

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:533.18

ПОЛИМЕР С ВНУТРЕННЕЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ РІМ-1:
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. И. И. Пономарев^а, Д. Ю. Разоренов^а, И. В. Благодатских^а,
А. В. Муранов^а, Л. Э. Старанникова^б, А. Ю. Алентьев^{б,*}, Р. Ю. Никифоров^б, Ю. П. Ямпольский^б

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^б Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

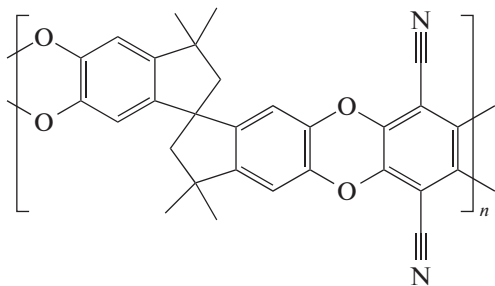
После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 24.05.2019 г.

Лестничный полимер с внутренней микропористостью РІМ-1 синтезирован осадительной поликонденсацией в среде диметилсульфоксида и поликонденсацией в среде N,N, N',N'-тетраметилмочевины. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов РІМ-1 определены методом ГПХ. Показано, что синтезированные полимеры характеризуются высокой молекулярной массой (~90 × 10³) и имеют бимодальное распределение по молекулярным массам, при этом природа реакционной среды практически не сказывается на молекулярных массах высокомолекулярной фракции полимера, степень полидисперсности которой составляет 2.1–2.4. По хроматограммам ГПХ проведена оценка массовой доли олигомерной фракции в синтезированных образцах. Коэффициенты проницаемости газов He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ для исходных пленок синтезированных полимеров и пленок, обработанных этанолом, измерены хроматографическим методом при температуре 22 ± 2°С. Показано, что для всех исследованных образцов коэффициенты проницаемости газов выше, чем для образцов РІМ-1, опубликованных ранее в литературе. При этом газопроницаемость и степень ее увеличения при обработке этанолом зависит от содержания низкомолекулярной фракции в образце.

DOI: 10.1134/S2308113919050140

Лестничный полимер с внутренней микропористостью РІМ-1, впервые синтезированный около пятнадцати лет назад [1, 2], быстро привлек к себе внимание благодаря удачному сочетанию газопроницаемости и селективности газоразделения, был детально исследован как в экспериментальных работах, так и методами компьютерного моделирования [3–5]:



В частности, высказано предположение, что структурным элементом, ответственным за ряд свойств РІМ-1, является наличие регулярных изломов цепи, обусловленных спиро-бис-индано-

вой развязкой в месте соединения двух пятичленных циклов. В то же время были синтезированы и исследованы мембранные свойства ряда структурных аналогов этого полимера. Работы велись в двух направлениях. Так, синтезирован ряд лестничных, как и РІМ-1, полимеров, лишенных спиро-бис-индановой развязки, но при этом обладающих привлекательными мембранными свойствами [6–10]. Вместе с тем получены полимеры, в которых структура основной цепи РІМ-1 в целом была сохранена, но осуществлена функционализация по реакционно-способным нитрильным группам [11–15]. Результаты показали [12, 14, 15], что вне зависимости от природы вводимого заместителя проницаемость модифицированного полимера снижается, а селективность значительно растет по сравнению с соответствующими параметрами для РІМ-1.

В настоящей работе описана новая методика полимера РІМ-1 полученного с применением других растворителей и условий, в том числе методом осадительной поликонденсации [16]. При

этом показано, что синтезированные высокомолекулярные образцы полимера в ряде случаев обладают более высокой газопроницаемостью по сравнению с образцами, представленными по оригинальной методике [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная особенность использованных способов синтеза РИМ-1 состояла в том, что полимер получали методом осадительной поликонденсации в растворе диметилсульфоксида и методом поликонденсации в растворе N,N, N',N'-тетраметилмочевины (ТММ). В оригинальных работах поликонденсацию эквивалентного количества 3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндан-5,5',6,6'-тетраола и 1,4-дицианотетрафторбензола проводили в гетерогенных условиях в среде безводного ДМФА [17]. После двукратного переосаждения выход полимера составил примерно 70%. В литературе также описан “быстрый” синтез РИМ-1 в среде ДМАА с применением турбинной мешалки [18, 19], причем такие образцы полимера не отличались заметно по газопроницаемости (см. ниже) от образцов, полученных по оригинальной методике [3].

Методика синтеза РИМ-1 в ДМСО

Использование в качестве перемешивающего устройства ультразвукового диспергатора “Ultra Turrax” оказалось эффективным при проведении реакции в среде ДМСО при 60–120°C в условиях осадительной полигетероциклизации [16]. При этом высокомолекулярные полимеры были с выходом $\geq 96\%$ и не требовали дополнительного переосаждения.

В трехгорлую колбу, снабженную высокоскоростной мешалкой и трубкой для подачи сухого аргона, загружали 5.11 г (15 ммоль) 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-бисспироиндана, 3.0 г (15 ммоль) тетрафтортерефталонитрила, 6.2 г (45 ммоль) K_2CO_3 , 40 мл ДМСО и 5 мл толуола. Смесь перемешивали 1–2 мин со скоростью 5000 об/мин в токе аргона, затем переносили в предварительно разогретую до 60°C силиконовую баню и выдерживали при этой температуре и скорости перемешивания (1000 об/мин), периодически (1 раз в час) ускоряя до 5000–10000 об/мин на 1–2 мин. После нагревания реакционной смеси в течение 8 ч мешалку останавливали, полученный осадок отфильтровывали, а затем последовательно промывали горячей 50%-ным этиловым спиртом и горячей водой для удаления фторида калия, образовавшегося в процессе поликонденсации. После сушки в вакууме имели 6.4 г РИМ-1 (93%) в виде мелкодисперсного желтого порошка.

Методика синтеза РИМ-1 в ТММ

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода осушенного аргона и хлоркальциевой трубкой последовательно загружали 4.14 г (0.03 моля) свежепрокаленного при 160°C карбоната калия, 3.404 г (0.01 моля) очищенного 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметилспиро-бис-индана, 2.001 г (0.01 моля) свежезвогнанного 2,3,5,6-тетрафтортерефталонитрила. Затем в токе аргона последовательно добавляли абсолютные растворители: 10 мл *o*-ксилола и 25 мл N,N, N',N'-тетраметилмочевины и перемешивали при комнатной температуре в течение 10–15 мин. После этого колбу помещали в предварительно разогретую до 150°C силиконовую баню и выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 5 ч. Затем смесь разбавляли 20 мл *o*-ксилола и 50 мл ТММ, охлаждали при перемешивании до комнатной температуры, продолжая перемешивание до однородной суспензии неорганических веществ (смесь KF с бикарбонатом калия) в реакционном растворе РИМ-1. Суспензию затем подвергают центрифугированию в течение 1 часа и скорости вращения 3000 об./мин до полного отделения неорганических продуктов от ярко желтого раствора РИМ-1 в смеси *o*-ксилола с ТММ. Количественное содержание остаточной ТММ в пленке, определенное методом ЯМР в растворе $CDCl_3$, составляло не более 5 мас. %.

Определение молекулярной массы

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов РИМ-1 определяли методом ГПХ. Измерения проводили на приборе “Agilent 1100” с UV-VIS детектором (длина волны 430 нм) с двумя колонками “Ultrastayragel Linear” с хлороформом в качестве элюента. Скорость подачи элюента 1 мл/мин, температура колонок 25°C. Калибровка по полистирольным стандартам.

Измерение газопроницаемости

Для отмывки от остаточного растворителя пленки РИМ-1 выдерживали в этаноле в течение 2–3 суток, затем сушили на воздухе и растворяли в свежеперегнанном хлороформе. Гомогенные пленки (толщина 100–200 мкм) получали поливом на силиконизированное стекло 5% раствора РИМ-1 в хлороформе при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянной массы. Коэффициенты проницаемости газов (He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4) для синтезированных образцов РИМ-1 измеряли с использованием хроматографической методики при температуре 20–22°C. Стационарный поток испытуемого газа при атмосферном давлении омывал входную поверхность пленки, тогда как проникший через нее поток газа увлекался газом-носителем, в качестве

Таблица 1. Данные ГПХ для всех исследованных образцов

Образец PIM-1	Реакционная среда	$T, ^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-3}$	\bar{D}	$w^*, \%$	$M_w^{**} \times 10^{-3}$	\bar{D}^{***}
1	DMCO	60	66.5	4.41	14.4	74.9	2.16
2	DMCO	80	82.6	3.80	10.0	90.6	2.38
3	DMCO	100	90.9	3.53	7.5	96.0	2.16
4	TMM	150	88.7	5.30	15.5	98.9	2.30
5	TMM	120	77.7	5.92	19.0	91.7	2.41
6 [20]	DMFA	65	87.1	3.36	7.5	92.3	2.19

*Массовая доля олигомерной фракции, рассчитанная из хроматограмм.

**Средневесовая молекулярная масса высокомолекулярной фракции без учета олигомеров, рассчитанная из хроматограмм.

***Полидисперсность высокомолекулярной фракции, рассчитанная из хроматограмм.

которого служил либо гелий, либо азот при измерении коэффициентов проницаемости H_2 и He . Парциальное давление пенетранта в потоке после мембраны было пренебрежимо мало по сравнению с давлением до мембраны. Коэффициенты проницаемости рассчитывали по измеренной катарометром концентрации пенетранта в потоке газа-носителя и скорости этого потока. Газопроницаемость изучали как исходных пленок, так и образцов, обработанных этанолом [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики

Условия синтеза и данные по молекулярно-массовым характеристикам полученных образцов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Анализ методом ГПХ был проведен для трех образцов полимера, полученных в среде DMCO (образцы 1–3) при температуре 60–100°C, и двух образцов, полученных в среде TMM (образцы 4, 5) при температуре 120–150°C. Для сравнения в тех же условиях проанализирован образец PIM-1, полученный ранее в среде безводного DMFA (образец 6) при температуре 65°C, изученный в работе [20]. Хроматограммы исследованных образцов свидетельствуют о более или менее выраженной бимодальности молекулярно-массового распределения с избыточным содержанием олигомерной фракции (рис. 1). Олигомерная фракция в продуктах поликонденсации, как правило, определяется наличием циклических олигомеров, в частности, это характерно и для продуктов ароматического нуклеофильного замещения [21]. В работе [18] методом MALDI-TOFF было показано, что полимеры PIM-1 содержат циклические олигомеры.

Свойства продуктов поликонденсации определяются не только молекулярно-массовыми характеристиками основного линейного полимера или средними молекулярными массами M_w , но и количественным содержанием олигомерной макроциклической фракции. Оценка суммарного со-

держания олигомерной фракции в исследованных полимерах была проведена с помощью разделения пиков на хроматограммах следующим образом. Наиболее выраженный бимодальный характер ММР наблюдается для образца 5, максимум олигомерного пика соответствует значению кажущейся $M = 4430$. Поэтому выбор предела для условного разделения фракций ($M = 8200$) был сделан как точка, соответствующая локальному минимуму на хроматограмме образца 5. Пример графического разделения фракций показан на рис. 1. Результаты прямого расчета кажущегося ММР и средних молекулярных масс для суммарного распределения (M_w и \bar{D}), а также расчета содержания олигомерной фракции w , ММР и средних молекулярных масс для высокомолекулярной фракции приведены в табл. 1.

Данные ГПХ свидетельствуют о том, что природа реакционной среды практически не сказывается на молекулярных массах высокомолекулярной фракции полимера, степень полидисперсности которой составляет 2.1–2.4. Следует отметить, что образцы полимеров PIM-1, полученные в TMM, обладают наиболее широким ММР и содержат наибольшие количества олигомерной фракции.

Газотранспортные характеристики образцов PIM-1

Коэффициенты проницаемости газов определены для исходных образцов полимеров, полученных в среде DMCO и TMM (табл. 2), а также после их обработки этанолом (табл. 3). Для сравнения в этих таблицах также представлены результаты более ранних исследований для образцов PIM-1, полученных в среде DMFA.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать ряд выводов относительно влияния растворителя, используемого при синтезе PIM-1 (реакционной среды), на наблюдаемые значения газопроницаемости. Во-первых, в пределах серий обоих растворителей (DMCO и TMM) наблюдается увели-

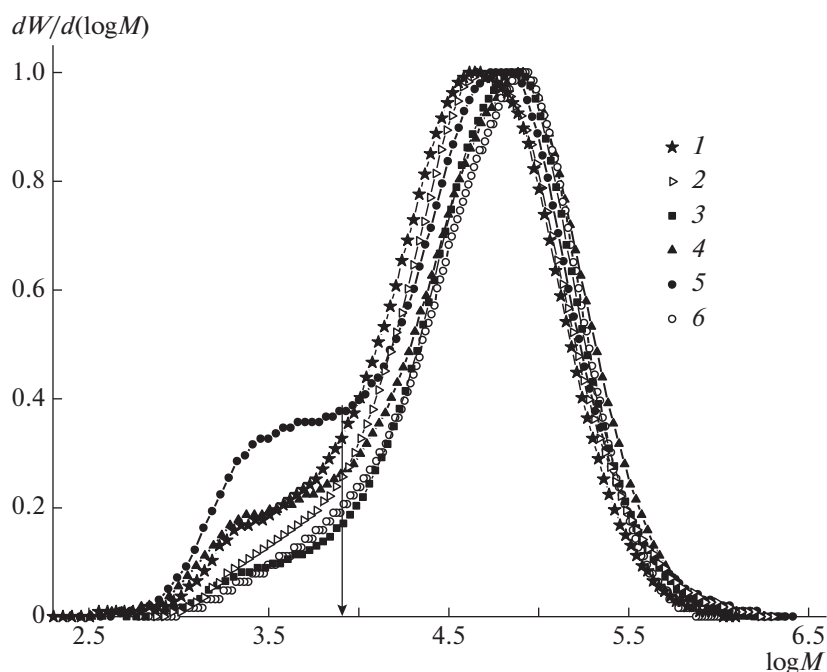


Рис. 1. Кривые ММР исследованных образцов РИМ-1 ДМСО (1–3), ТММ (4, 5) и ДМФА (6). Стрелкой показан предел для условного разделения высокомолекулярной и олигомерных фракций.

чение коэффициентов проницаемости для всех газов с ростом молекулярной массы. Кроме того, газопроницаемость образцов, полученных в среде ДМСО и ТММ, выше, чем значения P , измеренные ранее для образцов РИМ-1, полученных в среде ДМФА.

Как было отмечено ранее в работах [3, 20], обработка этанолом образцов РИМ-1, полученных в среде ДМСО и ТММ приводит к заметному росту газопроницаемости (табл. 3). В то же время, для образцов после спиртовой обработки не наблюдается четкого влияния молекулярной массы полимера на его газопроницаемость. При этом различия измеренных значений P для образцов, по-

лученных в присутствии ДМСО и ТММ, по сравнению со значениями коэффициентов проницаемости образцов РИМ-1, полученных в среде ДМФА, существенно меньше.

Сопоставление данных табл. 2 и 3 показывает, что спиртовая обработка пленок приводит к росту коэффициентов проницаемости для разных газов в среднем в 1.5–3 раза, в зависимости от газа.

Идеальные селективности газоразделения P_i/P_j , характерные для образцов, полученных в среде ДМСО и ТММ (исходных и после спиртовой обработки) представлены в табл. 4 и 5. Увеличение молекулярной массы для исходных образцов, полученных в среде ДМСО и ТММ, приво-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости газов для образцов РИМ-1, полученных в разных средах

Образец РИМ-1	Реакционная среда	P^* , Баррер					
		He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
1	ДМСО	840	1990	900	300	7090	580
2	ДМСО	1270	2960	1330	500	9380	860
3	ДМСО	1280	3280	1590	610	11540	1130
4	ТММ	920	2060	790	275	6350	500
5	ТММ	1370	3430	1540	560	10410	1110
6 [20]	ДМФА	840	1870	820	270	6020	540
7 [3]	ДМФА	760	1630	580	180	4390	310
8 [2]	ДМФА	660	1300	370	92	2300	125

*1 Баррер = 10^{-10} см³ (н.у.) см/(см² с см рт.ст.)

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости газов для образцов PIM-1 после спиртовой обработки

Образец PIM-1	P , Баррер					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
1	1660	4330	2340	940	16910	1810
2	1960	4860	2300	940	16050	1600
3	1795	4720	2465	1040	17490	1890
4	1750	4370	2080	830	14970	1520
5	1690	4320	2120	840	14790	1630
6 [20]	2040	4850	2570	840	14960	1270
7 [3]	1320*	3300*	1610	500	12600	740
9 [19]*	1368	3580	1790	727	8310	—

*Данные для пленок, обработанных метанолом.

Таблица 4. Селективности газопроницаемости P_i/P_j для исходных образцов PIM-1

Образец PIM-1	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
1	3.0	12	24	2.8	1.4	6.6	3.3
2	2.7	11	19	2.5	1.5	5.9	3.4
3	2.6	10	19	2.1	1.1	5.4	2.9
4	2.9	13	23	3.3	1.8	7.5	3.1
5	2.8	9.4	19	2.5	1.2	6.1	4.1
6 [3]	3.2	14	24	4.2	2.5	9.1	3.5
7 [20]	3.0	11	22	3.1	1.6	6.9	5.3
8 [2]	4.0	18.4	25	7.2	5.3	14.1	10.4

Таблица 5. Селективности газопроницаемости P_i/P_j для образцов PIM-1 после спиртовой обработки

Образец PIM-1	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	He/CH ₄	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
1	2.5	9.3	18	7.2	1.8	0.92	2.4
2	2.4	10	17	7.0	2.1	1.2	3.0
3	2.4	9.3	17	7.1	1.7	0.95	2.5
4	2.5	9.1	18	7.0	2.0	1.0	2.7
5	2.5	9.8	18	7.2	2.1	1.2	2.9
6 [20]	3.1	11	18	5.8	2.4	1.6	4.5
7 [3]	3.2	17	25	7.8	2.6	1.8	3.8
9 [19]	2.5	—	11.4	4.6	1.9	4.9	—

дит к некоторому снижению селективности разделения всех пар газов. Для изученных ранее полимеров, полученных в среде ДМФА, которые включены в табл. 3 для сравнения, отмечены несколько более высокие идеальные селективности. Таким образом, для сопоставляемых групп образцов PIM-1 можно обозначить традиционно наблюдаемый компенсационный эффект — более проницаемые полимеры менее селективны.

Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что спиртовая обработка пленок PIM-1

приводит к некоторому снижению идеальной селективности по разным парам газов, которая практически не зависит от молекулярной массы образца.

Влияние содержания олигомерной фракции на газопроницаемость PIM-1

Как уже отмечалось, для полученных по новой методике образцов PIM-1 можно отметить влияние высокомолекулярной фракции на значения коэффициентов проницаемости газов. В то же

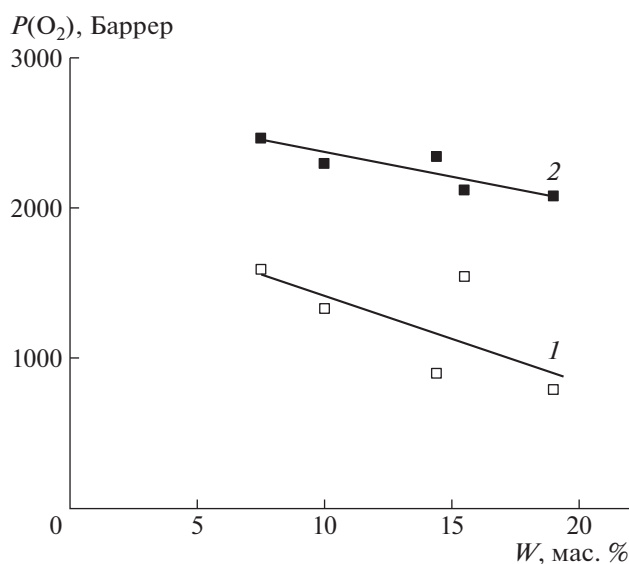


Рис. 2. Зависимость коэффициентов проницаемости $P(O_2)$ от концентрации олигомерной фракции w в образцах, полученных в среде ДМСО и ТММ: 1 – исходный образец, 2 – образец, выдержанный в этаноле.

время нужно выделить и определенное влияние на эти параметры содержания олигомерной фракции. При этом относительный рост коэффициентов проницаемости после обработки спиртами связан как с молекулярной массой высокомолекулярной фракции, так и с относительным количеством олигомерной фракции, которое зависит от метода синтеза. Уменьшение концентрации олигомерной фракции в образце и увеличение высокомолекулярной фракции приводит к уменьшению скачка проницаемости при набухании в спиртах. Наблюдается зависимость коэффициента проницаемости для всех газов от концентрации олигомерной фракции в образцах, синтезированных в среде ДМСО и ТММ (рис. 2).

Используя аналогичные зависимости для всех исследованных газов, путем экстраполяции к нулевому содержанию олигомерного компонента были оценены величины коэффициентов проницаемости газов и селективности только для высокомолекулярной фракции полимера как для исходных образцов, так и для образцов после обработки спиртом (табл. 6 и 7).

Анализируя данные табл. 2–5 по газоразделительным свойствам полученных РИМ-1, можно сделать вывод, что характеристики образца 3 наиболее близки к ожидаемым величинам газопроницаемостей и селективностей для высокомолекулярной фракции полимера.

Диаграммы “проницаемость–селективность” для новых образцов РИМ-1

Представляет интерес рассмотреть положение на диаграммах Робсона [22] точек, характерных для новых образцов РИМ-1 (рис. 3 и 4). Уже в первых работах, в которых был синтезирован этот полимер [2–4], отмечалось благоприятное сочетание наблюдаемых для него газопроницаемости и селективности.

На диаграмме для пары O_2-N_2 (рис. 3) все точки расположены в области верхней границы 1991 г. или несколько выше ее. В то же время, совершенно иная картина наблюдается при анализе диаграммы для пары CO_2-CH_4 (рис. 4). Все “облако” точек для синтезированных РИМ-1 расположено в области верхней границы 2008 г. или заметно выше ее. В этом отношении новые полимеры со структурой РИМ-1 не уступают химически модифицированным полимерам с внутренней микропористостью [10–12, 23].

Таким образом, синтез полимера с внутренней пористостью РИМ-1 в растворах ДМСО и ТММ приводит к получению образцов с более высокой газопроницаемостью. Поскольку отливка пленок для испытания газопроницаемости, как и в более ранних работах, осуществлялась из одного и того

Таблица 6. Оценочные величины коэффициентов проницаемости газов для высокомолекулярной фракции

Образец	P , Баррер					
	He	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
Исходный	1500	3870	2060	770	13800	1380
EtOH	1960	5130	2740	1150	18700	1980
$P(EtOH)/P(исходный)$	1.31	1.33	1.33	1.49	1.36	1.44

Таблица 7. Оценочные величины селективности газопроницаемости для высокомолекулярной фракции

Образец	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	He/ N_2	He/ CH_4	H_2/N_2	H_2/CH_4
Исходный	2.7	10	18	1.9	1.1	5.0	2.8
EtOH	2.4	9.4	16	1.7	0.98	4.5	2.6

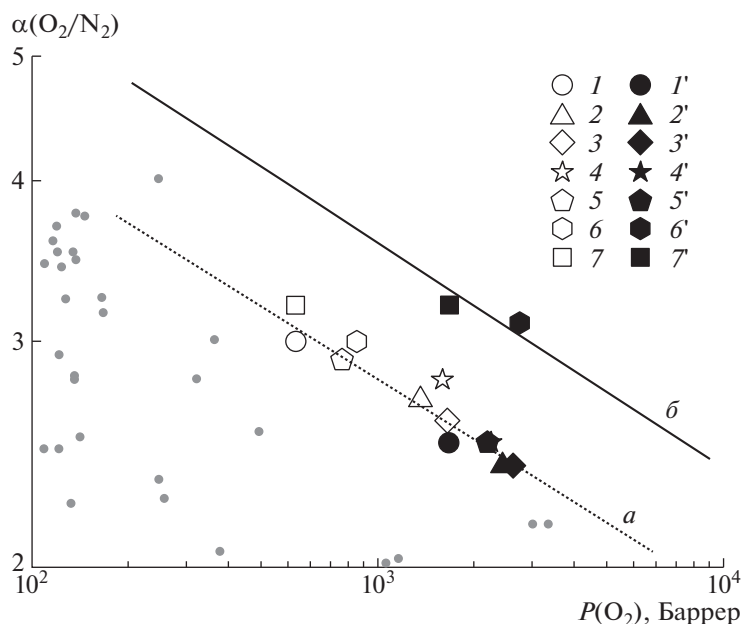


Рис. 3. Фрагмент диаграммы Робсона для пары кислород–азот. Здесь и на рис. 4 показаны верхние границы диаграмм для 1991 (а) и 2008 года (б); 1–7 – исходные образцы, 1'–7' – образцы, обработанные этанолом.

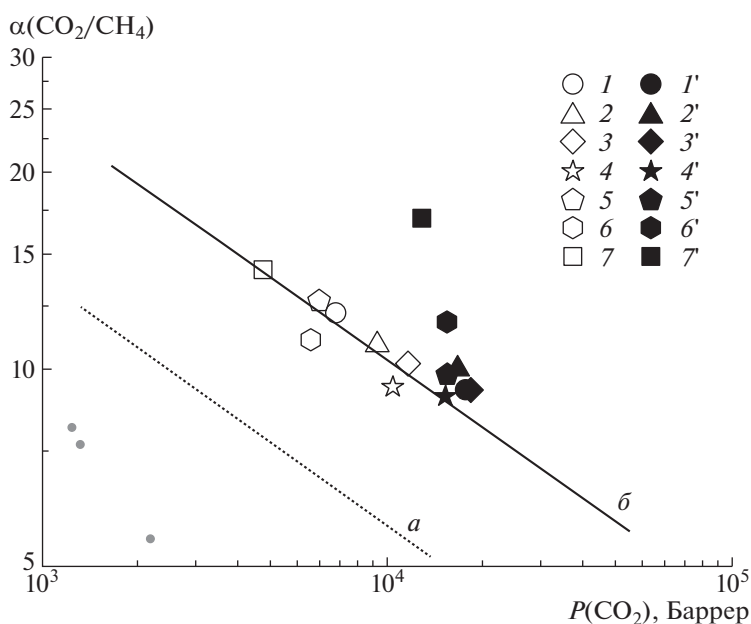


Рис. 4. Фрагмент диаграммы Робсона для пары углекислый газ–метан.

же растворителя (хлороформа), то синтез PIM-1 в указанных растворителях приводит к существенным особенностям структуры (конформации) цепей, сохраняющимся в растворе. Тем не менее остается ряд открытых вопросов. Пока не ясно, какие собственно структурные особенности ответственны за более высокую проницаемость полученных образцов полимера. Для синтезированных

еще в 2005–2008 гг. образцов PIM-1 были отмечены рекордные значения коэффициентов растворимости газов *S* (что в дальнейшем было подтверждено [24]), но вполне умеренные коэффициенты диффузии газов *D*. Дальнейшие исследования должны дать ответ: за счет каких компонентов газопроницаемости *D* или *S* имело место увеличение коэффициентов проницаемости га-

зов для новых образцов PIM-1. Еще одна задача состоит в изучении свободного объема в полученных новым методом образцах PIM-1, прежде всего с использованием метода аннигиляции позитронов, но возможно и других зондовых методов. Желательно также сопоставление ИК-спектров полимеров, синтезированных в разных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-08-00472А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. // *Chem. Commun.* 2004. № 2. P. 230.
2. Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 251. P. 263.
3. Budd P.M., McKeown N.B., Ghanem B.S., Msayib K.J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Y.P., Shantarovich V. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 325. P. 851.
4. Staiger C.L., Pas S.J., Hill A.J., Cornelius C.J. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 8. P. 2606.
5. Heuchel M., Fritsch D., Budd P.M., McKeown N.B., Hofmann D. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 318. P. 84.
6. Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Yu., Jansen J.C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N.B. // *Science.* 2013. V. 339. P. 303.
7. Tocci E., De Lorenzo L., Bernardo P., Clarizia G., Bazzarelli F., McKeown N.B., Carta M., Malpass-Evans R., Friess K., Pilnacek K., Lanc M., Yampolskii Yu.P., Starannikova L., Shantarovich V., Mauri M., Jansen J.C. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. № 22. P. 7900.
8. Zhang C., Fu L., Tian Z., Cao B., Li P. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 556. P. 277.
9. Ma X., Abdulhamid M.A., Pinnau I. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 15. P. 5850.
10. Swaidan R., Ghanem B., Litwiller E., Pinnau I. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 18. P. 6553.
11. Zhao H., Xie Q., Ding X., Chen J., Hua M., Tan X., Zhang Y. // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 514. P. 305.
12. Swaidan R., Ghanem B.S., Litwiller E., Pinnau I. // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 457. P. 95.
13. Fang W., Zhang L., Jiang J. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 14123.
14. Mason C.R., Maynard-Atem L., Al-Harbi N.M., Budd P.M., Bernardo P., Bazzarelli F., Clarizia G., Jansen J.C. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 16. P. 6471.
15. Du N., Robertson G.P., Song J., Pinnau I., Thomas S., Guiver M.D. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 16. P. 9656.
16. Ponomarev I.I., Blagodatskikh I.V., Muranov A.V., Volkova Y.A., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I., Skupov K.M. // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. P. 362.
17. Budd P.M., Elebas E.S., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E., Wang D. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. № 5. P. 456.
18. Du N., Song J., Robertson G.P., Pinnau I., Guiver M.D. // *Macromol. Rapid Commun.* 2008. V. 29. № 10. P. 783.
19. Du N.Y., Robertson G.P., Song J.S., Pinnau I., Guiver M.D. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 16. P. 6038.
20. Isaeva V.I., Tarasov A.L., Starannikova L.E., Yampol'skii Yu.P., Alent'ev A.Yu., Kustov L.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 12. P. 2791.
21. Blagodatskikh I., Sakunts A., Shaposhnikova V., Salazkin S., Ronova I. // *e-Polymers.* 2005. V. 5. № 1. P. 3.
22. Robeson L.M. // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 320. P. 390.
23. Starannikova L., Belov N., Shantarovich V., Zhang J., Jin J., Yampolskii Yu. // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 548. P. 593.
24. Li P., Chung T.S., Paul D.R. // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 432. P. 50.