

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ (обзор)

© А. О. Малахов, А. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: malakhov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.

После доработки 4 сентября 2019 г.

Принята к публикации 15 октября 2019 г.

Химическая стабильность полимерных мембран, т. е. способность сохранять свои размеры, форму и пористую структуру при контакте с агрессивными органическими растворителями, существенно определяет их разделительные характеристики в процессах фильтрации органических сред. В работе рассмотрены методы повышения стабильности пористых мембран на основе промышленных полимеров (полисульфона, полифенилсульфона и полиакрилонитрила) посредством химической и (или) физической модификации. Химическая модификация сводится к ковалентному сшиванию цепей матричного полимера; в ряде случаев для сшивания макромолекул требуется их предварительная функционализация. Физическая модификация подразумевает смешение матричного полимера с другим, совместимым с ним полимером. Перспективный способ стабилизации мембран различной природы состоит в комбинации матричного полимера с химически сшитым добавочным полимером, т. е. формировании полувзаимопроникающей сетки.

Ключевые слова: полимерные мембраны; органические растворители; стабильность; модификация; сшивание

DOI: 10.31857/S0044461820010028

Введение

Мембранное разделение газовых и жидких сред заключается в селективном транспорте одного или нескольких компонентов смеси через мембрану [1, 2]. При фильтрации жидкостей перенос веществ через мембрану осуществляется под действием гидростатического (трансмембранного) давления. В зависимости от размера пор мембраны и (или) размера задерживаемых примесей различают следующие баромембранные процессы: микро-, ультра-, нанофильтрация и обратный осмос. При нанофильтрации размер пор не превышает 2 нм («микропоры»), при ультрафильтрации размер пор находится в пределах 2–50 нм

(«мезопоры»), а при микрофильтрации — 50–500 нм («макропоры») [3].

Основная доля промышленных мембранных процессов разделения жидкостей связана сегодня с фильтрацией водных сред, для которой чаще всего применяются полимерные мембраны. В последнее время растет количество фундаментальных и прикладных исследований в области разделения органических сред. Как отметили авторы работы [4], с разработкой химически устойчивых материалов мембранная фильтрация органических сред сможет успешно конкурировать с традиционными промышленными методами разделения, как ранее нанофильтрация и обратный осмос вытеснили процесс обессоливания воды путем

дистиляции. Особенность мембранной фильтрации жидкостей заключается в том, что она в отличие от дистилляции, перапарации и кристаллизации протекает без фазового превращения, позволяя снизить удельные энергозатраты. Наиболее активно развивается нанофильтрация органических сред (organic solvent nanofiltration), которая рассматривается как альтернатива процессу дистилляции в таких областях, как нефтехимия, пищевая и фармацевтическая промышленность [5–10]. В то же время промышленная реализация этого процесса ограничивается узким ассортиментом существующих нанофильтрационных мембран, стабильных в органических средах.

Наряду с необходимыми разделительными характеристиками (проницаемость и селективность) фильтрационные мембраны должны обладать структурной стабильностью, т. е. сохранять свои размеры и сформированную пористую структуру в условиях длительной эксплуатации в органических растворителях. В работе [11] сформулированы пять критериев, определяющих выбор материала полимерной мембраны: 1) размерная или структурная стабильность в растворителях, 2) механическая прочность, 3) высокая температура стеклования или термостабильность, 4) доступность материала, 5) стоимость. Первые два критерия являются ключевыми при создании мембран для эксплуатации в органических растворителях. Набухание полимерной мембраны, т. е. увеличение ее массы, объема и изменение структуры благодаря взаимодействию с растворителем, — определяющий фактор химической стабильности. Чем меньше полимер набухает в растворителе, тем выше его структурная стабильность. Обширный экспериментальный материал по набуханию типичных мембранных полимеров представлен в недавней работе [12].

Существуют два направления для повышения устойчивости полимерных мембран в органических средах: поиск и синтез новых материалов или модификация (физическая или химическая) существующих промышленных полимеров. Первое направление более фундаментальное, второе — имеет прежде всего прикладное значение, так как не требует синтеза новых мономеров и полимеров.

Целью настоящего обзора являлось рассмотрение существующих методов модификации мембранных материалов на примере трех промышленных полимеров (полисульфона, полифенилсульфона и полиакрилонитрила) для создания фильтрационных мембран, устойчивых в органических средах, включая апротонные растворители.

Пути повышения стабильности мембран

Структурная стабильность полимерных мембран в отношении органических растворителей может быть повышена путем их химической или физической модификации. При химической модификации матричный полимер может быть преобразован в пространственную сетку. Это достигается введением в полимерную матрицу специальных агентов — сшивателей, образующих ковалентные связи между макромолекулами. Для образования таких связей полимер должен содержать в своей цепи реакционноспособные функциональные группы. Если полимер содержит такие группы, то сшивание можно осуществить непосредственно. Если же таких активных групп нет, то сшиванию должна предшествовать стадия химической прививки реакционноспособных групп.

Физическая модификация заключается в смешении матричного полимера с небольшим количеством другого полимера, который может быть введен в полимерную матрицу непосредственно или в виде мономеров с их последующей полимеризацией под действием инициации (ультрафиолетового или электронно-лучевого облучения). Итогом полимеризации в случае многофункциональных мономеров будет образование полимера с сеточной структурой. В результате мембрана будет иметь структуру так называемой полувзаимопроникающей полимерной сетки (полу-ВПС), т. е. комбинации линейных макромолекул основного полимера и сетчатых молекул полимера-модификатора. Промежуточная ситуация между физической и химической модификацией — нековалентное взаимодействие основного полимера и полимера-модификатора, например, через образование ионных связей.

Рассмотрим химическую и физическую модификации мембран, используемых при нанофильтрации органических растворителей, на примере трех мембранных материалов: полиакрилонитрила $[-CH_2-CH(CN)-]_n$ и двух сульфоновых полимеров — полисульфона и полифенилсульфона с соответствующими химическими формулами $[-Ph-SO_2-Ph-O-Ph-C(Me_2)-Ph-O-]_n$ и $[-Ph-SO_2-Ph-O-Ph-Ph-O-]_n$, где Ph — *n*-фенилен. Физико-химические свойства этих полимеров можно найти в справочнике [13].

Модификация мембран на основе полисульфона

Химическая модификация. Полисульфоновые полимеры не могут быть сшиты непосредственно. Для их сшивания требуется предварительная стадия

функционализации — внедрения в их цепи тех или иных функциональных групп. В работе [14] сначала синтезировали олигомеры полисульфона с концевыми $-OH$ -группами, которые далее были замещены на метакриловые группы с помощью реакции этерификации. После этого модифицированные олигомеры подвергались фотохимическому сшиванию — сшиванию под действием ультрафиолетового (УФ) облучения в присутствии специальных молекул-фотоинициаторов (время сшивания 1 мин). Процедура сшивания проводилась или до, или после формования мембраны методом инверсии фаз. В обоих случаях получали сетчатый полимер, нерастворимый в органических растворителях (диметилформамид, диметилсульфоксид) и в кипящей воде. Были достигнуты относительно невысокие степени конверсии акриловых двойных связей (62 и 41% при сшивании до и после формования мембраны соответственно). По данным измерений проницаемости воды (от 2.5 до 9.5 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹) авторы [14] квалифицировали полученные мембраны как ультрафильтрационные. Отметим, однако, что размеры мембранных пор (от 0.8 до 2 мкм), измеренные методом сканирующей электронной микроскопии, скорее характерны для микрофильтрационных мембран.

К числу наиболее распространенных методов функционализации сульфоновых полимеров относится хлорметилирование, т. е. замещение атомов водорода в ароматическом кольце на группы $-CH_2Cl$. Отметим, что хлорметилированный сульфон рассматривается как прекурсор для синтеза новых функциональных полимеров [15]. Авторы [16] вначале получили хлорметилированный полисульфон (степень замещения 0.06–0.36 в расчете на одно звено, время реакции до 24 ч), затем, обработав его метакриловой кислотой, заместили $-CH_2Cl$ -группы на метакриловые. Это привело к образованию фоточувствительного полимера, поскольку метакриловые группы способны к химическому сшиванию при УФ-воздействии. Из полученного модифицированного полимера были отлиты сплошные мембраны толщиной ~80 мкм, в которых под воздействием УФ-излучения происходило сшивание макромолекул. В результате были получены пленки, нерастворимые в апротонных растворителях (диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид, тетрагидрофуран и N-метилпирролидон), а также в хлороформе. В другой работе [17] также проводилось хлорметилирование полисульфона с последующей отливкой мембраны. Готовая мембрана погружалась в водный раствор имидазола на 30 ч. Взаимодействие имидазола с $-CH_2Cl$ -группами приводило к формированию

поперечных химических связей между полимерными цепями, т. е. формировалась полимерная сетка. Полученные мембраны тестировали на проницаемость растворителя (ацетона) и задерживание красителя Rose Bengal ($MM = 1017$ г·моль⁻¹). Было обнаружено, что с увеличением времени сшивки мембрана становилась плотнее. Как следствие проницаемость ацетона через мембрану снижалась, тогда как задержание красителя возрастало. Авторы [17] показали, что в отличие от исходных мембран, которые растворимы в ацетоне, диметилформамиде и диметилацетамиде, сшитые мембраны стабильны в этих растворителях. Это, по мнению авторов, позволяет рассматривать мембраны из сшитого хлорметилированного полисульфона как перспективные материалы для нанофильтрации органических сред.

Физическая модификация. Основные работы по физической модификации мембран из полисульфона связаны с созданием упомянутых структур типа полу-ВПС. Так, серию работ по введению в матрицу полисульфона реакционноспособных мономеров (акрилатов) с их последующей полимеризацией под действием УФ-облучения представил Ванкелеком с соотр. [18–21].

Асимметричные пористые мембраны готовились методом инверсии фаз с использованием воды в качестве осадителя. В формовочный раствор вводили 5 мас% акрилатов различной функциональности (от ди- до гексафункциональных) и 3 мас% фотоинициатора. После отливки мембраны их подвергали УФ-облучению на воздухе. Молекулы фотоинициатора, поглощая свет, генерировали свободные радикалы. Эти радикалы, взаимодействуя с акрилатами, вызывали цепную реакцию, которая трансформировала многофункциональные акриловые мономеры в сшитую макромолекулу. Поскольку реакция протекала в полимерной матрице, можно предположить образование структуры типа полу-ВПС. Выход реакции (степень конверсии $C=C$ -связей мономеров) зависит от типа мономеров и фотоинициатора. Было показано, что наибольший выход реакции (98%) в мембранах толщиной 50–200 мкм достигается при использовании пентаакрилатов как мономеров и ацилфосфиноксида как фотоинициатора [18]. Синтезированные мембраны в отличие от исходных оказались нерастворимыми в ацетоне, этилацетате, но показали некоторое набухание в тетрагидрофуране. Модификация мембран привела к некоторому снижению проницаемости растворителей (так, проницаемость мембран по изопропанолу упала с 0.32 до 0.22 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹). Образование структуры типа полу-ВПС было подтверждено методами дифференциальной сканирующей

щей калориметрии и термогравиметрического анализа: найдено, в частности, что температура деструкции модифицированных мембран (428°C) близка к температуре деструкции мембраны, изготовленной из сшитого полипентакрилата (424°C) [19]. Существенное влияние на морфологию и транспортные свойства мембран оказывают условия формования мембран: например, время испарения растворителя перед погружением раствора в коагуляционную ванну, концентрация и природа соразтворителя и др. Так, с увеличением времени испарения от 0 до 100 с проницаемость мембраны по изопропанолу падает более чем на порядок [21]. В таблице приведены данные о стабильности мембран из полисульфона в органических растворителях как до, так и после модификации; степень растворимости оценивалась визуально после 72 ч погружения мембран в каждый из растворителей.

В работе [20] наряду с описанной выше процедурой УФ-воздействия на мембрану после ее формования исследована другая последовательность модификации: сначала проводилось сшивание акриловых мономеров в формовочном растворе, а затем собственно формование. Оказалось, что последовательность операций влияет на морфологию мембран. В случае, когда сначала происходит УФ-облучение полимерного раствора, конечная мембрана не содержит пальцевидных макропустот. Причина состоит в повышении вязкости формовочного раствора вследствие полимеризации акриловых мономеров. Повышение вязкости замедляет процесс фазового разделения и приводит к формированию губчатой, а не пальцевидной морфологии мембраны. Обнаружено,

что УФ-сшивание готовой мембраны дает высокие значения коэффициента задерживания ($R = 96\%$ для красителя Rose Bengal), но низкую проницаемость ($0.07 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$). При обратной последовательности модификации, т. е. при УФ-сшивании в растворе, образуются более проницаемые мембраны (проницаемость по изопропанолу более чем на порядок выше) при незначительном снижении коэффициента задерживания. Что касается химической стабильности мембран, то она практически не зависит от последовательности модификации.

Авторы [22] модифицировали пористую мембрану из полисульфона (проницаемость по воде ($\sim 340 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) путем фотохимической полимеризации диакрилатов, добавленных в полимерный раствор совместно с небольшим количеством фотоинициатора. УФ-облучение было проведено в формовочном растворе (в атмосфере азота в течение 1 мин). Акриловые мономеры вводились в большом количестве (10–30 мас%), которое сопоставимо и даже превышает концентрацию полисульфона в растворе (15 мас%). Обнаружено, что чем выше концентрация акриловых мономеров, тем плотнее образующиеся мембраны и соответственно ниже их проницаемость: введение 10 и 20 мас% мономеров приводило к снижению гидравлической проницаемости на 30 и более чем на 50% соответственно. При введении 30 мас% акрилатов мембрана становилась водонепроницаемой, т. е. при такой высокой концентрации мономеров сетка, формирующаяся при их полимеризации, полностью блокировала поры полимерной матрицы. Модифицированные мембраны

Растворимость* в органических растворителях мембран из полисульфона и тех же мембран после фотохимической модификации (полисульфон-УФ) [19–21]

Растворитель	Полисульфон	Полисульфон-УФ
Ацетон	х	0
Бутилацетат	х	0
Этилацетат	1	0
Толуол	1	0
Смесь ксилолов	1	0
Хлорбензол	1	х
Циклогексанон	1	х
N-Метилпирролидон	1	х
Тетрагидрофуран	1	х
Триэтилфосфат	1	х
Диметилформамид	1	х

* 0 — мембрана нерастворима, х — мембрана набухает, 1 — мембрана растворима.

представляли собой смесь линейных макромолекул полисульфона с полимерной сеткой из полиакрилата, т. е. имели структуру полу-ВПС. Согласно данным авторов [22], эта смесь неоднородна, имеет двухфазную структуру — об этом свидетельствовало наличие двух температур стеклования. Фазово-разделенная структура модифицированных мембран, вероятно, является следствием высокой концентрации вводимых акрилатов. Устойчивость к растворителям оценивалась визуально после пребывания пленок в растворителях не менее 120 ч. Получено, что модифицированные полисульфоновые мембраны нерастворимы в диметилформамиде, тетрагидрофуране, ацетоне, диметилсульфоксиде и толуоле, т. е. эти мембраны могут быть использованы в процессах фильтрации агрессивных органических сред.

В заключение можно отметить, что сшивание реакционноспособных мономеров в матрице полисульфона можно осуществить не только УФ-воздействием, но и с помощью электронно-лучевого облучения [23]. Этот метод требует меньших энергозатрат, является экологически безопасным, поскольку не использует фотоинициаторов. Подбирая дозу ионизирующего излучения и концентрацию мономеров, можно получить стабильные во многих растворителях мембраны. Однако высокая стоимость оборудования заставляет пока отдать предпочтение фотохимическому иницированию.

Модификация мембран на основе полифенилсульфона

Полифенилсульфон обладает более высокой устойчивостью в органических растворителях по сравнению с полисульфоном, поэтому в работе [24] исследовалась возможность его использования для получения асимметричных пористых мембран для фильтрации органических сред. Была измерена проницаемость растворителей и задерживание красителя Rose Bengal как через свежеприготовленные мембраны (размер пор 15–40 нм), так и через мембраны, выдержанные в органических растворителях (этилацетат, н-гексан, толуол, диэтиловый эфир, ацетон, изопропанол) в течение 48 ч. Показано, что поток метанола не изменяется во времени только после выдержки мембран в н-гексане. После выдержки в ацетоне и толуоле мембраны настолько теряли свою целостность, что не могли быть использованы для дальнейшей работы. После экспозиции в изопропанол, диэтиловом эфире и этилацетате наблюдалось заметное падение потока метанола — в 2, 4 и 8 раз соответственно. Это падение сопровождалось ухуд-

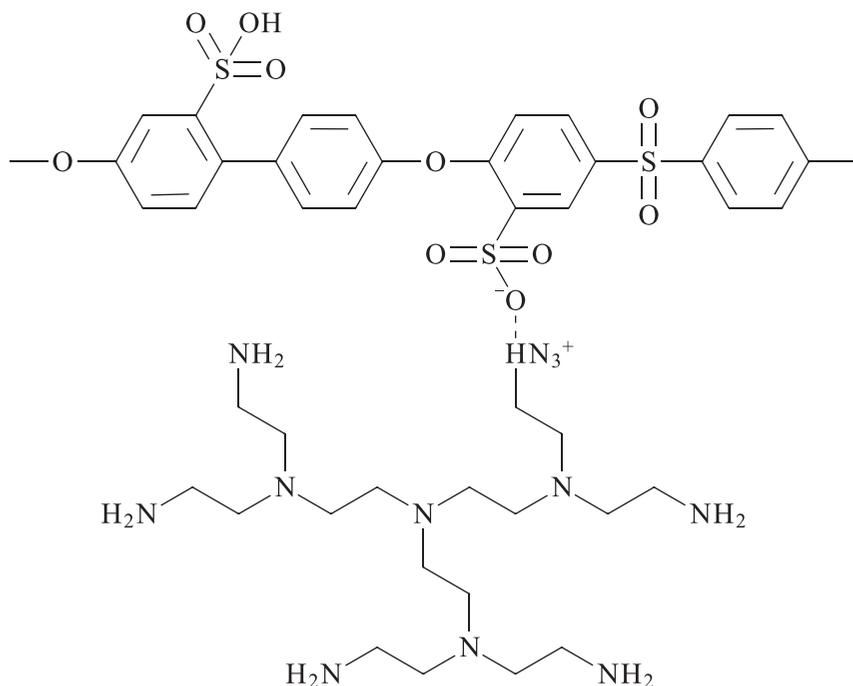
шением селективности мембран, в частности, после экспозиции в этилацетате коэффициент задерживания красителя уменьшился почти вдвое. Авторы заключили, что набухание мембран в изопропанол, диэтиловом эфире и этилацетате ведет к необратимым изменениям размеров пор и их распределения по размерам и, как результат, ухудшению транспортных свойств мембран. В работе [25] полифенилсульфон использовался для получения полволоконных нанофильтрационных мембран. Выдержка полых волокон в растворителях в течение 10 дней показала, что они химически стабильны в спиртах и алканах, испытывают заметную усадку в ацетоне и толуоле, а в метилэтилкетоне волокна разрушаются. При этом полученные мембраны демонстрировали проницаемость спиртов и алканов в интервале $0.2\text{--}3 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$. Однако при фильтрации ацетона и толуола наблюдался разрыв полых волокон.

Химическая модификация. Как и в случае полисульфона, непосредственно сшить цепи полифенилсульфона не представляется возможным, что обуславливает необходимость введения в полимерные цепи функциональных групп как потенциальных узлов для сшивки. В работах [26, 27] макромолекулы полифенилсульфона предварительно подвергали сульфированию, вводя в ароматические кольца сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$). Далее в раствор полученного полимера, обозначаемого ниже как S-полифенилсульфон, добавляли небольшое количество сверхразветвленного полиэтиленimina. Между сульфогруппами первого полимера и $-\text{NH}_2$ -группами второго полимера могут возникать ионные связи (схема 1), в результате чего формируется пространственная сетка из цепей S-полифенилсульфона, связанных между собой гибкими поперечными «мостиками» из полиэтиленimina.

Транспортные параметры мембран (проницаемость этанола и задерживание красителей), сформированных из указанной полимерной смеси, зависят от концентрации полиэтиленimina [26]. Наибольшая проницаемость ($L_p \approx 8 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$) была достигнута при 0.3 мас% полиэтиленimina в формовочном растворе. Однако коэффициент задерживания красителя Rose Bengal при этом оказался весьма низким ($R = 51\%$). Для улучшения селективности была выполнена постобработка — покрытие поверхности мембран раствором полиэтиленimina в воде или этаноле под давлением, которое позволило интенсифицировать реакцию сшивания и получить высокую селективность ($R = 99.9\%$ для указанного красителя), хотя и меньшие значения проницаемости мембраны по этанолу ($L_p \approx 1.5 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$). Это пример

Схема 1

Ионное сшивание сульфированного полифенилсульфона и сверхразветвленного полиэтиленimina



Ионные шивки образуются в результате переноса протона от сульфогруппы первого полимера к аминной группе второго полимера.

проявления известного антагонизма между параметрами L_p и R : чем выше один из них, тем меньше другой. В отличие от мембран, не содержащих полиэтиленимин, «ионно-сшитые» мембраны показали стабильные транспортные параметры в течение двухнедельного тестирования. Метод ионного сшивания S-полифенилсульфона прост в реализации и открывает интересную возможность для получения химически устойчивых мембран. Ввиду того что ионная сшивка слабее ковалентной, этот метод эффективен для мембран, контактирующих с неагрессивными растворителями, например с алифатическими спиртами. С целью расширения спектра используемых растворителей те же авторы предложили более сложный метод модификации, включающий три стадии [27]: 1) приготовление асимметричных мембран из смеси полимеров S-полифенилсульфона и полибензимидазола, 2) ковалентное сшивание цепей полибензимидазола с помощью химического агента — дибром-*n*-ксилола, 3) ионное сшивание S-полифенилсульфона с помощью сверхразветвленного полиэтиленimina. В результате были получены так называемые «дважды сшитые мембраны» («double crosslinked membranes») S-полифенилсульфон/полибензимидазол с равным массовым содержанием полимеров. Эти мембраны имеют структуру взаимопроникающих сеток, когда один из сеточных полимеров сшит ковалентными

поперечными связями, а другой — ионными связями. Наряду с «дважды сшитыми мембранами» исследованы мембраны без добавления полиэтиленimina, т. е. без проведения 3-й стадии. В этом случае можно говорить о структуре полу-ВПС, состоящей из линейных цепей S-полифенилсульфона и сшитого полибензимидазола. Для полученных «дважды сшитых» мембран S-полифенилсульфон/полибензимидазол (50/50) измерена проницаемость воды, органических растворителей (метанол, этанол, ацетон, диметилформамид, тетрагидрофуран, толуол) и задерживание тетрациклина ($MM = 444 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) как модельного растворенного вещества. В зависимости от типа растворителя его проницаемость через мембрану варьируется в пределах $2\text{--}11.8 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, а коэффициент задерживания тетрациклина — от 67 до 97%. Эти показатели лучше достигнутых ранее для мембран из сшитого полибензимидазола и также превышают результаты предыдущей работы авторов [26]. Стабильность транспортных свойств «дважды сшитых» мембран тестировалась в процессе фильтрации раствора тетрациклина в этаноле и тетрагидрофуране при трансмембранном давлении 5 бар в течение 48 ч. Обнаружено, что проницаемость этанола и тетрагидрофурана падает за это время на 20 и 32% соответственно. Задерживание тетрациклина при этом слабо возрастает, возможно, вследствие сжатия мембраны.

Физическая модификация. В отмеченных ранее работах [24, 25] использовался полифенилсульфон в качестве мембранного материала при получении плоских и полволоконных мембран. Мембраны показали хорошую химическую устойчивость к спиртам и алканам, но оказались нестабильны в ацетоне, метилэтилкетоне и толуоле. Известный метод физической модификации — смешение двух полимеров с целью создать материал с улучшенными характеристиками — использовали Янсен и др. [11], которые получили асимметричные мембраны из смеси полифенилсульфона с полиимидом типа Матримид в соотношении 75/25, 50/50, 25/75 мас%. Матримид — механически и химически стабильный полимер, который применяется в качестве пористой подложки композиционных мембран для нанофильтрации органических сред [28], однако следует отметить его высокую стоимость по сравнению с сульфоновыми полимерами. Авторы установили, что поток растворителей через мембрану полифенилсульфон/Матримид зависит как от типа растворителей, так и от состава полимерной смеси. Так, для спиртов и алканов наибольший поток наблюдался для смеси 50/50, а для алкилацетатов — для смеси 75/25. Визуально мембраны сохраняли свои размеры и форму после их экспозиции в ацетоне и метилэтилкетоне в течение 48 ч. Выдержка в этих растворителях незначительно повлияла на транспортные свойства мембран: поток метанола и коэффициент задерживания красителя Sudan II ($MW = 276 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) остались на уровне значений для свежеприготовленных мембран. Отметим, однако, что более агрессивные растворители типа тетрагидрофурана и диметилформамида в работе [11] не тестировались.

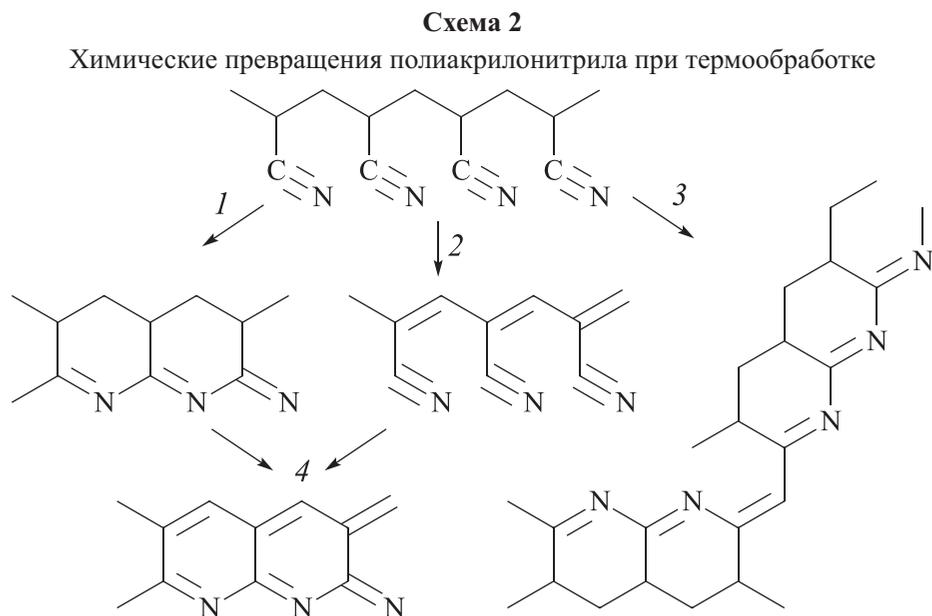
Модификация мембран на основе полиакрилонитрила

Полиакрилонитрил устойчив во многих органических растворителях (спирты, алканы, ацетон и др.), а также в минеральных кислотах и слабощелочных растворах. Эта устойчивость связана с межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием $C\equiv N$ -групп [29]. Этот полимер имеет аморфно-кристаллическое строение, так что кристаллические домены играют роль физических сшивок, поддерживающих структуру полимерной матрицы [30]. Однако в апротонных растворителях — диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, диметилформамиде и *N*-метилпирролидоне — этот полимер подвергается растворению. Для повышения структурной стабильности полиакрилонитриловых мембран в ука-

занных растворителях необходима их химическая модификация. Можно выделить два способа такой модификации: термообработка мембран и сшивание цепей полиакрилонитрила с помощью специальных химических агентов.

Термообработка мембран состоит в их нагреве до 200–300°C и выдержке в течение нескольких часов при достигнутой температуре. В зависимости от температуры и времени отжига, типа среды (инертная или атмосферная) полиакрилонитрил испытывает ряд физических и химических превращений. С ростом температуры межмолекулярное взаимодействие нитрильных групп ослабевает, и при ~180–200°C начинается внутримолекулярная циклизация, при которой часть нитрильных ($C\equiv N$) групп превращается в $C=N$ -группы. По мере углубления реакции образуются полисопряженные последовательности $C=N$ -связей (до 5 звеньев в последовательности). В результате циклизации полиакрилонитрил приобретает так называемую лестничную структуру. При более высоких температурах (200–300°C) в присутствии кислорода происходит образование $C=C$ -связей вследствие реакции дегидрогенизации и, кроме того, возможно межмолекулярное сшивание [30–32] (схема 2). Термообработка полволоконных полиакрилонитриловых мембран при температуре 250°C в течение 6 ч позволила повысить их гидрофобность, а также существенно улучшить их термо- и химическую стабильность [31]. После такой термообработки мембраны сохранили свою структуру после пребывания в кипящем растворителе диметилацетамиде ($T_b = 166.1^\circ\text{C}$) в течение 24 ч, тогда как исходные мембраны растворялись в этих условиях в течение нескольких минут.

Отметим, что термообработка — энергозатратный и длительный метод, поэтому предлагались различные варианты ее оптимизации. Один из способов заключается в предварительном гидролизе волокон из полиакрилонитрила в водном растворе NaOH [33]. В ходе гидролиза нитрильные группы полиакрилонитрила частично превращаются в амидные ($CONH_2$) и карбоксильные ($COOH$) группы и инициируют реакцию циклизации макромолекул по ионному механизму (дополнительно к циклизации, идущей по радикальному механизму при нагревании негидролизованного полиакрилонитрила). В результате удастся осуществить термообработку за более короткое время и при меньшей температуре. Другой способ состоит во введении малого количества сомономеров при синтезе полиакрилонитрила, например 1.5 мол% итаконовой кислоты, как было сделано в работе [34]. Наличие такого сомономера также инду-



1 — циклизация, 2 — дегидрогенизация, 3 — циклизация + сшивание, 4 — циклизация + дегидрогенизация (адаптировано из работы [31]).

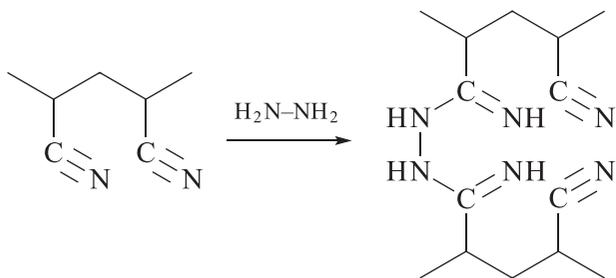
цирует циклизацию по ионному механизму, снижает энергию активации этой реакции, что позволяет провести термообработку при пониженной температуре. К сожалению, тестирование модифицированного полиакрилонитрила на стабильность к органическим растворителям в работах [33, 34] не проводилось. Интересная альтернатива стандартной термообработке заключается в нагревании образца полиакрилонитрила под действием инфракрасного (ИК) излучения. ИК-излучение влияет на энергию колебаний связей в цепях полиакрилонитрила, в результате чего химическая трансформация макромолекул происходит заметно быстрее (за минуты, а не за часы) и при более низкой температуре [35]. В работе [36] пористые асимметричные мембраны из полиакрилонитрила подвергались ИК-радиационному нагреванию и отжигались в течение 5 мин при температурах от 120 до 180°C. Было обнаружено, что внутримолекулярная циклизация начинается уже при 100°C, что примерно на 100° ниже в сравнении с обычной термообработкой. Примечательно, что мембраны, отожженные при 120°C или выше, показали устойчивость в широком ряде растворителей, в том числе апротонных (диметилформамид, N-метилпирролидон, диметилacetамид, диметилсульфоксид), по крайней мере, после 7 сут тестирования при комнатной температуре. Кроме того, было обнаружено, что поток спиртов, ацетона и хлороформа через мембраны почти не изменяется после их модификации, но существенно зависит от концентрации полимера в формовочном растворе (в частности, проницаемость по этанолу

падает от 27 до 2.6 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹ при увеличении концентрации полиакрилонитрила в растворе от 5 до 8 мас%). Таким образом, полученные в работе [36] мембраны могут быть использованы для как для ультра-, так и нанофильтрации органических растворителей.

Помимо термообработки мембраны из полиакрилонитрила можно стабилизировать традиционным способом, а именно провести сшивание полимерных цепей с помощью специальных химических агентов. Этот метод активно применялся в работах группы Пайнемана [37–39], в которых сшивание цепей полиакрилонитрила проводилось в водном растворе гидразин-гидрата (20 об%) при температуре 85°C в течение 6 ч (схема 3). Полученные после сшивки мембраны имели средний размер пор 30–50 нм, показали устойчивость в органических растворителях, включая диметилформамид и N-метилпирролидон, и использовались в качестве пористых подложек для приготовления композиционных мембран. Такой же способ повышения стабильности с несколько измененными условиями реакции сшивания [гидразин-гидрат растворяли в этаноле (25 об%) при температуре 70°C, время реакции варьировали от 8 до 18 ч] использован в работе [40] при получении полволоконных мембран из полиакрилонитрила. По мере увеличения времени сшивания до 18 ч мембраны становились плотнее, размер их пор уменьшался, а проницаемость по этанолу снижалась на порядок (от 32 до 2 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹). Оценка селективности сшитой в течение 18 ч полволоконной мембраны

Схема 3

Сшивание цепей полиакрилонитрила гидразином



показала, что краситель Remazol Brilliant Blue R ($MW = 627 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) задерживается почти на 100%, тогда как более легкий краситель Methylene Blue ($MW = 320 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) задерживается лишь на 16%. Существенно, что сшивание мембран из полиакрилонитрила сделало их нерастворимыми в апротонных растворителях *N*-метилпирролидоне и диметилформамиде, в которых они выдерживались 2 мес.

Как отмечалось выше, полиакрилонитрил используют как пористую подложку для композиционных мембран. В качестве материала селективного слоя применяют, в частности, термопластики (полиамиды) [37], эластомеры [41], а также высокопроницаемые полимерные стекла [42, 43]. Для повышения структурной стабильности композиционных мембран часто сшивают не только полимер подложки, но и полимер тонкого селективного слоя. В работе [41] селективный слой создавался из полиэфирамида — сополимера, состоящего из жестких полиамидных блоков и гибких полиэфирных сегментов. Этот эластомер известен под названием Ребах и имеет формулу $[-CO-PA-CO-O-PE-O-]_n$ (PA — полиамид, PE — полиэтиленоксид). Для снижения набухания в органических растворителях этот полимер подвергался химическому сшиванию с помощью диизоцианата толуола. Как и следовало ожидать, с увеличением времени сшивки и концентрации сшивателя селективный слой становился более плотным, и проницаемость растворителя (этанола) через мембрану падала. При оптимальном режиме сшивания (2% сшивателя, время сшивки 30 мин) проницаемость композиционной мембраны Ребах/полиакрилонитрил по этанолу и диметилформамиду составила 0.1 и 1 л·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹ соответственно. Коэффициент задерживания красителя Brilliant Blue ($MW = 826 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) составлял 95% в обоих случаях. Эти мембраны показали химическую устойчивость в отношении спиртов, ацетона и диметилформамида. Однако в последнем случае стабильность обеспечивалась не только сшиванием полимера селективного слоя, но и сшиванием макромолекул

полиакрилонитрила по схеме 3. К группе высокопроницаемых стеклообразных полимеров — полимеров с высокой долей свободного объема — относятся политриметилсилилпропин $[-C(Me)=C(SiMe_3)-]_n$, полиметилпентин $[-C(Me)=CH(Me_2)-]_n$ и так называемые полимеры с собственной микропористостью PIMs («polymers of intrinsic microporosity»). В работе [42] Фритш с сотрудниками получали композиционные мембраны с селективным слоем из полимеров PIM-1 или политриметилсилилпропина. Эти полимеры смешивались с полиэтиленимин, который подвергался химическому (с помощью диглицевого эфира полиэтиленгликоля) или термическому (при температуре 120°C в течение 16 ч) сшиванию. В результате селективный слой приобретал структуру полу-ВПС, благодаря чему удалось заметно снизить его набухание в *n*-гептане. Подобная процедура модификации селективного слоя из политриметилсилилпропина была использована для получения селективных по CO₂ композиционных мембран [43, 44]. В работе [45] выполнена аналогичная модификация пленок из полиметилпентина. В матрицу полиметилпентина вводили полиэтиленимин, который термически сшивали при 120°C в течение нескольких часов. В итоге получали пленки со структурой полу-ВПС. Было обнаружено, что при концентрации полиэтиленимина в полимерной смеси более 20 об% пленки стабильны в тех органических растворителях (циклогексан, CHCl₃, CCl₄), в которых исходные полиметилпентин и полиэтиленимин растворяются.

Заключение

Рассмотренные пути повышения структурной стабильности мембран, используемых для фильтрации органических растворителей, сводятся в конечном счете к двум методам. Первый из них заключается в преобразовании линейного полимера в сетчатый, второй — состоит в смешении основного (матричного) полимера с другим, добавочным полимером, который может иметь линейное или сетчатое строение. Какой из методов повышения структурной стабильности предпочтителен, определяется в первую очередь природой материала мембраны. Например, полиакрилонитрил легко поддается химическому сшиванию, тогда как полисульфон или полифенилсульфон непосредственно сшить нельзя — для этого их необходимо функционализировать, т. е. вводить в их цепи реакционноспособные группы.

Практический показатель эффективности модифицированных мембран — стабильность в агрессивных органических растворителях, таких как диметилфор-

мамид, диметилацетамид и др. Стабильные мембраны на основе полисульфона могут быть получены либо сшиванием химически модифицированных цепей с образованием полимерной сетки, либо фотополимеризацией акриловых мономеров в матрице полисульфона с формированием полувзаимопроникающей сетки. Для мембран из полифенилсульфона (как исходного, так и химически модифицированного) тестирование на устойчивость в указанных растворителях не проводилось, поэтому здесь необходимы дальнейшие исследования. Стабильность мембран из полиакрилонитрила в апротонных растворителях может быть достигнута как с помощью химического сшивания цепей в растворе гидразина, так и в результате внутримолекулярной циклизации при обычном или ИК-стимулированном отжиге. Перспективный способ повышения химической стабильности мембран заключается в формировании надмолекулярных структур типа полувзаимопроникающих сеток, который эффективен не только для полисульфоновых мембран, но и для мембран на основе других материалов, включая полимерные стекла с высоким свободным объемом.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Информация об авторах

Малахов Александр Олегович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6645-8415>

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

Список литературы

- [1] Koros W. J., Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes // *Nat. Mater.* 2017. V. 16. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/nmat4805>
- [2] Апел 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 мембран. технологии.* 2019. Т. 9. № 2. 59–80. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020020> [Apel P. Yu., Bobreshova O. V., Volkov A. V., Volkov V. V., Nikonenko V. V., Stenina I. A., Filippov A. N., Yampolskii Yu. P., Yaroslavtsev A. B. Prospects of membrane science development // *Membranes and Membrane Technol.* 2019. V. 1. N 2. P. 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>].
- [3] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // *Polymer.* 2006. V. 47. P. 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
- [4] Lively R. P., Sholl D. S. From water to organics in membrane separations // *Nat. Mater.* 2017. V. 16. P. 276–279. <https://doi.org/10.1038/nmat4860>
- [5] Волков А. В., Корнеева Г. А., Терещенко Г. Ф. Наночистота органических сред: перспективы и области применения // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 11. С. 1053–1064 [Volkov A. V., Korneeva G. A., Tereshchenko G. F. Organic solvent nanofiltration: Prospects and application // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 11. P. 983–993. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n11ABEN003795>].
- [6] Marchetti P., Jimenez Solomon M. F., Szekely G., Livingston A. G. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10735–10806. <https://doi.org/10.1021/cr500006j>
- [7] Горбунов Д. Н., Волков А. В., Кардашева Ю. С., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Гидроформилирование в нефтехимии и органическом синтезе: реализация процесса и решение проблемы рециркуляции гомогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 6. С. 443–459. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060040> [Gorbunov D. N., Volkov A. V., Kardasheva Yu. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Hydroformylation in petroleum chemistry and organic synthesis: Implementation of the process and solving the problem of recycling homogeneous catalysts (Review) // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. N 8. P. 587–603. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080046>].
- [8] Marchetti P., Peeva L., Livingston A. The Selectivity challenge in organic solvent nanofiltration: Membrane and process solutions // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2017. V. 8. P. 21.1–21.25. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101325>
- [9] Liang B., He X., Hou J., Li L., Tang Z. Membrane separation in organic liquid: Technologies, achievements, and opportunities // *Adv. Mater.* 2018. 1806090. <https://doi.org/10.1002/adma.201806090>
- [10] Galizia M., Bye K. P. Advances in organic solvent nanofiltration rely on physical chemistry and polymer chemistry // *Front. Chem.* 2018. V. 6. Article 511. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00511>
- [11] Jansen J. C., Darvishmanesh S., Tasselli F., Bazzarelli F., Bernardo P., Tocci E., Friess K., Randova A., Drioli E., Van der Bruggen B. Influence of the blend composition on the properties and separation performance of novel solvent resistant

- polyphenylsulfone/polyimide nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 447. P. 107–118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.009>
- [12] Kappert E. J., Raaijmakers M. J. T., Tempelman K., Cuperus F. P., Ogieglo W., Benes N. E. Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 569. P. 177–199. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.059>
- [13] Handbook of thermoplastics. 2nd Ed. / Eds O. Olabisi, K. Adewale. CRC Press, Taylor & Francis, 2016. P. 147–148, 430–437.
- [14] Sangermano M., Mian Farrukh M., Tiraferri A., Dizman C., Yagci Y. Synthesis, preparation and characterization of UV-cured methacrylated polysulfone-based membranes // *Mater. Today Commun.* 2015. V. 5. P. 64–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.10.002>
- [15] Dizman C., Tasdelen M. A., Yagci Y. Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones // *Polym. Int.* 2013. V. 62. P. 991–1007. <https://doi.org/10.1002/pi.4525>
- [16] Lee E. S., Hong S. K., Kim Y. S., Lee J. H., Won J. C. Preparation and characteristics of cross-linkable polysulfone having methylene methacrylate side-chain // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 109. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.27944>
- [17] Chen D., Liu X., Li D., Li X. Highly stable polysulfone solvent resistant nanofiltration membranes with internal cross-linking networks // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 29570–29575. <https://doi.org/10.1039/c6ra02945k>
- [18] Strużyńska-Piron I., Loccufer J., Vanmaele L., Vankelecom I. F. J. Synthesis of solvent stable polymeric membranes via UV depth-curing // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 11494–11496. <https://doi.org/10.1039/c3cc46795c>
- [19] Strużyńska-Piron I., Loccufer J., Vanmaele L., Vankelecom I. F. J. Parameter study on the preparation of UV depth-cured chemically resistant polysulfone-based membranes // *Macromol. Chem. Phys.* 2014. V. 215. P. 614–623. <https://doi.org/10.1002/macp.201300713>
- [20] Strużyńska-Piron I., Bilad M. R., Loccufer J., Vanmaele L., Vankelecom I. F. J. Influence of UV curing on morphology and performance of polysulfone membranes containing acrylates // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 462. P. 17–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.013>
- [21] Altun V., Remigy J.-C., Vankelecom I. F. J. UV-cured polysulfone-based membranes: Effect of co-solvent addition and evaporation process on membrane morphology and SRNF performance // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 524. P. 729–737. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.060>
- [22] Mian Farrukh M., Bosch P., Giagnorio M., Tiraferri A., Sangermano M. Solvent-stable UV-cured acrylic polysulfone membranes // *Polym. Int.* 2017. V. 66. P. 64–69. <https://doi.org/10.1002/pi.5263>
- [23] Altun V., Biemann M., Vankelecom I. F. J. EB depth-curing as a facile method to prepare highly stable membranes // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 55526–55533. <https://doi.org/10.1039/c6ra12716a>
- [24] Darvishmanesh S., Jansen J. C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degreève J., Drioli E., Van der Bruggen B. Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 379. P. 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.045>
- [25] Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J. C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Luis P., Degreève J., Drioli E., Van der Bruggen B. Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 384. P. 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.003>
- [26] Tashvigh A. A., Luo L., Chung T.-S., Weber M., Maletzko C. A novel ionically cross-linked sulfonated polyphenylsulfone (sPPSU) membrane for organic solvent nanofiltration (OSN) // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 545. P. 221–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.076>
- [27] Tashvigh A. A., Luo L., Chung T.-S., Weber M., Maletzko C. Performance enhancement in organic solvent nanofiltration by double crosslinking technique using sulfonated polyphenylsulfone (sPPSU) and polybenzimidazole (PBI) // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 551. P. 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.047>
- [28] Sun S.-P., Chung T.-S., Lu K.-J., Chan S.-Y. Enhancement of flux and solvent stability of Matrimid® thin-film composite membranes for organic solvent nanofiltration // *AIChE J.* 2014. V. 60. P. 3623–3633. <https://doi.org/10.1002/aic.14558>
- [29] Lachat V., Varshney V., Dhinojwala A., Yeganeh M. S. Molecular origin of solvent resistance of polyacrylonitrile // *Macromolecules.* 2009. V. 42. N 18. P. 7103–7107. <https://doi.org/10.1021/ma901336q>
- [30] Gupta A., Harrison I. R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II // *Carbon.* 1997. V. 35. N 6. P. 809–818. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00025-0)
- [31] Li W., Yang Z., Zhang G., Meng Q. Heat-treated polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber structured packings in isopropanol (IPA)/water distillation with improved thermal and chemical stability // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 6492–6501. <https://doi.org/10.1021/ie303122u>
- [32] Szepcsik B., Pukánszky B. The mechanism of thermal stabilization of polyacrylonitrile // *Thermochim. Acta.* 2019. V. 671. P. 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.12.004>
- [33] Jin S. Y., Kim M. H., Jeong Y. G., Yoon Y. I., Park W. H. Effect of alkaline hydrolysis on cyclization reaction of

- PAN nanofibers // *Materials and Design*. 2017. V. 124. P. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.066>
- [34] *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. P. 1415–1421. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.021>
- [35] *Karpacheva G. P., Zemtsov L. M., Bagdasarova K. A., Efimov M. N., Ermilova M. M., Orekhova N. V.* Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Eds T. N. Veziroglu et al. Springer, 2007. P. 577–586.
- [36] *Юшкин А. А., Ефимов М. Н., Васильев А. А., Иванов В. И., Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Карпачева Г. П., Бондаренко Г. Н., Волков А. В.* Влияние ИК-излучения на свойства полиакрилонитрила и мембран на его основе // *Высокомолекуляр. соединения*. 2017. Т. 59А. № 6. С. 548–558. <https://doi.org/10.7868/S2308112017060104> [*Yushkin A. A., Efimov M. N., Vasilev A. A., Ivanov V. I., Bogdanova Yu. G., Dolzhikova V. D., Karpacheva G. P., Bondarenko G. N., Volkov A. V.* Effect of IR radiation on the properties of polyacrylonitrile and membranes on its basis // *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. V. 59. N 6. P. 880–890. <https://doi.org/10.1134/S0965545X17060104>].
- [37] *Pérez-Manríquez L., Aburabi'e J., Neelakanda P., Peinemann K.-V.* Cross-linked PAN-based thin-film composite membranes for non-aqueous nanofiltration // *React. Funct. Polym.* 2015. V. 86. P. 243–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.015>
- [38] *Pérez-Manríquez L., Neelakanda P., Peinemann K.-V.* Tannin-based thin-film composite membranes for solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 541. P. 137–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.078>
- [39] *Pérez-Manríquez L., Neelakanda P., Peinemann K.-V.* Morin-based nanofiltration membranes for organic solvent separation processes // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 554. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.055>
- [40] *Tham H. M., Wang K. Y., Hua D., Japip S., Chung T. S.* From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 289–299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.024>
- [41] *Aburabie J., Peinemann K.-V.* Crosslinked poly(ether block amide) composite membranes for organic solvent nanofiltration applications // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 523. P. 264–272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.027>
- [42] *Fritsch D., Merten P., Heinrich K., Lazar M., Priske M.* High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 401–402. P. 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.008>
- [43] *Бахтин Д. С., Куликов Л. А., Бондаренко Г. Н., Василевский В. П., Максимов А. Л., Волков А. В.* Стабилизация газотранспортных свойств композиционных мембран с тонким разделительным слоем на основе ПТМСР добавкой наночастиц пористых ароматических каркасов и одновременной сшивкой полимера // *Мембраны и мембран. технологии*. 2018. Т. 8. № 4. С. 272–279. <https://doi.org/10.1134/S221811721804003X> [*Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Bondarenko G. N., Vasilevskii V. P., Maksimov A. L., Volkov A. V.* Stabilization of gas transport properties of composite membranes with a thin PTMSP selective layer by adding porous aromatic framework nanoparticles and simultaneous polymer crosslinking // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 9. P. 790–796. <https://doi.org/10.1134/S0965544118090037>].
- [44] *Bazhenov S. D., Borisov I. L., Bakhtin D. S., Rybakova A. N., Khotimskiy V. S., Molchanov S. P., Volkov V. V.* High-permeance crosslinked PTMSP thin-film composite membranes as supports for CO₂ selective layer formation // *Green Energy & Environment*. 2016. V. 1. P. 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.10.002>
- [45] *Матсон С. М., Литвинова Е. Г., Хотимский В. С.* Мембранные материалы со структурой частично взаимопроникающей сетки на основе поли(4-метил-2-пентина) и полиэтиленimina // *Мембраны и мембран. технологии*. 2018. Т. 8. № 5. С. 1–7. <https://doi.org/10.1134/S2218117218050073> [*Matson S. M., Litvinova E. G., Khotimskiy V. S.* Membrane materials with semi-interpenetrating networks based on poly(4-methyl-2-pentyne) and polyethyleneimine // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 11. P. 934–940. <https://doi.org/10.1134/S0965544118110063>].