



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3284352/23-05

(22) 08.05.81

(31) 60725/80

(32) 09.05.80

(33) Япония

(46) 23.01.84. Бюл. № 3

(72) Сакаи Теусима и Хироси Сагами
(Япония)

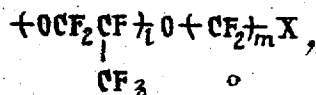
(71) Асаки Касеи Когиро Кабусики
Кайся (Япония)

(53) 661.883.123.2(088.8)

(56) 1. Патент США № 4246353,
кл. C 08 J 5/22, опублик. 1980.

2. Патент США № 4076571,
кл. 156-305, опублик. 1978 (прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ СОЕДИНЕНИЯ КАТИОНО-
ОБМЕННЫХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МЕМБРАН,
изготовленных из перфторированного
полимера, содержащего боковые группы
общей формулы



где l равно 0 или 1,

m равно 0-5;

x - группа сульфокислоты, сульф-
амида, карбоновой кислоты
или их соли,

сплавлением при повышенных темпера-
турах и давлении; о т л и ч а ю -
щ и й с я тем, что, с целью упроче-

ния технологии соединения, перед
сплавлением перфторированный полимер
подвергают взаимодействию с ионами
сульфония или фосфония.

2. Способ по п.1, о т л и ч а ю -
щ и й с я тем, что взаимодействию
подвергают полимер одной из соеди-
няемых мембран.

3. Способ по п.1, о т л и ч а ю -
щ и й с я тем, что в качестве иона
сульфония используют триметилсуль-
фоний-ион.

4. Способ по п.1, о т л и ч а -
ю щ и й с я тем, что в качестве
иона фосфония используют тетраме-
тил- или тетраэтилфосфоний-ион.

5. Способ по п.1, о т л и ч а -
ю щ и й с я тем, что в качестве
мембраны используют мембрану, арми-
рованную волокнами из политетра-
фторэтилена.

6. Способ по п.1, о т л и ч а -
ю щ и й с я тем, что сплавление
мембран осуществляют при 240-270°C
и давлении 7-10 кгс/см.

7. Способ по п.1, о т л и ч а -
ю щ и й с я тем, что сплавление
осуществляют под воздействием ульт-
развука при амплитуде колебаний
120-200 мкм, давлении 28-35 кгс/см
в течение 1-10 с.

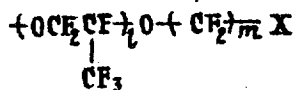
Изобретение относится к способам соединения сплавлением катионообменных мембран фторуглеродного типа.

Катионообменные мембраны фторуглеродного типа, имеющие такие функциональные группы, как группы сульфокислоты, карбоновой кислоты, группы сульфида и т.д., используются как диафрагмы в электролизе при получении щелочи. В процессе эксплуатации эти ионообменные мембраны могут иметь повреждения, такие как разрыв, прокол, растрескивание или другие, вследствие чего их необходимо ремонтировать для повторного использования, увеличивая, таким образом, срок службы дорогостоящей ионообменной мембраны фторуглеродного типа.

Известен способ ремонта мембраны, по которому накладку из такой же мембраны, как мембрана, подлежащая ремонту, накладывают на поврежденную часть мембраны для соединения сплавлением, причем соединение сплавлением осуществляют нагреванием мембран в присутствии водной среды [1].

Этот способ можно успешно использовать для соединения сплавлением поврежденных участков небольших размеров, но он неудовлетворителен для соединения сплавлением поврежденных участков относительно больших размеров, так как указанный процесс необходимо проводить при повышенных температуре и давлении.

Наиболее близким к изобретению является способ соединения фторуглеродных мембран из перфторированного полимера, содержащего боковые группы общей формулы



где 1 равно 0 или 1;

m равно 0-5;

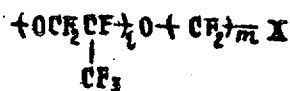
x - группа сульфокислоты, сульфида, карбоновой кислоты или их соли,

сплавлением при повышенных температурах и давлении [2].

Для сплавления необходимо при нагреве до температуры выше 300°C, что нежелательно, так как полимер при этом может подвергаться разрушению.

Целью изобретения является упрощение технологии соединения.

Цель достигается тем, что согласно способу соединения катионообменных фторуглеродных мембран, изготовленных из перфторированного полимера, содержащего боковые группы общей формулы



5 где 1 равно 0 или 1;
m равно 0-5;

X - группа сульфокислоты, сульфида, карбоновой кислоты или их соли,

10 сплавлением при повышенных температуре и давлении, перед сплавлением перфторированный полимер подвергают взаимодействию с ионами сульфония или фосфония.

15 Предпочтительно, взаимодействию подвергают полимер одной из соединяемых мембран.

20 В качестве иона сульфония или фосфония используют триметилсульфоний-ион или триэтилсульфоний-ион и тетраметил- или тетраэтилфосфоний иона.

25 Предпочтительно, в качестве мембраны используют мембрану, армированную волокнами из политетрафторэтилена, и сплавление мембран осуществляют при 240-270°C и давлении 7-10 кгс/см², предпочтительно под воздействием ультразвука при амплитуде колебаний 120-200 мкм, давлении 28-35 кгс/см² в течение 1-10 с.

30 Используя предлагаемый способ можно легко изготовить катионообменную мембрану фторуглеродного типа соединением в изделие в виде цилиндра или мешка. Такое изделие, соответственно, можно установить, например, на электролитическую ячейку пальцевого типа.

35 Полимеры, из которых изготовлены мембраны, широко известны и могут быть получены как сополимеризацией соответствующих мономеров, так и химической модификацией исходных фторированных сополимеров.

40 Изобретение можно эффективно применять для соединения сплавлением полимеров любой желаемой формы, включая мембраны, гранулы, порошки и т.д. Оно также эффективно для пленок, усиленных волокнистыми материалами.

50 Используя ионы сульфония или фосфония в качестве противоионов, можно улучшить текучесть плавления указанных полимеров до такого предела, что соединение их сплавлением можно легко осуществить.

55 Указанный ион сульфония представлен формулой (R₃S)⁺, где R - алкильная-метильная или арильная группы. Типичными примерами являются триметилсульфониевый ион, триэтилсульфониевый ион. Ион фосфония представлен формулой (R₄P)⁺, где R - те же группы.

60 Замещение противоионов катионообменных групп во фторированных по-

лимерах ионами сульфония или ионами фосфония можно легко осуществить при условии обеспечения контакта указанных фторированных полимеров с водным раствором сульфониевого основания или его соли, фосфониевого основания или его соли. В качестве растворителя предпочтительна вода. Для улучшения растворимости можно использовать смесь воды с органическим растворителем, таким как спирт или кетон. При осуществлении замещения противоионов катионообменных групп в соответствии с ионообменным способом содержание конкурирующих противоионов (например, Na^+ , K^+ или других ионов) желательно снизить до возможно меньших концентраций.

Концентрация ионов сульфония и/или фосфония в указанном растворе обычно может быть в диапазоне от 0,01 до 0,5 н.

Результат замещения зависит от степени замещения. Однако текучесть плавления успешно можно улучшить замещением противоионов, по крайней мере, 10% всех катионообменных групп, посредством чего соединение сплавлением можно осуществить легче. Даже менее, чем 10%-ным замещением можно получить положительный результат, но предпочтительно, по крайней мере, 10%-ное замещение.

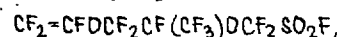
В соответствии с изобретением фторированные полимеры, имеющие катионообменные группы, которые необходимо соединить друг с другом сплавлением, могут быть либо совершенно идентичны друг другу, либо отличаться по различным параметрам, таким как катионообменные группы, эквивалентные или молекулярные веса, и т.д. Эффект изобретения проявляется даже в том случае, если противоионы катионообменных групп только в одном из полимеров, которые необходимо соединить сплавлением, замещены ионами сульфония и/или фосфония. При осуществлении соединения сплавлением противоионы катионообменных групп, по крайней мере, в одном из указанных полимеров, которые необходимо соединить сплавлением, превращают в ионы сульфония и/или ионы фосфония прежде, чем эти полимеры подвергаются сжатию с нагревом либо во влажном или сухом состояниях.

Предлагаемый способ, в частности, очень эффективен при использовании в таком процессе, в котором маленький кусочек полимера (в дальнейшем называемый накладкой) помещают на поврежденный участок для соединения сплавлением, так как таким образом сульфониевым или фосфониевым соединением необходимо обрабатывать только накладку.

Для нагрева можно использовать нагревательную плитку, ультразвуковой, импульсный нагрев, нагрев трением, высокочастотный нагрев и другие. С точки зрения производительности лучшим из них является ультразвуковой нагрев. Температуру нагрева и давление сжатия, которые зависят от молекулярного веса указанных полимеров, наличия усиливающих материалов, использованных ионообменных групп, конфигураций полимеров, процентного замещения ионов сульфония и/или ионов фосфония, нельзя определить однозначно. Однако, вообще говоря, соединение сплавлением можно осуществить при 150–300°C, обычно 240–260°C. Соединение сплавлением можно эффективно осуществить под давлением, как правило, 3–20 кг/см², предпочтительно 5–10 кг/см². При использовании ультразвука рекомендуемые условия обычно таковы: 120–200 мкм для амплитуды колебаний, 28–35 кг/см² для давления и 1–10 с для длительности воздействия.

Таким образом, соединенные сплавлением полимеры соединены достаточно прочно для того, чтобы быть стойкими к кипячению с водой, 5 н. водным раствором едкого натра или смесью воды и метанола.

Пример 1. Пленку толщиной 4 мм, изготовленную из сополимера тетрафторэтилена и



имеющего соотношение сополимеризации 1500 в единицах эквивалентного веса, усиленную волокнами политетрафторэтилена, обрабатывают раствором, содержащим 15% гидроокиси калия, 30% метанола и 55% воды, для превращения боковых групп SO_2F в полимере в группе SO_3K .

Две полоски этого пленочного полимера обрабатывают погружением в 0,1 н. водный раствор триметилсульфониевого иодида при комнатной температуре на 10 ч. Во влажном состоянии эти две полоски накладывают друг на друга и подвергают сжатию с нагревом при 240°C под давлением 10 кг/см² в течение 5 мин. Полученное соединение обладает стойкостью сцепления по отношению к 5 н. водному раствору едкого натра в течение 10 ч.

Пример 2. Пленку толщиной 0,3 мм, изготовленную из сополимера тетрафторэтилена и $\text{CF}_2=\text{CFDCFCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$ имеющего соотношение сополимеризации 1100 в единицах эквивалентного веса, подвергли обработке омылением при тех же условиях, что в примере 1, для превращения боковых групп SO_2F в полимере в группе SO_3K . Две полоски этой пленки обрабатывают 2 н. соляной кислотой для превращения боко-

вых групп в форму SO_3H . Затем одну из этих полосок превращают в сульфониевый тип погружением на один час в 0,25 н. водный раствор тетраэтилфосфониевого основания при комнатной температуре. Эту пленку накладывают на пленку SO_3H типа и во влажном состоянии подвергают сжатию с нагревом при 260°C под давлением 8 кг/см^2 в течение 6 мин. Полученное изделие прочно соединено с достаточной стойкостью к кипящей воде.

Пример 3. Формированный в виде пленки образец толщиной 0,4 мм сополимера по примеру 1, имеющего соотношение сополимеризации 1200 в единицах эквивалентного веса, обрабатывают этилендиамином для превращения части групп SO_2F в нем в группы сульфамида. Далее эту пленку обрабатывают раствором, содержащим 15% гидроокиси натрия, 30% метанола и 55% воды для того, чтобы осуществить гидролиз для превращения в натриевую форму. Обработанную таким образом пленку подвергают взаимодействию в 0,15 н. водном растворе тетраметилсульфониевого основания в течение 15 ч при комнатной температуре. Две полоски полученной пленки накладывают друг на друга и подвергают соединению сплавлением при помощи аппарата ультразвуковой плавки при амплитуде колебаний 200 мкм под давлением 35 кг/см^2 в течение 2 с. Полученное изделие прочно соединено с достаточной стойкостью по отношению к кипячению со смесью, содержащей 15% гидроокиси натрия, 30% метанола и 55% воды.

Пример 4. 0,5 мм толщины пленку сополимера по примеру 2, имеющего соотношение сополимеризации 1300 в единицах эквивалентного веса, усиленную политетрафторэтиленовыми волокнами, омывают так же, как в примере 1, для замещения групп SO_2F , содержащихся в нем, на группы SO_3K . Две полоски этого пленкообразного полимера обрабатывают 0,15 н. водным раствором триметилсульфонийиодида при комнатной температуре в течение 5 ч. Эти две полоски накладывают друг на друга и соединяют сплавлением в течение 3 с при помощи аппарата ультразвуковой плавки при амплитуде колебаний 120 мкм под давлением 28 кг/см^2 .

Пример 5. Сформированный в виде пленки образец толщиной 0,3 мм сополимера тетрафторэтилена и

$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$, имеющего соотношение сополимеризации 1100 в единицах эквивалентного веса, омывают при тех же условиях, что в примере 1, для превращения групп COOCH_3 в группы COOK . Полученную пленку обрабатывают 0,15 н. водным раствором тетрафосфониевого основания при комнатной температуре в течение 15 ч. Две полоски этой пленки соединяют сплавлением при помощи аппарата ультразвуковой плавки при амплитуде колебаний 150 мкм под давлением 30 кг/см^2 в течение одной секунды. Полученное изделие прочно соединено с достаточной стойкостью к кипящему 5 н. водному раствору гидроокиси натрия.

Пример 6. Две полоски катионообменной мембраны фторуглеродного типа, имеющей группы карбоновой кислоты в поверхностном слое на одной поверхности, обрабатывают погружением в 0,10 н. водный раствор тетраметилфосфониевого основания для превращения в ионный фосфониевый тип. Полоски накладывают друг на друга так, чтобы они соприкасались сторонами, несущими группы сульфокислоты, и подвергают сжатию с нагревом при 270°C под давлением 7 кг/см^2 в течение 4 мин. Полученное изделие имеет сцепление, достаточное для того, чтобы быть стойким по отношению к обработке раствором 2,5 н. едкого натра в метаноле (объемное соотношение 1:1) при 60°C в течение одного дня.

Пример 7. Используют две пленки, изготовленные по способу, описанному в примере 5, имеющие группы карбоновой кислоты. Каждая из пленок усилена волокнами политетрафторэтилена и имеет размеры: 100 см в ширину и 130 см в длину. Краевые участки этих пленок на ширину 10 см обрабатывают водным раствором триметилсульфонийиодида при комнатной температуре в течение 15 ч.

Затем эти две пленки накладывают друг на друга, одновременно применяя сжатие с нагреванием с одной стороны по ширине и с двух сторон по длине при 260°C под давлением 10 кг/см^2 в течение 5 мин для осуществления соединения в этих местах. Полученный мешок соединен прочно с достаточной стойкостью по отношению к кипячению в смеси, содержащей 15% едкого натра, 30% метанола и 55% воды.