

УДК 542.816

ПОЛИДИМЕТИЛСИЛАЛКИЛЕН-ДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ ИЗ РЕАКЦИОННЫХ ВОДНЫХ СРЕД

© 2016 г. И. Л. Борисов*, Н. В. Ушаков, В. В. Волков, Е. Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 27.05.2016 г.

Полидиметилсилдиметилен-диметилсилоксан (ПСДМС) и полидиметилсилтриметилен-диметилсилоксан (ПСТМС) впервые исследованы в качестве первапорационных мембранных материалов для выделения бутанола из водных сред. Разработаны новые методики синтеза, позволяющие получать мономеры – 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дисициклопентан (**1**) и 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисициклогексан (**2**) с высокими выходами и чистотой, необходимой для последующей полимеризации. Найдена оптимальная концентрация сшивающего агента 5% (ТЭОС), которая обеспечивает максимальную степень сшивки при сохранении высоких значений фактора разделения и потока пермеата. Показано, что селективность проницаемости бутанол-вода для ПСДМС в 1.5, а PSTMS почти в 2 раза превышает селективность промышленного мембранного полимера – ПДМС при сопоставимых значениях коэффициента проницаемости по бутанолу.

Ключевые слова: циклокарбосилоксаны, полидиметилсилалкилен-диметилсилоксаны, мембраны, термопервапорация, оксигенаты.

DOI: 10.7868/S0028242116060022

Кислородосодержащие добавки к моторным топливам (оксигенаты) – высокоэффективные промышленно применяемые антидетонаторы. Согласно техническому регламенту таможенного союза [1], допускается использование только антидетонаторов на основе ароматических аминов и оксигенатов.

В то же время оксигенаты являются загрязняющими веществами в стоках процесса Фишера–Тропша, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. К примеру, стоки установок дегидрирования и изомеризации углеводородов, а также производства бутилового спирта загрязнены спиртами C_1 – C_7 в концентрации примерно 15 г/л и биохимически очищаются до концентрации 6 г/л, после чего сбрасываются в водоемы [2]. Стоки производства Фишера–Тропша разделяются, с использованием выделяющегося в процессе реакции тепла, на пар и обедненную по оксигенатам воду. При этом обогащенный оксигенатами пар возвращают в процесс и превращают в углеводороды, а обедненная по органике реакционная вода подвергается биоочистке [2].

Однако в приведенных примерах оксигенаты не выделяются, как продукт высокой добавочной стоимости, а утилизируются бактериями или превращаются в углеводороды, что нецелесообразно с экологической и экономической точки зрения, поэтому существует проблема эффективного вы-

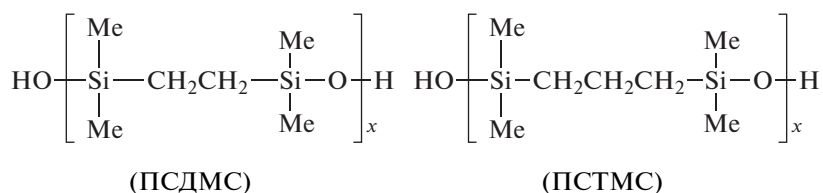
деления и концентрирования оксигенатов, растворенных в реакционных водных средах. В описанных процессах всегда выделяется большое количество низкопотенциального тепла, которое может быть использовано для создания движущей силы разделительных процессов выделения оксигенатов из реакционной воды. Данная проблема входит в научно-технологические российские и мировые приоритеты [3].

Для решения задачи выделения оксигенатов из реакционных водных сред нами впервые предлагается использовать один из вариантов первапорации (испарения через мембрану), а именно термопервапорацию (ТПВ), которая в последнее время является перспективным методом выделения спиртов из водных сред наряду с экстракцией и адсорбцией [4]. В случае ТПВ конденсация продукта осуществляется на холодной стенке непосредственно в мембранном модуле при атмосферном давлении. Этот термобарьерный способ первапорационного разделения жидкостей обеспечивает достаточную движущую силу процесса выделения оксигенатов путем снижения расстояния от мембраны до поверхности конденсации даже при относительно небольшой разнице в температурах жидкого сконденсированного пермеата и разделяемой смеси. Для создания движущей силы процесса ТПВ может быть использовано низкопотенциальное тепло, образующееся в

отходящих технологических средах, например, процесса Фишера–Тропша.

В настоящее время в промышленности для выделения кислородсодержащих органических веществ из водных сред применяются первапорационные мембраны (ПМ) на основе силиконовых каучуков (прежде всего, ПДМС) [5, 6], которые не обеспечивают достаточно высокую селективность, чтобы сделать первапорационное разделение конкурентоспособным по сравнению с традиционным разделением жидкостей дистилляцией [5].

Цель данной работы – создание силиконовых материалов с повышенной селективностью в процессе термопервапорационного выделения оксигенатов из водных сред и изучение их транспортных свойств на модельной разделяемой системе вода/бутанол.



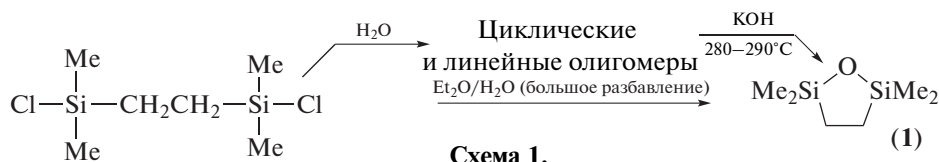
Для получения высокомолекулярных ПСДМС и ПСТМС (как и полисилоксанов) полимеризацией с раскрытием цикла требуются соответствующие циклические мономеры высокой степени чистоты: соответственно 2,2,5,5-тетраметил-1-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материалов мембран выбраны полидиметилалкиленсилоксаны, содержащие в основной цепи как силалкиленовые, так и силоксановые фрагменты, имеющие повышенную селективность по органическим парам по сравнению с ПДМС [7] и поэтому перспективные в качестве материалов ПМ.

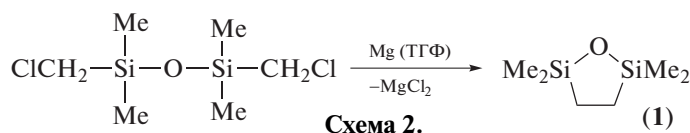
Для изготовления ПМ использованы два соседних полимер-гомолога, основные цепи которых отличаются на одну метиленовую группу: полидиметилсилдиметилен-диметилсилоксан (ПСДМС) и полидиметилсилтриметилен-диметилсилоксан (ПСТМС). Они представляют собой гибридные полимеры с мономерными звеньями из соответственно силдиметиленовой ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$) и силтриметиленовой ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$) групп и силоксановой связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и имеют на концах цепей силанольные гидроксильные группы:

окса-2,5-дисилациклопентан (**1**) и 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисилациклогексан (**2**). Мы оценили три возможных способа синтеза **1**, два из которых основаны на реакциях циклизации с образованием силоксановой связи (схема 1):



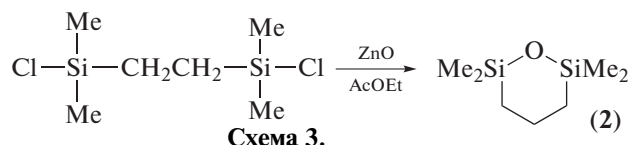
Первый способ [8] позволяет получать выход **1** после фракционирования не более 70% при чистоте ~97%, а выход **1** по второму способу [9] обычно не превышает 55–60%. В обоих случаях мономер **1** требует дополнительной четкой ректификации. Использованный в настоящей работе метод синтеза

соединения **1**, основан на повышенной склонности реагентов Гриньяра из хлорметильных силоксановых производных кремния в ТГФ взаимодействовать со связью CH_2-Cl по типу реакции Вюрца [10–12] и может быть отражен схемой 2:



Целевой **1** легко выделяется перегонкой (выходы не менее 82) и требует только обычной перегонки с гидрида кальция непосредственно перед полимеризацией.

Для синтеза шестичленного 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисилациклогексана (**2**) нами модифицирована известная реакция 1,3-бис(диметилхлорсил)пропана с ZnO [13] (схема 3):



Оказалось, что получасовой прогрев в вакууме (200°C) реакционной колбы с ZnO и последующее заполнение колбы аргоном непосредственно перед реакцией существенно увеличивают скорость последней и выход целевого циклокарбосилоксана **2**.

Для получения ПСДМС полимеризацией с раскрытием цикла была использована анионная полимеризация **1** [14], инициируемая гидроокисью тетрабутиламмония без растворителя при комнатной температуре. Для полимеризации мономера **2** более эффективной оказалась катионная полимеризация под действием трифторметилсерной кислоты (CF₃SO₃H) [13]. Наличие концевых гидроксильных групп в ПСДМС и ПСТМС определило метод приготовления из них ПМ, основанный на их контролируемой сшивке реакцией с тетраэтоксисилоаном [15].

Определение чистоты полученных мономеров проводили хроматографическим методом с использованием капиллярной колонки длиной 50 м на приборе Finnigan MAT 95 XL. Молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ на приборе "Waters" (колонка Stiralgel HR 5е диаметром 7.8 мм, длина 300 мм, подвижная фаза — толуол, скорость подачи — 1 мл/мин при 20°C; калибровка по полистирольным стандартам). Растворители марки х.ч. перед использованием перегоняли.

Синтез 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дисила-ацциклопентана (1) реакцией 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксана с магнием в ТГФ. Трехгорлую круглодонную колбу с градуированной капельной воронкой, насыпной воронкой с дозатором и помещенной в нее мелкой магниевой стружкой (13.365 г; 0.55 г-ат), соединяли через верх холодильника с распределительной гребенкой вакуумной установки; вакуумировали (~0.05 мм) 10 мин, прогревая саму колбу и магний коптящим пламенем газовой горелки. В остывшую и заполненную аргоном колбу внесли магнитную мешалку, а в капельную воронку добавили из сосуда Шленка часть специально подготовленного (без растворенного воздуха) раствора 0.45 моля 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксана и 0.045 моля 1,2-дибромэтана в 900 мл ТГФ. В колбу добавляли ~0.7 г магния и ~60 мл приготовленного раствора. Смесь перемешивали при нагревании до почти полного растворения внесенной порции магния. Нагрев прекращали и реакционную смесь охлаждали до 35–40°C, вносили следующие ~0.7 г магния и следующие ~60 мл раствора, нагревали и вновь добивались растворения магния. Всего было добавлено по 25 порций магния и раствора силоксана. Через 17 ч в колбе находилось значительное количество осадка дихлорида магния, поэтому

перемешивание при кипячении вели еще 5 ч. К холодной реакционной смеси добавляли 470 мл сухого петролейного эфира (40–70°C), размешивали и профильтровали через пористый стеклянный фильтр; осадок дважды промыли. После отгонки растворителем получен целевой **1** (т. кип. 124°C) с чистотой 99.6% и выходом 82%.

Синтез 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисила-ацциклогексана (2). Синтез вели, помещая в трехгорлую колбу 18.72 г (0.24 моля) порошкообразного ZnO и в течение 30 мин прогревая его в вакууме при ~200°C. Остывшую колбу заполняли аргоном, вносили магнитную мешалку и 90 мл абсолютного (освобожденного от воды, спирта и уксусной кислоты) этилацетата. При интенсивном перемешивании из капельной воронки медленно (так, чтобы температура не поднималась выше 35–40°C) добавляли раствор 35.7 г (0.151 моля) 1,3-бис(диметилхлорсил)пропана в 175 мл этилацетата (~45 мин). Далее 2.0 ч перемешивали при комнатной температуре и кипятили в течение 40 мин. К остывшей реакционной смеси добавили 0.5 л гексана и 200 мл воды; органическую фазу отмыли водой до нейтральной реакции и высушили безводным CaCl₂. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегоняли из колбы Кляйзена с дефлегматором. Получено 16.5 г (выход 76%) целевого 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-2,6-дисилаацциклогексана (**2**). После повторной перегонки чистота **2** 99.8%.

Методики анионной полимеризации мономера **1** и катионной полимеризации мономера **2** подробно описаны в [7]. Выход ПСДМС 73–82%; M_w 1.01 × 10⁵–1.2 × 10⁵ (M_w/M_n = 2.4–2.83), выход ПСТМС 77–93%; M_w 9.85 × 10⁵–1.35 × 10⁵ (M_w/M_n = 1.6–1.92).

Подробная методика приготовления ПМ из ПСДМС и ПСТМС также описана в работе [7]. В отдельных емкостях готовили гексановые растворы полимеров, сшивающего агента (тетраэтоксисилана — ТЭОС) и катализатора (диметилдиэнодеканат олова). Раствор полимера фильтровали через микрофильтр, добавляли к нему растворы ТЭОС и катализатора и интенсивно перемешивали 1 ч. Соотношение полимер: ТЭОС: катализатор варьировалось 10 : 0.33 : 0.2. Полученный гомогенный раствор отливали на целлофан и сушили 72 ч при ~20°C, а затем 5 ч в вакуумном шкафу при 80°C. На основе полимеров ПСДМС и ПСТМС были получены мембраны **МI** и **МII** соответственно. Толщину пленок варьировали в интервале 20–22 мкм. Диаметр пленок составлял 7.5 см.

Термопервапорация. Термопервапорационные эксперименты проводили на специальной установке [16] при температуре смеси $T_{\text{разд}} = 60(\pm 0.2)^\circ\text{C}$. Пермеат конденсировался при температуре $T_{\text{конд}} = 10^\circ\text{C}$. Концентрацию бутанола в разделяемой смеси и пермеате определяли на хроматографе Кристаллюкс 4000 М с использованием детектора по теплопроводности на

насадочной колонке с сорбентом Porapak Q. Температура испарителя, колонки и детектора составляли, соответственно, 230, 180 и 230°C, расход газа носителя (гелий) — 30 мл/мин. Для гомогенизации двухфазные водно-бутанольные смеси разбавляли водой.

Общий поток пермеата определяли весовым методом. Процесс первапорации характеризовали с помощью следующих параметров: общий поток пермеата и фактор разделения.

Общий поток пермеата (J) рассчитывали по формуле: $J = \frac{M}{St}$, кг/м² ч, где M — общая масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за известный промежуток времени t (ч).

Фактор разделения (α) определяли как:

$\alpha = \frac{y_o x_w}{y_w x_o}$, где x_o и x_w — массовые доли органического компонента и воды в разделяемой смеси, а y_o и y_w — массовые доли органического компонента и воды в выделенном продукте (пермеате).

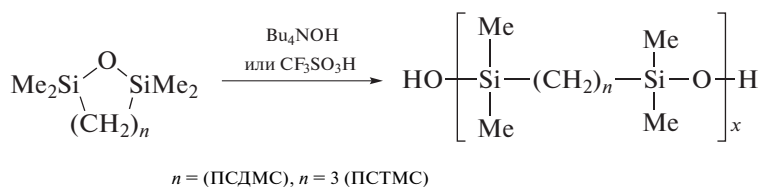
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованный в настоящей работе и приведенный в экспериментальной части метод синтеза мономера **1** достаточно прост, т.к. нуклеофильная атака по атому углерода хлорметильной группы в 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксане довольно легко приводит к замещению атомов хлора [10–12]. Однако, для достижения высоких выходов **1** должны соблюдаться три основных требования: во-первых, для проведения этого синтеза следует поль-

зоваться сухим аргоном высокой степени чистоты, что вызвано легкой окисляемостью реагента Гриньяра SiCH_2MgCl [17, 18]; во-вторых, начальная концентрация исходного бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана не должна превышать 0.3 мол/л, что обеспечивает преимущественное протекание внутримолекулярной реакции циклизации; нагревание реакционной смеси после внесения очередной порции реагентов, что обеспечивает протекание обеих стадий — образование связи C—MgCl и ее внутримолекулярную реакцию по связи C—Cl с замыканием пятичленного цикла. При этом образование инертного в этих условиях мономера **1** снижает исходную концентрацию 1,3-бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилоксана в реакционной смеси, что также способствует циклизации. Главные достоинства этого метода — возможность получения **1** с высокой чистотой без привлечения четкой ректификации или препаративной хроматографии.

Модификация методики синтеза мономера **2**, заключающаяся в вакуумной сушке ZnO и проведении реакции в атмосфере аргона, также позволяет увеличить выход этого мономера и получить его с высокой степенью чистоты только с помощью перегонки. Уже после второй перегонки чистота **2** достигает 99.8%.

Оба типа полимеризации (анионная мономера **1** и катионная мономера **2**) приводят к полисилалкилен-силоксанам с концевыми гидроксильными (силанольными) группами и оба эти процесса могут быть представлены одной следующей ниже схемой:



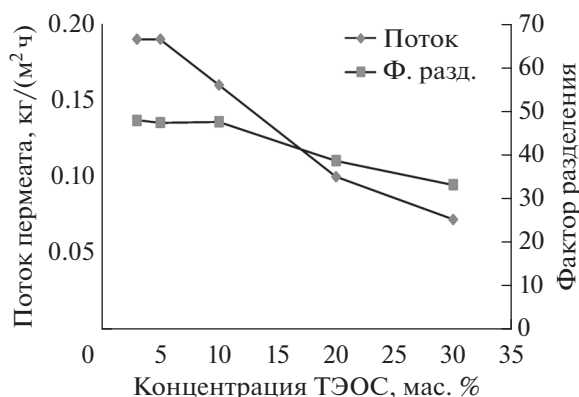
Так как ПСДМС и ПСТМС представляют собой бесцветные вязкие маслообразные продукты с низкими температурами стеклования, например, для ПСДМС $T_g = -88^\circ\text{C}$ (по нашим данным его $T_g = -89.5^\circ\text{C}$), то для приготовления из них прочных ПМ требуется сшивка. Увеличивая степень сшивки полимера, мы улучшаем его механические свойства. Однако известно, что при повышении степени сшивки снижается производительность силоксановых мембран [19]. Поэтому в данной работе мы исследовали влияние количества сшивающего агента в композиции на термопервапорационные свойства мембран.

На рисунке представлены зависимости потока пермеата и фактора разделения от концентрации сшивающего агента в процессе термопервапорационного разделения 1% водного раствора бутанола. Видно, что при концентрации ТЭОС менее 5% термопервапорационные характеристики практи-

чески не изменяются. При увеличении концентрации сшивающего агента выше 5% начинает снижаться поток пермеата, а более 10% снижается и фактор разделения. Снижение потока пермеата можно объяснить уменьшением подвижности макромолекул полимера при сшивке, что должно привести к снижению коэффициентов диффузии пенетрантов в мембране. Также с увеличением степени сшивки снижается сорбционная способность материала, что должно привести к понижению потока пермеата [19].

Таким образом, для формования ПМ из всех исследованных полимеров была выбрана концентрация сшивающего агента 5%, которая обеспечивает максимальную степень сшивки при сохранении ТПВ характеристик мембраны.

В табл. 1 приведены значения потока при ТПВ разделения 1%-ного водного раствора бутанола для мембран на основе поликарбосилоксанов а



Зависимость термопервапорационных характеристик сплошных ПСДМС от концентрации сшивающего агента (ТЭОС). Соединительные линии проведены для наглядности.

также мембраны ПДМС, приведенной в качестве образца сравнения.

Из табл. 1 видно, что с увеличением длины углеводородного фрагмента в основной цепи фактор разделения смеси бутанол/вода увеличивается практически в 2 раза; при этом поток бутанола снижается всего на 35%. По-видимому, это связано с увеличением гидрофобной составляющей силалкиленового фрагмента. Известно, что введение алкильных заместителей в боковую цепь полисилоксана приводит к повышению селективности материала по органическим компонентам, однако при этом значительно падает его проницаемость [20]. Первапорационные материалы,

предложенные в данной работе, лишены этого недостатка, что говорит об их перспективности для выделения оксигенатов из водных сред по сравнению с замещенными полисилоксанами.

Данные по выделению органических соединений из водных сред методом ТПВ очень малочисленны. Для того чтобы сравнивать результаты, полученные в различных условиях, в том числе в вакуумной первапорации, данные представлялись в терминах проницаемости и селективности проницаемости, которые рассчитывали по следующим выражениям:

$$\left(\frac{P_i}{l}\right) = \frac{J_i}{M_{wi}(p_i^f - p_i^p)}$$

$$\alpha_i^p = \left(\frac{P_i}{l}\right) / \left(\frac{P_w}{l}\right)$$

где $\left(\frac{P_i}{l}\right)$ $\left(\frac{P_w}{l}\right)$ — проницаемость i -го компонента и проницаемость воды, M_{wi} — молекулярная масса i -го компонента, p_i^f и p_i^p — давление паров i -го компонента в разделяемой смеси и пермеате, α_i^p — селективность проницаемости i -го компонента относительно воды. Давление паров бутанола и воды рассчитывали по методике, приведенной в работе [21]. Коэффициент проницаемости получали как произведение проницаемости на толщину мембраны и переводили в барреры. Бэйкер и др. [22] считают такой способ представления результатов наиболее правильным.

В табл. 2 приведено сравнение коэффициентов проницаемости предложенных мембран, сплошной пленки ПДМС 400 мкм, лучших образ-

Таблица 1. Сравнительное тестирование гидрофобных мембран в процессе термопервапорации 1%-ного раствора *n*-бутанола в воде, T на входе 60°C ; T конденсата 10°C , толщина мембран составляла 40 ± 2 мкм

Материал мембраны	Поток пермеата, кг/м ² ч	Фактор разделения	Поток бутанола, кг/м ² ч
ПСТМС	0.13	63	0.05
ПСДМС	0.19	47	0.06
ПДМС	0.31	36	0.08

Таблица 2. Сравнение транспортных характеристик гидрофобных первапорационных силиконовых мембран

Материал мембраны	$P_{\text{ВнОН}}$, баррер	P_w , баррер	Селективность	Пересчитано по данным
ПСТМС 40 мкм	25700	7900	3.3	^a Настоящая работа
ПСДМС 40 мкм	31100	12800	2.5	^a Настоящая работа
ПДМС 40 мкм	42000	22600	1.9	^a Настоящая работа
ПДМС 400 мкм	49300	22300	2.0	^b [24]
ПДМС 30 мкм на ПВДФ	61300	35600	1.7	^b [25]
ПДМС 10 мкм на керамике	92500	56500	1.6	^b [26]
ПДМС 4 мкм на ПАН	24600	29400	0.8	^b [27]
Pervatech PDMS	—	—	0.7	^a [28]

^a Термопервапорация. ^b Вакуумная первапорация.

цов композиционных ПДМС мембран представленных в научной литературе [23].

Как можно видеть из табл. 2, коэффициенты проницаемости для пленок ПДМС в ТПВ и в вакуумной первапорации близки, что говорит о применимости данного способа представления данных. При нанесении селективного слоя ПДМС на пористые подложки наблюдаются отклонения от значений коэффициентов проницаемости полученных для пленок как в сторону увеличения [25, 26], так и в сторону уменьшения [27]. Как считают авторы [26] решающую роль для транспортных свойств мембраны играют такие факторы как вязкость раствора ПДМС при нанесении, размер пор и структура пористой подложки. Селективность проницаемости снижается с уменьшением толщины мембраны и для мембран со слоем ПДМС менее 10 мкм становится меньше 1. Для мембран с толщиной слоя ПДМС больше 10 мкм селективность варьирует в пределах 1.6–2.0. Стоит отметить, что селективность для ПСДМС в 1.5, а ПСТМС почти в 2 раза превышает селективность ПДМС мембран при сопоставимых значениях коэффициентов проницаемости по бутанолу. Таким образом, изменяя в основной цепи длину углеводородного фрагмента полициклокарбосилоксанов, можно создавать мембраны с заданными первапорационными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены первапорационные свойства мембран на основе полидиметилсилалкилен-диметилсилоксанов на модельной разделяемой системе вода/бутанол. Предложен новый метод синтеза мономера **1** из бис(хлорметил)тетраметилдисилоксана и магния в ТГФ, обеспечивающий высокий выход и высокую степень чистоты **1**. Модификация синтеза мономера **2** дает возможность увеличить его выход и поднять чистоту до 99.8%. На основе мономеров **1** и **2** катионной и анионной полимеризацией синтезированы образцы полимеров с высокой молекулярной массой ПСДМС M_w 1.01×10^5 – 1.2×10^5 ($M_w/M_n = 2.4$ – 2.83), ПСТМС, $M_w = 9.85 \times 10^5$ – 1.35×10^5 ($M_w/M_n = 1.6$ – 1.92). Изучено влияние количества сшивающего агента в композиции на термопервапорационные свойства мембран. Найдена оптимальная концентрация сшивающего агента в 5% (ТЭОС), которая обеспечивает максимальную степень сшивки при сохранении высоких значений фактора разделения и потока пермеата. Установлено, что с увеличением длины углеводородного фрагмента в основной цепи фактор разделения смеси бутанол/вода увеличивается практически в 2 раза, при этом поток бутанола снижается всего на 35%. Показано, что селективность проницаемости бутанол-вода для ПСДМС в 1.5, а ПСТМС почти в 2 раза превышает селективность материала промышленных первапорационных мембран (ПДМС) при сопоставимых значениях коэффициента проницаемости по бутанолу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-08-06906.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту” (ТР ТС-013-2011).
2. *Degremont*. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. пер. с фр. СПб.: Новый журнал, 2007. Т. 1. С. 143–147. (920 с.)
3. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 года № 321 Об утверждении государственной программы Российской Федерации “Энергоэффективность и развитие энергетики” (с изменениями на 7 декабря 2015 года).
4. *Huang H.J., Ramaswamy S.* // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Т. 132. С. 513.
5. *Vane L.M.* // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2005. Т. 80. № 6. С. 603.
6. *Liu G., Wei W., Jin W.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013. Т. 2. № 4. С. 546.
7. *Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 1020.
8. *Piccoli W.A., Haberland G.G., Merker R.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Т. 82. С. 1883.
9. Пат. 3041362 США. 1962. // *Chem. Absr.* 1963. 58. 1558.
10. *Wittenberg D., Gilman H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Т. 74. С. 5091.
11. *Hauser C.R., Hance C.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Т. 80. С. 2677.
12. *Greber G., Metzinger L.* // *Makromol. Chem.* 1960. Т. 39. С. 226.
13. *Interrante L.V., Shen Q., Li J.* // *Macromol.* 2001. Т. 34. С. 1545.
14. *Samara M., Loy D.A.* // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., Polym. Chem.* 1998. Т. 39. С. 599.
15. *Li L., Xiao Z., Tan S., Pu L., Zhang Z.* // *J. Membr. Sci.* 2004. Т. 243. С. 177.
16. *Borisov I.L., Volkov V.V.* // *Sep. Purif. Techn.* 2015. Т. 146. С. 33.
17. *Pump J., Rochow E.G., Wannagat U.* // *Angew. Chem.* 1963. Т. 75. С. 374.
18. *Eisch J.J., Hask G.R.* // *J. Org. Chem.* 1964. Т. 29. С. 254.
19. *Nguyen Q.T., Bendjama Z., Clément R., Ping Z.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Т. 2. № 3. С. 395.
20. *Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J.* // *J. Polym. Sci. B.* 1987. Т. 25. № 6. 1263.
21. *Borisov I.L., Volkov V.V., Kirsh V.A., Roldugin V.I.* // *Petrol. Chem.* 2011. Т. 51. С. 542.
22. *Baker R.W., Wijmans J.G., Huang Y.* // *J. Membr. Sci.* 2010. Т. 348. № 1. С. 346.
23. *Wei W., Jin W.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013. Т. 2. № 4. С. 546.
24. *Mulder M.H.V.* *Basic Principles of Membrane Technology.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1990. (520).
25. *Li S.F., Qin F., Qin P.Y., Karim M.N., Tan T.W.* // *Green Chem.* 2013. Т. 15. № 8. С. 2180.
26. *Dong Z., Liu G., Liu S., Liu Z., Jin W.* // *J. Membr. Sci.* 2014. Т. 450. С. 38.
27. *Niemisto J., Kujawski W., Keiski R.L.* // *J. Membr. Sci.* 2013. Т. 434. С. 55.
28. *Kujawska A., Kujawski J., Bryjak M., Kujawski W.* // *Chem. Eng. Process.: Proc. Intens.* 2015. Т. 94. С. 62.