 1992.
53. *Тепляков В.В.* Полимерные газоразделительные мембраны с «инвертированной селективностью» // *Российский химический журнал.* 2005. Т. 49. № 2. С. 41–48.
54. *Finkelshtein E.Sh., Ushakov N.V., Krashennnikov E.G., Yampolskii Yu.P.* New polysilalkylenes: synthesis and gas-separation properties // *Russ. Chem. Bulletin.* 2004. V. 53. № 11. P. 2604–2610. <https://doi.org/1066-5285/04/5311-2604>
55. *Shah V.M., Hardy B.J., Stern S.A.* Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers. Effect of polymer backbone chains // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 1993. V. 31. № 3. P. 313–317. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310309>
56. *Lee C.L., Chapman H.L., Cifuentes M.E., Lee K.M., Merrill L.D., Ulman K.L., Venkataraman K.* Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes // *J. Membr. Sci.* 1988. V. 38. № 1. P. 55–70. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83275-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83275-5)
57. *Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш.* Полидиметилсилалкилен-диметилсилоксаны в качестве перспективных мембранных материалов для термопervaporационного выделения оксигенатов из реакционных водных сред // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 6. С. 578–583. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060022> [*Borisov I.L., Ushakov N.V., Volkov V.V., Finkel'shtein E.Sh.* Polydimethylsilalkylene-dimethylsiloxanes as advanced membrane materials for thermopervaporative recovery of oxygenates from aqueous reaction media // *Petrol. Chemistry.* V. 56. № 6. P. 798–804. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090024>]
58. *Interrante L. V., Shen Q., Li J.* Poly(dimethylsilylene-methylene-co- dimethylsiloxane): A Regularly alternating copolymer of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsilylenemethylene) // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 1545–1547. <https://doi.org/10.1021/ma001785w>
59. *Ashworth A.J., Bridson B.J., England R., Reddy B.S.R., Zafar I.* The permselectivity of polyorganosiloxanes containing ester functionalities // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 56. № 2. P. 217–228. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80810-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80810-8)
60. *Rahimian K., Loy D.A., Chen P.P.* Nonshrinking, photopolymerizable polycarbosiloxanes through ring-opening polymerization of disilaoxacyclopentane monomers // *Chemistry of materials.* 2005. V. 17. № 6. P. 1529–1534. <https://doi.org/10.1021/cm048511y>
61. *Lohmeijer B.G.G., Dubois G., Leibfarth F., Pratt R.C., Nederberg F., Nelson A., Waymouth R.M., Wade C., Hedrick J.L.* Organocatalytic living ring-opening polymerization of cyclic carbosiloxanes // *Organic Letters.* 2006. V. 8. № 21. P. 4683–4686. <https://doi.org/10.1021/ol0614166>
62. *Kawakami Y.* Synthesis and polymerization of an optically active bifunctional disiloxane. 1. Preparation

- of optically active and highly stereoregular poly-[(1S)-1-(1-naphthyl)-1-phenyl-3,3-dimethyldisiloxane-1,3-diyl]ethylene] by polyaddition via hydrosilylation. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5592–5597. <https://doi.org/10.1021/ma980463d>
63. Putzien S., Nuyken O., Kühn F.E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation–catalysis and synthesis // *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. № 6. P. 687–713. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.007>
 64. Andrianov K.A., Delazari N.V., Emel'kina N.A. Polycarbosiloxanes // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. 1973. V. 22. № 10. P. 2237–2240. <https://doi.org/10.1007/BF01199618>
 65. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В.А., Чернышов Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. М. : Издательство АН СССР, 1961. 550 с.
 66. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л. Синтез мономеров полиалкилметилсилоксанов – перспективных мембранных материалов // *Журн. приклад. химии*. 2020. Т. 93. № 11. С. 1543–1552. <https://doi.org/10.31857/S0044461820110031>
 67. Raygorodsky I., Kopylov V., Kovyazin A. Organosiloxanes (silicones), polyorganosiloxane block copolymers: synthesis, properties, and gas permeation membranes based on them // *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers*. 2017. P. 17–51. <https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch2>
 68. Schatz M. *Siliconovy kaučuk*. Praha : SNTL : Nakladatelství Technische Literatury, 1971. 192 p.
 69. Fritsch D., Peinemann K.V., Behling R.D., Just R. Membrane based on graft copolymers // *Patent USA* № 5595658. 1997.
 70. Nyczuk A., Paluszkiwicz C., Hasik M., Cypryk M., Pospiech P. Cross-linking of linear vinylpolysiloxanes by hydrosilylation–FTIR spectroscopic studies // *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 59. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.01.002>
 71. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. Silicone rubbers with alkyl side groups for C₃₊ hydrocarbon separation // *React Funct Polym*. 2019. V. 134. P. 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013>
 72. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С., Волков В.В., Волков А.В. Влияние типа и концентрации сшивающего диена на газотранспортные свойства мембран на основе полиоктилметилсилоксана // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 428–435. <https://doi.org/10.1134/S2218117220060036>
 73. Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Волков А.В. Влияние длины сшивающего агента на транспортные свойства мембран из полидецилметилсилоксана // *Мембраны и мембранные технологии*. 2020. Т. 10. № 5. С. 334–340. <https://doi.org/10.1134/S221811722005003X>
 74. Zhan X., Li J., Huang J., Chen C. Enhanced pervaporation performance of multi-layer PDMS/PVDF composite membrane for ethanol recovery from aqueous solution // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010. V. 160. P. 632–642. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8510-y>
 75. Gu J., Bai Y., Zhang L., Deng L., Zhang C., Sun Y., Chen H. VTOS cross-linked PDMS membranes for recovery of ethanol from aqueous solution by pervaporation // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. V. 2013. P. 529474. <https://doi.org/10.1155/2013/529474>
 76. Rao H. X., Liu F. N., Zhang Z. Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 303. № 1-2. P. 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.002>
 77. Kansara A.M., Aswal V.K., Singh P.S. Preparation and characterization of new poly (dimethylsiloxane) membrane series via a ‘cross-linking’ reaction using monomolecular trichloro(alkyl)silane of different alkyl chain and type // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 64. P. 51608–51620. <https://doi.org/10.1039/C5RA06433C>
 78. Ogieglo W., Van der Werf H., Tempelman K., Wormeester H., Wessling M., Nijmeijer A., Benes N.E. n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 437. P. 313–323. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.039>
 79. Singh P.S., Jadav G.L., Aswal V.K., Das A.K., Kumar S., Kansara A. M., Chaudhri S.G., Brahmabhatt H. Comparison of the initial reactant structure and crosslinked network of poly(dimethyl siloxane) membranes from different macromonomers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 7. P. 41461. <https://doi.org/10.1002/app.41461>
 80. Berean K., Ou J.Z., Nour M., Latham K., McSweeney C., Paull D., Halim A., Kentish S., Doherty C. M., Hill A.J., Kalantar-zadeh K. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation // *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 122. P. 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.006>
 81. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes // *Science*. 2002. V. 296. № 5567. P. 519–522. <https://doi.org/10.1126/science.1069580>
 82. Liu G., Xiangli F., Wei W., Liu S., Jin W. Improved performance of PDMS/ceramic composite pervaporation mem-

- branes by ZSM-5 homogeneously dispersed in PDMS via a surface graft/coating approach // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 174. P. 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.004>
83. *Pan Y., Zhu T., Xia Q., Yu X., Wang Y.* Constructing superhydrophobic ZIF-8 layer with bud-like surface morphology on PDMS composite membrane for highly efficient ethanol/water separation // *JECE*. 2020. V. 9. № 1. P. 104977. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104977>
 84. *Chen X., Hung W.S., Liu G., Lee K.R., Jin W.* PDMS mixed-matrix membranes with molecular fillers via reactive incorporation and their application for bio-butanol recovery from aqueous solution // *J. Polym. Sci.* 2020. V. 58. № 18. P. 2634–2643. <https://doi.org/10.1002/pol.20200134>
 85. *Bouma R.H.B., Checchetti A., Chidichimo G., Drioli E.* Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 128. № 2. P. 141–149. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00303-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00303-1)
 86. *Jia M., Peinemann K.V., Behling R.D.* Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation // *J. Membr. Sci.* 1991. V. 57. № 2–3. P. 289–292. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80684-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80684-5)
 87. *Mahajan R., Burns R., Schaeffer M., Koros W.J.* Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 4. P. 881–890. <https://doi.org/10.1002/app.10998>
 88. *Paul D.R., Kemp D.R.* The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers // *J. Polym. Sci. Polymer Symposia*. 1973. V. 41. № 1. P. 79–93. <https://doi.org/10.1002/polc.5070410109>
 89. *Kulprathipanja S., Neuzil R. W., Li N.N.* Separation of fluids by means of mixed matrix membranes // Patent USA № 4740219. 1988.
 90. *Duval J.M., Folkers B., Mulder M.H.V., Desgrandchamps G., Smolders C.A.* Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 80. № 1. P. 189–198. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85143-K](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85143-K)
 91. *Haesook K., Hyun-Gi K., Sooyeon K., SungSoo K.* PDMS–silica composite membranes with silane coupling for propylene separation // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 344. № 1–2. P. 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.08.004>
 92. *Liu G., Hung W.-S., Shen J., Huang Y.-H., Jin W., Lee K.-R., Lai L.-Y.* Mixed matrix membranes with molecular-interaction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 4510–4521. <https://doi.org/10.1039/C4TA05881J>
 93. *Zhan X., Lu J., Xu H., Liu J., Liu X., Cao X., Li J.* Enhanced pervaporation performance of PDMS membranes based on nano-sized octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as macro-crosslinker // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 785–798. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.093>
 94. *Liu Y., Hu T., Zhao J., Lu L., Muhammad Y., Lan P., He R., Zou Y., Tong Z.* Synthesis and application of PDMS/OP-POSS membrane for the pervaporative recovery of *n*-butyl acetate and ethyl acetate from aqueous media // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 591. P.117324. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117324>
 95. *Rezakazemi M., Vatani A., Mohammadi T.* Synthesis and gas transport properties of crosslinked poly(dimethylsiloxane) nanocomposite membranes using octatrimethylsiloxy POSS nanoparticles // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2016. V. 30. P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.01.033>
 96. *Zhang D., Liu Y., Shi Y., Huang G.* Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on crystallization behaviors of POSS/polydimethylsiloxane rubber nanocomposites // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 12. P. 6275–6283. <https://doi.org/10.1039/C3RA46711B>
 97. *Le N.L., Tang Y.P., Chung T.S.* The development of high-performance 6FDA-NDA/DABA/POSS/Ultem® dual-layer hollow fibers for ethanol dehydration via pervaporation // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 447. P. 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.021>
 98. *Соловьев С.А., Поляков А.М.* Перспективы применения процессов мембранного газоразделения для подготовки и переработки природного и попутного газов // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2006. № 3. С. 31–32.
 99. *Hale P., Lokhandwala K.* Advances in membrane materials provide new solutions in the gas business // *Proceedings of the laurance reid gas conditioning conference*. 2004. P. 165–180. <https://www.mtrinc.com/wp-content/uploads/2018/09/NG02-GPA2004Final-Paper.pdf>
 100. *Van Hecke W., De Wever H.* High-flux POMS organophilic pervaporation for ABE recovery applied in fed-batch and continuous set-ups // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 540. P. 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.058>
 101. *Peinemann K. V., Ohlrogge K.* Separation of organic vapors from air with membranes // *Membrane Processes in Separation and Purification*. Springer, Dordrecht, 1994. P. 357–372. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8340-4_17
 102. *Baker R.W., Pinnau I., He Z., Amo K.D., Da Costa A.R., Daniels R.* Nitrogen gas separation using organic-vapor-resistant membranes // Patent USA № 6579341. 2003.

103. Ямпольский Ю.П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 123–130. <https://cyberleninka.ru/article/n/amorfnye-perftorirovannye-membrannye-materialy-struktura-svoystva-i-primenenie>
104. Henis J.M.S., Tripodi M.K. Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. № 3. P. 233–246. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82312-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82312-1)
105. Pinnau I., He Z. Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. P. 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.055>
106. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane) // J. Membr. Sci. 2007. V. 306. № 1. P. 75–92. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.014>
107. Singh A., Freeman B. D., Pinnau I. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS] // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1998. V. 36. № 2. P. 289–301. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19980130\)36:2%3C289::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19980130)36:2%3C289::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-M)
108. Liu L., Huang D., Yang F. Toluene recovery from simulated gas effluent using POMS membrane separation technique // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 66. № 2. P. 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.12.023>
109. Abetz V., Brinkmann T., Dijkstra M., Ebert K., Fritsch D., Ohlrogge K., Paul D., Peinemann K.-V., Nunes S.P., Scharnagl N., Schossig M. Developments in membrane research: from material via process design to industrial application // Adv. Eng. Mater. 2006. V. 8. № 5. P. 328–358. <https://doi.org/10.1002/adem.200600032>
110. Ohlrogge K., Wind J., Brinkmann T., Scheel, H., Stegger J., Tiberi T. 2.9 Progress in the use of membrane technology to separate volatile organic compounds (VOCs) // Comprehensive Membrane Science and Engineering (Second Edition). Oxford: Elsevier B.V. 2017. V. 2. P. 226–255. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12216-4>
111. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. P. 116696. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116696>
112. Matveev D.N., Vasilevsky V.P., Kutuzov K.A. Properties of polysulfone hollow fiber membranes depending on the method of the spinning solution preparing // Key. Eng. Mater. 2020. V. 869 P. 443–448. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.869.443>
113. Wang D., Teo W.K., Li K. Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fiber gas separation membranes // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. № 1–2. P. 247–256. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00047-9)
114. Sethunga G.S.M.D.P., Karahan H.E., Wang R., Bae T.H. PDMS-coated porous PVDF hollow fiber membranes for efficient recovery of dissolved biomethane from anaerobic effluents // J. Membr. Sci. 2019 V. 584. P. 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.016>
115. Kirsch V.A., Bazhenov S.D. Numerical simulation of solute removal from a cross-flow past a row of parallel hollow-fiber membranes // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116834. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116834>
116. Figoli A., Santoro S., Galiano F., Basile A. Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application // Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation. Woodhead Publishing, 2015. P. 19–63. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00002-7>
117. Bhattacharjee C., Saxena V.K., Dutta S. Fruit juice processing using membrane technology: A review // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2017. V. 43. P. 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.002>
118. Vane L.M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. № 6. P. 603–629. <https://doi.org/10.1002/jctb.1265>
119. Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Kujawski W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 159. P. 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.057>
120. Голубев Г.С., Борисов И.Л., Волков В.В. Оценка эффективности промышленных и лабораторных мембран для выделения биоэтанола из ферментационных смесей методом термопervaporation // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1198–1205. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080133>
121. Huang J., Meagher M.M. Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes // J. Membr. Sci. 2001. V. 192. P. 231–242. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00507-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00507-5)
122. Jonquière A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries // J.

- Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 87–117. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00768-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00768-2)
123. *Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A.* Sorption-assisted thermopervaporation method for organics recovery from ABE fermentation broth // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. № 1. P. 40–51. <https://doi.org/10.1002/jctb.6196>
 124. *Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V.* High Selective composite polyalkylmethylsiloxane membranes for pervaporative removal of MTBE from water: effect of polymer side-chain // *Polymers.* 2020. V. 12. № 6. P.1213. <https://doi.org/10.3390/polym12061213>
 125. *Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W.* Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 260. P. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.092>
 126. *Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W.* Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 474. P. 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.054>
 127. *Yoshida W., Cohen Y.* Removal of methyl tert-butyl ether from water by pervaporation using ceramic-supported polymer membranes // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 229. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.021>
 128. *Kujawski W., Roszak R.* Pervaporative removal of volatile organic compounds from multicomponent aqueous mixtures // *Sep. Sci. Technol.* 2002. V. 37. № 15. P. 3559–3575. <https://doi.org/10.1081/SS-120014443>
 129. *Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л.* Высокоселективная первапорационная мембрана для выделения 1-бутанола из водных стоков // *Жур. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496. <https://doi.org/10.1134/S004446181911015X>
 130. *Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Kujawski W.* Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V. 159. P. 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.057>
 131. *Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Li G., Kujawski W.* Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 234. P. 116092. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116092>
 132. *Zhan X., Li J.D., Chen J., Huang J.Q.* Pervaporation of ethanol/water mixtures with high flux by zeolite-filled PDMS/PVDF composite membranes // *Chinese J. Polym. Sci.* 2009. V. 27. № 6. P. 771–780. <https://doi.org/10.1142/S0256767909004485>
 133. *Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelekom I.F.J., Drioli E., Van der Bruggen B.* Performance of PDMS membranes in pervaporation: effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes // *J. Colloid Interface. Sci.* 2010. V. 346. № 1. P. 254–264. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.023>
 134. *Vankelecom I. F. J., Depre D., De Beukelaer S., Uytterhoeven J.B.* Influence of zeolites in PDMS membranes: pervaporation of water/alcohol mixtures // *J. Phys. Chem. B.* 1995. V. 99. № 35. P. 13193–13197. <https://doi.org/10.1021/j100035a024>
 135. *Shepherd A., Habert A. C., Borges C.P.* Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation // *Desalination.* 2002. V. 148. № 1–3. P. 111–114. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00662-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00662-8)
 136. *Rajagopalan N., Cheryan M.* Pervaporation of grape juice aroma // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 104. № 3. P. 243–250. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00039-F](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00039-F)
 137. *Raisi A., Aroujalian A., Kaghazchi T.* Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 322. № 2. P. 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.001>
 138. *Isci A., Sahin S., Sumnu G.* Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation // *J. Food. Eng.* 2006. V. 75. № 1. P. 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.048>
 139. *Diban N., Urutiaga A., Ortiz I.* Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane // *Desalination.* 2008. V. 224. № 1. P. 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.076>
 140. *Catarino M., Ferreira A., Mendes A.* Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation // *J. Membr. Sci.* 2009. V. 341. № 1-2. P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.038>
 141. *Sun X., Dang G., Ding X., Shen C., Liu G., Zuo C., Chen X., Xing W., Jin W.* Production of alcohol-free wine and grape spirit by pervaporation membrane technology // *Food Bioprod. Process.* 2020. V. 123. P. 262–273. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.07.006>
 142. *Chen G., Zhu H., Hang Y., Liu Q., Liu G., Jin W.* Simultaneously enhancing interfacial adhesion and pervaporation separation performance of PDMS/ceramic composite membrane via a facile substrate surface grafting approach // *AIChE J.* 2019. V. 65. P. e16773. <https://doi.org/10.1002/aic.16773>
 143. *Zhu H., Liu G., Yuan J., Chen T., Xin F., Jiang M., Fan Y., Jin W.* In-situ recovery of bio-butanol from glycerol fermentation using PDMS/ceramic composite membrane // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 229. P. 115811. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115811>
 144. *Zhu H., Li X., Pan Y., Liu G., Wu H., Jiang M., Jin W.* Fluorinated PDMS Membrane with anti-biofouling

- property for in-situ biobutanol recovery from fermentation-pervaporation coupled process // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 609. P. 118225. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118225>
145. *Scholes C.A.* Pilot plants of membrane technology in industry: Challenges and key learnings // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2020. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1860-x>
146. *Chang H., Li T., Liu B., Vidic R.D., Elimelech M., Crittenden J.* Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flowback and produced water from shale gas and oil plays: A review // *Desalination*. 2019. V. 455. P. 34–57. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.001>
147. *Logemann M., Alders M., Wis M., Pyankova V., Krakau D., Gottschalk D., Wessling M.* Can PDMS membranes separate aldehydes and alkenes at high temperatures? // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 615. P. 118334. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118334>
148. *Qi R., Wang Y., Li J., Zhao C., Zhu, S.* Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280. № 1–2. P. 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.008>
149. *Mortaheb H.R., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B.* A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. № 3. P. 409–432. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.07.019>
150. *Zou X., Liao K., Wang D., Lu Q., Zhou C., He P., Ran R., Zhou W., Jin W., Shao Z.* Water-proof, electrolyte-nonvolatile, and flexible Li-Air batteries via O₂-Permeable silica-aerogel-reinforced polydimethylsiloxane external membranes // *Energy Storage Materials*. 2020. V. 27. P. 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.02.014>
151. *Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M.* Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 45. № 3. P. 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.04.001>
152. *Soltane H.B., Roizard D., Favre E.* Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: an experimental study // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 435. P. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.053>
153. *Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A.* Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 278. № 1–2. P. 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.056>
154. *Pinheiro A.F.M., Hoogendoorn D., Nijmeijer A., Winubst L.* Development of a PDMS-grafted alumina membrane and its evaluation as solvent resistant nanofiltration membrane // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 463. P. 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.050>
155. *Shams E., Yeganeh H., Naderi-Manesh H., Gharibi R., Hassan Z.M.* Polyurethane/siloxane membranes containing graphene oxide nanoplatelets as antimicrobial wound dressings: in vitro and in vivo evaluations // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2017. V. 28. № 5. P. 75. <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5881-z>
156. *Lequier L., Horton S.B., McMullan D.M., Bartlett R. H.* Extracorporeal membrane oxygenation circuitry // *Pediatric Critical Care Medicine*. 2013. V. 14 № 501. P. S7. <https://doi.org/10.1097/PCC.0b013e318292dd10>
157. *Евсеев А.К., Журавлев С.В., Алентьев А.Ю., Горончаровкая И.В., Петриков С.С.* Мембраны в технологии экстракорпоральной оксигенации крови // *Мембраны и мембранные технологии*. 2019. Т. 1. № 4. С. 235–246. <https://doi.org/10.1134/S2218117219040023>