



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 904527

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 16.08.78 (21) 2380856/
2503098/
2647706/05

(23) Приоритет 08.07.76 (32) 310376
20.07.77

(31) 35593/76 (33) Япония

Опубликовано 07.02.82. Бюллетень № 5

Дата опубликования описания 07.02.82

(51) М. Кл.³

С 08 F 214/18

С 08 J 5/22

С 08 F 8/32

(53) УДК 661.183.

.123.2

(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Маоми Секо, Ясумити Ямакоси, Хироцугу Мияути,
Мицунобу Факумото, Киодзи Кимото, Итару Ватанабе,
Тосиоке Хане и Сакае Цусима
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Асахи Касеи Когиро Кабусики Кайся"
(Япония)

(54) КАТИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

1

Изобретение относится к усовершенствованным катионообменным мембранам и способам их приготовления.

Известны способы получения катионообменной мембраны из перфторуглеродного полимера, содержащего боковые группы сульфоновой кислоты, путем омыления мембраны, полученной из сополимера тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфонилфторида.

Однако в этой катионообменной мембране на основе перфторуглеродов, содержащей только группы сульфоновой кислоты, при электролизе водного раствора галогенида щелочного металла гидроксильные ионы мигрируют обратно из катодного пространства через мембрану из-за большой гидрофильности группы сульфоновой кислоты. Это обуславливает низкий коэффициент использования электрического тока, что ощутимо при электролизе для получения водного раствора едкого натра концентрацией более 20%. В этой реакции коэффициент использования тока настолько низок, что процесс экономически невыгоден по сравнению с электролизом водных растворов хлорида натрия обычными способами - с

2

ртутным катодом или с применением диафрагмы.

Этот недостаток катионообменной мембраны может быть устранен уменьшением обменной способности группы сульфоновой кислоты до значений менее 0,7 мг-экв/г сухой смолы Н-форме. Однако такое понижение значительно уменьшает электропроводность мембраны и пропорционально увеличивает расход мощности, следовательно, такое решение экономически невыгодно.

Известны составные катионообменные мембраны, содержащие сульфогруппы в качестве ионообменной группы и состоящие из двух полимеров с различным эквивалентным весом (ЭВ), т.е. количеством граммов полимера, содержащим один эквивалентный вес ионообменной функциональной группы [1].

Наиболее близкой к предлагаемой является мембрана, включающая фторуглеродный алифатический полимер с боковыми сульфогруппами, армированный инертными тканями из политетрафторэтилена. При применении таких мембран для электролиза водных растворов хлорида натрия достигается большой коэффициент использования

тока вследствие осуществления электролиза с составной мембраной, обращенной к катоду той стороной, на которой находится полимер с большим ЭВ. Для достижения высокого коэффициента использования тока в сочетании с низким расходом энергии следует у полимера с большим ЭВ максимально увеличить значение ЭВ и уменьшить толщину [2].

Однако получить составную катионообменную мембрану с коэффициентом использования тока не ниже 90% при применении мембраны, содержащей только сульфогруппы, исключительно трудно.

Цель изобретения - создание катионообменных мембран, применение которых в качестве диафрагм электролизера позволит увеличить коэффициент использования тока.

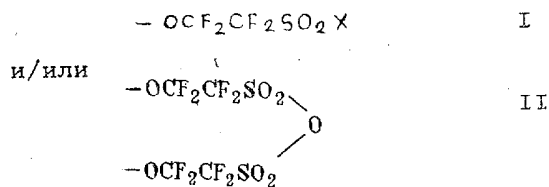
Для достижения цели предлагается катионообменная мембрана, включающая фторуглеродный алифатический полимер, содержащий боковые группы формулы $-\text{OCF}_2\text{COOM}$, где М - водород, аммоний, четвертичный аммоний, или атом щелочных металлов, которая армирована тканями из политетрафторэтилена.

Предпочтительно фторуглеродный полимер дополнительно содержит группы сульфоновой кислоты формулы $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$, где М имеет вышеуказанные значения.

Мембраны предпочтительной конструкции содержат, по меньшей мере, один поверхностный или внутренний слой толщиной, по меньшей мере, 100 Å, в котором полимер содержит, по меньшей мере, 20 моль % карбоксильных групп, представленных вышеприведенной формулой.

Мембрану армируют тканями из политетрафторэтилена.

Предложен также способ получения катионообменной мембраны, заключающийся в том, что мембрану, состоящую из фторуглеродного полимера, армированного тканями из политетрафторэтилена, содержащего сульфонильные группы формулы



в которых X - галоген, особенно фтор или хлор, гидроксил, алкил состава C_1-C_4 , арил или OZ , где Z - атом щелочного металла, алкил состава C_1-C_4 или арил, подвергаются обработке восстановителем, выбранным из группы, включающей гидриды металлов, смеси металлов и кислот, соединения металлов в низших степенях окисления, неорганические кислоты, обладающие

восстановительной активностью и их соли.

Исходный фторуглеродный полимер предварительно подвергают обработке для перевода сульфонильных групп в сульфогруппы с последующей обработкой промежуточной мембраны восстановителем при 60-150°C в течение 15-20 мин.

Восстановителем обрабатывают сторону мембраны, противоположную армированной стороне.

В простейшем виде предлагаемая катионообменная мембрана содержит на одной стороне пленкообразующий перфторуглеродный полимер. Толщина пленки может изменяться в широких пределах в зависимости от назначения. Особых ограничений толщины нет, но обычно пригодна толщина 0,5 - 20 мил ($1,27 \cdot 10^{-2}$ - $50,8 \cdot 10^{-2}$ мм). Армирующий материал предпочтительно вводится в мембрану со стороны, противоположной той стороне, на которой имеется слой фторуглеродного полимера. При использовании мембраны для электролиза ее помещают в электролизер, покрытой слоем стороной, обращенной в сторону катода.

Специфический фторуглеродный полимер, образующий слой может содержать 5 - 100 моль % карбоксильных групп в расчете на общее количество катионообменных групп. Обычно с увеличением расстояния от поверхности относительное содержание карбоксильных групп понижается, а сульфогрупп повышается. Только одна поверхность содержит преимущественно карбоксильные группы, а количество групп сульфокислоты возрастает с увеличением расстояния от этой поверхности, так что противоположная поверхность представляет собой преимущественно сульфогруппы. На армированной мембране имеется поверхностный слой только на стороне, противоположной армированной стороне, остальная же часть мембраны состоит в основном из фторуглеродного полимера, содержащего в качестве катионообменных групп сульфокислотные группы $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$. При помощи особых приемов карбоксильные кислотные группы можно равномерно распределить по всей мембране.

Установлено, что присутствие карбоксильных групп на поверхности катионообменной мембраны, особенно на поверхности, обращенной к катоду, существенно задерживает обратную миграцию гидроксильных ионов из катодного пространства при электролизе водных растворов галогенидов щелочных металлов, например хлорида натрия, что применяют при работе с высокими коэффициентами использования тока (более 90%). Кроме того,

предлагаемые мембраны, особенно долговечны даже в присутствии водных растворов гидроксида натрия концентрацией 20% или выше, а также стойки к газообразному хлору, выделяющемуся на аноде.

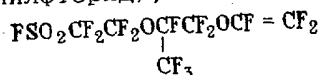
Как указано выше, поверхностная плотность карбоксильных кислотных групп может изменяться от 5 до 100 мол.%. Предпочтительный предел составляет 20-100 мол.%, а оптимальное сочетание экономичности и эффективности достигается обычно при плотности 40-100 мол.% (расчет на общее количество всех функциональных групп в поверхностном слое). Толщину поверхностного слоя устанавливают окрашиванием. Например, срез изготовленной мембраны погружают на несколько минут в водный раствор нитросерной кислоты (кристаллический фиолетовый краситель), содержащий 5-10% этанола для облегчения растворения. Этот краситель окрашивает только обработанный участок, что видно под микроскопом.

Толщину слоя и поверхностную плотность карбоксильных кислотных групп определяют также при помощи рентгено-скопии.

Исходный фторуглеродный полимер, содержащий сульфокислотные группы в качестве боковых цепей, получают сополимеризацией фторированного этилена и мономера винилфторуглерода, содержащего сульфонилафторидную группу.

Типичными примерами фторированного этилена являются винилиденфторид, тетрафторэтилен и хлортрифторэтилен, предпочтителен тетрафторэтилен.

Из винилфторуглеродных мономеров, содержащих сульфонилафторидную группу, наиболее предпочтительным является перфтор (3,6-диокси-4-метил-7-оксен-сульфонилфторид),



Типичным примером фторвинилового эфира, который участвует при необходимости в указанном процессе сополимеризации, является перфторметилвиниловый эфир.

Предлагаемый способ применим ко всем известным сульфонилазамещенным полимерам.

Целесообразно сначала изготавливать мембрану из сульфонилазамещенного полимера, а затем превращать ее в предлагаемую при помощи описанных ниже реакций.

Предпочтительный состав сополимеров, применяемых в качестве исходных материалов, таков, что содержание мономера фторированного этилена составляет 30 - 40 вес.%, а содержание перфторвинилового мономера, включающего сульфонилафторидную группу, 10-70 вес.%, предпочтительно 25 - 60 вес.%. Эти вещества получают го-

мополимеризацией или сополимеризацией фторированного этилена.

Необходимо, чтобы сополимер имел ЭВ в пределах 1000-2000, при этом получают мембрану с низким ЭВ, так как у нее пропорционально низкое электрическое сопротивление. Однако мембраны из сополимера с очень низким ЭВ нежелательны, из-за недостаточной механической прочности. Из сополимера с очень высоким ЭВ трудно отформовать мембрану. Таким образом, наиболее предпочтительным пределом ЭВ является 1000-1500.

После того, как из сополимера отформована мембрана, ее армируют слоями армирующего материала, например, тканью, для повышения механической прочности. Наиболее предпочтительна ткань из политетрафторэтиленового волокна. Слои находятся на поверхности, противоположной той стороне, где находится армирующий материал.

Хотя общая толщина предлагаемой составной катионообменной мембраны может изменяться в зависимости от применяемой конкретной ионообменной группы, требуемой прочности используемого сополимера, типа электролизера и условий работы, но, как правило, нижний предел толщины 4 мила, а верхний устанавливается из соображений экономичности и др.

Карбоксильную группу получают восстановлением до сульфоновой кислоты при помощи относительно слабого восстановителя с последующим нагреванием. Превращение в карбоксильные группы осуществляется легче, если в вышеприведенных формулах М - водород.

Кроме того, обработку можно вести поэтапно, причем сначала получают сульфоновую кислоту, которую затем превращают в карбоксильную группу при помощи сильного восстановителя.

При помощи некоторых восстановителей можно непосредственно из сульфогруппы получить карбоксильную группу. Предпочтительно, чтобы концентрация группы сульфоновой кислоты в конечном продукте была сравнительно низкой. В соответствии с этим желательно окислять группы сульфокислоты в группы сульфокислоты, что осуществляют известными приемами с применением водных смесей гидроксида натрия и гипохлорита натрия. Восстановители могут быть представлены различными классами соединений.

Во-первых, это гидриды металлов, например, алюмогидрид лития, борогидрид лития, борогидрид калия, борогидрид натрия, гидрид натрия.

К восстановителям второй группы относятся неорганические кислоты, обладающие восстановительными свойствами, например, иодистоводородная кислота, бромистоводородная кислота,

гинофосфористая кислота, сероводород и мышьяковистая кислота.

К восстановителям третьей группы относятся смеси металлов и кислот. Примерами таких смесей являются олово, железо, цинк и альмагاما цинка, а к кислотам относятся соляная кислота, серная кислота и уксусная кислота.

К восстановителям четвертой группы относятся соединения металлов с низкой валентностью, например хлористое олово, сульфат железа (II) и треххлористый титан. Они применяются вместе с кислотами, например соляной или сернистой.

К восстановителями пятой группы относятся соли неорганических кислот, обладающие восстановительными свойствами, и аналогичные соединения, например, иодид калия, иодид натрия, сульфид калия, сульфид натрия, фосфит натрия.

Оптимальные условия обработки восстановителем следует выбирать в зависимости от выбранного восстановителя и от вида заместителя X в группе SO_2X . Как правило температура реакции находится в пределах $-50 - 250^\circ\text{C}$, предпочтительно $0 - 150^\circ\text{C}$, а восстановитель применяют в газообразном или жидком состоянии либо в виде раствора. В качестве растворителя для реакции восстановления можно применять воду, полярные органические растворители, например метанол, тетрагидрофуран, диглим, ацетонитрил, пропионитрил или бензонитрил, или неполярные органические растворители, например, н-гексан, бензол или циклогексан, либо смеси этих растворителей.

Количество восстановителя должно быть не меньше эквивалентного веса сульфониловой группы, содержащейся на поверхности. Вообще восстановитель следует применять в большом избытке. Значение pH реакционной системы выбирают в зависимости от применяемого конкретного восстановителя.

Реакцию можно проводить при пониженном, нормальном или повышенном давлении. В реакциях с участием газообразного восстановителя повышение давления способствует повышению скорости реакции. Продолжительность реакции составляет от 1 мин до 100 ч.

В результате обработки восстановителем, получают продукты, в которых: образуются все требуемые группы $-\text{COOM}$.

Образуются не все требуемые группы $-\text{COOM}$ и остаются группы $-\text{SO}_2\text{M}$.

Присутствуют в основном все группы $-\text{SO}_2\text{M}$.

В первом случае дальнейшая обработка не требуется. Во втором и третьем случаях возможны два различных решения.

Можно применить более сильный восстановитель или же группы $-\text{SO}_2\text{M}$ можно превратить в группы $-\text{COOM}$ путем нагревания, что успешно осуществляется, если M - водород. Нагрев осуществляют при любом применяемом практически давлении при $60 - 150^\circ\text{C}$ в течение 15 - 120 мин. Оптимальные условия: атмосферное давление, температура $100 - 150^\circ\text{C}$, продолжительность 30-60 мин.

Оставшуюся сульфокислотную группу превращают в сульфокислотную. Такое превращение осуществляют, например окислением сульфидгруппы в водном 1-5%-ном растворе NaClO или в водном 1-30%-ном растворе H_2O_2 при $40 - 90^\circ\text{C}$ в течение 2 - 20 ч.

Группу $-\text{SO}_2\text{Cl}$ можно превратить непосредственно в карбоксильную группу, минуя образование промежуточного продукта сульфеновой кислоты, например действием на мембрану из фторуглеродного полимера, содержащего группу $-\text{SO}_2\text{Cl}$, высокой температуры, и/или ультрафиолетовых лучей, и/или органических либо неорганических перекисей.

Реакция может быть осуществлена и для других мономеров, содержащих подобные боковые цепи. Получают фторуглеродные мономеры, содержащие группу сульфеновой кислоты или карбоксильную кислотную группу.

Изготовление катионообменной мембраны из фторуглеродного полимера, замещенного карбоксильной группой сложно в связи с трудностью синтеза соответствующих фторуглеродных мономеров. Кроме того, сополимеры с перфторвиниловыми мономерами термически нестойки и из них нельзя формировать мембраны обычным экструзионным способом при высокой температуре.

Предлагаемый способ изготовления мембран лишен перечисленных недостатков вследствие превращения группы сульфокислоты фторуглеродного полимера в карбоксильную кислотную группу.

Пример 1. Осуществляют сополимеризацию тетрафторэтилена и перфтор-(3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфонилфторида) в 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаноле в присутствии в качестве инициатора перекиси перфторпропионила. В процессе сополимеризации поддерживают температуру 45°C и давление 5 атмосфер. Обменная способность полученного полимера, измеренная после омыления, составляет 0,95 мг-экв/г.

Из этого сополимера отформовывают при нагревании пленку толщиной 0,20 мм. Одну поверхность мембраны омыляют водным 2,5 н раствором едкого натра в 50%-ном метаноле. Мембрану натягивают на сотканную обычным

способом ткань из политетрафторэтилена толщиной 0,15 мм, с основой из пряжи из многослойных волокон толщиной 400 денье, (40 волокон на дюйм), неомыленной поверхностью вниз. Мембрану и ткань нагревают до 270°C и одновременно натягивают мембрану на ткань при помощи вакуума так, чтобы внедрить ткань в мембрану в качестве армирующего материала. Эту мембрану превращают в H-форму в 1н. соляной кислоте нагревают с обратным холодильником при 120°C в течение 20 ч в смеси пятихлористого фосфора и хлорангидрида фосфорной кислоты 1:1 для превращения в сульфонилхлорид. По окончании реакции мембрану из сополимера промывают четыреххлористым углеродом, измеряют спектр нарушенного полного внутреннего отражения (обозначаемый ниже НПВО), который показал сильную полосу 1420 см⁻¹, характерную для сульфонилхлорида. В растворе кристаллического фиолетового (нитросерная кислота) мембрана не окрасилась. Две такие мембраны плотно накладывают одну на другую при помощи рамок из акриловой смолы так, чтобы армированные тканью поверхности оказались внутри. Рамки с наложенными одна на другую мембранами погружают в 47%-ный водный раствор бромистоводородной кислоты, и реакцию осуществляют при 80°C в течение 20 ч. По окончании реакции мембраны вынимают из раствора, омыливают в водном 2,5 н растворе едкого натра в 50%-ном метаноле и затем окисляют в 2,5 н растворе едкого натра в 25%-ном растворе гипохлорита натрия при 90°C в течение 16 ч. Удельная электропроводность полученной мембраны, определенная в водном 0,1 н растворе едкого натра, составляет 5,2 · 10⁻³ мом/см. Вышеупомянутую электролизную диафрагму в Na-форме поддерживают в равновесии в 2,5 н водном растворе едкого натра при 90°C в течение 16 ч, затем устанавливают в электролизер так, чтобы обработанная поверхность находилась со стороны катода. Ее изменяют в качестве мембраны при электролизе хлорида натрия и измеряют коэффициент использования тока (он составил 95%).

Электролизер имеет полезную площадь 15 см² (5 см · 3 см), состоящую из анодного пространства и катодного пространства, разделенных катионной мембраной. Через анодное пространство циркулировал 3 н водный раствор хлорида.

Пример 2. Смешивают порошок со стекловолокном. Из смеси формуют под давлением 300 кгс/см² политетрафторэтиленовый лист толщиной 1 мм. Лист нагревают в электропечи при 320°C в течение 1 ч для плавления

политетрафторэтиленового порошка и затем обрабатывают фтористоводородной кислотой для растворения стеклянной фазы. Таким образом была изготовлена нейтральная мембрана с пористой структурой. Эту мембрану покрывают за три раза раствором сополимера тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфонилфторида) в 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаноле, обладающим обменной способностью 1,2 мг-экв/г сухой смолы и полученным способом полимеризации, аналогичным описанному в примере 1. Растворитель удаляют из покрытой мембраны выпариванием. Затем покрытие вводят в мембрану прессованием при 270°C в течение 10 мин. для получения слоя толщиной 50 мк.

При условиях, описанных в примере 1, эту мембрану превращают в сульфонилхлоридную форму и приводят во взаимодействие с газообразным иодистым водородом при 100°C в течение 40 ч. Измерение НПВО показало полное исчезновение полосы поглощения 1420 см⁻¹, характерной для сульфонилхлоридной группы, и сильную полосу поглощения 1780 см⁻¹, характерную для карбоновой кислоты.

Пример 3. Мембрану в сульфонилхлоридной форме, полученную в примере 2, нагревают с обратным холодильником в водном растворе олова и соляной кислоты в течение 50 ч, затем измеряют НПВО. В спектре полоса поглощения 1420 см⁻¹, характерная для сульфонилхлоридной группы, исчезла и появилась сильная полоса поглощения 1780 см⁻¹, характерная для карбоксильной кислотной группы. Путем измерения НПВО найдено, что на поверхности имеются карбоксильные кислотные группы (100%). Эту мембрану омыляют в водном 2,5 н растворе едкого натрия и 50%-ного метанола. Удельная электропроводность и коэффициент использования тока омыленной мембраны, измеренные в тех же условиях, что в примере 1, при концентрации щелочи в катодном пространстве 20%, составили 20 · 10⁻³ мом/см и 96% соответственно.

Пример 4. Опыт повторяют аналогично примеру 3 за тем исключением, что вместо водного раствора олова и соляной кислоты применяют водный раствор хлористого олова и соляную кислоту; получают аналогичные результаты.

Пример 5. Мембрану в сульфонилхлоридной форме, полученную в примере 1, погружают в 15%-ный раствор сульфида натрия при непрерывном токе газообразного азота при 60°C в течение 1 ч. По окончании реакции измеряют НПВО мембраны. В спектре полоса поглощения 1420 см⁻¹, характерная для

сульфонилхлоридной группы, полностью исчезла и появились сильные полосы поглощения 940 см^{-1} и 1010 см^{-1} , характерные для соли сульфоновой кислоты. Мембрану превращают в Н-форму путем погружения в 1 н раствор соляной кислоты при 60°C на 10 ч, а затем нагревают в атмосфере азота при 150°C в течение 120 мин. Далее ее превращают в Na-форму путем погружения в 2,5 н раствор едкого натра и измеряют НПВО. В спектре полностью исчезли полосы поглощения 940 см^{-1} и 1010 см^{-1} , характерные для соли сульфоновой кислоты, и появилась резкая полоса 1690 см^{-1} , характерная для карбоксильной кислотной группы. Найдено при помощи НПВО, что катионообменные группы на поверхности мембраны являются карбоксильными кислотными группами (100%). Мембрану погружают в водный 2,5 н раствор едкого натра 50% метанола для омыления сульфонилхлоридных групп, еще оставшихся во внутренних частях мембраны. Удельная электропроводность и коэффициент использования тока омыленной мембраны, измеренные при условиях, описанных в примере 1, равны соответственно $9,2 \times 10^{-3}$ мом/см и 95%. Измеряют коэффициент использования тока при тех же условиях, что в примере 1, за исключением того, что концентрация щелочи составляет 40%; получают результат 97%.

Пример 6. Два листа мембраны в сульфонилхлоридной форме, полученной в примере 1, закрепляют в рамках, аналогичных описанным в примере 1. Рамки погружают в триэтаноламин так, что одна поверхность каждой мембраны подвергается реакции при 80°C в течение 20 ч. Затем измеряют НПВО обработанной поверхности каждой мембраны. В спектре исчезла полоса поглощения 1420 см^{-1} , характерная для сульфонилхлоридной группы, и появились сильные полосы поглощения 940 см^{-1} и 1010 см^{-1} , характерные для соли сульфоновой кислоты. Мембрану омыляют в водном растворе 2,5 н едкого натра (50% метаноле, затем нагревают в 12 н соляной кислоте при 90°C в течение 30 ч, снова превращают в Na-форму при помощи 2,5 н едкого натра и измеряют НПВО. Появилась сильная полоса поглощения 1690 см^{-1} , характерная для соли карбоновой кислоты. Полосы поглощения 940 см^{-1} и 1010 см^{-1} практически исчезли. Путем измерения НПВО найдено, что содержание на поверхности карбоновых кислотных групп, являющихся катионообменными группами, 85%.

Удельная электропроводность мембраны, определенная при тех же условиях, что в примере 1 равна $11,0 \times 10^{-3}$ мом/см. Коэффициент использова-

ния тока, определенный с обращенной к катодному пространству обработанной поверхностью мембраны, составил 89%.

Пример 7. Опыт повторяют согласно примеру 1, за исключением того, что реакцию в растворе иодистоводородной кислоты осуществляют при 40°C в течение 4 ч, а после омыления реакцию в растворе иодистоводородной кислоты повторяют при 80°C в течение 25 ч. Полученную мембрану окисляют в водном 2,5 н растворе едкого натра/2,5%-ном растворе гипохлорида натрия, после чего измеряют удельную электропроводность и коэффициент использования тока при тех же условиях, что в примере 1. Получают значения $11,0 \times 10^{-3}$ мом и 94% соответственно.

Формула изобретения

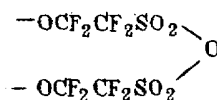
1. Катионообменная мембрана, включающая фторуглеродный алифатический полимер с функциональными группами, армированный тканями из политетрафторэтилена, отличающаяся тем, что, с целью повышения коэффициента использования тока, указанный полимер содержит группы $-\text{OCF}_2\text{SOOM}$, где М представляет собой водород, аммоний, четвертичный аммоний или атом щелочного металла.

2. Мембрана по п. 1, отличающаяся тем, что фторуглеродный полимер дополнительно содержит группы сульфоновой кислоты с формулой $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{M}$.

3. Мембрана по п. 1, отличающаяся тем, что фторуглеродный полимер содержит, по меньшей мере, 20 мол. % карбоксильных групп в, по меньшей мере, одном слое толщиной, по меньшей мере, $100\text{ \AA}$, расположенном на поверхности или во внутренней части мембраны.

4. Способ получения катионообменной мембраны по пп. 1-3, отличающийся тем, что мембрану, состоящую из фторуглеродного полимера, армированного тканями из политетрафторэтилена, содержащего сульфонильные группы формулы $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{X}$

и/или



в которых X представляет собой галоген, гидроксил, алкил состава C_1-C_4 , арил или OZ , где Z - атом щелочного металла, алкил состава C_1-C_4 или арил, подвергают обработке восстановителем, выбранным из группы, включающей гидриды металлов, смеси металлов и кислот, соединения металлов в низших степенях окисления, неорганичес-

кие кислоты, обладающие восстановительной активностью, и их соли.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что исходный фторуглеродный полимер предварительно подвергают обработке для перевода сульфонильных групп в сульфогруппы с последующей обработкой промежуточной мембраны восстановителем.

6. Способ по п. 4 и 5, отличающийся тем, что обработку промежуточной мембраны восстановите-

лем осуществляют при 60-150°C в течение 15-120 мин.

7. Способ по п. 4, отличающийся тем, что восстановителем обрабатывают сторону мембраны, противоположную армированной стороне.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3909378, кл. 104-78, опублик. 1975.

2. Заявка ФРГ № 2607242, кл. С 25 В 13/08, опублик. 1976 (прототип).

Редактор И.Ковальчук	Составитель В.Мкртычан	Корректор В.Бутяга
Заказ 174/48	Тираж 511	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4		