

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **034734**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.03.13**

(51) Int. Cl. **B01D 69/08** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201690609**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.09.30**

---

(54) **ПОЛОВОЛОКОННАЯ МЕМБРАНА ИЗ АСИММЕТРИЧНО МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА С ПОВЫШЕННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРА**

---

(31) **61/884,548**

(56) **US-A1-20130152793**

(32) **2013.09.30**

**WO-A1-2012148563**

(33) **US**

**US-A1-20110316181**

(43) **2017.01.30**

(86) **PCT/US2014/058329**

(87) **WO 2015/048754 2015.04.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДЖОРДЖИЯ ТЕК РИСЁЧ  
КОРПОРЕЙШН (US); ШЕЛЛ  
ИНТЕРНАЦИОНАЛЕ РИСЁЧ  
МААТСАПШЕЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Бхуваниа Нитеш, Корос Уилльям  
Джон, Уилльямс Пол Джейсон (US)**

(74) Представитель:  
**Осипов К.В., Хмара М.В., Рыбаков  
В.М., Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С.,  
Новоселова С.В., Липатова И.И.,  
Дощечкина В.В. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к полволоконной мембране из асимметрично модифицированного углеродного молекулярного сита (CMS) с улучшенными эксплуатационными свойствами разделения газов, а также к способу получения полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS с улучшенными эксплуатационными свойствами разделения газов. Способ включает обработку полимерного волокна-предшественника перед пиролизом раствором, содержащим модифицирующий агент. Концентрация модифицирующего агента в растворе может быть выбрана таким образом, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с нужной комбинацией свойств газовой проницаемости и селективности. Затем обработанное волокно-предшественник подвергают пиролизу с формированием полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS с улучшенной газовой проницаемостью.

---

**034734 B1**

**034734 B1**

## Предшествующий уровень техники

### Область изобретения

Данное изобретение в целом относится к мембранам из модифицированного углеродного молекулярного сита (модифицированного CMS, от англ. "carbon molecular sieve"), а более конкретно к половолоконным мембранам из асимметрично модифицированного CMS.

### Описание уровня техники

Мембраны из углеродного молекулярного сита ("carbon molecular sieve", CMS) продемонстрировали большой потенциал для разделения газов, например для удаления диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и других кислых газов из потоков природного газа. Половолоконные мембраны из асимметричного CMS являются предпочтительными для крупномасштабных применений с высоким давлением.

Асимметричные половолоконные мембраны имеют потенциал в обеспечении потоков высокой плотности, необходимых для продуктивного разделения, благодаря уменьшению разделяющего слоя вплоть до тонкой цельной оболочки на наружной поверхности мембраны. Асимметричная поляя морфология, т.е. тонкая цельная оболочка, поддерживаемая пористым базовым слоем или подложкой, обеспечивает прочность и гибкость волокон, благодаря чему они могут выдерживать большие трансмембранные перепады давления. Кроме того, асимметричные половолоконные мембраны обеспечивают высокое соотношение площади поверхности к объему.

Половолоконные мембраны из асимметричного CMS содержат тонкий и плотный поверхностный слой, поддерживаемый пористой подложкой. Асимметричные полимерные полые волокна, или волокна-предшественники, обычно формируют согласно способу формования путем сухой струи/мокрой закалки, также известному как процесс образования полусухой фазы разделения или процесс сухо-мокрого формования. Затем волокна-предшественники подвергают пиролизу при температуре, превышающей температуру стеклования полимера, чтобы получить половолоконные мембраны из асимметричного CMS.

Полимерный раствор, используемый для формования асимметричного полого волокна, называется прядильным раствором. Во время формования прядильный раствор окружает внутреннюю жидкость, которая известна как полостьобразующая жидкость. Прядильный раствор и полостьобразующая жидкость совместно экструдированы через фильеру в воздушный зазор в ходе "сухоструйного" этапа. Затем на этапе "мокрой закалки" формованное волокно погружают в водную закалочную ванну, благодаря чему происходит процесс образования мокрой фазы разделения. После того как происходит разделение фаз, волокна собирают с помощью намоточного барабана и подвергают процессу смены растворителя.

Процесс смены растворителя является чрезвычайно важным этапом в процессе изготовления мембраны. Если пористые волокна-предшественники содержат воду в то время, как они подвергаются воздействию высоких температур, например во время сушки или пиролиза, то удаление воды вызывает значительные изменения в структуре и свойствах волокна и получаемой CMS-мембраны. Высокие капиллярные силы, связанные с удалением воды в пределах малых радиусов пор близко к оболочке, вызывают уплотнение структуры в этой области, что приводит к формированию менее проницаемой мембраны. Чтобы не допустить этого, процесс смены растворителя заменяет воду, которая находится в пористой подструктуре волокна-предшественника, на жидкость с более низким поверхностным натяжением.

Традиционный процесс смены растворителя включает два или более двух этапов, при этом на каждом этапе используются разные растворители. Первый этап или последовательность этапов включает приведение волокна-предшественника в контакт с одним или более чем одним растворителем, который является эффективным для удаления воды из мембраны. Как правило, этот этап включает применение одного или более чем одного спирта, смешивающегося с водой, который в достаточной степени инертен по отношению к полимеру. Алифатические спирты с 1-3 атомами углерода, т.е. метанол, этанол, пропанол, изопропанол, а также их комбинации, являются особенно эффективными в качестве первого растворителя. Второй этап или последовательность этапов включает приведение волокна в контакт с одним или более чем одним растворителем, который является эффективным для замены первого растворителя на одно или более чем одно летучее органическое соединение с низким поверхностным натяжением. Среди органических соединений, которые могут быть использованы в качестве второго растворителя, имеются алифатические алканы с линейной или разветвленной цепью длиной C<sub>5</sub> или более.

Процесс смены растворителя, как правило, включает замачивание волокон-предшественников в первом растворителе в течение первого эффективного периода, который может достигать до нескольких дней, а затем замачивания волокон-предшественников во втором растворителе в течение второго эффективного периода, который также может достигать до нескольких дней. Когда волокна-предшественники получают непрерывно, например, в коммерческом производстве, длинное волокно-предшественник может непрерывно протягиваться через ряд соприкасающихся сосудов, где оно контактирует с каждым из растворителей. Процесс смены растворителя, как правило, проводят при комнатной температуре.

Затем волокна-предшественники сушат путем нагревания до температуры выше точки кипения последнего растворителя, используемого в процессе смены растворителя, и подвергают пиролизу для формирования половолоконных мембран из асимметричного CMS.

Выбор полимерного предшественника, формования и обработки волокна-предшественника перед пиролизом, а также условия пиролиза - все это влияет на эксплуатационные свойства половолоконной

мембраны из асимметричного CMS.

Важные свойства половолоконных мембран из асимметричного CMS включают проницаемость и селективность. Проницаемость измеряет нормированный по давлению поток данного соединения, в то время как селективность измеряет способность одного газа проникать через мембрану в сравнении с другим газом. Эти свойства, а также способы, с помощью которых половолоконные мембраны из асимметричного CMS могут быть испытаны для определения этих свойств, описаны более подробно, например, в патентах US 6565631 и US 8486179, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Хотя половолоконные мембраны из асимметричного CMS проявляют обнадеживающую селективность, они демонстрируют более низкую проницаемость после пиролиза, чем можно было бы ожидать на основании увеличения проницаемости в соответствующих плотных пленках до и после пиролиза того же самого полимера-предшественника. Более низкая, чем ожидалось, проницаемость, по-видимому, связана (по меньшей мере, частично) с явлением, известным как коллапс морфологии подложки.

Как описано в заявке на патент US 13/666370, содержание которой включено в данный документ посредством ссылки, коллапс морфологии подложки происходит, когда интенсивная термообработка в ходе пиролизе расслабляет полимерные цепи, в результате чего их сегменты передвигаются ближе друг к другу и деформируют поры в подложке. Этот коллапс морфологии подложки приводит к увеличению фактической толщины разделительной мембраны и, таким образом, к снижению проницаемости. Из-за падения проницаемости преимущество наличия высокого транспортного потока в асимметричном волокне значительно теряется.

В заявке на патент US 13/666370 Bhuwania et al. описали способ обработки волокон-предшественников, чтобы ограничить коллапс подложки, который происходит в процессе пиролиза. Bhuwania et al. показали, что путем вымачивания перед пиролизом волокон-предшественников в химическом модифицирующем агенте, таком как винилтриметоксисилан (vinyl trimethoxy silane, VTMS), можно сформировать полые волокна из асимметричного CMS с повышенной проницаемостью. Без связи с какой-либо теорией Bhuwania et al. описали, что химический модифицирующий агент термически и/или физически стабилизирует волокно-предшественник до начала пиролиза.

Неожиданно было обнаружено, что при приведении волокна-предшественника в контакт с раствором, содержащим модифицирующий агент в концентрации менее 100%, проницаемость полученной половолоконной мембраны из асимметричного CMS может быть увеличена до такой степени, которая выходит далеко за рамки того, что достигается путем вымачивания волокна-предшественника в химическом модифицирующем агенте в одиночку, как это было описано в заявке на патент US 13/666370, без отрицательного влияния на селективность половолоконной мембраны из модифицированного CMS.

#### **Краткое изложение сущности изобретения**

Объектом по меньшей мере одного из воплощений данного изобретения является разработка способа получения половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS с улучшенными эксплуатационными свойствами по разделению газов путем обработки перед пиролизом полимерного волокна-предшественника раствором, содержащим модифицирующий агент. Концентрация модифицирующего агента в растворе может быть выбрана в зависимости от того, какую нужно получить у половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS комбинацию газовой проницаемости и селективности. Затем волокно-предшественник предпочтительно контактирует с влажосодержащей атмосферой. Обработанное волокно-предшественник подвергают пиролизу, получая половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с улучшенной газовой проницаемостью.

Например, концентрация модифицирующего агента в растворе может быть выбрана так, чтобы получить половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, которая по меньшей мере на 400% превышает газовую проницаемость эквивалентной половолоконной мембраны из асимметричного CMS, которая не была подвергнута обработке модифицирующим агентом. Концентрация модифицирующего агента в растворе также может быть выбрана таким образом, чтобы получить половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, которая может быть использована для разделения конкретных компонентов в газовом потоке. Например, концентрация модифицирующего агента может быть выбрана таким образом, чтобы получить половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, которая может быть использована для выделения кислых газов, таких как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, из газового потока, содержащего углеводороды, такого как природный газ. Концентрация модифицирующего агента также может быть выбрана таким образом, чтобы получить половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, которая сконструирована для выделения конкретных газов, в том числе, но не ограничиваясь ими, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S и CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, He и CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, этилена и этана, пропилена и пропана, а также этилена/пропилена и этана/пропана, каждая из которых может быть использована для газового потока, содержащего дополнительные компоненты.

Также объектом по меньшей мере одного из воплощений данного изобретения является разработка способа получения половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS с повышенной газовой проницаемостью путем обработки волокна-предшественника раствором, содержащим моди-

фицирующий агент, где модифицирующий агент присутствует в растворе в концентрации от примерно 1 до примерно 90 мас.%, а затем пиролиза обработанных волокон с образованием половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS.

В другом аспекте объектом по меньшей мере одного из воплощений данного изобретения является разработка способа формирования половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, в котором по меньшей мере один из материалов для смены растворителя, с которым контактирует волокно-предшественник перед пиролизом, содержит модифицирующий агент в количестве, которое является эффективным для улучшения газовой проницаемости половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS. При получении половолоконной мембраны из асимметричного CMS полимерное полое волокно формуют и затем погружают в водную ванну - процесс, известный как способ сухой струи/мокрой закалки. Затем, на этапе смены растворителя, волокно контактирует с органическим соединением, имеющим низкое поверхностное натяжение, таким как n-гексан, который входит в поры волокна. При замене органического соединения в обычном процессе смены растворителя на раствор, содержащий органическое соединение и модифицирующий агент, в данном исследовании было обнаружено, что пиролиз обработанных волокон-предшественников дает асимметричные половолоконные мембраны из асимметрично модифицированного CMS, обладающие улучшенными свойствами газовой проницаемости.

Соответственно по меньшей мере одно воплощение данного изобретения относится к способу формирования половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, который включает формирование асимметричного полого полимерного волокна, приведение полого полимерного волокна в контакт с материалом для смены растворителя, содержащим модифицирующий агент в количестве, эффективным для улучшения газовой проницаемости половолоконной мембраны из асимметричного CMS, и пиролиз полого полимерного волокна с формированием половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS. По меньшей мере еще одно воплощение данного изобретения относится к способу получения асимметричного полимерного волокна-предшественника способом сухой струи/мокрой закалки, причем усовершенствование включает на этапе смены растворителя приведение волокна в контакт с модифицирующим агентом, который эффективно увеличивает газовую проницаемость половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, которая образуется при пиролизе асимметричного полимерного волокна-предшественника.

Другим объектом по меньшей мере одного воплощения данного изобретения является создание половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, имеющей стабилизатор морфологии внутри по меньшей мере одной из ее пор. Обработка полимерного волокна-предшественника модифицирующим агентом перед пиролизом вызывает реакцию "золь-гель", которая происходит между модифицирующим агентом и влагой, содержащейся в порах полимерного волокна-предшественника. В ходе пиролиза золь-гель превращается в стабилизатор морфологии, который поддерживает поры и ограничивает их коллапс. По меньшей мере в одном предпочтительном воплощении стабилизатор морфологии включает соединение, содержащее кремний, например содержащее силоксановые мостики. По меньшей мере в одном воплощении количество стабилизатора морфологии в половолоконной мембране из асимметрично модифицированного CMS может быть определено обычным способом с помощью элементного анализа. Предпочтительно половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS содержит от примерно 0,1 до примерно 10 мол.% индикаторного элемента, такого как кремний.

#### **Краткое описание графических материалов**

Представление о преимуществах и деталях одного или более чем одного воплощения станет более ясным с помощью ссылок на иллюстративные и, следовательно, неограничивающие примеры осуществления, проиллюстрированные на графических материалах:

фиг. 1 является изображением иллюстративного процесса обработки волокна-предшественника в соответствии с различными воплощениями данного изобретения;

фиг. 2 является изображением такой реакции, которая, по-видимому, происходит, когда волокно-предшественник контактирует с модифицирующим агентом в соответствии с различными воплощениями данного изобретения;

фиг. 3 является изображением такой пленки, которая, по-видимому, формируется на внешней оболочке асимметричного полого волокна-предшественника, когда волокно-предшественник входит в контакт с модифицирующим агентом в высоких концентрациях;

фиг. 4 показывает результаты динамического механического анализа, демонстрирующие потерю модуля накопления, наблюдаемую при нагревании волокон-предшественников Matrimid® 5218 до температуры их стеклования ( $T_g$ ), и уменьшение такой потери, наблюдаемое при использовании волокон-предшественников Matrimid® 5218, обработанных в соответствии с различными воплощениями данного изобретения;

фиг. 5А показывает результаты анализа методом  $^{29}\text{Si}$  твердотельного ядерного магнитного резонанса (nuclear magnetic resonance, NMR), демонстрирующие наличие силоксановых мостиков в волокне-предшественнике, обработанном в соответствии с воплощениями данного изобретения;

фиг. 5B показывает результаты анализа методом  $^{29}\text{Si}$  твердотельного ядерного магнитного резонанса (NMR), демонстрирующие наличие силоксановых мостиков в полой волокне из асимметричного углеродного молекулярного сита, обработанном в соответствии с воплощениями данного изобретения;

фиг. 6 показывает результаты анализа методом ядерного магнитного резонанса с раствором  $^{13}\text{C}$  (NMR), демонстрирующие, что модифицирующий агент не реагирует с полимерным волокном-предшественником;

фиг. 7 показывает SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 75 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C;

фиг. 8 SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 50 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C;

фиг. 9 SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 25 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C.

фиг. 10 SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 10 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C;

фиг. 11 SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 5 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C;

фиг. 12 SEM-изображения полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных при приведении волокна-предшественника Matrimid® 5218 в контакт с раствором, содержащим 1 мас.% VTMS, и пиролизованных при 550°C;

фиг. 13 представляет собой графическое изображение результатов испытаний, демонстрирующих иллюстративное улучшение свойств по разделению газов, для полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, полученных в соответствии с воплощениями данного изобретения;

фиг. 14 является иллюстрацией характерного процесса пиролиза, который может использоваться в различных воплощениях данного изобретения;

фиг. 15A показывает проницаемость для  $\text{CO}_2$  иллюстративной половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS (полученной путем обработки волокон-предшественников Matrimid 2158® раствором, содержащим 10 мас.% VTMS, и пиролиза при двух различных температурах) в смешанном газе, содержащем 50 мол.%  $\text{CO}_2$  и 50 мол.%  $\text{CH}_4$ , при давлении до 800 фунт/кв.дюйм (pounds per square inch, psi);

фиг. 15B показывает  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -селективность иллюстративных половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS (полученных путем обработки волокон-предшественников Matrimid 2158® раствором, содержащим 10 мас.% VTMS, и пиролиза при двух различных температурах) в смешанном газе, содержащем 50 мол.%  $\text{CO}_2$  и 50 мол.%  $\text{CH}_4$ , при давлении до 800 фунт/кв.дюйм (psi).

#### **Подробное описание изобретения**

Половолоконные мембраны из асимметрично модифицированного CMS и стабилизаторы морфологии

Половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS представляет собой половолоконную мембрану из асимметричного CMS, которая перед пиролизом была обработана модифицирующим агентом таким образом, что коллапс подложки волокна во время пиролиза был ограничен, что привело к увеличению газовой проницаемости половолоконной мембраны из асимметричного CMS по сравнению с газовой проницаемостью той мембраны, которая была получена таким же образом, но не была обработана модифицирующим агентом.

Обработка волокна-предшественника модифицирующим агентом также изменяет элементный состав половолоконной мембраны из асимметричного CMS. Например, модифицирующий агент может содержать элементы, такие как кремний, металлы или их комбинации, присутствие которых снижает массовый процент углерода в половолоконной мембране из модифицированного CMS. Половолоконная мембрана из модифицированного CMS может содержать, например, от примерно 60 до примерно 80 мас.% углерода по сравнению с обычной половолоконной мембраной из CMS, которая, как правило, содержит по меньшей мере 80 мас.% углерода. Половолоконная мембрана из модифицированного CMS не определяется количеством или процентом углерода в ее элементном составе и не требует конкретного минимального количества или процентного содержания углерода, который должен присутствовать.

В данном исследовании было обнаружено, что модифицирующий агент не должен вступать в реакцию с самим полимерным предшественником волокна, но модифицирующий агент может вступать в реакцию с влагой, присутствующей в порах волокна-предшественника или молекулярно сорбированной между сегментами полимерной цепи. Считается, что модифицирующий агент взаимодействует с влагой, присутствующей в порах волокна-предшественника, за счет реакции "золь-гель" с образованием твердой

структуры стабилизатора морфологии. Фиг. 1 иллюстрирует два этапа предполагаемой реакции "золь-гель", в которой винилтриметоксисилан (VTMS), предпочтительный модифицирующий агент, превращается в стабилизатор морфологии в порах асимметричного полого волокна. На первом этапе модифицирующий агент подвергается реакциям гидролиза и поликонденсации с образованием цепеобразной сети. Первый этап проиллюстрирован, например, на фиг. 2, которая показывает предполагаемые реакции гидролиза и конденсации винилтриметоксисилана (VTMS) с формированием цепеобразной сети. Считается, что первый этап, т.е. реакция модифицирующего агента с формированием цепеобразной сети, возникает при приведении волокна-предшественника в контакт с модифицирующим агентом, например, при вымачивании волокна-предшественника в растворе, содержащем модифицирующий агент, а затем приведении волокна-предшественника в контакт с влагой, например, при помещении волокна во влажную атмосферу. На втором этапе цепеобразная сеть превращается в твердую структуру. Как показано на фиг. 1, считается, что второй этап происходит в процессе пиролиза волокна-предшественника.

Результатом реакции является формирование стабилизатора морфологии. Термин "стабилизатор морфологии", используемый в данном документе, относится к остатку модифицирующего агента, который действует, ограничивая коллапс пор в процессе пиролиза, и который находится в пористой подложке полого волокна из асимметрично модифицированного CMS. Стабилизатор морфологии представляет собой стекловидную структуру, которая действует как своего рода матрица с порами, тем самым предотвращая коллапс пор. В некоторых воплощениях стабилизатор морфологии может быть пористым. Если стабилизатор морфологии является пористым, таким как стабилизатор морфологии, содержащий мезопоры, то его препятствие потоку газа через полволоконную мембрану из модифицированного CMS уменьшается.

Формирование стабилизатора морфологии в процессе реакции "золь-гель", а также взаимосвязь между стабилизатором морфологии и полволоконной мембраной из модифицированного CMS были обнаружены и подтверждены с помощью ряда исследований.

Пример 1.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в чистом VTMS при комнатной температуре в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали и помещали в перчаточный бокс, насыщенный воздухом с относительной влажностью примерно 100%. Примерно через 48 ч волокна извлекали из перчаточного бокса и сушили в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Часть обработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218 оставляли для тестирования. Оставшуюся часть обработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218 подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (примерно 99,9%) при максимальной температуре пиролиза примерно 650°C. Волокна держали при максимальной температуре пиролиза в течение примерно 2 ч.

Как обработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218, т.е. волокна до пиролиза, так и полые волокна из модифицированного CMS, т.е. волокна после пиролиза, тестировали в анализе <sup>29</sup>Si твердотельного ядерного магнитного резонанса (NMR). После обработки VTMS волокна-предшественники Matrimid® 5218 демонстрировали пики, которые свидетельствовали о силоксановых связях, которые также иногда называют силоксановыми мостиками. Эти силоксановые мостики указывают на гидролиз и конденсацию VTMS посредством реакции "золь-гель". Полые волокна из CMS, которые подверглись пиролизу, также демонстрировали пики, которые свидетельствовали о силоксановых мостиках. <sup>29</sup>Si твердотельный NMR показывает, что полые волокна из асимметрично модифицированного CMS содержат остаток реакции "золь-гель". Результаты этого исследования представлены на фиг. 5A и 5B.

Пример 2.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в чистом VTMS при комнатной температуре в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали и помещали в перчаточный бокс, насыщенный воздухом с относительной влажностью примерно 100%. Примерно через 48 ч волокна извлекали из перчаточного бокса и сушили в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч.

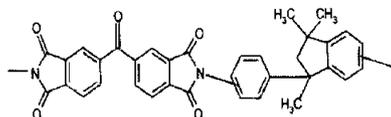
Обработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218 тестировали путем ядерного магнитного резонанса (ЯМР, англ. аббревиатура - NMR) с раствором <sup>13</sup>C, и результаты сравнивали со спектром ядерного магнитного резонанса с раствором <sup>13</sup>C, полученным для необработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218. Результаты показаны на фиг. 6. Следует отметить, что NMR-спектр раствора <sup>13</sup>C для обработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218 не имеет никакого существенного отличия от NMR-спектра раствора <sup>13</sup>C для волокон-предшественников Matrimid® 5218, которые не контактировали с модифицирующим агентом VTMS. Эти результаты указывают на то, что модифицирующий агент не реагирует с волокном-предшественником Matrimid® 5218, т.е. что реакция "золь-гель" не происходит между модифицирующим агентом и полимером-предшественником. Вероятно, установлено, что реакция "золь-гель" происходит между модифицирующим агентом и влагой, присутствующей в порах волокон-предшественников Matrimid® 5218.

Волокна-предшественники.

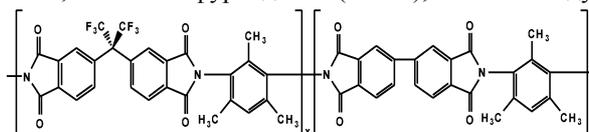
Асимметричное полимерное волокно-предшественник может содержать любой полимерный материал, который после пиролиза образует CMS-мембрану, которая пропускает нужные газы, разделяя, на-

пример, диоксид углерода и природный газ, и где по меньшей мере один из нужных газов проникает через SMS-волокно со скоростью диффузии, отличающейся от скорости диффузии других компонентов. Полиимиды являются предпочтительными полимерными материалами-предшественниками. Подходящие полиимиды включают, например, Ultem® 1000, Matrimid® 5218, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FpDA и 6FDA-IPDA.

Полиимид, коммерчески продаваемый под названием Matrimid® 5218, представляет собой термопластичный полиимид на основе специального диамина, 5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметилпиперазина. Его структура представляет собой



Полимеры Matrimid® 5218, используемые в примерах, были получены от компании Huntsman International LLC. 6FDA/BPDA-DAM представляет собой полимер, состоящий из 2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамина (DAM), 3,3',4,4'-дифенилдиангида (BPDA) и 5,5'-[2,2,2-трифтор-1-(трифторметил)этилиден]-бис-1,3-изобензофурандиона (6FDA), и имеет следующую структуру:



Для получения указанных выше полимеров можно использовать доступные источники или синтезировать их. Например, такой полимер описан в патенте US 5234471, содержание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Примеры других подходящих полимеров-предшественников включают полисульфоны; полистиролы, в том числе сополимеры, содержащие стирол, такие как сополимеры акрилонитрилстирола, сополимеры стирола и бутадиена и сополимеры стирола и винилбензилгалогенида; поликарбонаты; целлюлозные полимеры, такие как ацетат-бутират целлюлозы, пропионат целлюлозы, этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и т.д.; полиамиды и полиимиды, включая арилполиамиды и арилполиимиды; простые полиэфиры; простые полиэфиримиды; простые полиэфиркетоны; простые полиариленоксины, такие как полифениленоксид и поликсилиленоксид; полиэфирамид-диизоцианат; полиуретаны; сложные полиэфиры (включая полиарилаты), такие как полиэтилентерефталат, полиалкилметакрилаты, полиакрилаты, полифенилентерефталат и т.д.; полипирролоны; полисульфиды; полимеры из мономеров, имеющих альфа-олефиновую ненасыщенность, помимо вышеупомянутых соединений, таких как полиэтилен, полипропилен, полибутен-1, поли-4-метилпентен-1, поливинилы, например поливинилхлорид, поливинилфторид, поливинилиденхлорид, поливинилиденфторид, поливиниловый спирт, сложные эфиры поливинилового спирта, такие как поливинилацетат и поливинилпропионат, поливинилпиридины, поливинилпирролидоны, простые эфиры поливинилового спирта, поливиниловые кетоны, поливиниловые альдегиды, такие как поливинилформаль и поливинилбутираль, поливиниламины, поливинилуретаны, поливинилмочевины, поливинилфосфаты и поливинилсульфаты; полиаллилы; полибензобензимидазол; полигидразиды; полиоксадиазолы; политриазолы; полибензимидазол; поликарбодиимиды; полифосфазины и т.д., а также интерполимеры, в том числе блок-интерполимеры, содержащие повторяющиеся звенья из вышеуказанных, такие как тройные сополимеры акрилонитрил-винилбромид-натриевой соли пара-сульфофенилметаллилэфиров; и соединения и смеси, содержащие любое из вышеуказанных соединений. Характерные заместители, образующие замещенные полимеры, включают галогены, такие как фтор, хлор и бром; гидроксильные группы; низшие алкильные группы; низшие алкоксигруппы; моноциклический арил; низшие ацильные группы и т.п.

Предпочтительно полимер представляет собой жесткий стекловидный полимер при комнатной температуре в отличие от каучукоподобного полимера или гибкого стекловидного полимера. Стекловидные полимеры отличаются от каучукоподобных полимеров скоростью сегментарного движения полимерных цепей. Полимеры в стеклообразном состоянии не способны к быстрым молекулярным движениям, которые обеспечивает каучукоподобным полимерам их жидкоподобная природа и их способность быстро корректировать сегментную конфигурацию на большие расстояния (>0,5 нм). Стеклообразные полимеры находятся в неравновесном состоянии с переплетенными молекулярными цепями с фиксированными молекулярными остовами в застывших конформациях. Температура стеклования ( $T_g$ ) является точкой между каучукоподобным и стекловидным состоянием. При температуре выше  $T_g$  полимер существует в каучукоподобном состоянии; при температуре ниже  $T_g$  полимер существует в стеклообразном состоянии. Как правило, стекловидные полимеры обеспечивают селективную среду для диффузии газов и являются предпочтительными для применения в разделении газов. Жесткие стекловидные полимеры описывают полимеры с жесткими полимерными цепными остовами, которые имеют ограниченную подвижность внутримолекулярного вращения и часто характеризуются высокой температурой стеклования. Предпочтительные полимерные предшественники имеют температуру стеклования по меньшей мере 200°C.

В жестких стекловидных полимерах коэффициент диффузии способен контролировать селективность, и стекловидные мембраны склонны к селективности в пользу небольших низкокипящих молекул. Например, предпочтительные мембраны могут быть изготовлены из жестких стекловидных полимерных материалов, которые будут предпочтительно пропускать углекислый газ, сероводород и азот в отличие от метана и других легких углеводородов. Такие полимеры хорошо известны в данной области и включают полиимиды, полисульфоны и целлюлозные полимеры.

Асимметричное полимерное волокно-предшественник может представлять собой составную структуру, содержащую первый полимерный материал, нанесенный на пористый второй полимерный материал. Составные структуры могут быть сформированы с использованием более чем одного полимерного материала в качестве прядильного раствора в процессе формования асимметричного полого волокна.

В некоторых воплощениях полимерное волокно-предшественник может содержать функциональные реакционноспособные группы, которые вступают в реакцию с модифицирующим агентом. Как показано в примере 2, взаимодействие модифицирующего агента и полимерного волокна-предшественника не является необходимым для образования либо стабилизатора морфологии, либо половолоконной мембраны из модифицированного CMS. Тем не менее, предполагается, что некоторые полимерные материалы предшественника могут вступать в реакцию с модифицирующим агентом. Например, предшественники, полученные с использованием полимерных материалов, которые содержат гидроксильные (-OH) группы или кислотные (например, -COOH) функциональные группы, могут вступать в реакцию с модифицирующим агентом. Предполагается, что эта реакция может происходить в дополнение к реакции "золь-гель" между модифицирующим агентом и влагой в порах, и что пиролиз будет по-прежнему давать стабилизатор морфологии и половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS.

Модифицирующие агенты.

Термин "модифицирующий агент", используемый в данном документе, относится к соединению, которое способно вступать в реакцию с порами полимерного волокна-предшественника с образованием стабилизатора морфологии без какого-либо неблагоприятного влияния на механические свойства волокна.

Предпочтительными модифицирующими агентами являются те, которые подвергаются реакции поликонденсации с образованием силоксановых мостиков. Например, модифицирующий агент может представлять собой силан с общей формулой  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что силан содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель. По меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель содержит силан с возможностью формирования цепеобразной сети силоксановых связей. По меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель обеспечивает тот факт, что обработка волокна модифицирующим агентом не делает волокно хрупким. С учетом этого условия каждый из заместителей можно изменить, чтобы получить силан с заданными свойствами. Например, при выборе групп-заместителей одна из них может изменять пористость получаемого стабилизатора морфологии.

В некоторых предпочтительных воплощениях в качестве модифицирующего агента для обработки предшественника используется винилтриметоксисилан (VTMS), но также в качестве модифицирующего агента могут быть использованы и другие силаны. Модифицирующий агент, например, может представлять собой моносилан или олигосилоксан, например дисилоксан или трисилоксан. Например, в различных воплощениях модифицирующий агент может быть выбран из группы, состоящей из винилтриметоксисилана, винилтриэтоксисилана, винилдиметоксихлорсилана, винилдиэтоксихлорсилана, винилметоксидихлорсилана, винилэтоксидихлорсилана, винилтрихлорсилан, винилпентаметоксидисилоксана, дивинилтетраметоксидисилоксана и их комбинаций. В различных особенно предпочтительных воплощениях по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель включает метокси или этокси. В различных особенно предпочтительных воплощениях по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель содержит винил. Особенно предпочтительные модифицирующие агенты включают винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, этантриметоксисилан и метилтриметоксисилан.

Другие модифицирующие агенты включают те, которые подвергаются реакции поликонденсации с образованием связей металл-кислород и/или металл-оксикарибид. Например, модифицирующий агент может представлять собой алкоксид металла, имеющий общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где M представляет собой металл, и где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что алкоксид металла содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель. По меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель содержит алкоксид металла с возможностью формирования цепеобразной сети связей металл-кислород и/или металл-оксикарибид. По меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель обеспечивает тот факт, что обработка волокна алкоксидом металла не делает волокно хрупким. С учетом этого условия каждый из заместителей можно изменить, чтобы получить алкоксид металла с заданными свойствами. Например, при выборе групп-заместителей одна из них может изменять пористость получаемого стабилизатора морфологии. В предпочтительных воплощениях металл M выбран из группы, состоящей из Ge, B, Al, Ti, V, Fe, а также их комбинации.

Условия обработки и пиролиза.

При модификации полимерного волокна-предшественника с получением, по существу, не нарушенной половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS этот способ включает этапы получения полимерного предшественника, получения контактирующего раствора, содержащего модифицирующий агент (который присутствует в растворе в концентрации менее 100 мас.%), и приведения по меньшей мере части полимерного предшественника в контакт по меньшей мере с частью контактирующего раствора, содержащего модифицирующий агент, для создания модифицированного полимерного предшественника, который при пиролизе образует, по существу, не нарушенную половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS. Предпочтительно полимерный предшественник замачивают в растворе, содержащем модифицирующий агент в нужной концентрации, на период времени, достаточный, чтобы модифицирующий агент вошел в поры подложки волокна-предшественника. Предпочтительно период времени составляет от примерно 30 мин до примерно 24 ч.

Раствор, содержащий модифицирующий агент, не должен контактировать с концом полого волокна-предшественника, чтобы войти в поры подложки волокна-предшественника. Более того, было обнаружено, что модифицирующий агент может проникать через внешнюю оболочку волокна-предшественника в радиальном направлении и входить в поры подложки волокна таким образом.

Приведение волокна-предшественника в контакт с модифицирующим агентом предпочтительно осуществляют при комнатной температуре. Тем не менее, в некоторых дополнительных воплощениях температура при приведении в контакт может удерживаться в диапазоне, выбранном от примерно 20°C до примерно температуры стеклования полимерного предшественника; от примерно 100°C до примерно температуры стеклования полимерного предшественника; и от примерно 100 до примерно 250°C.

В различных воплощениях реакция модифицирующего агента для формирования стабилизатора морфологии может требовать добавления катализатора. Например, когда в качестве модифицирующего агента используют винилтриэтоксисилан, может быть желательным добавление катализатора для ускорения реакции "золь-гель". Это происходит из-за медленной реакции этоксигрупп по сравнению с метоксигруппами, например VTMS. Реакция "золь-гель" может быть усилена путем добавления кислоты, такой как минеральная кислота, так как в данной области известно, что реакция "золь-гель" часто значительно усиливается в кислых условиях. Предпочтительные кислотные катализаторы включают любую легкодоступную минеральную кислоту, такую как соляная кислота, серная кислота, азотная кислота, фосфорная кислота, борная кислота, фтористо-водородная кислота, бромисто-водородная кислота, хлорная кислота, а также их комбинации.

После приведения волокна-предшественника в контакт с модифицирующим агентом, например, при вымачивании в растворе, содержащем модифицирующий агент в выбранной концентрации, обработанное волокно-предшественник вводят в контакт с влагой, например, путем размещения волокна во влагосодержащей атмосфере. Влагосодержащая атмосфера может иметь относительную влажность примерно от 50 до 100%. Волокна-предшественники предпочтительно выдерживают во влагосодержащей атмосфере в течение периода времени примерно от 1 до 60 ч.

Затем обработанные волокна-предшественники высушивают и подвергают пиролизу. Пиролиз преимущественно проводят в инертной атмосфере. Температура пиролиза может составлять от примерно 500 до примерно 800°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 500 до примерно 700°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 500 до примерно 650°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 500 до примерно 600°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 500 до примерно 550°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 550 до примерно 700°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 550 до примерно 650°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 600 до примерно 700°C; альтернативно, температура пиролиза может составлять от примерно 600 до примерно 650°C. Температура пиролиза обычно достигается с помощью способа, в котором температура медленно увеличивается. Например, при использовании температуры пиролиза 650°C температуры пиролиза можно достичь путем увеличения температуры от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин, увеличения температуры от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин и увеличения температуры от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин. После того как температура пиролиза достигнута, волокна нагревают при температуре пиролиза в течение времени закали, которое может составлять несколько часов.

Полимерные волокна-предшественники также могут быть сгруппированы и подвергнуты пиролизу в виде пучка для получения большого количества половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS за один цикл пиролиза. Хотя пиролиз, как правило, будет упоминаться в отношении пиролиза волокна-предшественника, следует понимать, что любое описание пиролиза, используемого в данном описании, включает пиролиз волокон-предшественников, как собранных, так и не собранных в пучок.

Как правило, нагревание собранных в пучок полимерных волокон-предшественников выше температуры стеклования полимерного материала, например, в процессе пиролиза приводит к тому, что волокна слипаются. Это слипание собранных в пучок волокон уменьшает предпочтительность их примене-

ния в качестве половолоконной мембраны из CMS. При обработке полимерных волокон-предшественников модифицирующим агентом, описанным в данном документе, слипание волокон в пучке может быть уменьшено или устранено. При обработке модифицирующий агент вступает в реакцию, образуя тонкую пленку на внешней поверхности волокон-предшественников. Например, при обработке волокна-предшественника VTMS обработанное волокно-предшественник будет содержать на внешней поверхности тонкую пленку из кремнийсодержащего материала, и после пиролиза полое волокно из модифицированного CMS будет содержать на внешней поверхности тонкую пленку из оксида кремния. Эта тонкая пленка выступает как механический барьер, предотвращающий слипание волокон в процессе пиролиза. В результате свойства по разделению газов тех половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS, которые претерпевают пиролиз в пучке, аналогичны свойствам половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS, которые не подвергались пиролизу в пучке.

Таким образом, как будет описано ниже более подробно, концентрация модифицирующего агента во время обработки и температура пиролиза оказывают наибольшее воздействие на свойства по разделению газов половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS, полученных из выбранного волокна-предшественника.

Выбор концентрации модифицирующего агента.

Неожиданно было обнаружено, что разбавление модифицирующего агента перед обработкой полимерного волокна-предшественника приводит к образованию половолоконной мембраны из модифицированного CMS с повышенной проницаемостью по сравнению с половолоконной мембраной из модифицированного CMS, полученной путем обработки полимерного предшественника чистым модифицирующим агентом. Разбавителем может быть любая жидкость, которая не мешает реакции модифицирующего агента, формирующей стабилизатор морфологии. Подходящие разбавители включают алифатические углеводороды с линейной или разветвленной цепью длиной  $C_5$  или более. Предпочтительные разбавители, например, включают н-гексан, толуол и н-гептан.

Сравнительный пример 1.

Необработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218 помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные CMS-волокна тестировали на одном модуле волокна, таком как описан Koros et al. в патенте US 6565631, содержание которого включено в данный документ посредством ссылки. Модуль CMS-волокна тестировали с использованием системы проникновения с переменным давлением и постоянным объемом как для чистых, так и для смешанных газовых потоков, аналогичной той, которая описана Koros et al. в патенте US 6565631. CMS-волокна тестировали с использованием смешанного газового потока, содержащего 50 мол.%  $CO_2$  и 50 мол.%  $CH_4$  при давлении 150 psi (фунтов на квадратный дюйм). Температуру поддерживали на уровне 35°C.

Было измерено, что проницаемость  $CO_2$  через CMS-волокна составляет примерно от 8 до 10 GPU (единиц проницаемости газов, от англ. "gas permeation unit";  $1 GPU = 1 \times 10^{-6} cm^3(STP) cm^{-2} s^{-1} cmHg^{-1}$ ). Было определено, что  $CO_2/CH_4$ -селективность составляет примерно от 99 до 100.

Сравнительный пример 2.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в чистом VTMS (т.е. 100 мас.% VTMS) в течение 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные модифицированные CMS-волокна тестировали на одном модуле волокна, таком как описан Koros et al. в патенте US 6565631, содержание которого включено в данный документ посредством ссылки. Модуль CMS-волокна тестировали с использованием системы проникновения с переменным

давлением и постоянным объемом как для чистых, так и для смешанных газовых потоков, аналогичной той, которая описана Kogos et al. в патенте US 6565631. Модифицированные CMS-волокна тестировали с использованием смешанного газового потока, содержащего 50 мол.% CO<sub>2</sub> и 50 мол.% CH<sub>4</sub> при давлении 150 psi (фунтов на квадратный дюйм). Температуру поддерживали на уровне 35°C.

Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 35 до 40 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 90 до 95.

#### Пример 3.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 75 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные модифицированные CMS-волокна тестировали на одном модуле волокна, таком как описан Kogos et al. в патенте US 6565631, содержание которого включено в данный документ посредством ссылки. Модуль CMS-волокна тестировали с использованием системы проникновения с переменным давлением и постоянным объемом как для чистых, так и для смешанных газовых потоков, аналогичной той, которая описана Kogos et al. в патенте US 6565631. Волокна из модифицированного CMS тестировали с использованием смешанного газового потока, содержащего 50 мол.% CO<sub>2</sub> и 50 мол.% CH<sub>4</sub> при давлении 150 psi (фунтов на квадратный дюйм). Температуру поддерживали на уровне 35°C.

Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 40 до 42 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 95 до 100.

#### Пример 4.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 75 мас.% раствора, гексан составлял 25 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (scanning electron microscope, SEM). SEM-анализ показал ограниченный коллапс подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 7.

#### Пример 5.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 50 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 45

до 48 GPU. Было определено, что  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -селективность составляет примерно от 90 до 95.

Пример 6.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 50 мас.% раствора, гексан составлял 50 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM-анализ показал ограниченный коллапс подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 8.

Пример 7.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 25 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость  $\text{CO}_2$  через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 50 до 55 GPU. Было определено, что  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -селективность составляет примерно от 88 до 91.

Пример 8.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 25 мас.% раствора, гексан составлял 75 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM-анализ показал ограниченный коллапс подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 9.

Пример 9.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 10 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,

4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 65 до 70 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 85 до 90.

Пример 10.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 10 мас.% раствора, гексан составлял 90 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM-анализ показал ограниченный коллапс подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 8.

Пример 11.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 5 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 18 до 20 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 99 до 100.

Пример 12.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 5 мас.% раствора, гексан составлял 95 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM-анализ показал частичный коллапс подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 9.

Пример 13.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 1 мас.% раствора. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 635°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 635 до 650°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 650°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 10 до 12 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 99 до 100.

Пример 14.

Готовили раствор гексана и VTMS. VTMS составлял 1 мас.% раствора, гексан составлял 99 мас.%. Волокна-предшественники Matrimid® 5218 вымачивали в растворе в течение примерно 12 ч. Затем волокна извлекали из раствора и помещали в перчаточный бокс с воздухом с относительной влажностью 100%. Через 48 ч волокна извлекали и сушили путем нагревания в вакууме при 150°C в течение примерно 12 ч. Затем обработанные волокна-предшественники помещали на сетку из нержавеющей стальной проволоки и закрепляли на месте путем обертывания длины проволоки вокруг сетки и волокон. Затем опорную сетку с волокнами загружали в установку для пиролиза такого типа, который показан на фиг. 14. Пиролиз проводили в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). SEM-анализ показал коллапс морфологии подложки. SEM-изображение CMS-волокон показано на фиг. 9.

Результаты тестирования из описанных выше примеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

	P(CO <sub>2</sub> ) [GPU]	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Необработанное CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	8-10	99-100
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	35-40	90-95
Обработанное (75% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	40-42	95-100
Обработанное (50% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	45-48	90-95
Обработанное (25% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	50-55	88-91
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	65-70	85-90
Обработанное (5% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	18-20	99-100
Обработанное (1% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	10-12	99-100

Как показывают приведенные выше примеры, полимерное волокно-предшественник, которое контактирует с раствором, содержащим модифицирующий агент, присутствующий в количестве, которое составляет меньше 100% в растворе, неожиданно дает половолоконную мембрану из модифицированного CMS с повышенной проницаемостью газа по сравнению с полимерным волокном-предшественником, которое контактирует с 100% чистым модифицирующим агентом. Более того, в данном исследовании было обнаружено, что до тех пор, пока концентрация модифицирующего агента не достигнет точки, в которой он не будет больше эффективным в значительном ограничении коллапса пор подложки в процессе пиролиза, газовая проницаемость полученной половолоконной мембраны из модифицированного CMS на самом деле увеличивается в ответ на уменьшение концентрации модифицирующего агента в обрабатываемом растворе. Для VTMS точка, в которой раствор, по-видимому, больше не является эффективным в значительном ограничении коллапса подложки, находится на уровне концентрации от примерно 1 до примерно 5 мас.%. Из тестируемых растворов тот раствор, который давал половолоконную мембрану из модифицированного CMS с самой высокой газовой проницаемостью, содержал модифицирующий агент в концентрации примерно 10 мас.%.

Различные воплощения данного изобретения направлены на приведение полимерного волокна-предшественника в контакт с раствором, содержащим модифицирующий агент в концентрации от при-

мерно 1 до примерно 95 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 90 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 80 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 75 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 50 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 25 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 12 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 90 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 80 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 75 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 50 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 25 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 12 мас.%; альтернативно, от примерно 5 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 90 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 80 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 75 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 50 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 25 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 8 до примерно 12 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 90 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 80 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 75 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 50 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 25 мас.%; альтернативно, от примерно 10 до примерно 15 мас.%. Указанные выше проценты представляют собой процент модифицирующего вещества по массе в контактирующем растворе.

Обработка полимерного волокна-предшественника модифицирующим агентом также приводит к образованию остаточной пленки на внешнем слое полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS. В частности, считается, что помимо протекающей реакции "золь-гель" в порах волокна-предшественника модифицирующий агент подвергается аналогичной реакции с образованием пленки на внешнем слое полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS. Важно отметить, что эта пленка предотвращает слипание волокон-предшественников при их нагревании до температуры выше температуры стеклования полимера, например, во время пиролиза.

Тем не менее, эта пленка также снижает поток газа через поры, которые присутствуют во внешнем слое волокна, уменьшая проницаемость (и эффективность) полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS. Формирование пленки путем реакции "золь-гель" с винилтриметоксисиланом (VTMS), предпочтительным модифицирующим агентом согласно данному изобретению, показано на фиг. 3. Соответственно при снижении концентрации модифицирующего агента формирование остаточной пленки ограничено, что приводит к увеличению газовой проницаемости полученной полволоконной мембраны из CMS. Без связи с какой-либо теорией этот эффект, по-видимому, объясняет тот неожиданный результат, что снижение концентрации модифицирующего агента в контактирующем растворе дает полволоконную мембрану из модифицированного CMS с улучшенным свойством газовой проницаемости.

Таким образом, объектом данного изобретения является обработка волокна-предшественника модифицирующим агентом, причем модифицирующий агент присутствует в концентрации, которая эффективно ограничивает образование остаточной пленки, существенно минимизируя толщину пленки. Предпочтительная концентрация модифицирующего агента выбрана так, чтобы она была эффективной, т.е. достаточно высокой, чтобы существенно ограничить коллапс подложки, так и эффективной, то есть достаточно низкой, чтобы ограничить образование остаточной пленки на внешнем слое полого волокна из асимметрично модифицированного CMS. Таким образом, может быть получена полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS с улучшенным свойством проницаемости и полезными свойствами отсутствия слипания.

В различных воплощениях концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, которая по меньшей мере на 300% выше, чем у эквивалентной полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, которая не подверглась обработке модифицирующим агентом. В различных воплощениях концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, которая по меньшей мере на 400% выше, чем у эквивалентной полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, которая не подверглась обработке модифицирующим агентом. В различных воплощениях концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, которая по меньшей мере на 500% выше, чем у эквивалентной полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, которая не подверглась обработке модифицирующим агентом. В различных воплощениях концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, которая по меньшей мере на 600% выше, чем у эквивалентной полволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS, которая не подверглась обработке модифицирующим агентом.

Как показывают приведенные выше примеры, существенное увеличение проницаемости, которое может быть получено, также приводит к существенной потере селективности. Например, в различных



В различных воплощениях концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с нужными свойствами проницаемости и селективности, которые могут быть определены путем тестирования полуволоконной мембраной из асимметрично модифицированного CMS в одном модуле волокна с использованием системы проникновения с переменным давлением и постоянным объемом, такой как описана Koros et al. в патенте US 6565631. Например, когда концентрацию модифицирующего агента в растворе выбирают таким образом, чтобы получить полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS со свойствами, которые желательны для разделения CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, концентрация модифицирующего агента в растворе может быть выбрана таким образом, чтобы получить полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, имеющую проницаемость для CO<sub>2</sub> по меньшей мере 50 GPU и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность по меньшей мере 60, когда ее используют для смешанного потока, содержащего 50 мол.% CO<sub>2</sub> и 50 мол.% CH<sub>4</sub>, при 150 psi (фунтов на квадратный дюйм) и 35°C. Альтернативно, концентрация модифицирующего агента в растворе может быть выбрана таким образом, чтобы получить полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, имеющую проницаемость для CO<sub>2</sub> по меньшей мере 60 GPU и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность по меньшей мере 80, когда ее используют для смешанного потока, содержащего 50 мол.% CO<sub>2</sub> и 50 мол.% CH<sub>4</sub>, при 150 psi (фунтов на квадратный дюйм) и 35°C.

Хотя приведенные выше примеры показывают, каким образом можно выбрать концентрацию модифицирующего агента в растворе, чтобы получить полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS со свойствами, которые желательны для разделения CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, специалисту в данной области будет понятно, что при тестировании полуволоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS, полученных с использованием различных концентраций модифицирующего агента, в разделении другого газового потока можно легко определить концентрацию (или диапазон концентраций) модифицирующего агента в растворе, которая образует полуволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, особенно подходящую для разделения какого-либо газового потока.

Контроль концентрации модифицирующего агента и температуры пиролиза.

В различных воплощениях также выбирают температуру пиролиза для получения полуволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS с нужной комбинацией свойств газовой проницаемости и селективности. Температура пиролиза, при которой достигается желаемое сочетание свойств, будет варьироваться в зависимости от используемого полимерного предшественника. Путем тщательного контроля концентрации модифицирующего агента, используемого при обработке перед пиролизом, и температуры пиролиза может быть получена полуволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS с определенными свойствами, нужными для разделения конкретных газов.

Для того чтобы продемонстрировать, каким образом свойства полуволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS по разделению газов можно регулировать путем изменения концентрации модифицирующего агента на этапе обработки и температуры пиролиза, волокна Matrimid® 5218 обрабатывали раствором, содержащим 10% по массе VTMS, как описано в примерах 10 и 11. Затем волокна-предшественники подвергали пиролизу при различных температурах, чтобы определить наиболее подходящую температуру пиролиза для выбранного полимерного предшественника, который обрабатывали раствором, содержащим модифицирующий агент, в концентрации, которая, как было показано, дает улучшенную газовую проницаемость. Для сравнения необработанные волокна Matrimid® 5218 и волокна Matrimid® 5218, обработанные чистым (т.е. 100%) VTMS, подвергали пиролизу в аналогичном диапазоне температур. Тестирование будет описано более подробно ниже.

Пример 15.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные раствором 10 мас.% VTMS, как и в примерах 9 и 10, подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного CMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного CMS составляет примерно от 190 до 195 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 15 до 20.

Пример 16.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные раствором 10 мас.% VTMS, как и в примерах 9 и 10, подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 585°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 585 до 600°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,

4) закалка в течение 2 ч при температуре 600°C.

Полученные волокна из модифицированного SMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного SMS составляет примерно от 170 до 180 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 38 до 40.

Пример 17.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные раствором 10 мас.% VTMS, как и в примерах 9 и 10, подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 610°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 610 до 625°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 620°C.

Полученные волокна из модифицированного SMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного SMS составляет примерно от 70 до 75 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 75 до 80.

Сравнительный пример 3.

Необработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218 подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные SMS-волокна тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через SMS-волокна составляет примерно от 20 до 30 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 30 до 40.

Сравнительный пример 4.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные раствором чистого (100 мас.%) VTMS, как и в сравнительном примере 2, подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 535°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 535 до 550°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 550°C.

Полученные волокна из модифицированного SMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного SMS составляет примерно от 100 до 120 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 20 до 25.

Сравнительный пример 5.

Волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные раствором чистого (100 мас.%) VTMS, как и в сравнительном примере 2, подвергали пиролизу в атмосфере аргона сверхвысокой чистоты (99,9% чистоты) следующим образом:

- 1) от 50 до 250°C со скоростью нагрева 13,3°C/мин,
- 2) от 250 до 585°C со скоростью нагрева 3,85°C/мин,
- 3) от 585 до 600°C со скоростью нагрева 0,25°C/мин,
- 4) закалка в течение 2 ч при температуре 600°C.

Полученные волокна из модифицированного SMS тестировали, как описано в примере 3. Было измерено, что проницаемость CO<sub>2</sub> через волокна из модифицированного SMS составляет примерно от 60 до 65 GPU. Было определено, что CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-селективность составляет примерно от 30 до 35.

Результаты испытаний приведены в табл. 2. Кроме того, на фиг. 13 показано сравнение результатов испытаний при двух различных температурах (550 и 650°C). Из этих результатов можно видеть, что для того чтобы получить половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного SMS с превосходной производительностью из волокна-предшественника Matrimid® 5218, обработанного модифицирующим агентом VTMS, волокно-предшественник можно ввести в контакт с раствором для обработки, содержащим примерно 10 мас.% VTMS, и затем подвергнуть пиролизу при температуре в интервале примерно от 600 до 650°C. С помощью методик, описанных в данном документе, аналогичным образом можно определить подходящие диапазоны (а) концентрации модифицирующего агента в растворе для обработки и (б) температуры пиролиза для любого волокна-предшественника. Для многих волокон-предшественников, включая, например, полиимидные волокна-предшественники, желательные концентрации для обработки и температуры пиролиза, по-видимому, будут аналогичны тем, которые были показаны для волокна-предшественника Matrimid® 5218.

Таблица 2

	P(CO <sub>2</sub> ) [GPU]	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Необработанное CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	20-30	30-40
Необработанное CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	8-10	99-100
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	100-120	20-25
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 600°C)	60-65	30-35
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	35-40	90-95
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	190-195	15-20
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 600°C)	170-180	38-40
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 625°C)	70-75	75-80
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	65-70	85-90

Хотя приведенные выше примеры показывают, каким образом можно вместе выбрать концентрацию модифицирующего агента и температуру пиролиза, чтобы получить полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS со свойствами, которые желательны для разделения CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, специалисту в данной области будет понятно, что при тестировании полволоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS, полученных с использованием различных концентраций модифицирующего агента и температур пиролиза, в разделении другого газового потока можно легко определить концентрацию (или диапазон концентраций) модифицирующего агента и температуру пиролиза, которые образуют полволоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS, особенно подходящую для разделения любого газового потока.

Улучшенная смена растворителя.

В различных воплощениях обработка полимерного волокна-предшественника может быть связана с процессом смены растворителя. После формирования волокон-предшественников, например, методом сухой струи/мокрой закалки, волокна подвергают процессу, известному как смена растворителя. Для того чтобы сохранить пористость волокон во время высушивания, необходимо удалить воду, содержащуюся в порах мембраны. Соответственно процесс смены растворителя заменяет воду, которая присутствует в пористой подложке волокна, на органическое соединение с низким поверхностным натяжением. Волокно-предшественник подвергают процессу смены растворителя в течение времени, которое достаточно, чтобы органическое соединение заменило воду, присутствующую в порах волокна.

Смена растворителя предпочтительно включает два или более двух этапов, при этом на всех этапах используются разные материалы для смены растворителя. В качестве примера обычный процесс смены растворителя включает удаление воды из мембраны с помощью первого растворителя, а затем смены спирта вторым растворителем. На первом этапе используется один или более чем один материал для смены растворителя, содержащий смешивающийся с водой спирт, который является достаточно инертным по отношению к полимеру. Любое соединение, которое является эффективным для замены воды в мембране, может быть использовано в качестве первого растворителя. Алифатические спирты с 1-3 атомами углерода, т.е. метанол, этанол, пропанол, изопропанол, а также их комбинации, являются особенно эффективными в качестве первого материала для смены растворителя.

Второй этап является эффективным для замены спирта одним или более чем одним летучим органическим соединением с низким поверхностным натяжением. Любой органический растворитель, который имеет достаточно низкое поверхностное натяжение, чтобы предотвратить повреждение пор мембраны во время нагревания, может быть использован в качестве второго растворителя. Среди органических соединений, которые особенно полезны в качестве второго материала для смены растворителя, имеют место алифатические алканы с линейной или разветвленной цепью длиной C<sub>5</sub> или более. Толуол также был предложен для применения в качестве второго растворителя. Было установлено, что n-гексан является особенно подходящим органическим соединением для применения в качестве второго материала для смены растворителя. Предпочтительно первый и второй материалы для смены растворителя должны быть достаточно нереакционноспособными в отношении мембраны, чтобы не вызвать какого-либо существенного ухудшения ее свойств.

Хотя способ, описанный в этом иллюстративном воплощении, включает всего два этапа, процесс

смены растворителя может включать любое число этапов и любое число растворителей. Процесс смены растворителя может использовать любое число материалов для смены растворителя, при этом материал для смены растворителя на каждом последующем этапе эффективно заменяет материал для смены растворителя на предыдущем этапе.

В данном исследовании было обнаружено, что при использовании материала для смены растворителя, который включает некоторое количество модифицирующего агента, может быть получена полуволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS с повышенной газовой проницаемостью. Поскольку обработка волокна-предшественника модифицирующим агентом для ограничения коллапса подложки может быть выполнена в сочетании с процессом смены растворителя, полуволоконная мембрана из модифицированного CMS с повышенной газовой проницаемостью может быть получена без необходимости в дополнительном этапе помимо тех, которые обычно выполняются при получении полуволоконной мембраны из асимметричного CMS. Процесс обработки волокна-предшественника модифицирующим агентом, описанный в данном документе, как часть этапа смены растворителя может упоминаться в виде расширенного процесса смены растворителя.

Соответственно в различных воплощениях модифицирующий агент добавляют ко второму растворителю в процессе смены растворителя. Например, модифицирующий агент добавляют к органическому растворителю, который имеет достаточно низкое поверхностное натяжение, для поддержания пор мембраны во время сушки. В одном подходящем воплощении органический растворитель представляет собой *n*-гексан. Концентрация модифицирующего агента в органическом растворителе может быть выбрана так, как описано в данном документе.

В расширенном процессе смены растворителя волокно-предшественник замачивают в растворе, содержащем органическое соединение, такое как *n*-гексан, и модифицирующий агент, такой как VTMS, в течение периода времени, который эффективен, чтобы позволить модифицирующему агенту прореагировать с частью воды в порах волокна и органическому растворителю заменить другую часть воды в порах волокна. Таким образом, волокна-предшественники получают преимущества обработки модифицирующим агентом, не теряя преимуществ обычного процесса смены растворителя.

Способность модифицирующего агента проникать через наружную оболочку асимметричного волокна-предшественника делает его особенно привлекательным для обработки волокна в процессе смены растворителя. В промышленном процессе волокно-предшественник часто проходит через материал для смены растворителя в непрерывном режиме. Соответственно концы волокон редко (если вообще когда-либо) вступают в контакт с материалом для смены растворителя. Таким образом, для эффективной обработки во время промышленного производства полуволоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS модифицирующий агент достигает подложки волокна-предшественника через внешнюю оболочку волокна.

Половолоконные мембраны из асимметрично модифицированного CMS.

Различные воплощения данного изобретения относятся к полуволоконной мембране из асимметричного CMS, имеющей стабилизатор морфологии, по меньшей мере, внутри одной из ее пор. В одном предпочтительном воплощении пора является порой подложки, а стабилизатор морфологии сам по себе является пористым.

Пример 18. Элементный анализ проводили на следующих объектах:

- a) необработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218,
- b) волокна-предшественники Matrimid® 5218, обработанные чистым (100%) VTMS в соответствии с примерами 1 и 2,
- c) полые волокна из асимметричного CMS, полученные пиролизом необработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218 при температуре 550 и 650°C,
- d) полые волокна из асимметрично модифицированного CMS, полученные пиролизом волокон-предшественников Matrimid® 5218, обработанных чистым (100%) VTMS в соответствии с примерами 1 и 2 при 550 и 650°C,
- e) полые волокна из асимметрично модифицированного CMS, полученные пиролизом волокон-предшественников Matrimid® 5218, обработанных раствором, содержащим 10 мас.% VTMS, как описано в примерах 9 и 10.

Элементный анализ был получен из лаборатории ALS Environmental Lab в Тусоне, штат Аризона. Элементный анализ включал ряд методик для выявления и измерения количества углерода, водорода, азота, кислорода и кремния, присутствующего в каждом образце волокна.

Содержание углерода, водорода и азота определяли с использованием анализа microCHN (ASTM D5373/D5291). Используемым в этом способе измерительным прибором был CHN-анализатор Perkin Elmer 2400 серии II. С помощью этого прибора образцы сжигали при 935°C с последующим вторичным сжиганием в печи при 840°C для дальнейшего окисления и частичного удаления. Газ, полученный при сгорании, передавали с помощью газа-носителя, гомогенизировали и пропускали через ИК-детектор. Этот детектор измерял углерод по газу CO<sub>2</sub> и водород по H<sub>2</sub>O. Азот определяли по теплопроводности, в которой газ NO<sub>2</sub> из полученного продукта сгорания измерялся как азот. Затем результаты CHN представ-

ляли в массовых процентах. Затем рассчитывали молярные проценты углерода, водорода и азота исходя из измеренных массовых процентов. Образцы готовили следующим образом. Количество образца, полученного из матрицы образца, взвешивали на микровесах с разрешающей способностью 0,0001 мг. Затем каждый образец помещали в предварительно взвешенную оловянную капсулу для сжигания и опускали в печь прибора для анализа. Прибор калибровали для конкретной матрицы образца и используемой капсулы.

Содержание кислорода определяли с помощью анализа Oxygen Analysis (ASTM D5373, модифицированный). Измерительным прибором, используемым в этом способе, был кислородный анализатор LECO TruSpec. Каждый образец помещали в капсулу и взвешивали на микровесах с разрешающей способностью 0,001 мг. Затем капсулу опускали в печь, которая работала при 1300°C. В восстановительной трубке распавшийся O<sub>2</sub> объединялся с углеродной сажей в печи. Все компоненты CO<sub>x</sub> проходили через оксид меди и превращались в CO<sub>2</sub>. Этот полученный газ анализировали на кислород путем ИК-детекции. Прибор калибровали для конкретной матрицы образца и используемой для сжигания капсулы. Результаты представляли в виде массового процента кислорода в образце. Затем рассчитывали молярные проценты кислорода исходя из измеренных массовых процентов.

Содержание кремния в волоконных мембранах из модифицированного CMS определяли с помощью способа, использующего полное растворение. Более конкретно, анализ проводили по методике ICP-OES. Эта методика включает расщепление образца кислотами (такими как HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) в микроволновом излучении, комплексообразование с борной кислотой для нейтрализации HF и доведение до конечного объема наночистой водой. Результаты представляли в виде массового процента кремния в образце. Затем рассчитывали молярные проценты кремния исходя из измеренных массовых процентов.

Результаты элементного анализа приведены в табл. 3-5.

Таблица 3

	Углерод (масс.%)	Водород (масс.%)	Азот (масс.%)	Кислород (масс.%)	Кремний (масс.%)
Необработанное волокно-предшественник Matrimid® 5218	75,39	4,42	5,32	14,50	---
Обработанное (100%) VTMS волокно-предшественник Matrimid® 5218	73,20	4,85	4,53	13,19	4,23

Элементный анализ показывает, что волокна-предшественники Matrimid® 5218, которые были обработаны путем замачивания в жидкости, состоящей из чистого VTMS, содержали примерно 4 мас.% кремния. Чтобы убедиться, что измеренный кремний объясняется цепеобразной сетью силоксановых мостиков, которые образуются в результате реакции VTMS и влаги, находящейся в порах асимметричного полого волокна-предшественника, необработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218 также подвергали элементному анализу. Было обнаружено, что необработанные волокна-предшественники Matrimid® 5218 не содержат измеримых количеств кремния. Соответственно кремний, найденный при элементном анализе обработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218, может указывать на количество конденсата, сшитого цепями модифицирующего агента, который находится в волокне-предшественнике после обработки.

Таблица 4

	Углерод (масс.%)	Водород (масс.%)	Азот (масс.%)	Кислород (масс.%)	Кремний (масс.%)
<b>Необработанное</b>					
Необработанное CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	87,37	3,09	4,8	4,8	---
Необработанное CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	91,19	1,27	3,78	2,67	---
<b>Обработанное (100% VTMS)</b>					
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	76,06	3,24	3,96	5,17	11,56
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	76,34	2,35	2,69	2,99	15,63
<b>Обработанное (10% VTMS)</b>					
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 550°C)	85,60	3,36	3,91	2,95	4,19
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 600°C)	87,64	2,73	3,35	1,98	4,30
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® 5218 (температура пиролиза 650°C)	86,05	2,47	3,09	2,57	5,82

Элементный анализ также выполняли на полых волокнах из асимметрично модифицированного CMS, которые получали путем обработки волокон-предшественников Matrimid® 5218 чистым VTMS, а затем пиролиза обработанных волокон. Результаты показывают, что полые волокна из модифицированного CMS содержат от примерно 11 мас.% кремния до примерно 16 мас.% кремния (от примерно 3 до примерно 6 моль% кремния) в зависимости от температуры пиролиза (которая варьируется от 550 до 650°C). Чтобы убедиться, что измеренный кремний относится к стабилизатору морфологии, который присутствует после пиролиза, полые волокна из CMS, полученные при пиролизе необработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218 (с использованием тех же температур пиролиза) также подвергли элементному анализу. Было обнаружено, что полые волокна из CMS, полученные из необработанных волокон-предшественников Matrimid® 5218, не содержат измеримых количеств кремния. Соответственно массовый процент кремния, найденный с помощью элементного анализа полых волокон из модифицированного CMS, может указывать на количество стабилизатора морфологии, который находится в полволоконной мембране из асимметрично модифицированного CMS.

Далее проводили элементный анализ на полых волокнах из асимметрично модифицированного CMS, которые были получены путем обработки волокон-предшественников Matrimid® 5218 раствором, содержащим 10 мас.% VTMS, а затем пиролиза обработанных волокон при различных температурах в пределах от 550 до 650°C. Было обнаружено, что полволоконные мембраны из модифицированного CMS содержат от примерно 4 до примерно 6 мас.% кремния (от примерно 1 до примерно 2 мол.% кремния).

Таблица 5

	Углерод (мол.%)	Водород (мол.%)	Азот (мол.%)	Кислород (мол.%)	Кремний (мол.%)
<b>Необработанные</b>					
Необработанное CMS Matrimid® (температура пиролиза 550°C)	66,11	28,06	3,11	2,72	---
Необработанное CMS Matrimid® (температура пиролиза 650°C)	81,66	13,65	2,90	1,79	---
<b>Обработанные (100% VTMS)</b>					
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® (температура пиролиза 550°C)	56,17	35,55	2,29	2,36	3,62
Обработанное (100% VTMS) CMS Matrimid® (температура пиролиза 650°C)	65,96	24,34	1,99	1,94	5,77
<b>Обработанные (10% VTMS)</b>					
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® (температура пиролиза 550°C)	64,21	30,28	2,51	1,66	1,34
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® (температура пиролиза 600°C)	69,22	25,88	2,27	1,17	1,45
Обработанное (10% VTMS) CMS Matrimid® (температура пиролиза 650°C)	70,08	24,17	2,16	1,57	2,03

В одном воплощении полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS содержит такое количество стабилизатора морфологии (которое может быть определено с помощью элементного анализа), что полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS содержит нужный молярный процент только того элемента, чье значительное присутствие в волокне относится к обработке модифицирующим агентом, т.е. индикаторного элемента. Индикаторный элемент содержит, например, кремний и/или металл, который образует головку модифицирующих агентов типа силана и/или алкоксида металла. Например, полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать от примерно 0,1 до примерно 10 мол.% индикаторного элемента; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 8 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 7 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 6 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 5 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 4 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 3 мол.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 2 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 10 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 8 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 7 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 6 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 5 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 4 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 3 мол.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 2 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 10 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 8 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 7 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 6 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 5 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 4 мол.%; альтернативно, от примерно 0,75 до примерно 3 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 10 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 8 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 7 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 6 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 5 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 4 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 3 мол.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 2 мол.%.

Преимущественно полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать такое количество стабилизатора морфологии, что полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS содержит нужный процент по весу индикаторного элемента. Например, в воплощениях, в которых стабилизатор морфологии содержит кремнийсодержащее соединение, полволоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать от примерно 0,1 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 6 мас.%; альтернативно, от примерно 0,1 до примерно 5 мас.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 6 мас.%; альтернативно, от примерно 0,5 до примерно 5 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 1 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 1 до примерно 6 мас.%; альтернативно,

от примерно 1 до примерно 5 мас.%; альтернативно, от примерно 2 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 2 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 2 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 2 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 2 до примерно 6 мас.%; альтернативно, от примерно 2 до примерно 5 мас.%; альтернативно, от примерно 3 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 3 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 3 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 3 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 3 до примерно 6 мас.%; альтернативно, от примерно 3 до примерно 5 мас.%; альтернативно, от примерно 4 до примерно 20 мас.% кремния; альтернативно, от примерно 4 до примерно 15 мас.%; альтернативно, от примерно 4 до примерно 10 мас.%; альтернативно, от примерно 4 до примерно 8 мас.%; альтернативно, от примерно 4 до примерно 6 мас.%.

В различных воплощениях волокно-предшественник может содержать слой продукта реакции модифицирующего агента на внешней поверхности волокна, а половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать слой остаточного продукта реакции модифицирующего агента. Например, волокно-предшественник, которое обрабатывают модифицирующим агентом, может содержать слой кремнийсодержащего материала на внешней поверхности волокна. Аналогичным образом, половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать слой остаточного кремнийсодержащего материала на внешней поверхности волокна. Альтернативно, когда в обработке волокна-предшественника перед пиролизом используется металлсодержащий модифицирующий агент, обработанное волокно-предшественник может включать слой металлсодержащего материала на внешней поверхности волокна, а половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS может содержать слой остаточного металлсодержащего материала на внешней поверхности волокна.

Слой продукта реакции модифицирующего агента делает обработанные волокна-предшественники устойчивыми к слипанию, что является желательным для пиролиза волокон в пучках. Таким образом, воплощения данного изобретения относятся к полимерному волокну-предшественнику, содержащему механический барьерный слой, который предотвращает волокно-предшественник от слипания с другими волокнами-предшественниками, когда волокна нагревают до температуры выше температуры стеклования полимерного материала.

Воплощения данного изобретения также относятся к пучкам полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, где полые волокна из асимметрично модифицированного CMS, по существу, не слипаются друг с другом после пиролиза. Полые волокна из модифицированного CMS предпочтительно содержат слой остаточного продукта реакции модифицирующего агента, такого как материал с диоксидом кремния, на внешней поверхности. Тем не менее, как было описано ранее, предпочтительно, чтобы слой остаточного продукта реакции модифицирующего агента на половолоконной мембране из модифицированного CMS был тонким, чтобы минимизировать влияние на поток газа через внешнюю поверхность половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS.

Примеры 19-70.

Процедуры примера 7 проводили с использованием ряда различных полимеров-предшественников и модифицирующих агентов. Как уже отмечалось, дополнительные полимеры, которые предполагается использовать, включают:

- P1) 6FDA:BPDA-DAM,
- P2) 6FDA:BTDA-DAM,
- P3) 6FDA:DSDA-DAM,
- P4) 6FDA:ODPA-DAM.

Как уже было отмечено, подходящие модифицирующие агенты могут включать:

- M1) винилтриэтоксисилан,
- M2) винилтрипропоксисилан,
- M3) винилтрибутоксисилан,
- M4) дивинилдиметоксисилан,
- M5) дивинилдиэтоксисилан,
- M6) тетраметоксититан,
- M7) титана метоксипропоксид,
- M8) тетрапропоксититан,
- M9) тетраэтоксититан,
- M10) тетраметоксиванадий,
- M11) ванадия метоксипропоксид,
- M12) тетрапропоксиванадий,
- M13) тетраэтоксиванадий.

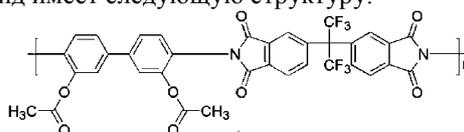
Пример №	Полимер-предшественник	Модифицирующий агент
19	P1	M1
20	P1	M2
21	P1	M3
22	P1	M4
23	P1	M5
24	P1	M6
25	P1	M7
26	P1	M8
27	P1	M9
28	P1	M10
29	P1	M11
30	P1	M12
31	P1	M13
32	P2	M1
33	P2	M2
34	P2	M3
35	P2	M4
36	P2	M5
37	P2	M6
38	P2	M7
39	P2	M8
40	P2	M9
41	P2	M10
42	P2	M11
43	P2	M12

44	P2	M13
45	P3	M1
46	P3	M2
47	P3	M3
48	P3	M4
49	P3	M5
50	P3	M6
51	P3	M7
52	P3	M8
53	P3	M9
54	P3	M10
55	P3	M11
56	P3	M12
57	P3	M13
58	P4	M1
59	P4	M2
60	P4	M3
61	P4	M4
62	P4	M5
63	P4	M6
64	P4	M7
65	P4	M8
66	P4	M9
67	P4	M10
68	P4	M11
69	P4	M12
70	P4	M13

Обработка термически перестроенных полимерных мембран.

Поры и каналы внутри полимерной пленки или волокна, как правило, имеют широкий диапазон размеров, которые обычно делают полимерные структуры непригодными для применения в разделении газов. В различных воплощениях пиролиз полимерного материала образует материал из углеродного молекулярного сита с порами заказанного размера. Тем не менее, некоторые полимеры можно обрабатывать для того, чтобы сделать сами полимеры пригодными для применения в разделении газов. Термически перестроенные полимерные мембраны, также известные как TR-полимерные мембраны (от англ. - "Thermally Re-arranged") или TR-полимерные волокна, устраняют проблему непостоянного размера пор за счет термического управления пространственной перестройкой жестких полимерных цепных сегментов в стеклообразной фазе для получения пор с более контролируемым размером. По-видимому, эти изменения в структуре полимера увеличивают проницаемость и селективность, что делает полимер пригодным для разделения газов.

Предпочтительные термически перестроенные полимерные мембраны включают ароматические полимеры, которые взаимосвязаны с гетероциклическими кольцами. Примеры включают полибензоксазолы, полибензотиазолы и полибензимидазолы. Предпочтительные термически перестроенные полимерные предшественники включают полиимиды с орто-расположенными функциональными группами, например НАВ-6FDA, где полиимид имеет следующую структуру:



Фенилен-гетероциклические кольцевые блоки в таких материалах имеют жесткие цепочечные элементы и высокий энергетический барьер вращения между двумя кольцами, что предотвращает беспорядочное вращение. Таким образом можно контролировать термическую перестройку этих полимеров, чтобы создавать поры, имеющие узкое распределение по размеру, что делает возможным применение этих полимеров для разделения газов.

Температура, при которой происходит термическая перестройка, как правило, ниже температуры, используемой для пиролиза, так как пиролиз будет превращать полимерное волокно в углеродное волокно. Например, полиимиды обычно нагревают до температуры от примерно 250 до примерно 500°C, более предпочтительно от примерно 300 до примерно 450°C. Нагревание полимеров обычно происходит в инертной атмосфере в течение нескольких часов. Хотя полимер не подвергается такому же воздействию, как при пиролизе, нагревание полимера до температуры, достаточной, чтобы вызвать термическую перестройку, также приводит к нежелательному коллапсу пор.

Соответственно воплощения данного изобретения направлены на обработку полимерного материала модифицирующим агентом перед термической перестройкой, при этом такая обработка является эффективной для ограничения нежелательного коллапса пор термически перестроенного полимерного материала. Обработку полимерного материала осуществляют таким же образом, как описано выше применительно к обработке полимерных волокон-предшественников, которые затем подвергают пиролизу с образованием половолоконных мембран из асимметрично модифицированного CMS. Конечно, различие состоит в том, что обработанный полимерный материал подвергают термической перестройке, как она известна в данной области, вместо пиролиза. Воплощения данного изобретения также относятся к термически перестроенному полимерному материалу, имеющему ограниченный коллапс пор, такому как тот, который обрабатывают модифицирующим агентом, как описано в данном документе.

Можно видеть, что описанные воплощения предлагают уникальные и новые процессы обработки, половолоконные мембраны из асимметрично модифицированного CMS и термически перестроенные полимерные мембраны, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с таковыми на данном уровне техники. Хотя в данном документе показаны и описаны определенные конкретные структуры, воплощенные согласно изобретению, специалистам в данной области будет ясно, что могут быть проведены различные модификации и перегруппировки частей без отступления от сущности и объема основной концепции изобретения, и что они не ограничиваются конкретными формами, показанными и описанными в данном документе, помимо тех границ, которые наложены объемом прилагаемой формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного углеродного молекулярного сита (CMS), включающий:

а) получение асимметричного полимерного полого волокна из полимера, при комнатной температуре представляющего собой жесткий стекловидный полимер;

б) приведение полимерного волокна в контакт с раствором, содержащим модифицирующий агент, который представляет собой:

i) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель; или

ii) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где M представляет собой металл, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель,

где концентрация модифицирующего агента в растворе составляет от 1 до 95 мас.%;

с) приведение полимерного волокна, полученного на этапе б), в контакт с влажосодержащей атмосферой с формированием обработанного полимерного волокна и

д) пиролиз обработанного полимерного волокна с формированием половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного CMS.

2. Способ по п.1, в котором модифицирующий агент составляет от 1 до 50 мас.% раствора.

3. Способ по п.2, в котором модифицирующий агент составляет от 5 до 25 мас.% раствора.

4. Способ по п.1, в котором модифицирующий агент представляет собой соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель.

5. Способ по п.4, в котором модифицирующим агентом является винилтриметоксисилан.

6. Способ по п.1, в котором модифицирующий агент представляет собой соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где M представляет собой металл, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель.

7. Способ по п.6, в котором M выбран из группы, состоящей из Ge, B, Al, Ti, V, Fe, а также их комбинаций.

8. Способ по п.1, в котором раствор дополнительно содержит алифатический углеводород с линейной или разветвленной цепью длиной  $C_5$  или более.

9. Способ по п.8, в котором алифатический углеводород с линейной или разветвленной цепью длиной  $C_5$  или более представляет собой н-гексан.

10. Способ по п.1, в котором раствор содержит винилтриметоксисилан и н-гексан.

11. Способ по п.1, в котором полимер представляет собой полиимид.

12. Способ по п.11, в котором полиимид выбран из группы, состоящей из полимера марки Matrimid® 5218 и сополимера 6FDA/BPDA-DAM.

13. Способ по п.1, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с газовой проницаемостью, по меньшей мере на 300% превышающей таковую у эквивалентной половолоконной мембраны из асимметричного CMS, которая не подвергалась обработке на этапе b).

14. Способ по п.13, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с селективностью, которая составляет по меньшей мере 85% от селективности половолоконной мембраны из асимметричного CMS, которая не подвергалась обработке на этапе b).

15. Способ по п.1, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS для разделения газов, выбранных из группы, состоящей из  $CO_2$  и  $CH_4$ ,  $H_2S$  и  $CH_4$ ,  $CO_2/H_2S$  и  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $N_2$ ,  $O_2$  и  $N_2$ ,  $N_2$  и  $CH_4$ , He и  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $C_2H_4$ , этилена и этана, пропилена и пропана и этана/пропана и этилена/пропилена.

16. Способ по п.1, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS для выделения кислых газов из потока природного газа.

17. Способ по п.1, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS для выделения  $CO_2$  из газового потока, содержащего углеводороды.

18. Способ по п.1, в котором получают половолоконную мембрану из асимметрично модифицированного CMS с проницаемостью для  $CO_2$  по меньшей мере 50 GPU и  $CO_2/CH_4$ -селективностью по меньшей мере 60 при воздействии на нее смешанного потока, содержащего 50 мол.%  $CO_2$  и 50 мол.%  $CH_4$ , при 150 фунт/кв.дюйм (что соответствует 1034214 Па) и 35°C.

19. Способ по п.1, в котором перед пиролизом обработанное полимерное волокно собирают в пучок с другими обработанными полимерными волокнами, формируют пучок полых волокон из асимметрично модифицированного CMS, в котором полые волокна из асимметрично модифицированного CMS, по существу, не слипаются друг с другом.

20. Способ формирования половолоконной мембраны из асимметрично модифицированного углеродного молекулярного сита (CMS), включающий:

a) получение асимметричного полого полимерного волокна из полимера, при комнатной температуре представляющего собой жесткий стекловидный полимер;

b) приведение полого полимерного волокна в контакт с одним или более чем одним материалом для смены растворителя,

где по меньшей мере один из материалов для смены растворителя представляет собой раствор, содержащий органическое соединение и модифицирующий агент, причем модифицирующий агент содержит:

i) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель; или

ii) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где M представляет собой металл, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель; и

c) пиролиз полого полимерного волокна с образованием половолоконной мембраны из асимметричного CMS.

21. Способ по п.20, дополнительно включающий после этапа b) приведение полого полимерного волокна в контакт с влажгосодержащей атмосферой.

22. Способ по п.20, в котором органическое соединение представляет собой алифатический углеводород с линейной или разветвленной цепью длиной  $C_5$  или более.

23. Способ по п.22, в котором органическое соединение представляет собой н-гексан.

24. Способ по п.20, в котором модифицирующий агент представляет собой соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель.

25. Способ по п.24, в котором модифицирующим агентом является винилтриметоксисилан.

26. Способ по п.20, в котором модифицирующий агент представляет собой соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где M представляет собой металл, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо

представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель.

27. Способ по п.26, в котором М выбран из группы, состоящей из Ge, B, Al, Ti, V, Fe, а также их комбинаций.

28. Половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS, полученная способом по п.1.

29. Половолоконная мембрана из асимметрично модифицированного CMS, полученная способом по п.20.

30. Способ получения термически перестроенного полимера, включающий:

а) получение полимерного материала-предшественника, при комнатной температуре представляющего собой жесткий стекловидный полимер;

б) приведение полимерного материала-предшественника, представляющего собой жесткий стекловидный полимер, в контакт с раствором, содержащим модифицирующий агент, который представляет собой:

i) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4Si$ , где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель; или

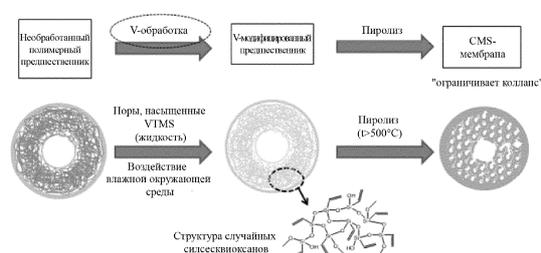
ii) соединение, имеющее общую формулу  $R^1R^2R^3R^4M$ , где М представляет собой металл, а каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  независимо представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -алкил или алкенил, алкокси или галоген, при условии, что соединение содержит по меньшей мере один  $C_1$ - $C_6$ -алкил- или алкенил-заместитель и по меньшей мере один алкокси- или галогеновый заместитель;

с) приведение полимерного материала-предшественника, полученного на этапе б), в контакт с влажосодержащей атмосферой с образованием обработанного полимерного материала-предшественника и

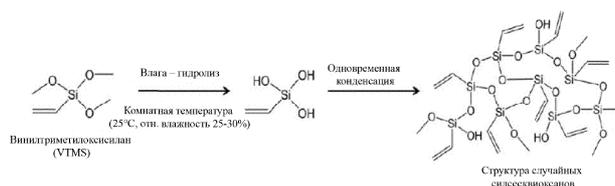
д) нагревание обработанного полимерного материала-предшественника с формированием термически перестроенного полимера,

где полимерный материал-предшественник включает полибензоксазолы, полибензотиазолы, полибензимидазолы, их комбинации или полиимид с орто-расположенными функциональными группами.

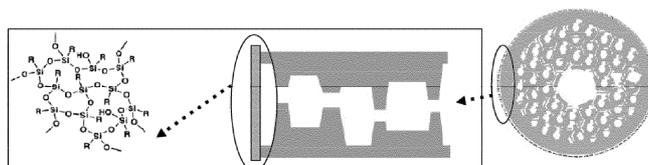
31. Термически перестроенный полимер, полученный способом по п.30.



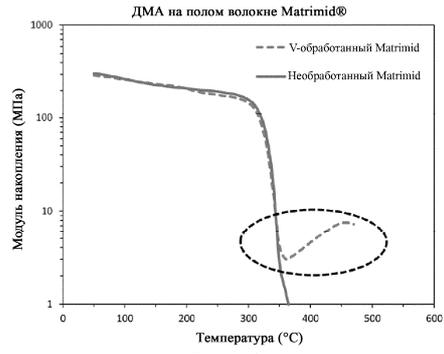
Фиг. 1



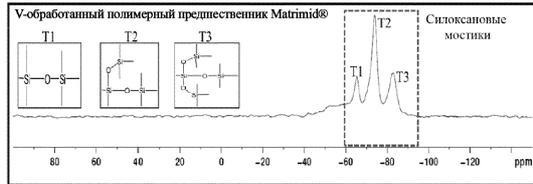
Фиг. 2



Фиг. 3



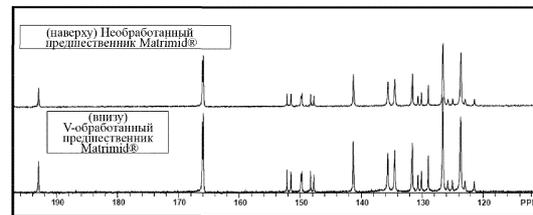
Фиг. 4



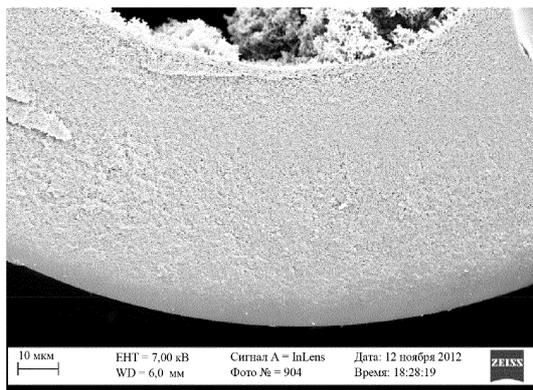
Фиг. 5А



Фиг. 5В

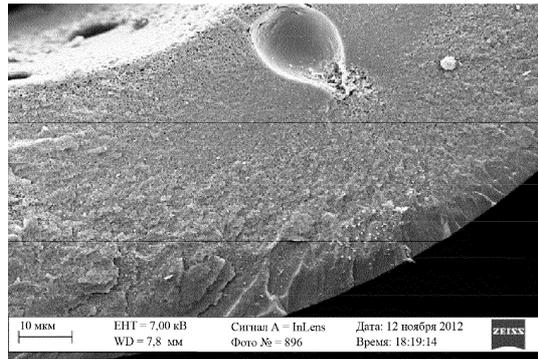


Фиг. 6

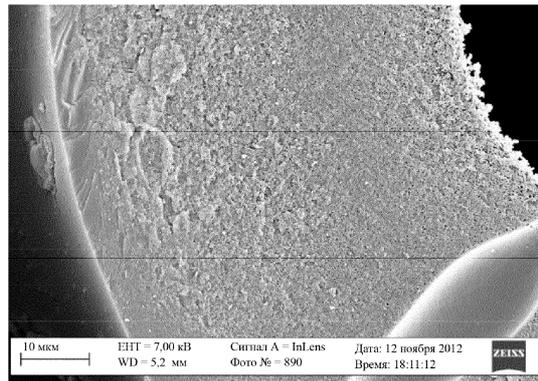


Фиг. 7

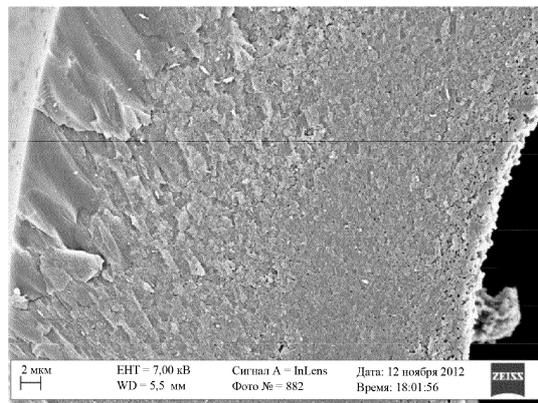
034734



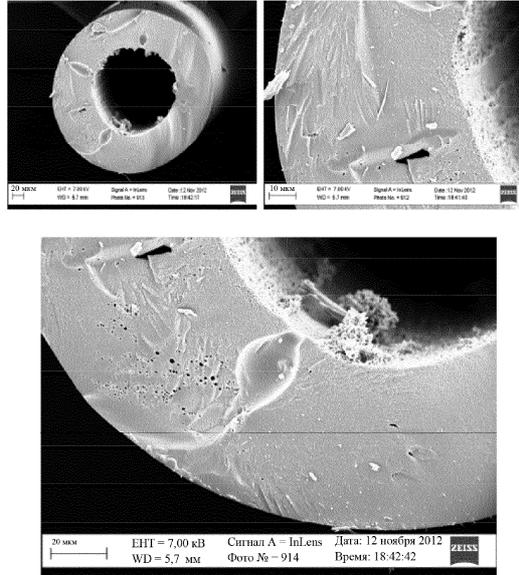
Фиг. 8



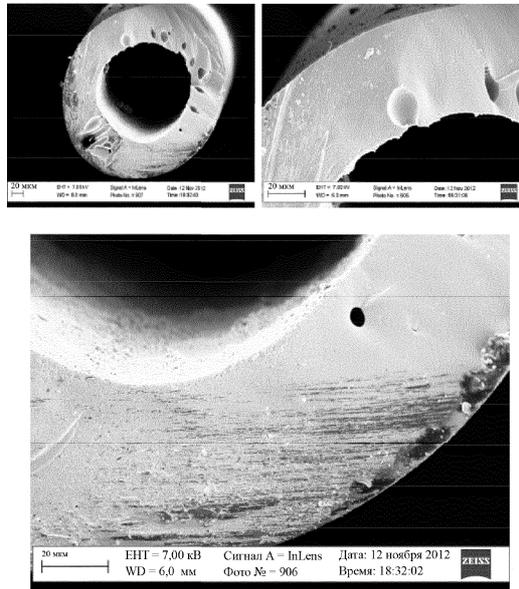
Фиг. 9



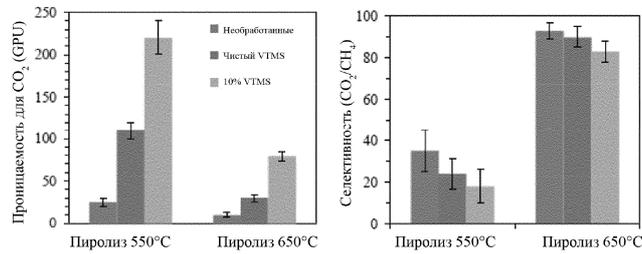
Фиг. 10



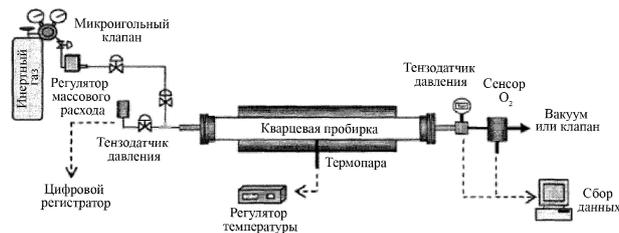
Фиг. 11



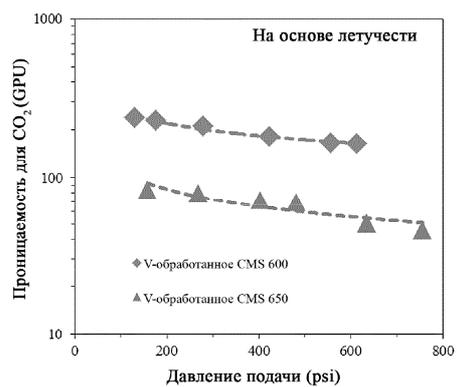
Фиг. 12



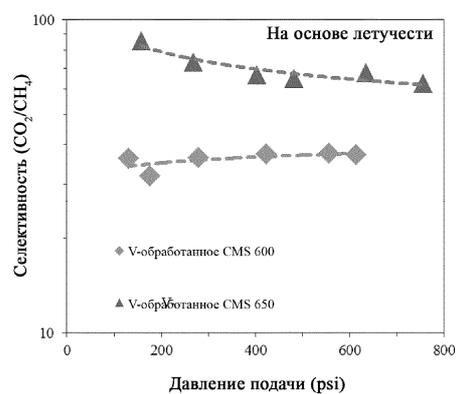
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15А



Фиг. 15В

