УДК 66.081.6
DOI 10.47367/0021-3497_2025_2_153

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ВЫТЯЖКИ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ULTEM-1000 НА ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ*

INFLUENCE OF THE DEGREE OF DRAWING OF HOLLOW FIBER MEMBRANES BASED ON ULTEM-1000 ON THEIR GAS TRANSPORT CHARACTERISTICS

Е.С. ДМИТРИЕВА, Р.Ю. НИКИФОРОВ, Д.Н. МАТВЕЕВ, М.Г. ШАЛЫГИН, Н.А. БЕЛОВ, С.Д. БАЖЕНОВ

E.S. DMITRIEVA, R.YU. NIKIFOROV, D.N. MATVEEV, M.G. SHALYGIN, N.A. BELOV, S.D. BAZHENOV

(ИНХС РАН им. А.В. Топчиева)

(A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS)

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Получены перспективные газоразделительные половолоконные мембраны на основе промышленного полиэфиримида Ultem-1000. Предварительно на примере полимерных пленок исследованы свойства материала. Установлено, что в Ultem-1000 преобладает сорбционная составляющая газопроницаемости. Впервые исследовано влияние степени вытяжки на газотранспортные свойства полых волокон на основе Ultem-1000. Показано, что увеличение степени вытяжки (от 1,00 до 1,07), несмотря на повышение селективностей мембран, нежелательно для применения из-за резкого снижения проницаемостей. Разработанные мембраны сопоставимы по своим характеристикам с ранее известными полиимидами. Полые волокна на основе Ultem-1000 перспективны при разделении газовых смесей (H_2/CH_4 = 62-67, O_2/N_2 = 4-9, H_2/N_2=78-80).

Promising gas-separating hollow-fiber membranes based on industrial polyetherimide Ultem-1000 have been obtained. The properties of the material have been preliminarily investigated using polymer films as an example. It has been established that Ultem-1000 is gas-permeable by the dissolution-diffusion mechanism with a predominant sorption component. The effect of the drawing ratio on the gas-transport properties of Ultem-1000 hollow fibers has been investigated for the first time. It has been shown that an increase in the drawing ratio (from 1,00 to 1,07), despite an increase in membrane selectivity, is undesirable for use due to a sharp decrease in permeability. The developed membranes are comparable in their

* Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 24-49-02058, https://rscf.ru/en/project/24-49-02058/

characteristics with previously known polyimides. Hollow fibers based on Ultem-1000 are promising for the separation of gas mixtures (H_2/CH_4 = 62-67, O_2/N_2 = 4-9, H_2/N_2=78-80).

Ключевые слова: мембрана, полое волокно, полиэфиримид, Ultem-1000, степень вытяжки, аммиак, водород, азот.

Keywords: membrane, hollow fiber, polyetherimide, Ultem-1000, draw ratio, ammonia synthesis, ammonia, hydrogen, nitrogen.

Задачи газоразделения широко встречаются в разнообразных отраслях промышленности. Газоразделение необходимо при добыче гелия, разделении воздуха, осушке природного газа, очистке газовых выбросов с разнообразных предприятий [1], в том числе и текстильной промышленности [2].

Одна из ключевых задач заключается в разделении газовых аммиак-содержащих смесей. Аммиак является одним из самых востребованных химических веществ. В промышленности его получают процессом Габера-Боша при каталитическом взаимодействии водорода и азота [3].

В первую очередь аммиак необходим для производства удобрений и обеспечения населения пищей [4]. В последние годы интерес к аммиаку еще больше возрастает из-за его перспективности в качестве энергоносителя [5]. Так, аммиак можно рассматривать как источник водорода, который можно получить каталитическим разложением [6…8]. Преимущество аммиака (как энергоносителя) перед сжиженным водородом заключается в значительной экономии затрат на его хранение [9…11] и возможности более легкой транспортировки [12].

Важность синтеза аммиака и перспективность его дальнейшего разложения для получения водорода обуславливает ряд газоразделительных задач.

Для целей газоразделения эффективными являются мембранные методы. Они не требуют применения дополнительных реагентов или высоких/низких температур. Технические основы мембранного процесса разделения были определены Фиком и Грэхемом в середине XIX века, но не находили практического применения около века. С середины XX века происходит переход от теоретических представлений и лабораторных исследований к реальному коммерческому использованию мембранного газоразделения [13].

Одними из наиболее изученных мембранных газоразделительных материалов являются полиимиды [14], их доля составляет более 40% исследованных стеклообразных полимеров, представленных в базе данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров» Информрегистра РФ (1998, № 3585).

Отдельное внимание к себе приковывают полиимиды, содержащие ароматические эфирные связи, – полиэфиримиды (ПЭИ) [15]. Они обладают более низкими температурами стеклования и лучшей растворимостью в органических веществах, что обуславливает возможность более легкого изготовления мембран на их основе [16]. Мембраны на основе полиэфиримидов позволяют осуществлять разделение газов для различных прикладных задач. Их можно применять для очистки газовых выбросов [17], в нефтехимической промышленности [18], для разделения воздуха [19], при добыче гелия [20], а также в процессах производства аммиака [21]. Первый коммерческий полиэфиримид (ПЭИ) был запатентован General Electric Co. в 1975 году, позднее приобретен компанией SABIC и в настоящий момент продается под торговой маркой Ultem [22]. Именно этот полимер, как широко изученный [23…25], выпускаемый промышленностью и недорогой, исследован в данной работе.

Известно, что в мембранной технологии наиболее важными показателями эффективности процесса являются значения селективности и проницаемости [26]. Дан-

ные параметры часто находятся в противоборстве друг с другом, и важно суметь найти оптимальный компромисс между ними. Для этого исследователи обычно прибегают к модификациям мембран различного рода. Для полиэфиримидов одним из популярных направлений является использование наполнителей [27]. Однако это значительно усложняет процесс производства мембран и повышает их стоимость.

Перспективным направлением повышения селективности / проницаемости мембран является применение безреагентных методов, например, изменение степени вытяжки. Ранее на примере полиимидных мембран было показано, что изменение степени вытяжки способно влиять на их геометрию и механическую прочность [28]. Такой подход также меняет степень кристалличности полимера при ее наличии. В свою очередь это оказывает большое влияние на газотранспортные свойства мембран [29]. Изменение газопроницаемости, селективности при контролируемой однородной деформации изучено в работе Алентьева А.Ю. на примере полимерных пленок на основе Ultem-1000. Так, показано, что увеличение деформации неотожженных пленок приводит к снижению газопроницаемости и повышению идеальной селективности [30]. Это происходит из-за увеличения плотности упаковки цепей полимерной матрицы. В [31] изучено влияние двухосного растяжения на свойства сплошных мембран из Ultem.

Изучение влияния степени вытяжки на свойства Ultem-1000 в предыдущих работах проводилось только на образцах сплошных мембран. Однако в реальных процессах газоразделения требуется использование асимметричных или композиционных мембран, преимущественно половолоконных. Аппараты с такими мембранами могут иметь очень высокую удельную площадь поверхности разделения (до 30 000 $м^2/м^3$), что позволяет значительно повысить компактность оборудования. Кроме того, полые волокна способны сами по себе выдерживать высокое рабочее давление, поэтому аппараты с такими мембранами не требуют дополнительных поддерживающих элементов, что значительно снижает затраты на их производство и эксплуатацию [32].

Таким образом, целью данной работы является исследование изменения газотранспортных свойств половолоконных мембран на основе полиэфиримида Ultem-1000 при варьировании степени вытяжки. Полученные мембраны могут быть перспективными в ряде разделительных процессов, в том числе при очистке газовых выбросов и при разделении газовых смесей, образующихся и необходимых для синтеза аммиака и при его каталитическом разложении.

Методы

В качестве мембранообразующего полимера использовали полиэфиримид марки Ultem-1000 производства SABIC (Саудовская Аравия). Для приготовления формовочных растворов применяли хлороформ (ХЧ, ИРЕА 2000, Россия), N-метилпирролидон (НМП, Acros Organics, Бельгия) и этанол (АО «Реахим», Россия). Для исследования газотранспортных свойств применяли азот (99,99%) (ООО «Аргон», Россия), кислород (99,7%) (ООО «Аргон», Россия), углекислый газ (99,99%) (НИИ КМ, Россия), метан (99,99%) (БК Групп, Россия), гелий (99,999%) (ООО «Аргон», Россия), водород (марка А) (ООО «Аргон», Россия).

Полимерные пленки Ultem отливали из 3%-ного раствора в хлороформе путем полива на целлофановую подложку с последующим испарением растворителя при условиях, близких к стандартным.

Для формования половолоконных мембран были приготовлены формовочные растворы из Ultem, где в качестве растворителя использовали N-метил-2-пирролидон и этанол в качестве добавки нерастворителя (состав формовочного раствора Ultem/НМП/этанол 30/60/10 масс. %). Формовочные растворы перемешивали при комнатной температуре до их полной гомогенизации (16 часов), после чего фильтровали под давлением азота 1,8…2,0 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4…5 мкм.

Образцы половолоконных мембран получали методом инверсии фаз, используя сухо-мокрое формование как в варианте свободного прядения [33], при котором сформованное полое волокно под действием силы тяжести поступает в приемную ванну с осадителем (водой), так и с намоткой полого волокна на приемный барабан. В качестве внутреннего осадителя использовали этанол. Для получения полых волокон использована кольцевая формовочная фильера с внешним и внутренним диаметрами 0,5 и 0,3 мм соответственно. В качестве исходных параметров формования выбраны следующие: давление раствора 500 кПа, расход внутреннего осадителя (этанола) 0,3 мл/мин, величина воздушного зазора 0,4 м.

В случае формования половолоконной мембраны с намоткой на приемный барабан согласно методике, описанной в работе [34], был исключен процесс вытяжки полого волокна, то есть коэффициент вытяжки (отношение линейных скоростей приема волокна и истечения формовочного раствора на выходе из фильеры) был равен единице. В процессе получения половолоконной мембраны методом свободного прядения при воздушном зазоре 0,4 м наблюдалось вытягивание волокна под воздействием собственного веса; при этом коэффициент вытяжки достигал значения 1,07.

После формования образцы половолоконных мембран помещали в воду не менее чем на 5 дней для удаления остатков растворителя, после чего в течение 24 часов сушили на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 60 %.

Морфологию образцов (поверхностные и поперечные сколы) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), оснащенного модулем для энергодисперсионной элементной спектроскопии (EDX). С помощью магнетронного распылителя Cressington 108 auto Sputter Coater (Ted Pella, Redding, CA, USA) на поверхность образцов наносили тонкий слой золота толщиной 5…10 нм. Величина ускоряющего напряжения при измерении составляла 15 кэВ.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов для полученных полимерных пленок на основе Ultem измеряли интегральным барометрическим методом на установке с датчиком давления MKS Barotron и воздушным термостатом, схема которой представлена на рис. 1, где 1 – датчик надмембранного давления; 2 – датчик подмембранного давления; 3-10 – вакуумные клапана; 11 – надмембранный объем; 12 – подмембранный объем; 13 – газоразделительная ячейка; 14 – вакуумный пост, в составе которого турбомолекулярный и форвакуумный мембранный насос; 15 – форвакуумный мембранный насос; 16 – датчик температуры.

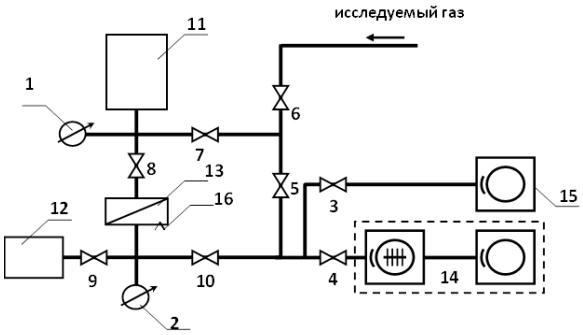


Рис. 1

Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе LabView. Эксперименты проводили при температуре 35°C и давлении над мембраной в интервале 1…3 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне ~ 10^{-6} атм, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. По линейному участку кривой натекания газа через пленку полимера в калиброванный объем определяли коэффициенты проницаемости P (по тангенсу угла наклона линейной зависимости потока через пленку по достижении стационарного режима массопереноса):

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p}{\Delta t}\frac{V_K T_0/(T_0+T)}{p_{atm}}\frac{l}{S(p_f - p_p)}, \qquad (1)$$

где l – толщина исследуемой пленки; $\Delta p/\Delta t$ – тангенс угла наклона интегральной кривой; S – рабочая площадь мембраны; $V_к$ – калиброванный объем.

Коэффициенты диффузии D рассчитывали по методу Дейнеса-Баррера с учетом времени запаздывания θ:

$$D = l^2/6\theta, \quad (2)$$

где l – толщина пленки.

Коэффициенты растворимости S рассчитывали из экспериментальных значений P и D:

$$S = P/D. \quad (3)$$

Из полученных данных рассчитывали значения идеальной селективности разделения α для разных пар газов i и j:

$$\alpha = P_i/P_j. \quad (4)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D – 10%, и соответственно при расчете ошибка определения S составляла 15%, α – 10%.

Для измерений проницаемости полых волокон использовали специально разработанную методику. Полые волокна помещали в алюминиевый полый цилиндр длиной 20 мм и диаметром 8 мм с толщиной стенки 1 мм и заклеивали цианакрилатным клеем внутреннее пространство цилиндра. Через 10 минут нижнюю часть волокон заклеивали цианакрилатным клеем и оставляли на 10 минут на воздухе. После этого цилиндр с волокнами помещали в специальную ячейку для измерения газопроницаемости полых волокон (рис. 2 – схема ячейки: 1 – полое волокно; 2 – оправка (полый цилиндр из алюминия, в который вклеено цианакрилатным клеем волокно); 3 – устье полого волокна, заклеенное цианакрилатным клеем; 4 – уплотнение; 5 – нижняя часть ячейки для полых волокон; 6 – верхняя часть ячейки для полых волокон; 7 – датчик давления подмембранного объема). Затем проводили эксперимент по определению проницаемости полых волокон на барометрической установке.

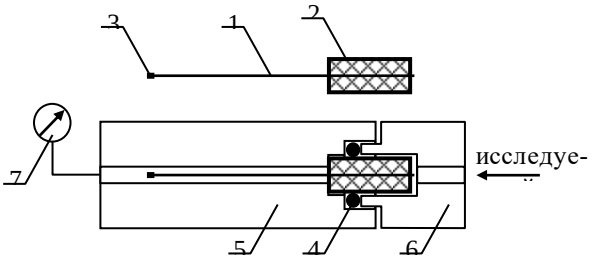


Рис. 2

Проницаемость Q [GPU] (1 GPU=10^{-6} см^3 (н.у.)/см^2·с·(см рт. ст.)) H_2, He, N_2, O_2, CO_2, CH_4 для полых волокон определена интегральным методом на барометрической установке по методике, описанной выше. Эксперименты проводили при температуре 35±1 °С и давлении над мембраной 1…3 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне ~ 10^{-6} атм, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа, проникающего через пленку, также пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку в калиброванный объем определяли проницаемость газа:

$$Q = \frac{V/t}{S*\Delta p}, \quad (5)$$

где V/t – поток газа через мембрану; S – рабочая площадь мембраны; Δp – перепад давления газа на мембране.

Результаты и обсуждения

На начальном этапе работ получены образцы полимерных пленок на основе Ultem-1000 с целью исследования свойств выбранного мембранного материала.

Полимерные пленки имели сплошную структуру без видимой пористости. Толщина мембранных пленок после высушивания составила 19 мкм.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил химический состав используемого полимера Ultem-1000 (рис. 3) и наличие в нем равномерно распределенных элементов углерода, водорода, кислорода и азота в количествах, соответствующих брутто-формуле мономера $C_{37}H_{24}O_6N_2$.

C N O

Рис. 3

Полученные в данной работе пленки на основе Ultem-1000 являются сплошными. Из литературы известно, что такие материалы являются проницаемыми и селективными благодаря механизму растворения – диффузии [35]. Это возможно благодаря тепловому движению полимерных цепей, которое позволяет газам с различными коэффициентами растворения и диффузии с разной скоростью проникать через мембрану [22]. При этом для каждого конкретного материала влияние вкладов растворимости и диффузии определяется индивидуально. Для определения преобладающего вклада растворения/диффузии для Ultem-1000 пленок оценены коэффициенты проницаемости, сорбции и диффузии для различных газов (табл. 1).

Таблица 1

Газ	D молекулы газа, нм	P	D·108	S·103
N2	0,32	0,10	0,59	1,70
CH4	0,38	0,11	0,13	8,50
O2	0,30	0,64	2,30	2,80
CO2	0,33	3,10	0,56	55,00

При изучении транспорта азота, метана, кислорода и углекислого газа через Ultem-1000 пленки невозможно установить единой тенденции изменения коэффициентов (табл. 1). Так, при изменении проницаемости *P* (0,10 – 0,11 – 0,64 – 3,10 Баррер) не наблюдается единой закономерности изменения коэффициента диффузии *D* или коэффициента сорбции *S*. Это свидетельствует о противоположном влиянии факторов растворения и диффузии.

Более того, коэффициент проницаемости оказывается независимым от размеров молекул. В целом с увеличением диаметра молекул в ряду кислород – азот – углекислый газ – метан от 0,30 до 0,38 нм проницаемость мембран по ним должна уменьшаться. Однако как минимальной, так и максимальной проницаемостью, равной 0,10 и 3,10 Баррер, Ultem-1000 пленка характеризуется по газам со средними размерами 0,32…0,33 нм (по азоту и углекислому газу). Это связано в первую очередь со строением молекул газов, их полярностью и химическими свойствами. Зависимость проницаемости от размеров молекул нарушается сорбционной составляющей. Так, хорошо сорбирующийся углекислый газ с диаметром молекулы 0,33 нм оказывается более проницаемым, чем кислород (0,30 нм). Проницаемость пленок по углекислому газу составляет 3,10 Баррер. В то же время их проницаемость по кислороду почти в 5 раз меньше и составляет 0,64 Баррер. При практически одинаковой диффузии ($0{,}56 \cdot 10^{-8}$ – $0{,}59 \cdot 10^{-8}$ см^2/с) молекулы полярного углекислого газа сорбируются полиэфиримидом значительно сильнее, чем молекулы неполярного азота. Так, коэффициент сорбции для углекислого газа составляет $55 \cdot 10^{-3}$ см^3/см^3·см рт. ст., в то время как для азота это значение более чем в 30 раз ниже и равно $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ см^3/см^3·см рт. ст. Все это оказывает сильное влияние на проницаемость материала пленки, вызывая ее увеличение от 0,10 до 3,1 Баррер при переходе от азота к углекислому газу. Очевидно, что в этом случае

лимитирующим свойством для проницаемости мембран Ultem-1000 является их способность сорбировать тот или иной газ. Этот же факт можно подтвердить и при сравнении газотранспортных свойств по другим газам. Так, азот обладает самой большой диффузией ($0{,}59 \cdot 10^{-8}$ см^2/с), однако самой низкой проницаемостью (0,10 Баррер). Это связано с низкими значениями сорбции азота ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$ см^3/см^3·см рт. ст.). В то же время метан демонстрирует почти такую же проницаемость (0,11 Баррер), как и азот. При этом его коэффициент диффузии является минимальным из всех изученных ($0{,}13 \cdot 10^{-8}$ см^2/с). Несмотря на это пленка не отличается сильно сниженной проницаемостью. Противоположное и положительное влияние на проницаемость оказывает достаточно высокая сорбция метана ($8{,}5 \cdot 10^{-3}$ см^3/см^3·см рт. ст.).

Таким образом, можно считать, что основное влияние на проницаемость пленок на основе Ultem-1000 оказывает фактор растворения газов в полимере.

Для определения пригодности использования материала для изготовления газоразделительных мембран проведено сравнение характеристик пленок с приведенными в литературных источниках. В последнее время при поиске газоразделительных мембран, пригодных для процесса синтеза аммиака, основное внимание исследователей сосредоточено на полиимидах. Именно они в своем большинстве определяют верхнюю границу диаграммы Робсона для смеси H_2/N_2 [36]. Благодаря наличию межмолекулярных донорно-акцепторных и π-π взаимодействий полиимиды обладают повышенной химической и термической устойчивостью, что особенно важно в контексте применения в процессах синтеза и разложения аммиака. Кроме того, высокая жесткость макроцепей полиимидов позволяет получать мембраны с высокой селективностью при сохранении приемлемой проницаемости [37]. В связи с этим очень важным является сравнение полученных Ultem-1000 пленок не столько с другими газопроницаемыми полимерами, сколько именно с полиимидными мембранами (табл. 2) [38…40].

Таблица 2

Газ	Ultem-1000 [38]	Ultem 1000 [данная работа]	SPI-0 [39]	BPADA-ODA [40]	BPADA-MDA [40]
He	8,4	7,5	-	-	-
H_2	8,4	7,3	8,9	8,9	8,3
CO_2	4,3	3,1	3,2	-	-
O_2	0,77	0,64	0,43	0,55	0,50
CH_4	0,13	0,11	0,040	-	-
N_2	0,10	0,10	0,056	0,084	0,076

Сравнение с литературными данными показывает, что полученные Ultem-1000 пленки являются конкурентоспособными в сравнении с другими полиимидными пленками. Коэффициенты проницаемости полученной полимерной пленки на основе Ultem-1000 оказываются наиболее близкими к пленке из того же полимера [38], полученной по похожей методике методом испарения из 5% масс. раствора в хлороформе. SPI-0 пленка демонстрирует более высокую проницаемость по гелию (8,9 Баррер против 7,3) и углекислому газу (3,2 Баррер против 3,1). По другим газам SPI-0 уступает в проницаемости пленкам из Ultem-1000. Пленки BPADA-ODA и BPADA-MDA также более проницаемы по водороду (8,9 и 8,3 Баррер соответственно против 7,3). Однако все рассматриваемые значения находятся примерно в одном диапазоне проницаемостей, легко сопоставимы друг с другом и отличаются друг от друга не более чем на 25%.

Важно отметить, что Ultem-1000 является промышленно доступным полимером, в то время как синтез других рассмотренных полиимидов на данном этапе не является промышленным процессом и связан с рядом трудностей. Так, SPI-0 пленка изготовлена из сополиимида, полученного по-

ка только в лабораторных условиях путем конденсационной полимеризации алициклического 2,3,5-трикарбоксициклопентил ацетатного диангидрида (TCDA) с диаминодифениловым эфиром (DADE) и бис(аминопропил)полидиметил силоксаном (BAS). Пленки BPADA-ODA и BPADA-MDA также являются образцами лабораторно полученных сополиимидов 4,4′-оксидианилина (ODA) или 4,4′-метилендианилина (MDA) с 3,3′,4,4′-бифенилтетракарбоновым диангидридом (BPADA). Таким образом, применение в качестве мембранного материала именно Ultem-1000 имеет большие преимущества с точки зрения экономичности процесса и возможности его внедрения в промышленный процесс.

После изучения свойств пленок на основе Ultem-1000 и установления их конкурентоспособности в газоразделительных процессах на основе данного полимера были сформованы половолоконные мембраны с разной степенью вытяжки (1,00 и 1,07). Полые волокна обладали плотной губчатой структурой. При этом толщина стенок мембраны составила 72 мкм (рис. 4).

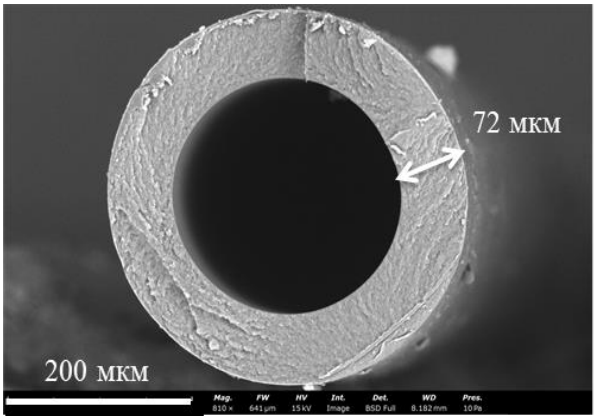


Рис. 4

Разница в степени вытяжки половолоконных мембран была не очень велика (1,00 и 1,07), в связи с чем она не оказала влияния на геометрические размеры и морфологические характеристики полученных волокон. При обеих степенях вытяжки СЭМ фотографии мембран были идентичными.

Газопроницаемость мембран исследована по ряду газов (водород, азот, кислород, метан, смеси метана и углекислого газа, гелий), позволяющих оценить разработанные мембраны с точки зрения их эффективности для различных задач (табл. 3).

Важно, что экспериментальные данные демонстрируют преимущество использования половолоконных мембран перед пленками при сохранении одной и той же степени вытяжки. Проницаемость волокон (степень вытяжки 1,00) немного превышает проницаемость пленок на основе Ultem: в 1,03 (по углекислому газу) и 2,54 раза (по гелию.

Таблица 3

Тип мембраны	Проницаемость по газу, GPU		
	Пленка	Полое волокно	Полое волокно
Толщина мембраны, мкм	19	72	72
Степень вытяжки	1,00	1,00	1,07
He	142	361	47,0
H_2	138	310	40,0
CO_2	59	61	11,0
O_2	12	17	4,4
CH_4	2,1	5	0,6
N_2	1,9	4	0,5

Наибольшей проницаемостью все исследованные мембраны обладают по гелию: 142, 361 и 47 GPU по полимерной пленке и двум типам волокон соответственно. Полученные образцы пленок и волокон с разной степенью вытяжки на основе Ultem-1000 демонстрируют снижение проницаемости по ряду газов: гелий, водород, углекислый газ, кислород, метан, азот. Так, проницаемости образцов при переходе от гелия к азоту уменьшаются практически на два порядка: от 142 до 1,9 GPU, от 361 до 4, от 47 до 0,5 GPU – для полимерной пленки и двух типов волокон соответственно.

Установлено, что несмотря на небольшие отличия в степени вытяжки волокон (1,00 и 1,07) и независимости от нее видимой морфологии, она оказывает значительное влияние на газопроницаемость. Увеличение степени вытяжки всего на 7% приводит к снижению проницаемости

мембран в 3,9 (по кислороду) и 8,3 (по метану) раза. Так, проницаемость по кислороду уменьшается от 17 до 4,4 GPU при увеличении степени вытяжки волокон от 1,00 до 1,07. Данный факт является нежелательным для мембранного разделения, так как один из важных параметров – это проницаемость мембран. Она определяет скорость разделения и возможность внедрения мембран в промышленные процессы.

Кроме проницаемости, еще одним важным параметром мембран является их идеальная селективность (табл. 4). Она характеризует пригодность мембран к разделению конкретных смесей и применению в определенных прикладных процессах.

Таблица 4

Тип мембраны		Применение газоразделительного процесса	Пленка	Полое волокно	Полое волокно
Степень вытяжки			1,00	1,00	1,07
Пара газов	H_2/N_2	Выделение водорода при каталитическом разложении аммиака	76	78	80
	He/CH_4	Добыча гелия из природного газа	65	72	78
	H_2/CH_4	Выделение водорода при его синтезе конверсией метана	63	62	67
	CO_2/N_2	Очистка газовых выбросов	32	15	22
	CO_2/CH_4	Разделение природного газа / биогаза	27	12	18
	O_2/N_2	Разделение воздуха	6	4	9

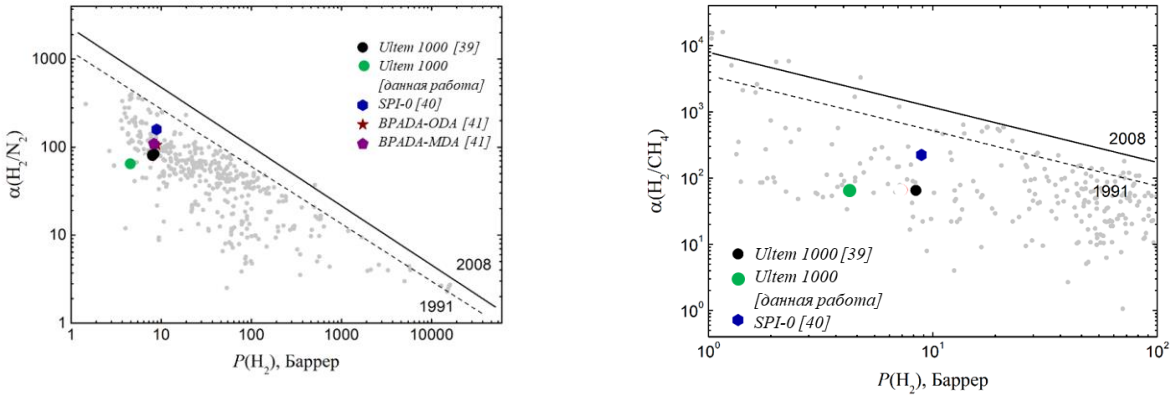
Все исследованные образцы, будучи изготовленными из одного и того же материала, имели примерно одинаковые идеальные селективности, а именно: 76-80 для смеси H_2/N_2, 65-78 по He/CH_4, 62-67 по H_2/CH_4, 15-32 по CO_2/N_2, 12-18 по CO_2/CH_4 и 4-9 по O_2/N_2. Разработанные мембраны являются перспективными для целого ряда прикладных задач. Наиболее высокие селективности мембраны демонстрируют для выделения водорода при разложении аммиака (76-80). Кроме этого, полученные мембраны перспективны при добыче гелия, в процессах выделения водорода, в процессе конверсии метана, при удалении CO_2 из природного газа, разделении воздуха. Мембраны возможно применять и при очистке газовых выбросов с разнообразных предприятий с удалением из воздуха углекислого газа. Этот факт может быть привлекательным в том числе и для текстильной промышленности.

Увеличение степени вытяжки половолоконных мембран от 1,00 до 1,07 в общем случае привело к повышению селективностей. Наиболее заметно данное увеличение проявилось для смеси, моделирующей процесс разделения воздуха (O_2/N_2): селективность увеличивается более чем в 2 раза – от 4 до 9. Важно отметить, что несмотря на малые численные значения селективностей Ultem-1000 мембраны все равно являются перспективными для данного процесса. Они могут быть использованы для получения азота, требующегося при синтезе аммиака. Верхняя граница селективностей мембран на основе различных полимеров немногим превышает значение, равное 10 [41]. В ряде процессов увеличение селективности оказывается гораздо менее значительным. Например, по смеси, характеризующей выделение водорода при каталитическом разложении аммиака (H_2/N_2), селективность увеличивается от 78 до 80. При выделении водорода после его получения методом паровой конверсии метана (H_2/CH_4) селективность мембран при повышении степени вытяжки растет от 62 до 67. Кроме того, перспективным оказывается выделение с помощью Ultem-1000 мембран гелия из природного газа. В данном случае селективность при увеличении степени вытяжки увеличивается от 72 до 78. Однако важно, что данное увеличение селективности сопровождается одновременном падением проницаемости по

гелию от 361 до 47 GPU (табл. 3). В целом падение проницаемости прослеживается по всем исследуемым газам.

Таким образом, повышение степени вытяжки полых волокон хоть и приводит к небольшому положительному эффекту по увеличению селективности, однако не является оправданным с точки зрения производительности мембран. В связи с этим волокно со степенью вытяжки 1,07 не будет далее рассматриваться при сравнении мембран на основе различных полимеров.

Для сравнения различных мембранных материалов с позиций сочетания проницаемости и селективности применяют диаграмму Робсона (рис. 5: а – для пар газов H_2/N_2, моделирующих процессы газоразделения для выделения водорода при разложении аммиака; б – H_2/CH_4 при получении водорода). На ней представлена условная верхняя граница, определяющая наилучшие существующие материалы для разделения конкретной пары компонентов [42].



а) H_2/N_2 б) H_2/CH_4

Рис. 5

На диаграмме Робсона разработанные половолоконные мембраны на основе Ultem-1000 со степенью вытяжки 1,00, а также другие полиимидные мембраны находятся в области высокоселективных материалов, что показывает перспективность их использования в процессах газоразделения, необходимых на различных стадиях производства аммиака. Кроме того, это определяет и направление дальнейших работ, которые должны быть направлены на поиск способов повышения проницаемости мембран, желательно без снижения их селективности.

ВЫВОДЫ

В работе впервые исследовано влияние степени вытяжки полых волокон на газотранспортные свойства мембран на основе промышленного полиэфиримида Ultem-1000.

Показано, что Ultem-1000 пленки не обладают видимой пористостью и являются сплошными. В связи с этим механизм транспорта газов через них определяется процессами растворения и диффузии. Выявлено, что сорбционная составляющая оказывает на проницаемость полимера более значительное влияние, чем диффузионная.

На основе исследованного материала созданы полые волокна. Они, как и пленки, представляют собой плотные полимерные слои. При степени вытяжки 1,00 полые волокна отличаются более высокими проницаемостями в сравнении с пленками, что подтверждает эффективность их использования. Показано, что увеличение степени вытяжки (от 1,00 до 1,07) хоть и приводит к повышению идеальных селективностей, но заметно снижает проницаемость мембран.

Разработанные Ultem-1000 мембраны в соответствии с диаграммами Робсона относятся к высокоселективным материалам

и являются сопоставимыми по своим характеристикам с ранее известными полиимидными мембранами. Их можно считать перспективными в процессах газоразделения, связанных с получением водорода и азота для синтеза аммиака, с выделением водорода при каталитическом разложении аммиака, а также выделением гелия из природного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алентьев А.Ю.* Мембранное газоразделение. Принципы, возможности и перспективы // Структура и динамика молекулярных систем. 2017. С. 9.

2. *Рокотянская В.В., Россинская М.В.* Анализ влияния антропогенных факторов промышленного производства на окружающую среду (на материалах легкой промышленности) // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 5: Экономика. 2011, (2). С. 253…260.

3. *Садретдинов И.Ф., Васильева С.В.* Совершенствование технологии производства аммиака // Булатовские чтения. 2021, 2. С. 98…100.

4. *Ibarrola Rivas M.J.* Estimating Future Global Needs for Nitrogen Based on Regional Changes of Food Demand // Agric. Res. Technol. Open Access J. 2017, 8 (2).

5. *Wan Z., Tao Y., Shao J. etc.* Ammonia as an Effective Hydrogen Carrier and a Clean Fuel for Solid Oxide Fuel Cells // Energy Convers. Manag. 2021, 228. P. 113729.

6. *Klerke A., Christensen C.H., Nørskov J.K., Vegge T.* Ammonia for Hydrogen Storage: Challenges and Opportunities // J. Mater. Chem. 2008, 18 (20). P. 2304.

7. *Zheng W., Cotter T.P., Kaghazchi P. etc.* Experimental and Theoretical Investigation of Molybdenum Carbide and Nitride as Catalysts for Ammonia Decomposition. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135 (9). P. 3458…3464.

8. *Li X., Ji W., Zhao J. etc.* Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO2, MCM-41, and SBA-15 // J. Catal. 2005, 236 (2). P. 181…189.

9. *Kojima Y. A* Green Ammonia A Green Ammonia Economy. 2013.

10. *Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P., Au C.T.* A Mini-Review on Ammonia Decomposition Catalysts for on-Site Generation of Hydrogen for Fuel Cell Applications // Appl. Catal. Gen. 2004, 277 (1–2). P. 1…9.

11. *Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A. etc.* Low-Temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation // Appl. Cata. B Environ. 2018, 226. P. 162…181. – https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039.

12. *Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F.* Ammonia for Hydrogen Storage; A Review of Catalytic Ammonia Decomposition and Hydrogen Separation and Purification // Int. J. Hydrog. Energy. 2019, 44 (7). P. 3580…3593.

13. *Langsam M.* Polyimides for gas separation // Polyimides CRC Press. 2018. P. 697…742.

14. *Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S. etc.* Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering // Progress in Polymer Science. 2019, 91. P. 80…125.

15. *Sarrigani G.V., Ding J., Ghadi A.E. etc.* Interfacially-confined polyetherimide tubular membranes for H2, CO2 and N2 separations // Journal of Membrane Science. 2022, 655. P. 120596.

16. *Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Русанов А.Л. и др.* Транспортные свойства полиэфиримидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 45(9). 2003. С. 1566…1573.

17. *Kamble A.R., Patel C.M. & Murthy Z.V.P.* Different 2D materials based polyetherimide mixed matrix membranes for CO2/N2 separation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020, 81. P. 451…463.

18. *Яснева Т.А., Варежкин А.В.* Разработка мембраны для выделения водорода из продуктов паровой конверсии метана // Успехи в химии и химической технологии. 2021, 35(9 (244)). С. 127…130.

19. *Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П.* Влияние структуры и конформационного состава на транспортные свойства полиэфиримидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2007, 49(1). С. 96…108.

20. *Крючкова С.В., Яблокова М.Ю., Алентьев А.Ю. и др.* Влияние химической структуры полимеров на их морфологию и газотранспортные свойства // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017, 58(3). С. 126…134.

21. *Browall W.R.* Ultrathin Polyetherimide Membrane and Gas Separation Process. 1979, P. 4156597.

22. *Xu Z., Croft Z.L., Guo D. etc.* Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation // Journal of Polymer Science. 2021, 59(11). P. 943…962.

23. *Чирков С.В., Кечекьян А.С., Белов Н.А. и др.* Механические и газотранспортные характеристики однородно деформированных пленок полиэфиримидов // Бутлеровские сообщения. 2016, Т. 48, №12. С. 54…59

24. *Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Chirkov S.V., Nikolaev A.Yu.* Change of microstructure of Ultem thin films under action of different method and their influence on physical properties // Polyimide and High Performance Polymers. Universite de Montpellier. 2018, 10. P. 81…103.

25. *Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu. etc.* Influence of swelling in supercritical carbon dioxide of Ultem and polyhexafluoropropyilene thin films on their gas separation properties: comparative analysis // Structural Chemistry. 2018, V. 29, 2. P. 457 … 466.

26. *Байков В.И., Примак Н.В.* Скорость проницания при селективном мембранном газоразделе-

нии // Инженерно-физический журнал. 2008, 81(3). С. 421…426.

27. *Alqaheem Y. & Alomair A.* Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation // Journal of the Chinese Chemical Society. 2019, 66(12). P. 1738…1744.

28. *Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М. и др.* Получение и свойства термопластичного частично кристаллического полиимида в ориентированном состоянии // Журнал прикладной химии. 2020, 93(1). С. 81…89.

29. *Sawada H., Takahashi Y., Miyata S. etc.* Gas transport properties and crystalline structures of poly (lactic acid) membranes // Transactions of the Materials Research Society of Japan. 2010, 35(2). P. 241…246.

30. *Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A. etc.* The influence of uniform deformation of Ultem-1000 polyetherimide films on their mechanical and gas transport characteristics // Petroleum Chemistry. 2016, 56 (11). С. 1074…1084.

31. *Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P.* Gas diffusion characteristics as criteria of nonequilibrium state of amorphous glassy polymers // Journal of Membrane Science. 2018, 547. P. 99...109.

32. *Цыркунов Е.С.* Применение мембранных установок получения азота в сфере авиатопливообеспечения // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2010, (160). С. 73…77.

33. *Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В.* Формование половолоконных мембран из полисульфона методом свободного прядения // Мембраны и мембранные технологии. 2016, 6 (2). С. 113…137

34. *Матвеев Д.Н., Кутузов К.А., Василевский В.П.* Влияние постфильерной вытяжки на морфологию половолоконных мембран из полисульфона // Мембраны и мембранные технологии. 2020, 10. (6). С. 373… 379.

35. *Акимов А.М., Котельникова С.А., Федорова С.А., Магдыч Е.А.* Теоретические основы мембранного разделения газовых смесей // Энергетические установки и технологии. 2020, 6(4). С. 112…116.

36. *Yáñez M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* Comparative Performance of Commercial Polymeric Membranes in the Recovery of Industrial Hydrogen Waste Gas Stream // Int. J. Hydrog. Energy. 2021, 46 (33). P. 17507…17521.

37. *Galizia M., Bye K.P.* Advances in Organic Solvent Nanofiltration Rely on Physical Chemistry and Polymer Chemistry // Front. Chem. 2018, 6. P. 511.

38. *Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A. et al.* The influence of uniform deformation of ultem-1000 polyetherimide films on their mechanical and gas transport characteristics // Petroleum Chemistry. 2016, 56 (11). P. 1074…1084.

39. *Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A.* Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block // Journal of Membrane Science. 2002, 206 (1-2). P. 149…163.

40. *Li Y. et al.* Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic polyimides // Journal of applied polymer science. 1996, 61 (5). P. 741…748.

41. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю.* Газоразделительные свойства слоев полианилина на пористых полиэтиленовых пленках // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005, 47(3). С. 524…530.

42. *Robeson L.M.* The Upper Bound Revisited // J. Membr. Sci. 2008, 320 (1–2). P. 390…400.

REFERENCES

1. *Alent'ev A. YU.* Membrannoe gazoraz-delenie. Principy, vozmozhnosti i perspektivy // Struktura i dinamika molekulyarnyh system. 2017. P. 9.

2. *Rokotyanskaya V.V., Rossinskaya M.V.* Analiz vliyaniya antropogennyh faktorov promyshlennogo proizvodstva na okruzhayushchuyu sredu (na materialah legkoj promyshlennosti) // Vestnik Adygejskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 5: Ekonomika. 2011, (2). P. 253…260.

3. *Sadretdinov I.F., Vasil'eva S.V.* Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva ammiaka // Bulatovskie chteniya. 2021, 2. P. 98…100.

4. *Ibarrola Rivas M.J.* Estimating Future Global Needs for Nitrogen Based on Regional Changes of Food Demand // Agric. Res. Technol. Open Access J. 2017, 8 (2).

5. *Wan Z., Tao Y., Shao J. etc.* Ammonia as an Effective Hydrogen Carrier and a Clean Fuel for Solid Oxide Fuel Cells // Energy Convers. Manag. 2021, 228. P. 113729.

6. *Klerke A., Christensen C.H., Nørskov J.K., Vegge T.* Ammonia for Hydrogen Storage: Challenges and Opportunities // J. Mater. Chem. 2008, 18 (20). P. 2304.

7. *Zheng W., Cotter T.P., Kaghazchi P. etc.* Experimental and Theoretical Investigation of Molybdenum Carbide and Nitride as Catalysts for Ammonia Decomposition. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135 (9). P. 3458…3464.

8. *Li X., Ji W., Zhao J. etc.* Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO2, MCM-41, and SBA-15 // J. Catal. 2005, 236 (2). P. 181…189.

9. *Kojima Y. A* Green Ammonia A Green Ammonia Economy. 2013.

10. *Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P., Au C.T.* A Mini-Review on Ammonia Decomposition Catalysts for on-Site Generation of Hydrogen for Fuel Cell Applications // Appl. Catal. Gen. 2004, 277 (1–2). P. 1…9.

11. *Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A. etc.* Low-Temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation // Appl. Cata. B Environ. 2018, 226. P. 162…181. – https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039.

12. *Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F.* Ammonia for Hydrogen Storage; A Review of Catalytic Ammonia Decomposition and Hydrogen Separation

and Purification // Int. J. Hydrog. Energy. 2019, 44 (7). P. 3580…3593.

13. *Langsam M.* Polyimides for gas separation // Polyimides CRC Press. 2018. P. 697…742.

14. *Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S. etc.* Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering // Progress in Polymer Science. 2019, 91. P. 80…125.

15. *Sarrigani G.V., Ding J., Ghadi A.E. etc.* Interfacially-confined polyetherimide tubular membranes for H2, CO2 and N2 separations // Journal of Membrane Science. 2022, 655. P. 120596.

16. *Alent'ev A.YU., YAmpol'skij YU.P., Rusanov A.L. etc.* Transportnye svojstva poliefirimidov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A, 45(9). 2003, P. 1566…1573.

17. *Kamble A.R., Patel C.M. & Murthy Z.V.P.* Different 2D materials based polyetherimide mixed matrix membranes for CO2/N2 separation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020, 81. P. 451…463.

18. *YAsneva T.A., Varezhkin A.V.* Razrabotka membrany dlya vydeleniya vodoroda iz produktov parovoj konversii metana // Uspekhi v himii i himicheskoj tekhnologii. 2021, 35(9 (244)). P. 127…130

19. *Kostina YU.V., Bondarenko G.N., Alent'ev A.YU., YAmpol'skij YU.P.* Vliyanie struktury i konformacionnogo sostava na transportnye svojstva poliefirimidov // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 2007, 49(1). P. 96…108.

20. *Kryuchkova S.V., YAblokova M.YU., Alent'ev A.YU. etc.* Vliyanie himicheskoj struktury polimerov na ih morfologiyu i gazotransportnye svojstva // Vestnik Mos-kovskogo universiteta. Seriya 2. Himiya. 2017, 58(3). P. 126…134.

21. *Browall W.R.* Ultrathin Polyetherimide Membrane and Gas Separation Process. 1979, P. 4156597.

22. *Xu Z., Croft Z.L., Guo D. etc.* Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation // Journal of Polymer Science. 2021, 59(11). P. 943…962.

23. *CHirkov S.V., Kechek'yan A.S., Belov N.A. etc.* Mekhanicheskie i gazotransportnye harakteristiki odnorodno deformirovannyh plenok poliefirimidov // Butlerovskie soobshcheniya. 2016, T. 48, №12. P. 54… 59.

24. *Alentiev A.Yu., Ronova I.A., Chirkov S.V., Nikolaev A.Yu.* Change of microstructure of Ultem thin films under action of different method and their influence on physical properties // Polyimide and High Performance Polymers. Universite de Montpellier. 2018, 10. P. 81 … 103

25. *Ronova I.A., Belov N.A., Alentiev A.Yu. etc.* Influence of swelling in supercritical carbon dioxide of Ultem and polyhexafluoropropylene thin films on their gas separation properties: comparative analysis // Structural Chemistry. 2018, V. 29, 2. P. 457 … 466.

26. *Bajkov V.I., Primak N.V.* Skorost' pronicaniya pri selektivnom membrannom gazorazdelenii // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. 2008, 81(3). P. 421…426.

27. *Alqaheem Y., Alomair A.* Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation // Journal of the Chinese Chemical Society. 2019, 66(12). P. 1738…1744.

28. *Vaganov G.V., Didenko A.L., Ivan'kova E.M. etc.* Poluchenie i svojstva termopla-stichnogo chastichno kristallicheskogo poliimida v orientirovanom sostoyanii // ZHurnal prikladnoj himii. 2020, 93(1). P. 81…89.

29. *Sawada H., Takahashi Y., Miyata S. etc.* Gas transport properties and crystalline structures of poly (lactic acid) membranes // Transactions of the Materials Research Society of Japan. 2010, 35(2). P. 241…246.

30. *Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A. etc.* The influence of uniform deformation of Ultem-1000 polyetherimide films on their mechanical and gas transport characteristics // Petroleum Chemistry. 2016, 56 (11). C. 1074…1084.

31. *Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P.* Gas diffusion characteristics as criteria of nonequilibrium state of amorphous glassy polymers // Journal of Membrane Science. 2018, 547. P. 99...109.

32. *Cyrkunov E. S.* Primenenie membrannyh ustanovok polucheniya azota v sfere aviatoplivoobespecheniya // Nauchnyj vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta grazhdanskoj aviacii. 2010, (160). P. 73…77.

33. *Bil'dyukevich A.V., Plisko T.V., Usoskij V.V.* Formovanie polovolokonnyh membran iz polisul'fona metodom svobodnogo pryadeniya // Membrany i membrannye tekhnologii. 2016, 6 (2). P. 113…137

34. *Matveev D.N., Kutuzov K.A., Vasilevskij V.P.* Vliyanie postfil'ernoj vytyazhki na morfologiyu polovolokonnyh membran iz polisul'fona // Membrany i membrannye tekhnologii. 2020, 10. (6). P. 373… 379.

35. *Akimov A.M., Kotel'nikova S.A., Fedorova S.A., Magdych E.A.* Teoreticheskie osnovy membrannogo razdeleniya gazovyh smesej // Energeticheskie ustanovki i tekhnologii. 2020, 6(4). P. 112…116

36. *Yáñez M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* Comparative Performance of Commercial Polymeric Membranes in the Recovery of Industrial Hydrogen Waste Gas Stream // Int. J. Hydrog. Energy. 2021, 46 (33). P. 17507…17521.

37. *Galizia M., Bye K.P.* Advances in Organic Solvent Nanofiltration Rely on Physical Chemistry and Polymer Chemistry // Front. Chem. 2018, 6. P. 511.

38. *Chirkov S.V., Kechekyan A.S., Belov N.A. et al.* The influence of uniform deformation of ultem-1000 polyetherimide films on their mechanical and gas transport characteristics // Petroleum Chemistry. 2016, 56 (11). P. 1074…1084.

39. *Nakagawa T., Nishimura T., Higuchi A.* Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block // Journal of Membrane Science. 2002, 206 (1-2). P. 149…163.

40. *Li Y. et al.* Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic poly-

imides // Journal of applied polymer science. 1996, 61 (5). P. 741…748.

41. *El'yashevich G.K., Rozova E.YU.* Gazorazdelitel'nye svojstva sloev polianilina na poristyh polietilenovyh plenkah // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 2005, 47(3). P. 524…530.

42. *Robeson L.M.* The Upper Bound Revisited // J. Membr. Sci. 2008, 320 (1–2). P. 390…400.

Рекомендована лабораторией №18 полимерных мембран Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Поступила 12.12.24.