



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 2927749/23-05
(22) 30.05.80
(31) 67888/79
(32) 31.05.79
(33) JP
(46) 15.07.89. Бюл. № 26
(71) Асахи Касеи Когиро Кабусики
Кайся (JP)
(72) Кийоки Кимото, Хиротсуки Мияучи,
Якичи Ожмура, Микио Ебисава
и Точиоки Хане (JP)
(53) 661.183.123.2(088.8)
(56) Патент СССР № 925253,
кл. С 08 J 5/22, 1976.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИРОВАННОЙ
КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ
(57) Изобретение относится к спосо-
бам получения фторированной катионо-
обменной мембраны и может быть исполь-
зовано в процессе электролитического
получения хлора и гидроксида натрия.

Изобретение позволяет увеличить про-
должительность срока службы мембраны
до 720 ч при сохранении электрохими-
ческих свойств. Эффект достигается
за счет использования при создании
мембраны пленки из сополимера тетра-
фторэтилена и перфторированного ви-
нилового сополимера с группами
 $(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_x - \text{O}(\text{CF}_2)_y - \text{SO}_2\text{Cl}$, где
 $K = 0$ или 1, с соотношением звень-
ев 4,4-10 и осуществления обработки
поверхности пленки восстановителем
в среде органической кислоты соста-
ва $\text{C}_2 - \text{C}_8$ до содержания карбоксильных
групп на поверхности 54-100 мас.%,
а также предпочтительного внедрения
в пленку сополимера армирующей тка-
ни из политетрафторэтиленовых нитей
при 300°C, а на противоположной сто-
роне мембраны поддержания температу-
ры 180°C. 1 з.п.ф-лы, 4 табл.

1

Изобретение относится к техноло-
гии получения катионообменных мем-
бран и может быть использовано в
электролизе водного раствора соеди-
нения галогенида щелочного металла
в промышленности по производству хло-
ра и щелочи, когда едкий натр и хлор
получают путем электролиза хлористо-
го натрия.

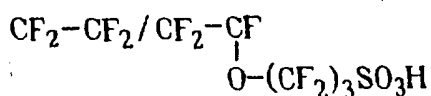
Цель изобретения - увеличение
продолжительности срока службы мем-
браны при сохранении электрохимичес-
ких свойств.

2

Пример 1. В автоклав из не-
ржавеющей стали емкостью 300 мл за-
гружают 10 г $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2$, SC_2H_5 , 0,1 г
персульфата аммония и воду, смесь
эмульгируют с помощью перфторокта-
ноата аммония (эмульгатора) и полиме-
ризуют при 50°C под давлением тетра-
фторэтилена 15 кг/см², добавив в ка-
честве сокатализатора бисульфит на-
трия. Получают сополимер, который ис-
пользуют в предлагаемом способе. По
данным элементарного анализа сополи-
мер содержит 4,23% серы. Этот сополи-

мер формируют в виде тонкой пленки для изучения методом нарушенного полного отражения (НПО). В результате измерения обнаруживают полосы поглощения при 2980 см^{-1} , что обусловлено этиловыми группами, при 990 см^{-1} , что обусловлено эфирными группами, и при 740 см^{-1} , что обусловлено наличием групп C-S-C.

В результате измерений при температуре 250°C и нагрузке 2,16 кг на приборе, снабженном мундштуком диаметром 2,1 мм и длиной 8 мм, описанный сополимер имеет индекс расплава 1,6 г/10 мин. Этот сополимер формируют в виде пленки толщиной 250 мкм и обрабатывают газообразным хлором при 120°C в течение 20 ч, а затем обрабатывают насыщенной хлорной водой при 83°C в течение 20 ч. При изучении полученной пленки методом НПО обнаруживают исчезновение поглощения этиловых групп в районе 3000 см^{-1} и появление поглощения сульфонилхлоридных групп в районе 1402 см^{-1} . После гидролиза части указанной пленки щелочью измеряют ионообменную емкость, которая равна 1,3 мкэв/г сухой смолы, что указывает на то, что соотношение повторяющихся звеньев, т.е.



равно 4,4.

Поверхность одной из сторон этой пленки, содержащую сульфонилхлоридные группы, обрабатывают смесью, содержащей 57%-ную йодистоводородную кислоту и ледяную уксусную кислоту в объемном соотношении 15:1 при 72°C в течение 18 ч, а затем гидролизуют щелочью. Далее эту обработанную мембрану обрабатывают 5%-ным водным раствором гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч для получения катионообменной мембраны. В результате изучения этой мембраны по методу НПО обнаруживают поглощение карбоксильных групп в солевой форме при 1690 см^{-1} и поглощение сульфокислотных групп в солевой форме при 1690 см^{-1} , а также поглощение сульфокислотных групп в солевой форме при 1060 см^{-1} . При окраске поперечного среза мембраны водным раствором малахитового

зеленого при pH 2 мембрана окрашивается в голубой цвет на глубину 12 мм от обработанной поверхности, оставшаяся часть имеет желтый цвет. Измерение градиента плотности карбоксильных групп в слое, окрашиваемом в голубой цвет, проводили следующим способом.

Аналогично описанному выше способу получают мембрану с такой же обменной емкостью, в которой все ионообменные группы превращены в карбоксильные. Измеряют НПО этой мембраны и поглощение карбоксильных групп в солевой форме при 1690 см^{-1} обчитывают по методу базовой линии, при этом указанное поглощение принимается за 100. Поверхностный слой на той стороне ранее описанной мембраны, которая содержит карбоксильные группы в солевой форме, последовательно соскабливают и измеряют НПО соскобленной поверхности, откуда рассчитывают поглощение карбоксильных групп в солевой форме. Процентное содержание в А % рассчитывают по отношению к поглощению пленки описанной мембраны, содержащей только карбоксильные группы. Кроме того, измеряют толщину до и после соскабливания для определения разницы В мм. Таким образом, плотность карбоксильных групп на глубине В мм определяется как А%.
35

Как было найдено с помощью соскабливания, плотность карбоксильных групп в мембране по данному примеру равна 100% на поверхности 88% на глубину 5 мм от поверхности, 68% на глубине 10 мм, 46% на глубине 15 мм, 26% на глубине 20 мм и 0% на глубине 29 мм. Максимальный градиент плотности равен 4,4% мм.

Проведение электролиза с данной мембраной оценивают следующим образом.

Используют электролизную ячейку, состоящую из анодной и катодной камер, разделенных указанной мембраной с площадью прохождения тока $0,06\text{ дм}^2$ (2 x 3 см), причем эта мембрана расположена в ячейке таким образом, что поверхность, содержащая карбоксильные группы, обращена к катоду. В качестве анода используют металлический электрод с постоянными размерами, а в качестве катода — железную пластинку. В анодную

камеру вводят насыщенный водный раствор хлорида натрия и pH анолита поддерживают равным 3 добавлением хлористоводородной кислоты. Одновременно в катодной камере циркулирует 10н. водный раствор гидроокиси натрия, в который добавляют воду для поддержания постоянной концентрации.

При поддержании как в анодной, так и в катодной камерах температуры 95°C пропускают ток при плотности тока 110 А/дм². Эффективность тока рассчитывают делением количества гидроокиси натрия, образующейся в катодной камере, на теоретическое ее количество, рассчитанное из количества пропущенного тока.

При измерении эффективности тока и напряжения ячейки в данный промежуток времени получены следующие данные:

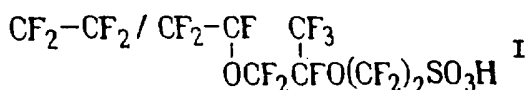
Время пропускания тока, ч	24	720
Эффективность тока, %	93	93
Напряжение, В	4,7	4,7

При обследовании мембраны после пропускания тока не обнаружено никаких физических повреждений (например, пузырьки с водой, трещины или отслоения).

Пример 1 (сравнительный). В автоклав из нержавеющей стали емкостью 300 мл загружают 10 г

CF_3
 $\text{F}_2\text{C}=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 0,1 г персуль-

фата аммония и воду. Смесь эмульгируют, используя в качестве эмульгатора перфтороктаноат аммония и полимеризуют при 50°C под давлением тетрафторэтилена 5 кг/см² с добавлением гипосульфита натрия в качестве сокатализатора. Ионообменная емкость сополимера, измеренная после гидролиза, равна 0,89 мэкв/г сухой смолы, соотношение повторяющихся звеньев, а именно



равно 6,8.

После отмывки указанного полимера водой его формуют в пленку, имеющую толщину 250 мкм, а затем гидролизуют щелочью. Пленку полностью высушивают, затем обрабатывают погру-

жением в смесь, содержащую пятихлористый фосфор и хлорангидрид фосфорной кислоты в весовом соотношении 1:3, на 20 ч при 110°C. При измерении НПО мембраны проявляется характеристическое поглощение сульфони-хлоридных групп при 1420 см⁻¹. После обработки одной из сторон описанной мембраны 57%-ной йодистоводородной кислотой при 83°C в течение 20 ч обработанную поверхность гидролизуют щелочью, а затем обрабатывают водным 5%-ным раствором гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч. При измерении НПО мембраны обнаруживают характеристическое поглощение обработанной поверхности при 1690 см⁻¹, обусловленное карбоксильными группами в солевой форме. При окрашивании поперечного среза мембраны по методу, описанному в примере 1, обнаруживается окрашивание мембраны в синий цвет на глубину 8,6 мкм от поверхности, остальная часть остается желтой.

Эта мембрана используется для оценки электролиза по методу, описанному в примере 1, поверхность, содержащая карбоксильные группы, обращена в сторону катода. При измерении эффективности тока и напряжения получены следующие результаты:

Время пропускания тока, ч	24	720
Эффективность тока, %	94	86
Напряжение, В	5,6	6,1

После пропускания тока при изучении поверхности мембраны, через которую проходил ток, обнаружены водяные пузырьки. Обследовано также поперечное сечение мембраны. В слое, содержащем карбоксильные группы, на глубине 5 мкм от поверхности обнаружено отслоение.

Пример 2. (сравнительный). Проводят полимеризацию по способу, описанному в сравнительном примере 1, при давлении тетрафторэтилена 5 кг/см². Часть сополимера гидролизуют и получают ионообменную смолу с ионообменной емкостью 0,83 мэкв/г сухой смолы. Этот полимер формуют в виде пленки с толщиной 50 мкм. Эту пленку обозначают как пленку а.

Кроме того, в автоклав из нержавеющей стали емкостью 500 мл загру-

жают 16 г $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$, 0,17 г персульфата аммония и воду. Смесь эмульгируют с использованием перфтороктаноата аммония в качестве эмульгатора и проводят полимеризацию при 50°C под давлением тетрафторэтилена 7 кг/см² при использовании гипосульфита в качестве сокатализатора. Часть полимера подвергают гидролизу и определяют ионообменную емкость гидролизованного продукта, равную 1,10 мэкв/г сухой смолы. Полимер формуют в виде пленки толщиной 100 мкм. Эту пленку обозначают как пленку б.

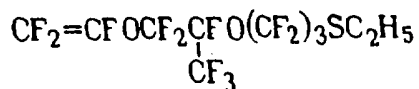
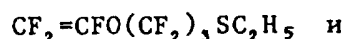
Пленку а накладывают на пленку б, получившуюся в результате композиции прессуют для получения слоистой мембраны. После гидролиза этой мембраны щелочью оценивают поведение мембраны при проведении электролиза, причем сторона с пленкой обращена к катоду. Получены следующие результаты:

Время пропускания тока, ч	24	720
Эффективность тока, %	92	84
Напряжение, В	18	20

После пропускания тока при изучении мембраны, через которую проходил ток, на цельной поверхности обнаружены водяные пузырьки. При изучении поперечного среза мембраны обнаружено отслоение точно на границе раздела между пленками а и б.

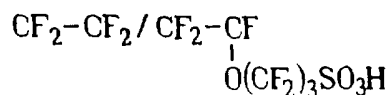
Примеры 2-3. Повторяют пример 1, но восстанавливающие агенты и условия обработки поверхности, содержащей сульфонилхлоридные группы, изменяют таким образом, как показано в табл. 1, где также приведены характеристика электролиза, поверхностная плотность и максимальный градиент карбоксильных групп. После пропускания тока ни в одной из мембран не обнаружено ни водяных пузырьков, ни отслоений или трещин.

Пример 4. Полимеризацию проводят так же, как в примере 1, за исключением того, что



загружают в молярном соотношении 4:1. Полученный полимер обрабатывают аналогично примеру 1. Полученные результаты аналогичны описанным в примере 1.

Пример 5. Полимеризацию проводят так же, как в примере 1, за исключением того, что давление тетрафторэтилена изменяют до 17 кг/см². Ионообменная емкость части полученного полимера, измеренная согласно примеру 1, равна 0,75 мэкв/г сухой смолы. Соотношение повторяющихся в этом полимере звеньев, т.е.



равно 10. Описанный полимер формуют в виде пленки толщиной 50 мкм. Эту пленку обозначают как пленку с. Полученный по примеру 1 полимер сульфидного типа также формуют в пленку толщиной 100 мкм. Эту пленку обозначают как пленку d. Пленку с накладывают на пленку d и композицию формуют в слоистую мембрану прессованием. Затем эту мембрану вниз стороной из пленки d накладывают на ткань из политетрафторэтилена. Для армирования указанной мембраны ткань погружают в пленку d путем нагревания под вакуумом.

Слоистую мембрану с включенным армирующим материалом подвергают обработке хлором аналогично примеру 1 и получают слоистую мембрану сульфонилхлоридного типа. Последнюю обрабатывают со стороны пленки смесью, содержащей 57%-ную йодистоводородную кислоту и ледяную уксусную кислоту в объемном соотношении 10:1, при 83°C в течение 20 ч. После гидролиза щелочью мембрану обрабатывают 5%-ным раствором гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч. При окрашивании поперечного среза полученной мембраны раствором малахитового зеленого с pH 2 слой пленки толщиной 11 мкм от поверхности окрашивается в голубой цвет, остальная часть окрашена в желтый цвет. Измеренный максимальный градиент плотности карбоксильных групп в слое, окрашенном в голубой цвет, равен 4,9 мкм, а плотность карбоксильных групп на поверхности равна 92%. При изучении поведения мембраны при электролизе с использованием бн.

щелочи и расположении мембраны стороной с пленкой с в сторону катода получены следующие результаты:

Время пропускания тока, ч	24	720
Эффективность тока, %	93	93
Напряжение, В	5,5	5,5

На мембране, подвергнутой пропусканию тока, не обнаружено водяных пузырьков, отслоений или трещин.

Примеры 6-9. Слоистые мембраны, полученные по примеру 5, обрабатывают со стороны пленки с восстанавливающими агентами в условиях, указанных в табл. 2, а затем обрабатывают так же, как в примере 5. Проведение электролиза, плотность карбоксильных групп на поверхности пленки с и максимальный градиент плотности указаны для каждого из примеров в табл. 2. Ни на одной из этих мембран не было обнаружено ни водяных пузырьков, ни отслоений или трещин после пропускания тока.

Пример 10. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 500 мл загружают 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{SOC}_2\text{H}_5$, в качестве инициатора перекись перфторпропионила, полимеризацию проводят при 45°C под давлением тетрафторэтилена 15 кг/см². По данным элементного анализа результирующий полимер содержит 4,10% серы.

Часть этого полимера гидролизуют щелочью, содержащей перманганат калия, ионообменная емкость гидролизованного полимера равна 1,31 мэкв/г сухой смолы.

Описанный сульфополимер формуют в мембрану толщиной 250 мкм, а затем гидролизуют щелочью, содержащей перманганат калия. Затем эту мембрану погружают в смесь, содержащую пятихлористый фосфор и ангидрид фосфорной кислоты (весовое соотношение 1:3) и обрабатывают при 110°C в течение 20 ч. При изучении полученной мембраны методом НПО наблюдают появление характеристического поглощения сульфонилхлоридных групп при 1420 см⁻¹.

После обработки одной стороны описанной мембраны сульфонилхлоридного типа смесью, состоящей из йодистоводородной кислоты и пропионовой кислоты (соотношение объемов 15:1),

при 72°C в течение 18 ч обработанную мембрану подвергают гидролизу щелочью, а затем обрабатывают водным 5%-ным раствором гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч. При окрашивании поперечного среза мембарны водным раствором малахитового зеленого слой глубиной 11 мкм от одной поверхности приобретает голубой цвет, а оставшаяся часть - желтый. Поверхностная плотность и максимальный градиент плотности карбоксильных групп в голубом слое соответственно равны 100% и 5,1% мкм.

Примеры 11-14. Одну сторону мембраны сульфонилхлоридного типа, полученной по примеру 10, обрабатывают так же, как в примере 10, с использованием различных восстанавливающих агентов и условий обработки, указанных в табл. 3, в которой также представлены значения поверхностной плотности и максимального градиента плотности карбоксильных кислотных групп.

Пример 15. В автоклаве из нержавеющей стали емкостью 300 мл получают эмульсию путем смешения 10 г $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{SCH}_3$, 1,0 г гидрофосфата натрия, 45 мл очищенной воды и 0,45 г перфтороктаноата аммония. После этого в эмульсию добавляют 5 мл водного 0,62%-ного раствора персульфата аммония и проводят полимеризацию при поддержании температуры 40°C под давлением тетрафторэтилена 13 кг/см², причем давление тетрафторэтилена контролируют таким образом, чтобы сохранять постоянную скорость полимеризации. По данным элементного анализа результирующий полимер содержит 3,50 вес.% серы. Этот полимер формуют в тонкую пленку при 280°C и изучают с помощью НПО, при этом обнаруживают поглощение метиловых групп при 3000 см⁻¹.

Описанный полимер формуют в мембрану толщиной 150 мкм, которую в свою очередь обрабатывают газообразным хлором при 120°C в течение 20 ч. В результате изучения мембраны с помощью НПО обнаруживают, что поглощение метиловых групп в районе 3000 см⁻¹ исчезает. Далее указанную мембрану обрабатывают насыщенной хлором жидкостью, содержащей смесь перфтормасляной кислоты и воды (объемное соотношение 2:1) с растворен-

ным в ней хлором, при 100°C в течение 48 ч. При изучении этой мембраны методом НПО обнаруживают поглощение сульфонилхлоридных групп в районе 1420 см⁻¹. Ионообменная емкость описанной мембраны, определенная после гидролиза части мембраны щелочью, равна 1,04 мэкв/г сухой смолы. Соотношение повторяющихся звеньев в мембране равно 6,7.

После обработки одной стороны описанной мембраны сульфонилхлоридного типа смесью, состоящей из 57%-ной йодистоводородной кислоты и уксусной кислоты в соотношении 30:1 (по объему), при 72°C в течение 16 ч ее гидролизуют щелочью, а затем обрабатывают водным 5%-ным раствором гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч. При окрашивании поперечного среза одной поверхности мембраны слой на одной стороне мембраны толщиной 12 мкм окрашивается в голубой цвет, а оставшаяся часть - в желтый. Электролиз проводят в условиях, аналогичных примеру 1, со стороной мембраны, окрашиваемой в голубой цвет, обращенной к катоду. Полученные результаты представлены в табл. 4. Приведенные данные получены также в результате измерения плотности карбоксильных кислотных групп и максимального градиента плотности.

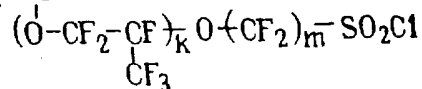
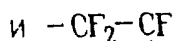
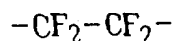
Пример 17. Полученный по примеру 1 полимер формуют в пленку толщиной 200 мкм. Ткань из политетрафторэтиленовых нитей заделывают в эту пленку следующим образом. Прибор для заделки состоит из двух алюминиевых пластин, на верхней стороне каждой из которых механически сделана серия канавок для создания разницы давлений у верхней поверхности пластины. Разницу давлений прилагают через отверстие, выточенное в боковой поверхности пластины и соединенное с канавками на верхней поверхности пластины. На эту пластину помещают проволочную сетку с диаметром ячеек 60 меш, таким образом разность давлений может прилагаться к каждой точке верхней поверхности. На верхнюю поверхность проволочной сетки помещают пластинку из асбестовой бумаги, а на эту пластинку кладут ткань перевивочного переплетения толщиной 0,15 мм,

сделанную из политетрафторэтиленовых нитей. На эту ткань затем накладывают описанную пленку. Последнюю делают по размеру несколько большей, чем другие компоненты, а края листка из фторированного полимера закрепляют на алюминиевой пластине лентой, образуя воздухонепроницаемую упаковку. Прибор для заделки помещают между горячими пластинами с электрическим обогревом, причем температуру пластины, контактирующей с алюминиевой пластиной, поддерживают 300°C, а пластины, контактирующей с пленкой, - 180°C в течение 5 мин. Затем проводят эвакуирование через отверстие в боковой поверхности алюминиевой пластины и создают перепад давлений в 100 мм рт.ст. При этих условиях всю конструкцию выдерживают 3 мин, затем горячие пластины охлаждают до комнатной температуры и снимают перепад давления. При обследовании поперечного разреза пленки видно, что ткань полностью вдевается в пленку.

После обработки полученной таким способом мембраны газообразным хлором и последующей обработки в соответствии с примером 1 получают мембрану с эффективностью тока, аналогичной мембране по примеру 1.

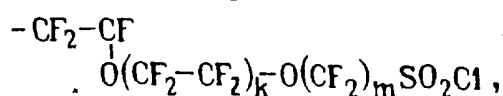
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения фторированной катионообменной мембраны путем обработки восстановителем одной поверхности пленки из сополимера, содержащего повторяющиеся звенья



с превращением сульфонилхлоридных групп в карбоксильные с последующей обработкой обеих поверхностей гидролизующим агентом для образования на поверхностях мембраны групп $\text{O}(\text{CF}_2)_{m-1}\text{COOM}$ и $\text{O}(\text{CF}_2)_m\text{SO}_3\text{M}$, где М - ион щелочного металла или водород, отличающийся тем, что, с целью увеличения продолжительности срока службы мембраны при сохранении электрохимических свойств,

используют пленку из сополимера с $K=0$ или 1, $m=3$, с соотношением звеньев $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ и



равным 4,4-10, и обработку восстановителем осуществляют в среде органической кислоты состава C_2-C_8 до содержания карбоксильных групп на поверхности 54-100 мол.% при умень-

шении его по направлению к внутренней части мембраны с градиентом 2,4-5,1 мол.%/ммк.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что перед стадией восстановления в пленку сополимера со стороны, не подвергаемой восстановлению, внедряют армирующую ткань из политетрафторэтиленовых нитей при 300°C, при этом на второй стороне мембраны поддерживают температуру 180°C.

Т а б л и ц а 1

Пример	Восстанавливающий агент и условия обработки	Проведение * электролиза после, ч		Поверхностная плотность COOH , %	Максимальный градиент плотности, % ммк
		24	720		
1	Смесь 57%-ной йодистоводородной кислоты и пропионовой кислоты (соотношение)	95/4,8	95/4,8	100	4,5
2	Смесь 57%-ной йодистоводородной кислоты и каприловой кислоты (соотношение весов 500:1), 83°C, 20 ч	94/4,8	94/4,8	100	4,1

* Проведение электролиза: эффективность тока, %; напряжение (V), В.

Т а б л и ц а 2

Пример	Восстанавливающий агент и условия обработки	Проведение электролиза* после		Поверхностная плотность карбоксильных групп, %	Максимальный градиент плотности, % ммк
		24 ч пропускания	720 ч пропускания		
6	Смесь 57%-ной йодистоводородной кислоты и ледяной уксусной кислоты (объемное соотношение 8:1), 83°C, 15 ч	92/5,4	92/5,4	84	4,0
7	Смесь 47%-ной бромистоводородной кислоты и ледяной уксусной кислоты (объемное соотношение 3:1), 90°C, 16 ч	91/5,4	91/5,4	68	2,9
8	Смесь 30%-ной фосфорноватистой кислоты и пропионовой кислоты (объемное соотношение 3:1), 90°C, 16 ч	90/5,3	90/5,3	54	2,4

Пример	Восстанавливающий агент и условия обработки	Проведение электролиза*		Поверхностная плотность карбоксильных групп, %	Максимальный градиент плотности, % ммк
		24 ч пропускания	720 ч пропускания		
9	Смесь 57%-ной йодистоводородной кислоты и перфтороктановой кислоты (весовое соотношение 500:1), 72°C, 16 ч	92/5,4	92/5,4	81	4,2

* Проведение электролиза: эффективность тока, %; напряжение, В.

Таблица 3

Пример	Восстанавливающий агент и условия обработки	Поверхностная плотность карбоксильных кислотных групп, %	Максимальный градиент плотности карбоксильных групп, % ммк
11	Смесь 47%-ной бромистоводородной кислоты и каприловой кислоты (весовое соотношение 500:1), 90°C, 30 ч	69	4,9
12	Смесь 30%-ной фосфорноватистой кислоты и ледяной уксусной кислоты (соотношение объемов 5:1), 90°C, 16 ч	60	3,0
13	Смесь 30%-ной фосфорноватистой кислоты и перфтороктановой кислоты (весовое соотношение 500:1), 83°C, 24 ч	75	4,9
14	Смесь 57%-ной йодистоводородной кислоты и перфторгептасульфокислоты (весовое соотношение 550:1), 90°C, 16 ч	94	4,6

Таблица 4

Проведение электролиза после		Поверхностная плотность карбоксильных кислотных групп, %	Максимальный градиент плотности, % ммк
24 ч пропускания тока	720 ч пропускания тока		
95%/5,0	95%/5,0	100	4,2

Редактор М. Петрова Составитель В. Мкртычан Техред М. Дидык Корректор М. Максимышинец

Заказ 4134/58

Тираж 411

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101