

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПЛЕНКИ ЛАВСАНА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ТРАВЛЕНИЕМ ТРЕКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

© Д. А. Сырцова, В. В. Тепляков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: dasha@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 28 августа 2018 г.

После доработки 9 ноября 2018 г.

Принята к публикации 9 ноября 2018 г.

Представлены результаты изучения структуры и газотранспортных свойств полимерных мембран, полученных на основе коммерческих пленок из Лавсана™ путем облучения полимерной пленки ионами Ar с последующим травлением в растворе NaOH. Проведенный анализ структуры полимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что облучение матрицы Лавсана™ ионами Ar с энергией 2.4 МэВ/нуклон и флюенсом $6 \cdot 10^7$ отв./см² приводит к снижению степени кристалличности на 20–30%. Получены данные по проницаемости новых мембран для He, H₂, O₂, Ar, N₂, CH₄, CO₂ и смеси H₂/CH₄. Найдено, что применение УФ сенсбилизации позволяет увеличить в 4 раза проницаемость исследуемых газов через мембрану на основе Лавсана™ относительно пленок, протравленных без предварительного УФ облучения. Показано, что состав газовой смеси H₂/CH₄ не влияет на разделительные свойства исследуемых мембран и фактор разделения смеси совпадает с идеальной селективностью газов.

Ключевые слова: полимерные мембраны, Лавсан™, полиэтилентерефталат, газоразделение.

DOI: 10.1134/S004446181901016X

Модификация полимеров и полимерных мембран позволяет расширить границы их применения в мембранной технологии, в том числе в различных процессах газоразделения. В настоящее время существует целый ряд методов модификации, позволяющих улучшить транспортные и разделительные характеристики полимеров и полимерных пленок, при этом наибольший интерес вызывают возможности модификации коммерчески доступных полимеров. К современным методам модификации относятся как физические, так и химические методы обработки, например, получение композитных мембран со смешанными матрицами [1–3], нагрев полимера до определенной температуры, сшивка и сополимери-

зация полимера, плазмомодификация поверхности мембраны, галогенирование и др. [4, 5].

Одним из наиболее доступных промышленно производимых полимеров является полиэтилентерефталат (ПЭТ), а изделия из него, в частности различные полимерные пленки на его основе, находят самое широкое применение, в том числе в процессах очистки и разделения компонентов различных смесей. Большой интерес к этому полимеру с точки зрения газоразделения связан с его высокой селективностью по парам He/CH₄, H₂/CH₄, CO₂/CH₄ [6], однако промышленно производимые полимерные пленки ПЭТ демонстрируют очень низкий уровень газопроницаемости, что затрудняет их прямое использование в газоразде-

лительных модулях. Получение композиционных мембран с тонким непористым селективным слоем на основе этого полимера могло бы повысить производительность, однако использование традиционных растворных технологий для получения мембран в случае данного полимера затруднительно.

Одной из новых возможностей создания асимметричных мембран с тонким селективным слоем для таких полимеров, как ПЭТ, является использование технологий получения трековых пористых мембран (ТМ), традиционно применяемых для нано-, ультра- и микрофльтрации [7]. Успешное применение этих методов, позволившее совместить непористый селективный слой и пористую структуру, возникающую в процессе травления треков, продемонстрировано ранее на примере поли(4-метилпентена-1) (ПМП) в работе [8], где было достигнуто заметное увеличение газопроницаемости по сравнению с исходной полимерной пленкой. Важно отметить, что при возрастании проницаемости удалось сохранить высокие факторы разделения и механическую прочность, характерные для исходных гомогенных полимерных образцов.

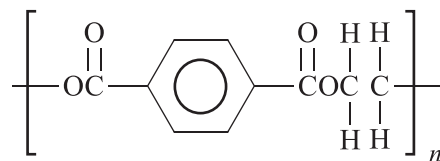
При выборе полимерного материала для последующей его обработки с использованием технологий получения трековых мембран следует учитывать, что это возможно только для полимеров, взаимодействующих с тяжелыми заряженными частицами, треки которых могут быть селективно протравлены, в том числе для полиэтилентерефталата, полипропилена, полиимидов, ПМП и др. [8–10]. Хотя образование травимых треков обнаружено во многих материалах [11–13], в настоящее время в промышленных масштабах производятся только трековые мембраны из ПЭТ и поликарбоната (ПК), а также опытно-экспериментальные мембраны из полипропилена (ПП) и поливинилиденфторида (ПВДФ). Использование данных полимеров для производства ТМ объясняется в значительной степени наличием относительно простых методик травления пор в данных полимерах [14, 15]. Одним из мировых научных центров, где успешно получают трековые микрофльтрационные мембраны на основе ПЭТ и, в частности, Лавсана™, является Лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ) (Дубна, Россия) [7]. В настоящее время проводятся работы по геометрической и химической модификации этих мембран [2, 13, 16–23]. Для облучения полимерных пленок, в том числе ПЭТ, широко используются ускоренные высокоэнергетичные тяжелые многозарядные ионы, например Ar, Xe или Kr [9, 24]. Энергия этих частиц составляет 1–5 МэВ/нуклон,

а величина пробега достигает 15–50 мкм, что позволяет получать ТМ толщиной 5–50 мкм с различными диаметрами пор, форма которых близка к цилиндрической [21–23]. Помимо облучения принципиально важным этапом технологии получения ТМ является травление облученной полимерной матрицы [13, 23, 24]. В настоящее время разработаны методики травления пор с размерами 10^{-3} –10 мкм [21, 24]. Важное значение имеет также возможность сенсбилизации треков — облучение ультрафиолетовым (УФ) излучением в кислородсодержащей атмосфере [16, 25–30] как этап подготовки облученной пленки к травлению. Данный метод особенно удобен для таких полимеров, как ПЭТ, так как при воздействии излучения с длиной волны более 310 нм процесс фотоокисления идет только в треках, не затрагивая полимер в объеме.

Проведенные ранее исследования показали, что параметры процесса получения трековых мембран оказывают влияние не только на макро-, но и на химическую структуру полимера, в частности полимерных пленок на основе ПЭТ [31–33], что может существенным образом влиять на транспортные и газоразделительные свойства полимерных мембран, при этом вклад каждого этапа модификации для таких высокопроницаемых полимеров, как ПМП, и низкопроницаемых, как ПЭТ, может существенным образом различаться. В связи с этим в работе проводилось экспериментальное исследование влияния параметров модификации, применяемых для получения трековых мембран, на газоразделительные и транспортные свойства полимерных пленок из Лавсана™, промышленно производимых на основе ПЭТ.

Экспериментальная часть

Для получения асимметричных мембран использовали полимерную пленку из Лавсана™ на основе ПЭТ, производимую методом экструзии ПАО «Владимирский химический завод» (Россия). Толщина пленки составляла 12 мкм. Структурная формула мономерного звена ПЭТ приведена ниже:



Для изучения газотранспортных характеристик мембран использовали следующие газы: метан (99.5% чистоты), углекислый газ (99.99% чистоты), кислород (99.7% чистоты), азот (99.6% чистоты),

гелий (99.995% чистоты), аргон (99.993% чистоты), водород (99.99% чистоты), а также газовые смеси состава CH_4/H_2 (H_2 — 21% и H_2 — 85 об%).

Полимерные пленки облучали ионами Ar с энергией 2.4 МэВ/нуклон и плотностью облучения $6 \cdot 10^7$ отв./см² на циклотроне ЛЯР ОИЯИ. Время облучения варьировали от 0 до 600 с. Облученные полимерные пленки из Лавсана™ были протравлены 3 н раствором NaOH при $T = 70^\circ\text{C}$ до среднего диаметра пор 0.4 мкм с сохранением непористого селективного слоя (рис. 1). Перед травлением ряд образцов подвергали дополнительной обработке УФ облучением (стадия сенсibilизации) в течение 3 ч.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-80 (JEOL).

Температуры стеклования, температуры плавления и кристаллизации образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Mettler TA-4000 в атмосфере Ar. Погрешность эксперимента составляла $\pm 0.5^\circ$, $\Delta H_{\text{пл}} \pm 2$ Дж·г⁻¹. Скорость нагревания и охлаждения составляла 20 град·мин⁻¹.

Проницаемость индивидуальных газов и газовых смесей определяли дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием [34]. В качестве газа-носителя использовались гелий и аргон, перепад парциального давления газа на мембране составлял 1 атм, температура мембранной ячейки — 21–23°C.

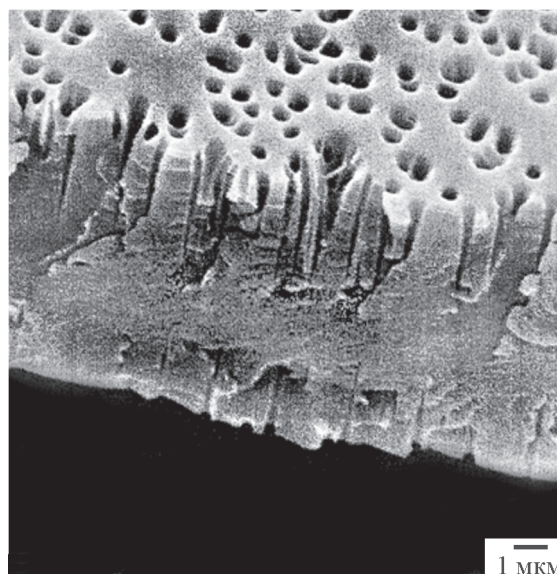


Рис. 1. Фотография частично протравленной мембраны из Лавсана™, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Схема экспериментальной установки для определения параметров газопроницаемости представлена на рис. 2.

Для измерения проницаемости газа исследуемую мембрану с помощью уплотнений герметично закрепляли в мембранной ячейке, находящейся в термостате. Мембрана разделяла объем мембранной ячейки

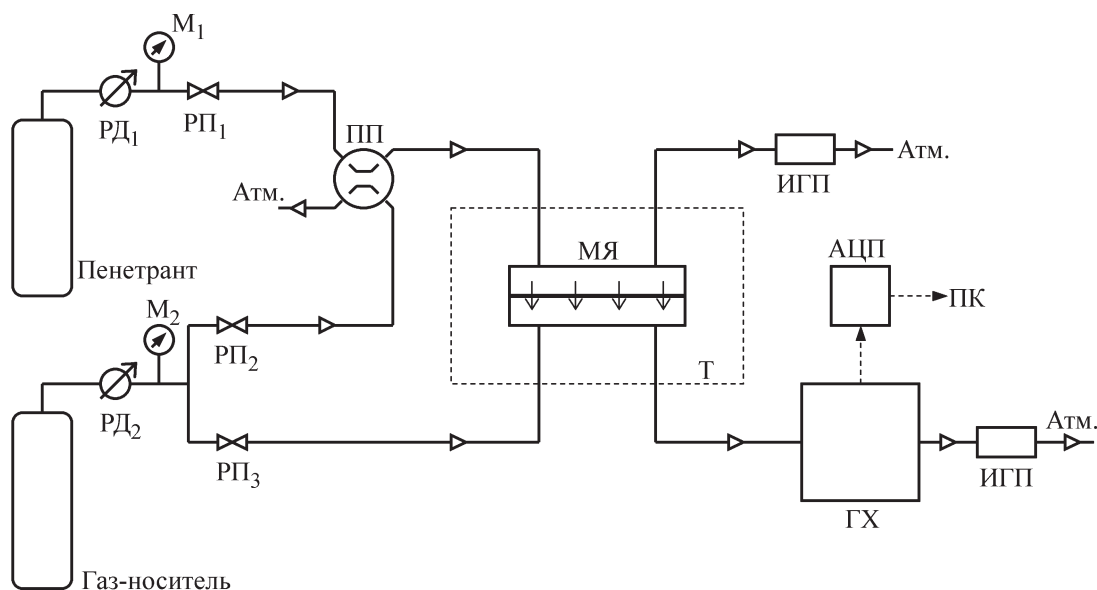


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения газотранспортных параметров мембран.

АЦП — аналого-цифровой преобразователь, ИГП — измеритель газового потока, МЯ — мембранная ячейка, ПП — переключатель потоков, РД — регулятор давления, РП — регулятор потока, ГХ — газовый хроматограф, М — манометр, ПК — персональный компьютер, Т — термостат.

на две части: резервуар и приемник. Перед началом эксперимента газ-носитель (He или Ar) подавался и в резервуар, и в приемник для измерения фонового сигнала. Для последующего измерения проницаемости газа через мембрану поток газа-носителя в резервуаре с помощью переключателя потоков заменяли на поток газа-пенетранта. По достижении стационарного состояния газовая смесь, состоящая из газа-носителя и пермеата, прошедшего через мембрану, из приемника подавалась на газовый хроматограф. Используемая экспериментальная установка позволяет проводить исследования как в режиме с применением газа-носителя, так и с вакуумной откачкой под мембраной, что дает возможность контролировать влияние обратной диффузии газа-носителя на параметры газопереноса исследуемого газа. Потоки газа-носителя и пермеата в работе подбирали таким образом, чтобы добиться максимально низкой концентрации газа-носителя над мембраной и низкой концентрации исследуемого газа под мембраной. Преобразование аналогового сигнала с детектора по теплопроводности газового хроматографа в цифровой сигнал и регистрация полученных данных проводились с помощью комплекса ЭКОХРОМ.

Проницаемость газа через мембрану Q определяли как

$$Q_i = \frac{J_i}{A \Delta p_i}, \quad (1)$$

где $J_i = c_i J$ — поток пенетранта через мембрану, c — мольная фракция пенетранта в потоке газа-носителя, A — рабочая площадь мембраны (м^2), Δp_i — разность парциальных давлений газа по обе стороны мембраны (Па), J — поток газа-носителя ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$).

Коэффициент проницаемости газа в полимерной пленке P определяли по формуле

$$P = Ql, \quad (2)$$

где l — толщина пленки или непористого селективного слоя (мкм).

Идеальная селективность для пары газов i, j определялась как

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}. \quad (3)$$

Фактор разделения для двухкомпонентной смеси определяли как

$$\alpha_f = \frac{c_{jk} c_{in}}{c_{ik} c_{jn}}, \quad (4)$$

где c_{in} , c_{ik} , c_{jn} , c_{jk} — начальная и конечная концентрации i -того и j -того компонентов смеси соответственно.

Обсуждение результатов

Анализ структуры полимера методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для исследования влияния облучения полимерных пленок Лавсана™ ионами Ar^{2+} методом ДСК были выбраны образцы, облученные в течение 600 с. В табл. 1 представлены полученные температуры фазовых переходов образцов.

Из данных табл. 1 видно, что $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{пл}}$ для исходного Лавсана™ лежат в диапазоне значений, представленных для чистого ПЭТ [35, 36]. Найдено, что облучение пленок приводит к незначительному понижению $T_{\text{ст}}$ при сохранении $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$. Понижение $T_{\text{ст}}$ может быть связано с изменением степени кристалличности γ в результате разрыва полимерных цепей при образовании латентных треков. Этот эффект отмечен в работе [12] для чистого ПЭТ. Для исследования влияния облучения на аморфизацию Лавсана™ на основе данных ДСК проведена оценка степени кристалличности исходного и облученных образцов (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что облучение пленки в течение 600 с действительно приводит к уменьшению степени кристалличности на 20–30% по сравнению с исходным образцом. Отметим, что при изучении влияния облучения на структуру Лавсана™ не стоит

Таблица 1

Результаты исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии пленок из Лавсана™

Время облучения, с	Температура стеклования $T_{\text{ст}}$	Температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$	Температура плавления $T_{\text{пл}}$
	°C		
0	83.6	138.4	256.3
600	81.7	138.3	253.8

Таблица 2
Теплоты плавления ПЭТ и Лавсана™

Полимер	$\Delta H_{пл}$, Дж·г ⁻¹ , при $T = 356$ К [37]	$\gamma_{кр} = \Delta H_{пл}/\Delta H_{пл}^{100\%} \cdot 100\%$
ПЭТ, 100% кристаллическая фаза	11.9	100
Исходный Лавсан™	11.3	95
Лавсан™ ($t_{обл} = 600$ с)	8.2	70

исключать и влияние присутствующих в коммерческой пленке наполнителей.

Газоразделительные характеристики мембраны. Проницаемость газов через пленки чистого ПЭТ была исследована ранее в работе [6], однако транспортные свойства коммерческих пленок могут в значительной степени отличаться от значений для полимеров, на основе которых получены промышленные образцы. Сравнительные данные по проницаемости и идеальной селективности исследуемых газов через исходную пленку Лавсана™ представлены в табл. 3, 4.

Из данных табл. 3, 4 видно, что коэффициенты проницаемости и селективности для всех исследуемых газов значительно отличаются от значений, представленных для чистого ПЭТ. Это может быть связано с введением кремнийорганических добавок в матрицу полимера при производстве пленок из

Лавсана™, а также влиянием процесса экструзии на структуру образцов.

Влияние времени облучения на газоразделительные характеристики Лавсана™. Результаты анализа ДСК показывают, что облучение модифицируемых в работе пленок Лавсана™ приводит к изменению их полимерной структуры, в частности к снижению степени кристалличности, что в свою очередь может привести к изменению газотранспортных и селективных свойств исследуемых образцов. В работе изучено влияние времени облучения на газопроницаемость и идеальную селективность мембран. Результаты представлены в табл. 5.

Полученные данные свидетельствуют о том, что облучение приводит к увеличению коэффициентов проницаемости для всех газов при значительном снижении уровня селективности. Этот эффект можно объяснить изменением доступного свободного объе-

Таблица 3
Проницаемость газов через непористые полимерные пленки из ПЭТ и Лавсана™

Полимерная пленка	Коэффициент проницаемости P , Баррер*						
	He	Ar	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
ПЭТ [38]	3.15	0.029	—	0.014	0.059	0.0093	0.302
Лавсан™	8.20	2.82	5.60	0.48	1.4	0.1	1.50

* Баррер = 10^{-10} см³ (н. у.)·см·см⁻²·с⁻¹ (см рт. ст.)⁻¹.

Таблица 4
Идеальная селективность газов для полимерных пленок из ПЭТ и Лавсана™

Полимерная пленка	Идеальная селективность α			
	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
ПЭТ [38]	—	338	4.2	33
Лавсан™ (экспериментальные значения)	56	56	2.9	28

Таблица 5

Влияние времени облучения полимерных пленок на основе Лавсана™ на проницаемость газов ($t_{\text{обл}} = 600$ с)

Время облучения, с	Проницаемость $Q \cdot 10^{12}$, моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ \cdot Па $^{-1}$			Идеальная селективность α	
	H ₂	He	CH ₄	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄
0	3.5	5.1	0.06	56	82
60	4.5	5.0	0.26	17.1	18.8
300	4.9	5.03	0.30	15.3	15.8
600	5.1	5.2	0.90	5.6	5.7

ма полимера для молекул газа в результате увеличения вклада аморфной фазы по сравнению с исходным образцом, что согласуется с данными, полученными с помощью метода ДСК. В то же время в работах [39, 40] показано, что свободный объем также может изменяться в результате образованием COOH-групп в ПЭТ и их сшивания, а также разрыва полимерных цепей с увеличением разрушения полимера в дефектных зонах в процессе облучения.

Влияние травления на газопроницаемость полимерных пленок на основе Лавсана™. Этап травления полимерных пленок с латентными треками, образованными в результате облучения, имеет существенное значение в процессе формирования поровой структуры ТМ. В работе использован метод травления, основанный на технологии, применяемой для коммерческих ТМ из Лавсана™. Отметим, что процесс травления, который обычно используется для формирования структуры пор, может представлять определенную сложность для решения задачи сохранения бездефектного селективного слоя. В настоящей работе в результате двухстороннего травления исходных облученных пленок Лавсана™ (для травления отбирались образцы с максимальным временем об-

лучения) удалось получить полимерные мембраны, состоящие из двух пористых слоев травленного полимера и непористого слоя между ними (рис. 1), аналогично мембранам на основе ПМП, рассмотренным в [8]. Кроме того, исследовано влияние предварительного этапа травления, УФ сенсбилизации на формирование тонкого слоя. В работе получены данные по газопроницаемости новых мембран. Результаты представлены в табл. 6.

Полученные значения проницаемости исследуемых газов показывают, что, как и ожидалось, травление приводит к увеличению потока газа через мембрану по сравнению с исходным и облученными образцами (табл. 6, рис. 3) за счет образования пористой структуры и уменьшения толщины непористого слоя. Отмечено, что мембрана, полученная с использованием стадии сенсбилизации, обладает повышенной проницаемостью по сравнению с образцом, полученным без УФ облучения, что объясняется большей глубиной травления за то же время. Преимущественное травление после УФ стадии может быть связано с тем, что УФ облучение в кислородной атмосфере облегчает травление скрытых треков [30–32] за счет фотоокисления. Важно отметить, что оба

Таблица 6

Проницаемость газов через пленки Лавсана™ после травления ($t_{\text{обл}} = 600$ с)

Образец	Проницаемость $Q \cdot 10^{12}$, моль \cdot с $^{-1}$ \cdot м $^{-2}$ \cdot Па $^{-1}$							Идеальная селективность α		
	He	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	Ar	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	He/Ar
Облученная пленка	5.2	1.8	5.1	0.3	0.9	0.9	0.9	5.6	2.8	5.5
Облученная пленка + + травление	6.5	2.2	6.3	0.5	1.6	1.1	1.0	6.9	2.9	5.7
Облученная пленка + + УФ + травление	25	11	25	1.6	5.5	4.9	4.2	5.2	2.3	5.9

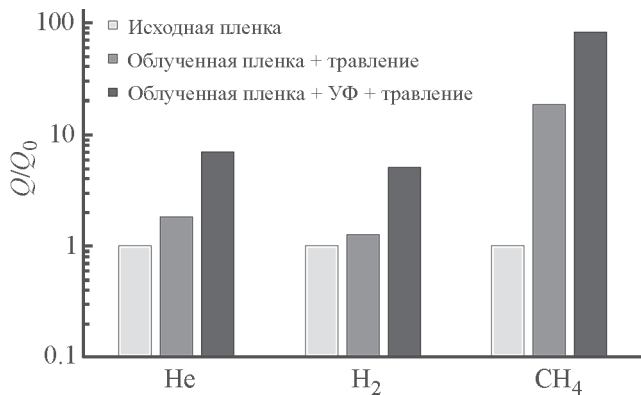


Рис. 3. Относительная проницаемость газов через мембрану на основе Лавсана™ после обработки.

способа травления, приводя к росту проницаемости газов, позволяют сохранить уровень селективности новых асимметричных мембран (табл. 6) относительно облученных пленок.

На основе экспериментальных данных по проницаемости исследуемых газов для исходного и модифицированного образцов проведен расчет толщины полученного селективного слоя мембраны, протравленной по традиционной технологии, и мембраны, протравленной с применением стадии предварительной УФ сенсibilизации. Полученные значения находились для разных газов в интервале 9.6–10.8 мкм для пленки, протравленной без УФ облучения, и в интервале 2.0–2.4 мкм — для протравленных образ-

цов с применением стадии сенсibilизации. Близкие значения толщины селективного слоя, полученные в обоих случаях, подтверждают сохранение бездефектности селективного слоя мембран. В первом случае средняя толщина селективного слоя, рассчитанная на основании данных для всех исследуемых газов, составила 10.0 мкм, во втором — 2.3 мкм.

Влияние состава пенетранта на транспортные характеристики мембран. Одним из важнейших параметров газоразделительной мембраны является ее разделяющая способность. Изучение транспортных характеристик и идеальной селективности чистых газов является важным этапом для оценки разделительных возможностей мембраны или полимерной пленки. В ряде случаев, например для многих пористых мембран, селективность разделения компонентов смеси газов или фактор разделения может быть значительно ниже идеальной селективности вплоть до отсутствия разделения. Поэтому в данной работе проведено дополнительное исследование возможного разделения газовых смесей для новых мембран на примере смеси H₂/CH₄, а также изучено влияние состава газовой смеси на проницаемость компонентов. Полученные результаты представлены в табл. 7.

Из данных табл. 7 видно, что для смесей с концентрацией H₂ 21 и 85 об% проницаемость обоих компонентов смеси и коэффициент разделения для облученных пленок Лавсана™ остаются близкими к проницаемости индивидуальных газов и идеальной

Таблица 7

Транспортные и газоразделительные характеристики мембран на основе Лавсана™

Газ/смесь газов	Проницаемость $Q \cdot 10^{12}$, моль \cdot с ⁻¹ \cdot м ⁻² \cdot Па ⁻¹		Идеальная селективность/фактор разделения α (H ₂ /CH ₄)
	H ₂	CH ₄	
Облученная пленка			
Чистый компонент	5.06	0.9	5.6
Смесь, 21 об% H ₂	4.9	0.87	5.6
Облученная и протравленная пленка			
Чистый компонент	6.5	1.1	5.9
Смесь, 21 об% H ₂	6.2	1.2	5.2
Смесь, 85 об% H ₂	6.3	1.2	5.3
Облученная и протравленная пленка со стадией сенсibilизации			
Чистый компонент	25	4.9	5.2
Смесь, 21 об% H ₂	24	4.8	5.0
Смесь, 85 об% H ₂	25	4.5	5.6

селективности соответственно. Следует отметить, что, несмотря на то, что уровень селективности полученных мембран ниже значений для исходных пленок, для ряда многостадийных процессов газоразделения повышенная проницаемость мембраны с достаточным уровнем селективности является преимущественным фактором относительно высокой селективности при низкой производительности мембраны.

Выводы

В работе представлены результаты успешного применения технологий, используемых в настоящее время для производства трековых мембран, с целью получения новой асимметричной мембраны на основе коммерческих пленок Лавсана™ с непористым бездефектным газоразделительным слоем. Изучение газотранспортных свойств мембран, облученных ионами аргона, показывает, что проницаемость матрицы возрастает, а ее селективность уменьшается за счет изменения химической структуры пленки, в том числе за счет изменения степени кристалличности. Результаты исследования разделения газовых смесей H_2/CH_4 подтверждают, что используемые методы обработки полимерной пленки, применяемые в работе, действительно позволяют получать асимметричные мембраны из коммерческих пленок Лавсана™ с сохранением тонкого бездефектного газоразделительного слоя. В работе также продемонстрировано существенное влияние этапа УФ сенсibilизации, проводимой перед традиционным травлением облученной матрицы, на возможность дополнительного снижения толщины селективного слоя и повышения производительности мембраны в результате модификации. Таким образом, несмотря на то, что полученные в работе асимметричные мембраны Лавсана™ обладают меньшей селективностью, чем исходный Лавсан™, экспериментальные результаты демонстрируют возможность эффективного применения традиционных методов получения трековых мембран для модификации полимерных коммерческих пленок и разработки новых газоразделительных мембран на основе имеющихся коммерческих полимеров, устойчивых к органическим растворителям [например, чистых полиэтилентерефталата, пленок поли(4-метилпентена-1) и др.].

Авторы выражают благодарность коллегам из Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований за модификацию образцов и предоставленные фотографии образцов, полученные методом СЭМ, Г. Г. Каграманову и С. О. Сыромятниковой за участие в работе,

С. А. Купцову за проведение анализа образцов методом ДСК. Работа проведена в рамках госзадания.

Список литературы

- [1] *Tahir Z., Ilyas A., Li X., Bilad M. R., Vankelecom I. F. J., Khan A. L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. N 135. P. 45952–45960.
- [2] *Мауенцева А. А., Здоровец М. В.* // Мембраны и мембран. технологии. 2017. Т. 7. № 5. С. 337–343 [*Mashentseva A. A., Zdorovets M. V.* // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 11. P. 954–960].
- [3] *Dzyazko Y. S., Rozhdestvenskaya L. M., Zmievskii Yu. G., Vilenskii A. I., Myronchuk V., Kornienko L. V., Vasilyuk S. V., Tsyba N. N.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. N 10. P. 64.
- [4] *Hua Yuan, Bing Yu, Hailin Cong, Qiaohong Peng, Ruixia Yang, Shujing Yang, Zhen Yang, Yongli Luo, Tao Xu, Hongbo Zhang, Zhun Li* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. N 44. P. 207–220.
- [5] *Banerjee S.* *Handbook of Specialty Fluorinated Polymers: Preparation, Properties, and Application.* Elsevier Inc., 2015. 329 p.
- [6] *Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A.* // *J. Appl. Phys.* 1963. N 34. P. 13–18.
- [7] *Березкин В. В., Нечаев А. Н., Фомичев С. В., Мчедlishvili Б. В., Житарюк Н. И.* // *Коллоид. журн.* 1991. Т. 53. № 2. С. 339–342.
- [8] *Сырцова Д. А., Кочнев Ю. К., Тепляков В. В., Adeniyi O. R., Petrik L., Нечаев А. Н., Анель П. Ю.* // Мембраны и мембран. технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 17–40 [*Syrtsova D. A., Teplyakov V. V., Kochnev Yu. K., Nechaev A. N., Apel P. Yu., Adeniyi O. R., Petrik L.* // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 4. P. 294–302].
- [9] *Price P. B., Walker R. M.* // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33. N 3. P. 407–3412.
- [10] *Pat. U.S. 20060000798A1 (publ. 2006).* Method of creating pores in a thin sheet of polyimide.
- [11] *Виленский А. И., Толстихина А. Л.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 6. С. 1111.
- [12] *Рабек Я.* *Экспериментальные методы в химии полимеров.* Т. 2. М.: Мир, 2000. 225 с.
- [13] *Apel P.* // *Radiation Measurements.* 2001. N 34. P. 559–566.
- [14] *Черкасов А. Н.* // Мембраны и мембран. технологии. 2002. № 14. С. 3–17.
- [15] *Cornelius T. W., Apel P. Yu., Schiedt B., Trautmann C., Toimil-Molares M. E., Karim S., Neumann R.* // *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2007. N 265. P. 553–557.
- [16] *Friebe A., Ulbricht M.* // *Langmuir.* 2007. N 23. P. 10316–10322.
- [17] *Шатаева Л. К., Ряднова И. Ю., Нечаев А. Н., Сергеев А. В., Чихачева И. П., Мчедlishvili Б. В.* // *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. № 1. С. 126–132.

- [18] Нечаев А. Н., Березкин В. В., Виленский А. И., Жданов Г. С., Карпущина Л. Г., Кудояров М. Ф., Мутерев А. М., Митрофанова Н. В., Пронин В. А., Цыганова Т. В., Мchedlishvili Б. В. // Сер. Критические технологии. Мембраны. 2000. № 6. С. 17–25.
- [19] Shtanko N. I., Kabanov V. Ya., Apel P. Yu., Yoshida M., Vilenskii A. I. // J. Membrane Sci. 2000. V. 179. P. 155–161.
- [20] Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Слепцов В. В. Элинсон В. М., Потрясай В. В., Орелович О. Л. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 2. С. 158–163.
- [21] Gamerith C., Gajda M., Ortner A., Acero E. H., Guebitz G. M., Ulbricht M. // Biotechnology. 2017. V. 25. N 39 (Pt A). P. 42–50.
- [22] Apel P. Yu., Ovchinnikov V. V. // Radiat. Eff. Defects Solids. 1993. N 126. P. 217–220.
- [23] Kuznetsov V. I., Kuznetsov L. V., Shestako V. D. // Radiat. Meas. 1995. V. 25. N 1–4. P. 735–738.
- [24] Kaniukov E. Yu., Shumskaya E., Yakimchuk D. V., Kozlovskiy A. L., Ibragimova M. A. M., Zdorovets V. // J. Contemporary Phys. (Armenian Academy of Sciences). 2017. V. 52. N 2. P. 155–160.
- [25] Kuznetsov V. I., Didyk A. Yu., Apel P. Yu. // Nucl. Track Radiat. Meas. 1991. V. 19. N 1–4. P. 919–924.
- [26] Kravets L. I., Dmitriev S. N., Apel P. Yu. // Radiat. Meas. 1995. V. 25. N 1–4. P. 729–732.
- [27] Molokanova L. G., Kochnev Yu. K., Nechaev A. N., Chukova S. N., Apel P. Yu. // High Energy Chem. 2017. V. 51. N 3. P. 182–188.
- [28] Belkova A. A., Sergeeva A. I., Apel P. Y., Beklemishev M. K. // J. Membr. Sci. 2009. V. 330. N 1–2. P. 145–155.
- [29] Agarwal C., Kalsi P. C. // Radiat. Phys. Chem. 2010. V. 79. N 8. 844–847.
- [30] Vilensky A. I., Zagorski D. L., Kabanov V. Y. Mchedlishvili B. V. // Radiat. Meas. 2003. V. 36. N 1–6. P. 131–135.
- [31] Calcagno L., Compagnini G., Foti G. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1992. V. 65. N 1–4. P. 413–422.
- [32] Kudo H., Sudo S., Oka T., Hama Y., Oshima A., Washio M., Murakami T. // Radiat. Phys. Chem. 2009. V. 78. N 12. P. 1067–1070.
- [33] Biswas A., Lotha S., Fink D., Singh J. P., Avasthi D. K., Yadav B. K., Bose S. K., Khating D. T., Avasthi A. M. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. N 159. P. 40–51.
- [34] Efmova E. A., Syrtsova D. A., Teplyakov V. V. // Separation Purification Technol. 2017. N 179. P. 467–474.
- [35] Groeninckx G., Berghmans H., Overbergh N., Smets G. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1974. N 12. P. 303–316.
- [36] Alves N., Mano João F., Balaguer E., Dueñas Jm., Gómez Ribelles J. L. // Polymer. 2002. N 43. P. 4111–4122.
- [37] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М.: Мир, 1984. С. 624.
- [38] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. // J. Appl. Phys. 1963. N 34. P. 13–16.
- [39] Kondyurin A., Bilek M. // Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space. Elsevier, 2015. 255 p.
- [40] Zhiyong Zhu, Changlong Liu, Youmei Sun, Jie Liu, Yuhua Tang, Yunfan Jin, Junli Du // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 191. N 1–4. P. 723–727.
-