

УДК 547.538.

С 1990 г.

**КАРБОЦЕПНЫЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И КАТИОНООБМЕННЫЕ
МЕМБРАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА**

Кирхи Ю. Э., Смирнов С. А., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф.

Обзор посвящен перфорированным полимерам с сульфокислотными и карбоксильными группами и катионообменным мембранам на их основе. Описан синтез сополимеров тетрафторэтилена с перфторвиниловыми эфирами, содержащими функциональные группы, путем радикальной сополимеризации в органической среде и в водной эмульсии. Рассмотрены особенности сополимеризации и подходы к получению сополимеров с заданными характеристиками. Приведены данные о структуре и физико-химических свойствах полимерных пленок. Описаны приемы формования мембран из получаемых полимеров и способы их упрочнения, а также методы химической модификации. Обобщены данные по влиянию структуры и состава полимеров и природы функциональных групп на электрохимические характеристики мембран. Рассмотрены особенности функционирования перфорированных мембран в процессах получения хлора и щелочи при электролизе раствора хлорида натрия.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	970
II. Синтез и макромолекулярные характеристики сополимеров с функциональными группами	971
III. Физико-химические свойства сополимеров	977
IV. Формование мембран	983
V. Химическая модификация мембран	985
VI. Электрохимические свойства мембран	989
VII. Заключение	992

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди широкого круга карбоцепных полимеров особое место занимают перфорированные карбоцепные полимеры. Наличие атомов фтора в основной цепи обуславливает уникальную химическую стабильность и высокую термостойкость материалов, изготовленных на основе этих полимеров. Сочетание таких свойств способствовало широкому применению перфорированных полимеров (ПФП) (прежде всего политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ)) в различных областях науки и техники [1].

Создание ионообменных материалов на основе сополимеров ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами (ПФВЭ), содержащими функциональные группы, еще больше расширило области применения ПФП. С помощью катионообменных мембран (КОМ), изготовленных из ПФП, был осуществлен процесс получения щелочи и хлора путем электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия или калия (так называемый «хлор-щелочная» электролиз) по мембранийной технологии. Именно этот процесс дал наиболее мощный импульс совершенствованию катионообменных мембран из ПФП, технологии их изготовления, а также исследованию структуры и свойств таких материалов. При этом задача состояла в разработке КОМ с высокой химической стабильностью, механической прочностью, низким электрическим сопротивлением и высокой селективностью.

Результаты таких разработок отражены в большом числе патентов, опубликованных в 70–80-е годы рядом фирм США («Дюпон») и Японии («Асахи Кемикл», «Асахи Гласс» и др.). Суммарные энергозатраты при

получении хлора и щелочи на электролизных установках с применением перфторированных КОМ на 25–40% меньше, чем при традиционных методах электролиза – ртутном и диафрагменном [2]. Замена ртутных установок на мембранные, помимо всего прочего, исключительно важна с точки зрения экологии.

Использование перфторированных КОМ не ограничивается только процессом хлор-щелочного электролиза. Они находят применение в целом ряде важных электрохимических процессов [3, 4], причем сфера их использования стремительно расширяется.

Обобщение сведений, позволяющих связать особенности функционирования мембран в различных процессах со структурой и свойствами полимеров, из которых они изготовлены, и условиями формирования и модификации пленок из этих полимеров, будет стимулировать дальнейшую разработку новых полимеров и мембран и способствовать расширению границ их практического применения.

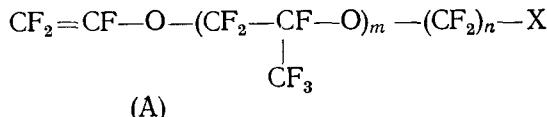
II. СИНТЕЗ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Создание КОМ как для хлор-щелочного электролиза, так и для других процессов представляет собой сложную проблему. Она включает ряд необходимых и неразрывно связанных между собой этапов. Первый этап – синтез подходящих перфторированных мономеров с функциональными группами; второй – разработка условий сополимеризации ТФЭ с этими мономерами; третий – получение мембран из приготовленных полимеров, включая стадии формования пленок, их упрочнения и химической модификации.

1. Выбор мономеров

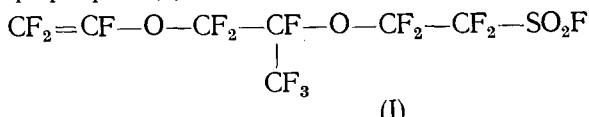
Синтез мономеров для получения ПФП с ионообменными группами является обширной самостоятельной областью фторорганической химии, в которой непрерывно ведутся интенсивные исследования. Запатентовано несколько десятков мономеров, но лишь немногие из них нашли практическое применение.

В качестве мономеров с функциональными группами, которые сополимеризуют с ТФЭ, используются ПФВЭ общей формулы:

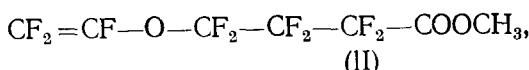


где обычно $m=0\div 2$, $n=1\div 4$, $\text{X}=\text{SO}_2\text{F}$, SC_2H_5 , COOCH_3 . В полученных сополимерах группы X затем переводят в ионную форму SO_3^- или COO^- .

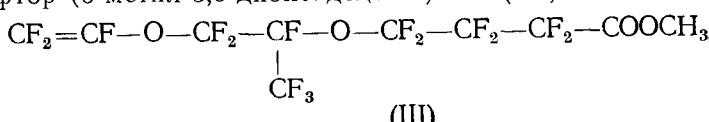
Первым из ПФВЭ указанного типа был перфтор-(4-метил-3,6-диоксаоктен-7)-сульфофторид (I):



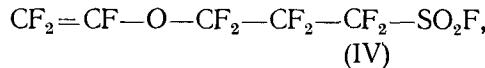
На основе его сополимеров с ТФЭ были созданы сульфокатионитовые мембранны «Нафион». Большое практическое значение приобретали также разработанные позднее мономеры: метилперфтор-(5-оксагептен-6)-оат (II)



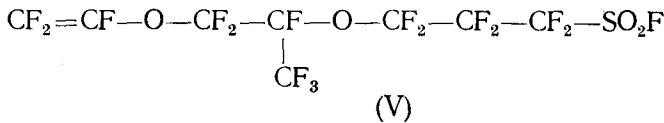
метилперфтор-(6-метил-5,8-диоксадецен-9)-оат (III)



перфтор-(4-оксагексен-5)-сульфофторид (IV)



и перфтор-(5-метил-4,7-диоксанонен-8)-сульфофторид (V)



Пути синтеза основных мономеров приведены, например, в [5].

Наряду с перечисленными, в патентной литературе предложены ПФВЭ, содержащие две карбоксильные группы [6], и перфтораллиловые эфиры с функциональными группами [7]. Ряд других мономеров, описанных в патентах, не вносят каких-либо принципиальных изменений в состав и структуру получаемых на их основе ионообменных материалов в сравнении с полимерами, синтезируемыми на основе соединений (I)–(V), и отличаются лишь способами синтеза. Так, например, в [8] для синтеза ионообменных материалов предложено использовать ПФВЭ, отвечающие формуле (A), где X – кетонные группы строения $-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_3$ или $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$, в [9] – ω -гидроперфторпропилвиниловый эфир $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$. Боковые группы звеньев этих мономеров в полученных сополимерах с ТФЭ окисляют до карбоксильных групп.

О получении ПФВЭ, содержащих ионогенные группы фосфоновых кислот, сообщено в [10]. Однако сложность синтеза таких мономеров не позволяет пока вести речь об их практическом применении. Наконец в [11] запатентованы ПФВЭ, отличающиеся тем, что в них CF_3 -группа заменена на CF_2Cl , что создает дополнительные возможности модификации получаемых ПФП.

В качестве третьего сомономера при сополимеризации функциональных ПФВЭ с ТФЭ рекомендовано использовать ПФВЭ, не содержащие функциональных групп, например $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$. Их введение способствует улучшению физико-механических свойств пленок [12–14]. О возможности применения в роли третьего сомономера этилена или других олефинов упомянуто в [15].

Во многих патентах обсуждается способ упрочнения полимерного материала мембран за счет сшивки при введении на стадии полимеризации в качестве сомономера ПФВЭ перфторированных соединений с двумя винильными группами [13, 16–18]. Однако этот способ не нашел практического применения, вероятно, из-за трудностей формования пленок из сшитых полимеров, а также из-за малой доступности мономеров такого рода.

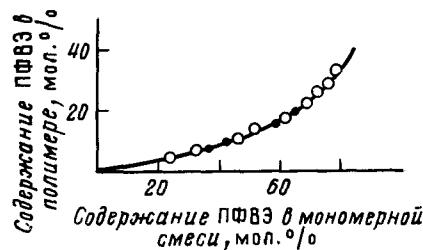
2. Особенности радикальной сополимеризации виниловых эфиров с тетрафторэтиленом

Сополимеры ПФВЭ с ТФЭ получают путем радикальной сополимеризации. Виниловые эфиры, в частности перфторированные, имеют весьма низкую реакционную способность в сополимеризации с ТФЭ. Вид кривой, описывающей зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 1), свидетельствует, что для получения полимеров с заметным содержанием звеньев ПФВЭ (II) и (III) требуется при сополимеризации их значительный избыток по отношению к ТФЭ. Аналогичный вид имеют кривые зависимости состава полимера от состава мономерной смеси при сополимеризации ТФЭ с ПФВЭ (IV) или (V) [20]. Константы сополимеризации, рассчитанные методом Файнмана–Росса, составляют для эфиров (II) и (III) 0,14, а для ТФЭ – 7,0 [19]. Близкие значения констант сополимеризации получены и для сульфофторидного мономера (V) и ТФЭ: 0,08 и 8,0 соответственно [5]. Расчет параметров уравнения Алфрея–Прайса дает значения Q (параметр, пропорциональный степени сопряженности двойной связи с заместите-

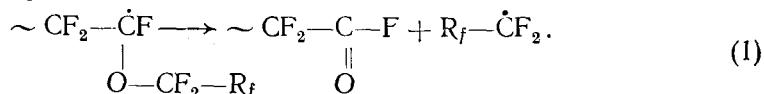
лями) и e (параметр, отражающий избыточный заряд мономера, обусловленный поляризующим влиянием заместителей) для карбоксилсодержащих ПФВЭ, равные 0,0057 и 1,08, тогда как значения Q и e для ТФЭ составляют 0,089 и 1,22 соответственно [21]. Столь существенные различия в значениях параметра Q , т. е. в активности ТФЭ и эфира, значительно усложняют процесс синтеза сополимеров с заданным составом и требуют тщательного соблюдения условий проведения эксперимента, в особенности, выдерживания точного концентрационного соотношения между сомономерами в течение всего времени реакции.

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси при сополимеризации ПФВЭ (II) или (III) с ТФЭ в массе при 70°С [19].

○ — экспериментальные данные для ПФВЭ (II), ● — то же для ПФВЭ (III)

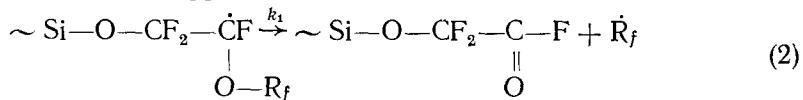


Другая особенность процесса сополимеризации ПФВЭ с ТФЭ, которая существенно отражается на молекулярной массе (ММ) и молекулярно-массовом распределении (ММР) получаемых сополимеров, связана с протеканием реакции фрагментации радикала концевого звена эфирного мономера:



Эта реакция передачи цепи уменьшает ММ сополимера и расширяет его ММР. Кроме того, она приводит к образованию реакционноспособных концевых фторангидридных групп в сополимере.

Было показано [22], что $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ и $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$, при взаимодействии с поверхностью механически активированного аморфного диоксида кремния образуют перфтор- α -аллоксиэтильные радикалы, которые подвергаются фрагментации:



Определены константы скорости реакции первого порядка (k_1) и энергии активации (E_a) этой реакции для перфтор- α -метокси- и перфтор- α -пропоксиэтильных радикалов, а также для α -этоксиэтильного радикала (табл. 1). Видно, что углеводородный α -этоксиэтильный радикал существенно стабильнее перфтор- α -метоксиэтильного. Дальнейшее значительное увеличение k_1 (в $2 \cdot 10^3$ раза) происходит при возрастании длины перфтораллоксильного заместителя (с одного до трех углеродных атомов).

Из-за значительной величины энергии активации реакции фрагментации температура проведения процесса сополимеризации ТФЭ и ПФВЭ, имеющих достаточно длинные заместители, может существенно влиять на ММ и ММР сополимеров. Поскольку скорость реакции фраг-

Таблица 1
Значения k_1 и E_a реакции фрагментации радикалов

Радикалы	k_1 (25°C), с ⁻¹	E_a , кДж/моль	Ссылки
$\sim \overset{\cdot}{\text{C}}\text{F}-\text{O}-\text{CF}_3$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$87,5 \pm 3,3$	[22]
$\sim \overset{\cdot}{\text{C}}\text{F}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	—	[22]
$\sim \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$7 \cdot 10^{-7}$	98,0	[23]

ментации резко возрастает с увеличением температуры, важным условием получения полимеров с высокой ММ и узким ММР является проведение сополимеризации при возможно более низкой температуре, а также поддержание постоянной температуры в ходе всего процесса.

Сополимеризацию ПФВЭ и ТФЭ проводят в неводной и водной средах.

3. Сополимеризация в неводной среде

Первоначально для проведения сополимеризации функциональных ПФВЭ, в частности (I), с ТФЭ были применены в качестве растворителей перфторуглероды, например перфтордиметилклобутан [24]. Позднее были использованы более дешевые фреоны различного строения, в первую очередь CCl_2F-ClF_2 [25]. Однако в этом случае возможна передача цепи на растворитель, происходящая за счет отрыва атома фтора радикалом растущей полимерной цепи [1]. Вероятность такой реакции растет с увеличением температуры, поэтому полимеризацию во фреонах рекомендуется проводить при температуре не выше 65°C [25].

В качестве инициаторов радикальной сополимеризации ПФВЭ с ТФЭ в патентной литературе указаны пероксиды перфторкарбонилов [5] и азосоединения, например азо-бис-изобутиронитрил [26]. Недостатком последних может быть присутствие в получаемом с их помощью полимере концевых групп, не содержащих атомов фтора. Однако при синтезе высокомолекулярных ПФП концевые группы вследствие их ничтожной доли не влияют на химическую стабильность полимеров [21]. Из перфторпероксидов особенно предпочтителен в качестве инициатора пероксид перфторпропионила, позволяющий снизить температуру полимеризации до 45°C [25].

Состав сополимеров (доля звеньев эфирного мономера) при полимеризации как в неводной, так и в водной среде, регулируется давлением ТФЭ, которое задается в пределах 0,5–2,0 МПа [5]. Конверсия ПФВЭ при его сополимеризации с ТФЭ в органической фазе не может превышать 10–15%. Это связано с тем, что сополимеры не растворимы во фреонах или перфторуглеродах и образуют сильно набухающий гель, делающий невозможным удовлетворительное перемешивание. Поэтому полимеризация в органической среде сопряжена с трудоемкими стадиями выделения полимера и отделения мономера.

Однако невысокая степень конверсии позволяет без труда соблюдать необходимое концентрационное соотношение между ПФВЭ и ТФЭ в растворе путем поддержания постоянного давления последнего.

В том случае, если стоит задача синтеза сополимера с высоким содержанием звеньев ПФВЭ, предложено проводить сополимеризацию в массе, используя сам эфирный мономер в качестве реакционной среды [7, 26]. Однако при этом способе обеспечить постоянство состава получаемого сополимера весьма сложно и, кроме этого, возрастают потери мономера при его регенерации.

Сополимеризацию в неводной среде проводят при использовании ПФВЭ как с сульфофтормида, так и со сложноэфирными группами. Однако в последнем случае широкое распространение получил способ сополимеризации в эмульсии. Необходимо отметить, что в дальнейшем следует ожидать сокращения объема производства указанных сополимеров в растворе из-за разрушающего действия фреонов на озоновый щит Земли.

4. Сополимеризация в водной среде

Эмульсионная полимеризация является наиболее распространенным способом получения ПФП. Применительно к сополимерам ТФЭ с ПФВЭ этот метод вошел в практику только после того, как были синтезированы карбоксилсодержащие мономеры (II) и (III) [17] и мономеры с сульфидными группами [27].

Эмульсионная сополимеризация ТФЭ и ПФВЭ проводится традиционными для синтеза ПФП способами. Для обеспечения высокой скоро-

сти процесса и получения высокомолекулярного полимера требуемого состава эмульсионную сополимеризацию осуществляют при высоком давлении ТФЭ, как правило, более высоком, чем при полимеризации в органической среде, где ТФЭ достаточно хорошо растворим. Обычно указываемый в патентах нижний предел давления ТФЭ составляет 0,7 МПа, но чаще всего сополимеризацию в эмульсии проводят при давлении ТФЭ 1,4–2,0 МПа [17].

Важнейшим преимуществом эмульсионного способа сополимеризации перед полимеризацией в органической среде является возможность проведения процесса до высокой конверсии по эфирному мономеру. При конверсии выше 45% полимеризация при постоянном давлении ТФЭ не обеспечивает постоянства состава получаемого сополимера. Это постоянство может быть достигнуто только в режиме автоматически регулируемого понижения давления ТФЭ по мере уменьшения концентрации ПФВЭ [21].

Следует отметить, что процесс эмульсионной полимеризации, согласно [21], позволяет получать сополимеры с более высокой ММ и обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов в сравнении с полимеризацией в неводной среде. Однако он предъявляет исключительно высокие требования как к точности соблюдения технологических параметров, так и к чистоте всех компонентов.

Одним из требований является поддержание необходимой величины pH водной фазы, поскольку от нее зависит степень гидролиза сложноэфирных групп функционального мономера (рис. 2). Появление в результате гидролиза в полимере карбоксильных групп приводит к резкому ухудшению его перерабатываемости по причине существенного повышения температуры текучести из-за возникающих водородных связей. Карбоксильные группы могут образовываться и при гидролизе концевых фторангидридных групп, получающихся за счет перегруппировки радикала эфирного мономера в результате реакции фрагментации (1). Поэтому перед переработкой сополимеры, полученные эмульсионным способом, обрабатывают метанолом [28] с целью реэтерификации карбоксильных групп.

Регулирование ММ сополимеров достигается введением в среду алифатических углеводородов или спиртов [18], т. е. традиционным для получения фторполимеров методом. Агенты передачи цепи снижают вклад реакции фрагментации растущего радикала (1). При этом вместо концевых фторангидридных групп образуются стабильные гидридные группы $-\text{CF}_2\text{H}$ [1].

При выделении полимера, полученного эмульсионной полимеризацией, предложено [21] количественно экстрагировать непрореагировавший ПФВЭ из латекса фреоном CF_3CCl_3 , а затем очищать его дистилляцией с добавкой агентов, предотвращающих термическую полимеризацию. Обработка латекса фреоном имеет и второе назначение: одновременно происходит удаление из сополимера его наиболее низкомолекулярной части [29].

Способ эмульсионной сополимеризации ТФЭ и сульфофтормидных мономеров был запатентован в самое последнее время [30–33].

5. Состав сополимеров

Состав сополимеров, используемых в качестве материала для получения перфторированных КОМ, выражается следующей формулой:

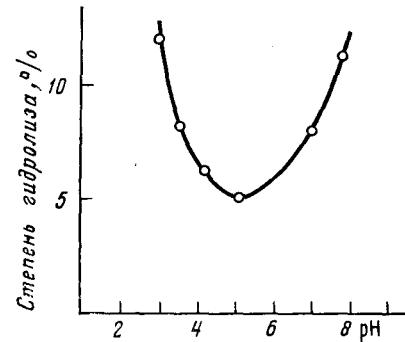
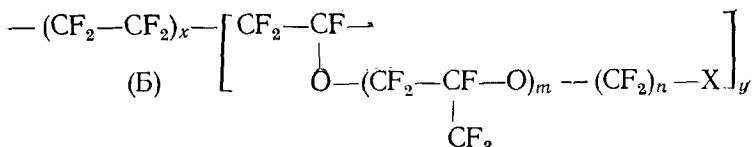


Рис. 2. Влияние pH водной фазы на степень гидролиза сложноэфирных групп мономера (II) при эмульсионной сополимеризации [21]



где x и y — мольные доли звеньев ТФЭ и ПФВЭ соответственно. Из-за малой активности функциональных ПФВЭ в полимеризации их звенья в сополимере распределяются статистически и не образуют блоков.

Соотношение звеньев ТФЭ и ПФВЭ определяет большой комплекс физико-химических, механических и электрохимических свойств мембран, изготовленных из полученных сополимеров. Мольная доля звеньев функционального мономера в сополимере может варьироваться в весьма широких пределах: от 5 до 30 мол.% [18]. Оптимальное содержание ПФВЭ с ионогенными группами в сополимерах составляет от 8 до 15 мол.%. При более низком их содержании мембранны имеют высокое электрическое сопротивление и низкую ионообменную способность. Изготовление пленок из таких сополимеров затруднено из-за высокой температуры переработки. Пленки из сополимеров с содержанием звеньев ПФВЭ, несущих ионообменные группы, выше 20% чрезмерно набухают в растворах электролитов.

Важное значение имеет однородность макромолекул полученного сополимера по составу. В соответствии с данными [21], для воспроизведения электрохимических характеристик мембран, полученных из различных партий сополимера, содержание ионогенных звеньев в сополимере не должно отклоняться в ту или иную сторону более, чем на 0,3 мол.%.

Если в сополимер вводится неионогенный перфторалкилвиниловый эфир, его мольная доля составляет от 2 до 20% [18]. В этой же работе [18] указано, что мольное отношение звеньев этилена или другого олефина к ТФЭ может изменяться от 1:9 до 6:4.

Для характеристики состава сополимеров ТФЭ и ПФВЭ с ионообменными группами используются термины «эквивалентная масса» (ЭМ) и «обменная емкость» (ОЕ). Эквивалентная масса — это молекулярная масса полимера, приходящаяся на одну ионообменную группу, а обменная емкость — количество миллиграмм-эквивалентов ионообменных групп, содержащихся в 1 г сухого полимера. Обменная емкость сополимера тем выше, чем выше в нем мольная доля мономера с ионообменными группами, а при равной мольной доле таких звеньев ОЕ растет с уменьшением ММ функционального мономера. Эквивалентная масса и обменная емкость обратно пропорциональны: $\text{ОЕ} = 1000/\text{ЭМ}$. Значения ЭМ лежат, как правило, в интервале 500–2000, а ОЕ — 0,5–2,0 мг-экв/г.

6. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение сополимеров

В литературе практически отсутствуют данные, касающиеся макромолекулярных характеристик сополимеров описываемого типа, что связано, во-первых, с большими методическими трудностями в их определении, а, во-вторых, с тем, что не все научные результаты, полученные в промышленных лабораториях фирм, находят, как отмечено в [12], свое отражение в публикациях.

Методические затруднения обусловлены сложностью получения растворов сополимеров, которые были бы пригодны для определения ММ. Некоторые результаты определения ММ приведены в работе [21]. Согласно им значения ММ сополимеров (II) с ТФЭ лежат в пределах 10^5 – 10^6 , однако и эти данные были получены косвенным путем. Сополимер ТФЭ с (II) нерастворим в доступных растворителях, а сополимер ТФЭ с $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ растворим в хлорбензотрифториде. Поэтому ММ сополимера с децильными группами может быть измерена методом осмометрии. Полученные таким способом значения ММ сополимера с децильными группами были распространены на синтезиро-

ванные в аналогичных условиях сополимеры (II) с ТФЭ, используемые при изготовлении мембран.

Вследствие трудностей в непосредственном определении ММ сополимеров ПФВЭ и ТФЭ для практической ее оценки в [16] для карбоксилсодержащих сополимеров была введена величина T_q , связанная с текучестью расплава: T_q — температура, при которой через сопло диаметром 1 мм и длиной 2 мм при давлении 3,0 МПа расплав полимера течет со скоростью 100 $\text{мм}^3/\text{с}$. Между T_q и логарифмом ММ сополимера, определенной указанным выше косвенным способом, была установлена линейная зависимость (рис. 3). Для полимеров, используемых при получении катионообменных мембран, T_q лежит в пределах 180–300° С [17]. Полимеры с более низкой T_q , т. е. с более низкой ММ, не дают пленок с достаточно высокой механической прочностью, а полимеры с более высокими значениями T_q трудно перерабатываются.

Какие-либо данные о ММ сополимеров с сульфофтогидными или сульфидными группами в литературе отсутствуют. Указывается, что сополимеры, используемые для изготовления мембран, должны обладать высокой ММ [5, 12]. В [27] требуемый порядок ММ оценивается той же величиной, что и в случае карбоксилсодержащих полимеров: 10^5 – 10^6 .

Еще меньше сведений о ММР ионообменных ПФП, хотя этот параметр может существенным образом влиять на физико-механические и электрохимические свойства получаемых из них мембран. Имеются лишь указания на то, что синтезируемые ПФП должны иметь узкое ММР. Одно из назначений регуляторов ММ, предлагаемых в [18], заключается в уменьшении полидисперсности макромолекул. Экстракция сополимера кипящими фреонами под давлением способствует удалению низкомолекулярных фракций и сужению ММР образца, что положительно сказывается на технологических характеристиках получаемых мембран [29].

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Структура, физико-химические и электрохимические свойства перфторированных КОМ с сульфогруппами на основе сополимеров (I) с ТФЭ («Нафцион») исследованы в гораздо большей степени, чем свойства мембран из других, разработанных позднее сополимеров с карбоксильными и сульфогруппами. Обобщение результатов исследований физико-химических свойств сополимеров содержится в [34]. На эксплуатационные характеристики КОМ наиболее существенное влияние оказывают их кристалличность, физико-механические свойства и гидрофильность.

1. Кристалличность

Методы исследования надмолекулярной структуры КОМ «Нафцион» (рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов под малыми углами, ИК-спектроскопия, ЯМР) и полученные с их помощью данные рассмотрены в обзоре [35]. Применению метода дифракции рентгеновских лучей к исследованию структуры перфторированных КОМ с сульфо- и карбоксильными группами на основе сополимеров ТФЭ и (I) посвящена работа [36]. Сравнение результатов, полученных для сополимеров в форме сульфоновых кислот и тех же полимеров, в которых концевые группы $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ путем химической модификации превращены в карбоксильные (табл. 2), показывает, что, во-первых, сополимеры с сульфогруппа-

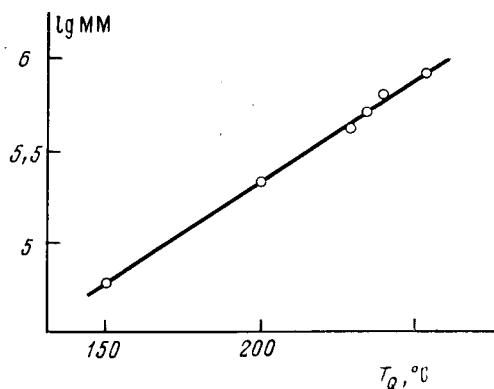


Рис. 3. Соотношение между T_q сополимеров (II) с ТФЭ и их ММ [21]

Таблица 2

Степень кристалличности сополимеров (I) и ТФЭ в зависимости от их состава и типа ионообменной группы [36]

Состав		Степень кристалличности (в %) сополимеров с группами	
ЭМ	(I), мол. %	$-\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$	$-\text{COOH}$
1100	13,3	12	18
1150	12,5	—	20
1200	11,7	19	23
1400	9,5	20	27
1500	8,7	22	28

ми при равном содержании звеньев функционального мономера и одинаковой длине бокового фрагмента, несущего ионообменную группу, имеют меньшую кристалличность, чем карбоксилсодержащие. Это может быть связано с более сильным электростатическим отталкиванием сульфогрупп, характеризующихся более низким значением pK_a по сравнению с карбоксильными [21]. Во-вторых, с увеличением содержания звеньев ПФВЭ степень кристалличности сополимеров уменьшается.

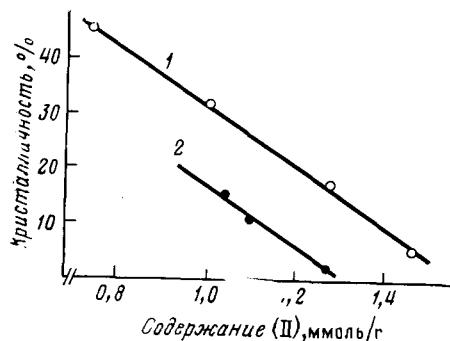


Рис. 4

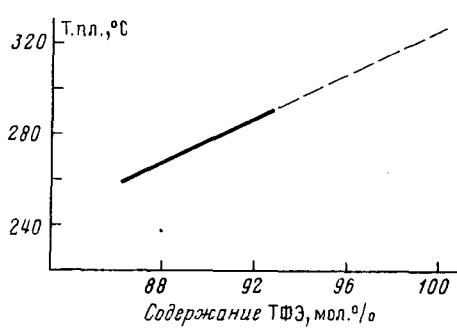


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость кристалличности сополимеров (II) с ТФЭ от содержания ПФВЭ (II) [21]

1 — сополимеры с COOCH_3 -группами, 2 — сополимеры с COONa -группами

Рис. 5. Зависимость температуры плавления (T. пл.) сополимеров (I) с ТФЭ от содержания ТФЭ по данным дифференциальной сканирующей калориметрии [40]

Данные дифракции рентгеновских лучей под большими углами для сополимеров (II) с ТФЭ также показывают снижение степени кристалличности по мере роста доли звеньев эфирного мономера [37]. Сополимеры, содержащие более 20 мол.-% мономера (II), почти полностью аморфны.

Кристалличность снижается при переходе в результате гидролиза от неионных форм функциональных групп ($-\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ или $-\text{COOCH}_3$) к ионным. Так сополимеры (II) или (III) с ТФЭ в форме метиловых эфиров имеют более высокую кристалличность, чем в виде натриевых солей (рис. 4).

Данные по рассеянию рентгеновских лучей в области больших углов позволяют сделать вывод, что кристаллическая решетка ПФП с функциональными группами является, по сути, кристаллической решеткой политетрафторэтилена с большими нарушениями упаковки и создается за счет последовательностей звеньев ТФЭ в цепях макромолекул [21, 38]. Это подтверждает отмеченная выше зависимость степени кристалличности сополимеров от доли в них звеньев ТФЭ. Как показывает анализ, выполненный в [39], сополимеры характеризуются при комнатной температуре большими межмолекулярными расстояниями в кристаллической фазе, чем политетрафторэтилен. В [40] было установлено, что

Таблица 3

Механические свойства пленок из сополимеров (I) и ТФЭ в зависимости от типа ионообменной группы [5]

Свойства	Ионообменная группа	
	$-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{COOH}$
Прочность на разрыв, кГ/см ²	224	236
Относительное удлинение при разрыве, %	155	253
Модуль прочности на разрыв, кГ/см ²	791	1560

Примечание. Ионообменная емкость сополимера — 0,03 мг-экв/г, содержание звеньев мономера (I) — 0,3 мол.%. Измерения проводили в водной среде при 25°С.

эти расстояния уменьшаются при увеличении ЭМ сополимера, т. е. при уменьшении доли ПФВЭ, приближаясь к значению 0,566 нм, характерному для кристаллической решетки политетрафторэтилена при комнатной температуре.

Попытки построения моделей субмикроструктуры перфторированных КОМ на основе различных экспериментальных данных, в первую очередь, на данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, восходят к работе Гирке [41]. Им была предложена так называемая кластерно-канальная модель, согласно которой гидратированные ионогенные группы и противоионы образуют достаточно объемные (с характерным размером ~ 5 нм) ассоциаты («кластеры»). В переносе ионов и молекул воды между такими ассоциатами участвуют одиночные гидратированные функциональные группы, образующие «ионные каналы». Эта модель была в дальнейшем развита в работах [42–44].

Альтернативная модель субмикроструктуры перфторированных КОМ основана на представлениях о гребнеобразном строении составляющих их сополимеров [45].

В работе [46] показано, что структура сульфокатионитовых мембран на основе сополимеров (I) с ТФЭ не зависит от наличия низкомолекулярной фракции полимера. Последняя концентрируется в аморфной части матрицы, откуда может быть экстрагирована растворителем (фреоном).

2. Физико-механические свойства

Физико-механические свойства сополимеров (текучесть, прочность, эластичность) существенным образом влияют как на процессы формования мембран на их основе, так и на эксплуатационные характеристики мембран.

Зависимость температуры плавления сополимеров (I) и ТФЭ от содержания звеньев ТФЭ оказалась линейной (рис. 5). Экстраполяция прямой к 100%-ному содержанию ТФЭ дает величину, близкую к 326°С — температуре плавления политетрафторэтилена.

Текучесть полимеров весьма чувствительна к наличию межмолекулярных связей. Появление в макромолекулах ПФП карбоксильных групп, способных к образованию водородных связей, резко повышает температуру, требуемую для переработки, а температура плавления таких полимеров становится выше температуры их термического разложения [21].

Физико-механические свойства и их связь с надмолекулярной структурой для полимеров, служащих материалом мембран «Нафлон», подробно изучены в [47]. Пленки из перфторированных карбоксилсодержащих сополимеров обладают несколько лучшими механическими свойствами по сравнению с соответствующими сополимерами, содержащими сульфогруппы (табл. 3).

Высокие механические свойства несшитых перфторированных сополимеров определяются кристаллитами, которые формируются из последовательностей звеньев ТФЭ, принадлежащих разным макромолекулам.

Таблица 4

Прочность на разрыв пленок из сополимеров (II) и ТФЭ в зависимости от температуры и формы функциональной группы [37]

Температура, °С	Прочность на разрыв, кГ/см ²	
	—COONa	—COOCH ₃
25	320	250
50	250	40
90	230	7

Такие кристаллиты с характерным размером ~ 10 нм обеспечивают «физическую» армировку перфторированной матрицы [45]. При этом реализуемые в кристаллитах при комнатной температуре значения межмолекулярных расстояний достигаются в кристаллитах чистого политетрафторэтилена при повышенных температурах (200–220° С) [48]. Более плотной упаковке указанных фрагментов в сополимерах препятствует наличие ионных групп. Для уменьшения их расклинивающего влияния на кристаллиты в сополимеры вводят третий мономер — неионогенный перфторалкилвиниловый эфир, например $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ [49]. Относительно длинный перфторированный радикал этого сомономера обусловливает формирование буферных зон между кристаллитами и аморфной частью, содержащей ионогенные группы, что способствует улучшению механических свойств мембран.

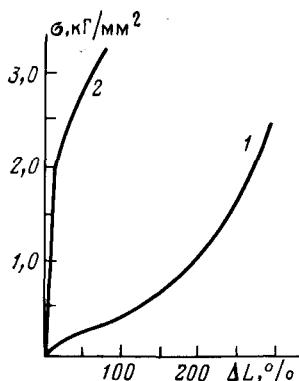


Рис. 6. Зависимость напряжения (σ) и относительного удлинения (ΔL) для сополимеров ТФЭ с (II) в форме метилового эфира (1) и натриевой соли (2) [37]

Сильное влияние на механические свойства функциональных ПФП оказывает форма функциональной группы. Так, прочность карбоксил-содержащих сополимеров в форме натриевых солей выше, чем в форме метиловых эфиров, причем с увеличением температуры это различие значительно увеличивается (табл. 4). Из рис. 6, где приведено относительное удлинение при фиксированном напряжении для этих полимеров, видно, при одинаковой нагрузке удлинение пленок из сополимеров с концевыми группами $-\text{COOCH}_3$, существенно выше, чем у пленок из сополимеров, имеющих в качестве концевых группы $-\text{COONa}$.

Спектры механической релаксации, позволяющие определить температуру фазовых переходов, для сополимеров (I) с ТФЭ изучены в [47], а для сополимеров (II) и (III) с ТФЭ — в [50]. Температура стеклования сополимеров также зависит прежде всего от формы функциональной группы: она существенно повышается при переходе сополимеров с $-\text{COOMe}$ -группами к сополимерам с $-\text{COOH}$ и особенно с $-\text{COONa}$ -группами. С увеличением содержания числа звеньев ПФВЭ в сополимере температура стеклования снижается. Так, сополимеры (II) с ТФЭ с $-\text{COOMe}$ -группами, для которых $\text{OE}=1,25$ мг-экв/г, имеют

Таблица 5

Равновесное содержание воды в сополимерах (I) и ТФЭ с обменной емкостью 1100 при различных формах ионообменных групп [36]

Ионообменная группа	Содержание воды	
	в % к весу сухого полимера	в количестве молекул на одну ионообменную группу
—CF ₂ SO ₃ H	32	19,6
—CF ₂ SO ₃ Na	27	16,9
—CF ₂ SO ₃ Cs	13	8,9
—CF ₂ SO ₂ NHR	3	2,0
—COOH	6	3,6

Таблица 6

Равновесное содержание воды в сополимерах (I) и ТФЭ в зависимости от их состава и типа ионообменных групп [36]

ЭМ	(I), мол. %	Содержание воды			
		в % к весу сухого полимера		в количестве молекул на одну ионообменную группу	
		—CF ₂ SO ₃ H	—COOH	—CF ₂ SO ₃ H	—COOH
1100	13,3	32	6	19,6	3,6
1150	12,5	23	5	14,7	3,1
1200	11,7	20	4	13,3	2,6
1400	9,5	10	3	7,8	2,3
1500	8,7	8	4	6,7	3,0

температуру стеклования 30–35° С, а такие же сополимеры с ОЕ = 1,80 мг-экв/г – всего 14–21° С. Эти же сополимеры с COOH-группами имеют температуру стеклования, близкую к 70° С, и ее понижение с ростом ОЕ в этом случае менее значительно.

3. Гидратация перфторполимеров с ионообменными группами

Функциональные свойства перфторированных КОМ в процессе хлорщелочного электролиза в значительной мере определяются количеством поглощенной мембраной воды, поскольку оно решающим образом сказывается на селективности КОМ: в случае высокой степени гидратации по гидратированным ионным каналам мембранны может происходить наряду с переносом ионов натрия и обратная миграция ионов гидроксила из католита в анолит. Молекулы воды группируются в мембране в аморфных областях вблизи ионогенных групп, так что процесс агрегации молекул воды определяется типами ионогенных групп и противоионов (карионов) и их взаимодействием (табл. 5). При этом гидрофобная матрица также оказывает влияние на состояние молекул воды в мембране. Данные ИК-спектроскопии позволили сделать вывод о наличии в перфторированных КОМ молекул воды, входящих в гидратные оболочки ионов («связанная» вода) и находящихся вне их («свободная» вода) [38].

Наиболее принципиальное значение имеет зависимость содержания воды в мембране от типа ионогенной группы. Так как электрическая поляризуемость группы COO⁻ больше, а группы SO₃⁻ – меньше, чем у молекулы воды, COO⁻-анионы (в противоположность SO₃⁻) способны вытеснить воду из гидратного окружения катионов [51]. В результате карбоксилсодержащие перфторированные КОМ поглощают существенно меньшее количество воды, чем сульфокатионитовые (табл. 6).

Уменьшение гидрофильности сополимеров с увеличением их ЭМ связано с увеличением содержания гидрофобных звеньев ТФЭ, участвующих в формировании кристаллической структуры [5, 36].

Из табл. 5 видно, что сульфонамидные группы, образующиеся при обработке сульфокатионитовых мембран аминами, имеют существенно меньшую (в 10 раз по сравнению с исходными группами $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$) степень гидратации.

Уменьшение длины боковой группы в ПФВЭ понижает гидрофильность его сополимеров с ТФЭ [52]. Так, сополимеры ТФЭ и $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ с ЭМ 800–1300 в форме $-\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ содержат в набухшем состоянии от 11 до 18 молекул воды на одну ионообменную группу, что существенно меньше, чем у сополимеров ТФЭ и (I) [53]. Такое уменьшение гидрофильности обуславливает несколько лучшую селективность мембран в процессе электролиза. Однако сополимеры, содержащие в качестве боковой группы $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, не получили распространения из-за сложности синтеза соответствующего мономера и из-за протекания побочной реакции циклизации в ходе его сополимеризации с ТФЭ [54].

С ростом концентрации щелочи содержание воды в набухшем полимере снижается, причем этот эффект сильнее выражен для сополимеров с большей ОЕ (рис. 7). Соответственно с увеличением концентрации щелочи вследствие уменьшения набухаемости мембран и их объема увеличивается эффективная концентрация ионообменных групп (уменьшаются средние расстояния между смежными ионообменными группами). Сильнее этот эффект проявляется для карбоксилсодержащих мембран (рис. 8).

4. Растворы и дисперсии сополимеров

Проблема получения растворов перфторированных сополимеров с функциональными группами чрезвычайно важна. Помимо упомянутой выше задачи определения ММ и ММР сополимеров, эта проблема имеет большое прикладное значение. В случае ее успешного решения открывается возможность формовать мембранны поливом из раствора, и кроме того, существенно упрощается ремонт мембран и регенерация их материала. Поэтому поиску методов растворения перфторированных сополимеров было уделено много внимания. Изучению растворимости сополимеров (I) с ТФЭ и набухания мембран на основе этих сополимеров посвящены работы [55, 56].

Сополимеры с $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ - и COOCH_3 -группами переходят в раствор с большим трудом. Их удалось растворить лишь в пергалогенированных олигомерах, перфторкеросинах [57, 58] и в пергалогенированных соединениях с полярными группами, такими, как карбоксильные и трет-аминные, при высоких температурах; 170–220°C [58]. Однако при охлаждении полученных растворов полимер выделяется из них в виде осадка или геля. При комнатной температуре устойчивые растворы таких сополимеров получали в насыщенных пергалогенированных эфирах, моделирующих строение эфирного звена полимерной цепи [59, 60]. Однако подобные соединения дороги и малодоступны.

Перевод функциональных групп (COOCH_3 или $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$) в ионогенную форму облегчает получение растворов сополимеров, причем их способность к растворению повышается по мере увеличения содержания ионогенных групп. Так, гидролизованный сополимер (I) и ТФЭ, содержащий 16 мол.% звеньев мономера (I) (ЭМ 970) растворяется в этаноле [61]. Сополимеры такого типа с ЭМ 1100–1200 (11,7–13,3 мол.% (I)) удалось перевести в раствор нагреванием в водно-спиртовых смесях при 250°C под давлением [61]. После охлаждения до комнатной температуры были получены 1%-ные растворы сополимеров. При этом установлено, что при растворении в столь жестких условиях деструкции полимеров не происходит. Концентрированные (25%-ные и выше) растворы карбоксилсодержащих сополимеров с COOH -группами при комнатной температуре удалось получить, используя смеси гидрофильных растворителей (спирты, гликоли, ацетон, метилпирролидон и др.) с небольшим количеством воды (в пределах 0,05–20%) [62]. В безводных растворителях, а также при замене COOH -групп на COOMe полимеры в раствор не переходят.

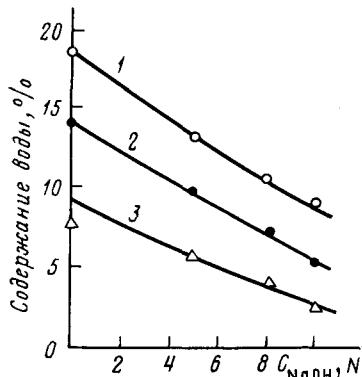


Рис. 7

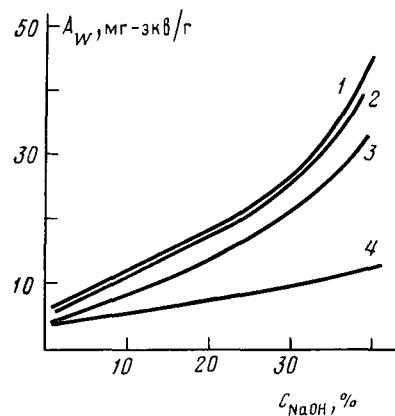


Рис. 8

Рис. 7. Содержание воды в перфторированных карбоксилсодержащих КОМ на основе модифицированных сополимеров (I) и ТФЭ с ЭМ 1100 (1), 1200 (2) и 1350 (3) в зависимости от концентрации NaOH [5].

Рис. 8. Концентрация ионообменных групп (в мг-экв на 1 г поглощенной мембраной воды (A_w)) в зависимости от концентрации щелочи для сополимеров (I) и ТФЭ с ОЕ 1,23 мг-экв/г (1) и ОЕ 1,44 мг-экв/г (2), для сополимеров (III) и ТФЭ с ОЕ 1,21 мг-экв/г (3) и для сополимеров (I) и ТФЭ с ОЕ 0,82 мг-экв/г (4) [37].

В некоторых случаях, например при приготовлении пленок, вместо растворов можно использовать дисперсии полимеров в гидрофильных растворителях. Предложен способ получения таких дисперсий, который состоит в замене воды в эмульсии, полученной после полимеризации, на гидрофильный растворитель [63]. Удаление воды проводят либо до введения растворителя центрифугированием, либо после введения растворителя вымораживанием или испарением, если используемый растворитель имеет температуру кипения выше, чем вода. Другой способ заключается в обработке полимера водно-спиртовой смесью при высокой температуре (180–300 °C) под давлением, причем, чем выше содержание воды в смеси, тем выше должна быть температура [64]. Концентрация полимера в дисперсии, полученной таким способом, может составлять от 2 до 18%.

IV. ФОРМОВАНИЕ МЕМБРАН

Рабочие характеристики перфторированных КОМ закладываются на каждой стадии их производства, включая стадию формования пленок из сополимеров.

1. Однослойные пленки

Формование пленок из перфторированных сополимеров производится до перевода их функциональных групп в ионогенную форму, поскольку в противном случае температура, необходимая для переработки, существенно повышается и может достигать температуры разложения полимера. Получение пленок осуществляют традиционными для фторопластов методами. Обычно используется экструдирование при температурах 180–280 °C, т. е. близких к значениям T_g в случае карбоксилсодержащих полимеров. Реже применяются методы горячего прессования или вальцевания.

Толщина мембраны почти не влияет на ее селективность, однако для снижения омического сопротивления и обусловленных им энергетических потерь желательно уменьшать толщину пленки. Лимитирующим оказывается здесь фактор механической прочности.

Проблему механической прочности обычно решают введением в пленку армирующей основы. Из соображений химической стабильности в качестве такой основы применяют ткань из политетрафторэтилена. Толщина пленки (обычно 150–250 мкм) должна быть достаточной для того,

чтобы армирующая ткань была закапсулирована в пленку без нарушения целостности последней. Ткань совмещают с пленкой методом горячего прессования. Такая армировка вдвое увеличивает прочность мембранны на разрыв при одновременном уменьшении в 3–4 раза ее способности к растяжению (величина относительного удлинения при разрыве) [65]. В [66] вместо ткани использовали листы из микропористого политетрафторэтилена толщиной 13–75 мкм с величиной пор 3–15 мкм.

Присутствие неионообменного упрочняющего материала увеличивает электрическое сопротивление мембранны, так что одна из проблем состоит в уменьшении объемной доли такого материала в мемbrane. Укажем на оригинальный метод армирования пленок, предложенный в [67]. Сополимер смешивают с небольшим количеством (2–3%) фибрillярного политетрафторэтилена, экструдируют и полученную пленку вытягивают, в результате чего политетрафторэтилен образует ориентированную структуру, придающую мемbrane высокую стойкость к изгибам, к продавливанию и необходимую механическую прочность.

В ряде патентов указывается на возможность использования для упрочнения пленок химической сшивки полимера, однако данные о практическом применении этого метода отсутствуют.

2. Многослойные мембранны

Используемые в процессе хлор-щелочного электролиза перфторированные КОМ состоят, как правило, из двух или большего числа слоев. Существует три основных метода приготовления многослойных пленок.

Первый – химическая модификация поверхностного слоя одной готовой пленки – будет подробно рассмотрен в следующей главе. Второй метод – ламинирование двух или нескольких пленок. Преимущество метода ламинирования состоит в том, что слои будущей мембранны могут быть приготовлены отдельно и независимо друг от друга, и каждому из них можно задать желаемые характеристики. Это обусловило широкое применение такого способа. Недостатком ламинированных мембранны является опасность их расслоения в ходе эксплуатации. Поскольку обычно один из слоев содержит сополимер с карбоксильными группами, а другой с сульфокислотными, то для уменьшения различий (например, в набухаемости) между этими слоями и улучшения адгезии можно вводить между ними слой из смеси таких сополимеров [68], либо ламинировать пленки, в одной из которых только часть сульфогрупп превращена в карбоксильные [69]. Проблема получения многослойных мембранны, устойчивых к расслаиванию, остается по-прежнему актуальной.

Третий метод изготовления многослойных пленок – нанесение на поверхность исходной пленки другой путем полива из раствора – получил распространение лишь в последние годы в связи с успешным решением задачи приготовления достаточно концентрированных растворов перфторполимеров с ионогенными группами. Этим способом обычно наносят тонкие слои полимера, как правило, не более 15–20 мкм [68, 70, 71]. Вместо растворов можно использовать дисперсии полимеров, методы получения которых были рассмотрены выше. При изготовлении многослойных мембранны могут одновременно применяться все три перечисленные методы, как, например в [68].

Армировка двух- или многослойных мембранны обычно совмещается со стадией ламинирования, при этом фторопластовую ткань закладывают между двумя пленками. В мембранных, изготовленных без применения ламинирования, армирующий материал вводится в наиболее толстый слой методом горячего прессования.

С целью снижения напряжения на электролитической ячейке расстояние между электродами и мембранны стараются свести к минимуму, так, чтобы электролиз протекал вблизи поверхности мембранны. Однако при расстоянии между мембранны и катодом менее 1 мм становится трудно удалять пузырьки выделяющегося водорода, которые имеют тенденцию прилипать к мембранны, что приводит к повышению напряжения.

электролиза [20]. Чтобы предотвратить прилипание к мембране пузырьков газов, в первую очередь водорода к ее катодной стороне, мембранны для хлор-щелочного электролиза в последние годы стали изготавливать с шероховатыми поверхностями. В работе [72] сообщается о положительном влиянии шероховатой поверхности мембранны со стороны анода на ее селективность за счет того, что такая поверхность способствует созданию более толстого диффузационного слоя. Запатентовано множество методов создания шероховатой поверхности перфторированных КОМ [15]. Наилучшие результаты дает включение в поверхностный слой мембранны со стороны катода частичек неокисной керамики, обычно карбида кремния, а со стороны анода — диоксида титана или диоксида циркония [68, 73, 74].

V. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН

На стадиях полимеризации и формования пленок функциональные группы используемых ПФВЭ находятся в неионогенной форме: $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2\text{SR}$ или $-\text{COOR}$. Их перевод в ионную форму обычно производится после формования мембранны путем гидролиза водной или спиртовой щелочью. Методом ИК-спектроскопии была изучена кинетика гидролиза сополимеров с сульфофтогидными группами (сополимеры ТФЭ с $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{COOCH}_3$) [76], определена энергия активации реакции гидролиза, которая составляет в случае сополимеров с сульфофтогидными группами 100 кДж/моль [75], а в случае сополимеров с карбометоксильными группами — 105–140 кДж/моль, в зависимости от химической природы взятой щелочи [76]. В работе [77] вместо раствора щелочи для гидролиза сополимера ТФЭ с (I) был использован влажный морфолин. При этом одновременно с гидролизом наблюдали в небольшой степени образование сульфонамидных групп.

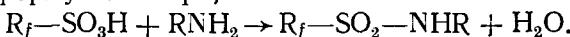
Кроме гидролиза, как правило, производится химическая модификация полимерных пленок. Целью такой модификации является повышение селективности мембранны за счет предотвращения миграции гидратированных гидроксил-ионов по гидрофильным каналам мембранны из католита в анолит. Этого добиваются путем создания на мембранны со стороны катода тонкого (~ 2 – 10 мкм) поверхностного барьера слоя с относительно малым содержанием влаги.

1. Сополимеры с сульфофтогидными группами

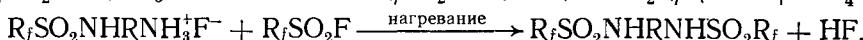
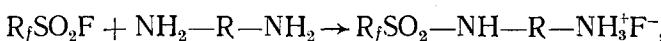
Первым предложенным способом модификации мембранны из сополимеров ТФЭ с (I) была обработка их поверхности (до или после гидролиза) аммиаком [78] или первичными аминами [79]. При этом в поверхностном слое пленки толщиной обычно ~ 10 мкм происходит образование относительно гидрофобных (см. табл. 5) сульфонамидных групп по реакции



или, в случае предварительно гидролизованного и переведенного в сульфокислотную форму полимера,



Использование ди- и полиаминов [80, 81] позволяет производить последующую сшивку полимера при нагревании до 100–200°C за счет реакций:



Образование сшитых структур повышает прочность полимерных пленок. Протекание указанных реакций было подробно исследовано ме-

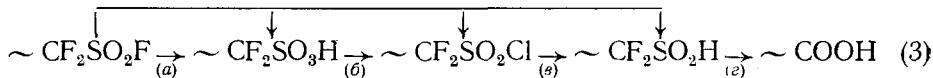
тодом ИК-спектроскопии [82]. Образующиеся при аминировании сульфонамидные группы имеют pK_a 8–9 и полностью ионизуются лишь при $pH > 10$. В процессе электролиза раствора NaCl это условие для приповерхностного, обращенного к катоду аминированного слоя, заведомо выполняется. Однако при электролизе анонит необходимо подкислять соляной кислотой для полной нейтрализации проникающих туда гидроксил-ионов. Из-за возникающих при этом в мембране потоков протонов аминогруппы, находящиеся в глубине аминированного слоя, могут оказаться в среде с меньшим эффективным значением pH ; тогда электрическое сопротивление мембранны резко возрастает. По этой причине использование аминированных мембран в хлор-щелочном электролизе исключает возможность подкислять анонит, и вследствие окисления гидроксил-ионов на аноде получаемый хлор содержит не менее 2% кислорода [5]. Кроме того, сульфонамидные группы оказываются недостаточно химически стабильными при контакте с концентрированной щелочью.

Гораздо более перспективным с точки зрения улучшения электрохимических характеристик перфторированных КОМ оказался метод превращения сульфокислотных групп в карбоксильные [5, 83]. Для такого превращения была предложена реакция сульфонамидных групп с анион-радикалами, источниками которых служат комплексы натрия с ароматическими углеводородами, например нафталином [84]. Под воздействием анион-радикалов происходит разрушение сульфонамидных групп с выбросом сернистого ангидрида, а возникающие первичные фторированные амины нестабильны и сразу же дегидрофторируются до нитрилов, которые затем подвергают гидролизу:



Однако этот трудоемкий способ не нашел практического применения.

В дальнейшем было запатентовано множество других методик перевода сульфофторидных групп перфторированных сополимеров в карбоксильные [5, 83]. Наибольшее распространение получила химическая модификация через стадию сульфиновой кислоты, отражаемая следующей схемой:



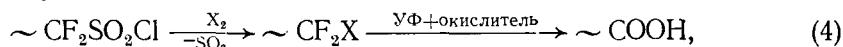
Первой стадией (стадия (a)) обычно является гидролиз сульфофторида, затем $-\text{SO}_3\text{H}$ -группы переводят в относительно более реакционноспособные, по сравнению с сульфофторидными, сульфохлоридные группы путем обработки полимера раствором PCl_5 в POCl_3 в достаточно жестких условиях (температура $\geq 110^\circ\text{C}$, время обработки ≥ 20 ч) (стадия (b)) [85]. Стадия (c) протекает под действием восстановителя. Предложено несколько групп восстановителей: гидриды и боргидриды металлов, атомарный водород, металлоорганические соединения, соли переходных металлов низшей валентности и т. д. [86]. При использовании слабого восстановителя реакция останавливается на образовании сульфиновой кислоты. В случае сильного восстановителя в жестких условиях сразу же осуществляется и стадия (d) — образование карбоксильной группы. Указанием на то, что превращение и в этом случае происходит через промежуточную стадию сульфиновой кислоты, является присутствие в модифицированном полимере небольшого количества групп сульфиновой кислоты, которые затем окисляют до сульфогрупп гипохлоритом натрия или пероксидом водорода [85]. Детальный механизм стадии (d) — отщепления двух атомов фтора от концевого углеродного атома под действием восстановителей и образования карбоксильной группы — остается пока не выясненным.

Существует целый ряд видоизменений приведенной схемы, в которых отдельные стадии могут совмещаться или обходиться. Так, в [87] к $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H}$ -группам переходили непосредственно от сульфофторидных,

восстанавливая последние гидразином, а сополимер с сульфиновыми группами затем подвергали окислению молекулярным кислородом, катализируемому ионами металлов переменной валентности.

Превращение сульфохлоридных групп в карбоксильные можно проводить с использованием не восстановителей, а окислителей, минуя стадию сульфиновой кислоты [88], например молекулярным кислородом в спиртовой среде при высокой температуре (110–150°C). Окисление в жестких условиях, например оксидами азота или кислородом под действием УФ-облучения при температуре 140–150°C или смесью кислорода и фтора, позволяет осуществить одностадийный процесс превращения сульфокислотных групп в карбоксильные [88, 89].

Еще один путь получения карбоксильных групп может быть представлен следующей схемой [5]:



где X — иод или бром. Во всех случаях механизм заключительной стадии, на которой происходит отрыв атомов фтора и возникновение карбоксильной группы, неясен.

Преимущество метода модификации функциональных групп по схеме (3) с восстановлением сульфохлорида через стадию образования сульфиновой кислоты заключается в его высокой селективности [5]. Использование в качестве восстановителя концентрированной иодистоводородной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты обеспечивает плавное понижение доли карбоксильных групп от 100% до нуля в поверхностном слое модифицированной пленки с градиентом, согласно [85], менее 12% на 1 мкм. Постепенное изменение состава по толщине пленки существенно повышает устойчивость мембранны к расслаиванию. В работе [90] методом ИК-спектроскопии исследована кинетика химической модификации по указанной методике и определены энергии активации отдельных стадий процесса.

Химическая модификация сополимеров с алкилсульфидными группами (вместо сульфофтормидных) не имеет принципиальных отличий. Эти группы под действием хлора и кислорода легко превращаются в сульфохлоридные, либо могут быть сразу окислены до групп сульфиновой или сульфоновой кислот [27].

Следует отметить, что в ходе превращения сульфофтормидной группы в карбоксильную происходит сокращение на одно звено последовательности CF_2 -звеньев между ионообменной группой и эфирным кислородом во фрагменте ПФВЭ. При этом из сополимера (I) с ТФЭ образуется полимерный материал с группами $-\text{OCF}_2\text{COOH}$. Было показано [5], что при наличии между эфирным кислородом и карбоксильной группой всего одного звена CF_2 , не обеспечивается устойчивая работа мембран для хлор-щелочного электролиза в течение длительного времени. Причины этого пока неясны. По мнению авторов [5], они могут быть связаны как с химической стабильностью концевых групп, так и с особенностями физической структуры полимерного материала. Это послужило стимулом для разработки новых сульфофтормидных мономеров, в том числе мономеров (IV) и (V). После того, как было осуществлено их промышленное производство, сополимеры (I) с ТФЭ для получения карбоксилсодержащих ионообменных материалов, используемых в хлор-щелочном электролизе, практически перестали применяться. В настоящее время эти сополимеры используются в хлор-щелочном электролизе, а также для других целей в основном в форме сульфоновых кислот.

2. Карбоксилсодержащие сополимеры

Мембранны из карбоксилсодержащих перфторированных сополимеров могут использоваться без какой-либо предварительной химической модификации. Разработанная в [90] процедура превращения карбоксильных групп ПФП в сульфокислотные не имеет практического применения,

поскольку исходные мономеры с сульфофторидными группами остаются более доступными, нежели карбоксилсодержащие.

Необходимо учесть, что pK_a карбоксильных групп полимерных перфторкарбоновых кислот, по данным [91], составляет 1,9, и мембранны из карбоксилсодержащих ПФП могут обеспечивать катионный обмен только при pH не ниже 3. Поэтому при использовании в процессе электролиза раствора $NaCl$ катионообменных мембранны, изготовленных только из карбоксилсодержащих полимеров, возможность добавления в анолит соляной кислоты ограничена. Следовательно в этом случае, как и при использовании мембранны с сульфонамидными группами, получаемый хлор содержит некоторое количество кислорода. Кроме того, в анолите накапливаются хлорат-ионы, которые крайне трудно удалять из рассола. Наконец, выделение кислорода на аноде сокращает срок службы последнего. В силу указанных выше факторов однослойные мембранны из карбоксилсодержащих сополимеров в настоящее время вытесняются многослойными, в которых к аноду обращен слой сополимера с сульфогруппами, обладающими высокой кислотностью.

Как было обнаружено в [16], полимерные перфторкарбоновые кислоты неустойчивы к действию щелочей с концентрацией выше 40 %. Химизм их разложения под действием щелочи не описан, но в [92] сообщается, что в продуктах разложения концентрированным едким натром обнаружен карбонат натрия, а в полимере найдены группы $-\text{CF}_2\text{H}$. Отмечается также, что с повышением температуры достаточная для разложения концентрация щелочи понижается. Это явление использовано [92] для создания обращенного к катоду поверхностного слоя с пониженной концентрацией карбоксильных групп и, следовательно, с пониженным влагодержанием путем кратковременной обработки его концентрированным раствором $NaOH$, которая может проводиться непосредственно в электролизере.

3. Другие приемы химической модификации

В патентной литературе предложен еще целый ряд приемов химической модификации перфторированных КОМ. В ряде патентов [13, 93, 94] для повышения селективности мембранны с сульфогруппами рекомендуется пропитывать их с одной стороны карбоксилсодержащими мономерами различной природы (карбоксилсодержащие диены [93], перфторакриловая кислота [94]), и уже после этого проводить полимеризацию последних. Предложенный в [13] метод сополимеризации ТФЭ одновременно с двумя мономерами, несущими функциональные группы разной природы, неэффективен, поскольку в этом случае вместо двухслойной мембранны с барьерным слоем получается однородный материал.

Было предпринято немало попыток использовать при получении и модификации перфторированных КОМ привитую сополимеризацию. Замечивым по своей простоте представляется получение материала для мембранны за счет прививки мономеров с ионогенными группами на ПФП, в частности на политетрафторэтилен, прежде всего путем радиационной прививки. Методика прививки была запатентована [95]. Однако важнейшим недостатком этого метода является его неизбирательность. В [16] было отмечено, что приготовленные таким способом сополимеры не обладают той надмолекулярной структурой, которая делает возможным их применение в мембранных. Радиационную прививку было предложено использовать лишь с целью модификации готовых мембранны. Так, в [96] селективность сульфокислотных перфторированных мембранны повышают, прививая на их поверхность с одной стороны перфторбутиловую кислоту.

Дополнительные возможности химической модификации материалов мембранны открывает введение в полимеры в качестве реакционноспособных групп вместо атомов фтора атомов других галогенов: хлора, брома или иода. Их можно вводить, как указывалось в гл. II, уже на стадии синтеза мономеров, однако такой путь весьма трудоемок, и, кроме того,

реакционноспособные группы могут оказывать отрицательное влияние на процесс полимеризации, например играть роль передатчиков цепи. Поэтому целесообразнее проводить химическую модификацию такого рода в уже готовом полимере.

Так, в [97] часть групп $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ в сополимере (через стадию образования $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ -групп) заменяют на $-\text{CF}_2\text{I}$ или $-\text{CF}_2\text{Br}$, а затем проводят инициируемую пероксидами прививку карбоксилсодержащих мономеров. Аналогичного результата добиваются в [98], где используют реакцию подвижных атомов галогена с радикальными инициаторами, содержащими концевые карбоксильные группы. В результате карбоксилсодержащие фрагменты инициатора связываются с полимером. В [99] вместо прививки добиваются сшивки полимера действием пероксидных радикальных инициаторов на группы $-\text{CF}_2\text{I}$ и $-\text{CF}_2\text{Br}$. О получении сшитой структуры в сополимерах (I) и ТФЭ с помощью ди- и полиаминов упоминалось выше.

Все методы, перечисленные в этом разделе, не получили пока заметного практического применения.

VI. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН

Для мембран, используемых в процессах электролиза, электрическое сопротивление должно быть, по возможности, минимальным. Поскольку электропроводность пленок и количество поглощенной ими воды с увеличением содержания в полимере ионообменных групп возрастают одновременно, но с ростом содержания воды селективность мембран снижается, электропроводность и селективность находятся в антибатной зависимости. Оптимизация этих двух параметров является важнейшей задачей при разработке ионообменных мембран.

1. Проводимость пленок и их состав

На рис. 9 представлена зависимость электропроводности перфторированных полимерных пленок от их состава. Пленки из карбоксилсодержащих сополимеров имеют меньшую электропроводность в сравнении с пленками из сополимеров с сульфокислотными группами при одинаковом содержании ионообменных групп в полимере. Видно также, что при постоянной ОЕ наблюдается некоторое увеличение удельной электропроводности с увеличением молекулярной массы сополимера. Это отчасти может быть связано с уменьшением кристалличности сополимеров, кото-

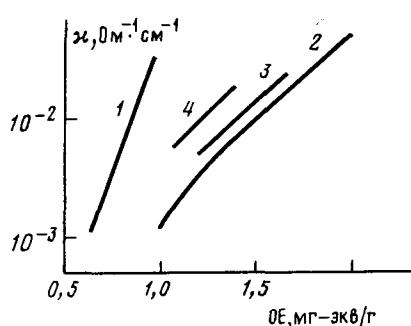


Рис. 9

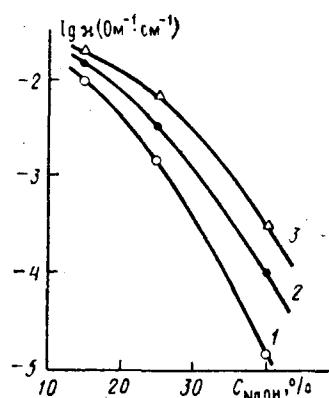


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость электропроводности (x) полимерных пленок от их состава для сополимеров ТФЭ с (I) в форме $-\text{SO}_3\text{H}$ (1), с (II) (2), с $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{COOCH}_3$ (3) и с (III) (4), (2-4 — в форме COOH) [37]

Рис. 10. Зависимость электропроводности (x) карбоксилсодержащих мембран от концентрации NaOH при температурах 52 (1), 72 (2) и 90° С (3) [37]

рая сказывается не только на механических, но и на электрохимических свойствах пленок [12].

Электропроводность перфторированных КОМ существенно зависит от внешних условий: концентрации щелочи и температуры (рис. 10). Энергия активации переноса ионов Na^+ через мембранны из карбоксил-содержащих полимеров при концентрации NaOH 14; 25 и 40% составляет соответственно 16,4; 38,2 и 71,5 кДж/моль [37]. Такое увеличение энергии активации с ростом концентрации щелочи прежде всего связано с отмеченным в гл. III понижением содержания воды в мембране по мере увеличения щелочности среды, вследствие чего резко понижается коэффициент диффузии ионов [38]. Указанный эффект перекрывает повышение электропроводности, вызванное увеличением концентрации подвижных ионов в полимере за счет необменной сорбции электролита.

2. Селективность мембран

Селективность перфторированных КОМ имеет ключевое значение при их использовании. В процессе хлор-щелочного электролиза именно от селективности мембран зависит в первую очередь эффективность использования электроэнергии, т. е. доля электрического тока, затрачиваемая на получение целевых продуктов (так называемый «выход по току»), а также их чистота.

Селективность перфторированных КОМ определяется степенью «обратной» миграции ионов гидроксила через мембрану из католита в ано-лит, которая зависит, прежде всего, от концентрации необменно поглощенного электролита в мембране. Эта концентрация в менее гидрофильных карбоксил-содержащих полимерах существенно ниже, чем у сополимеров с сульфогруппами, особенно при высокой концентрации щелочи (рис. 11). Поскольку равновесная доннановская концентрация ионов гидроксила в мембране растет с увеличением концентрации NaOH , катионообменные мембранны, предназначенные для электролитического получения более концентрированной щелочи, должны иметь более высокую плотность фиксированных ионогенных групп. Эта зависимость подтверждена экспериментально: максимальный выход по току достигается для мембран с более высокой ОЕ в случае более высокой концентрации щелочи в католите [5, 19, 83]. В [16] отмечено, что мембранны из карбоксил-содержащих сополимеров работают с наибольшей эффективностью (выход по току 96—97%), когда концентрация карбоксильных групп в обращенном к катоду поверхностном слое набухшей мембраны по отношению к поглощенной им воде равна концентрации щелочи в католите. Это можно объяснить тем, что в таких условиях процесс перехода катиона Na^+ из мембраны в католит не сопровождается изменением степени его гидратации. На основе указанной зависимости были разработаны мембранны с различной ОЕ поверхностного слоя для получения щелочи различной концентрации [93].

Из рис. 11 видно, что пленки из ПФП с сульфогруппами не могут обладать высокой селективностью, особенно при высокой концентрации щелочи, и требуют для повышения своей селективности химической модификации, либо должны использоваться в многослойных мембранных, имеющих барьерный слой из полимера с меньшим содержанием воды. Первая попытка изготовления таких мембран ламированием двух слоев сополимеров (I) и ТФЭ, имеющих различную ОЕ, например с ЭМ 1100 и 1500 [101], где второй из этих слоев выполняет роль барьерного, не привела к успеху: селективность таких мембран была недостаточной для их промышленного использования [12]. Позднее аналогичный прием комбинирования двух пленок с различной ОЕ был применен для повышения селективности мембран, изготовленных из сополимеров с карбоксильными группами [102]. Однако, как правило, в многослойных мембранных, изготовленных как методом химической модификации, так и методом ламирования, слои полимера несут ионогенные группы разной природы.

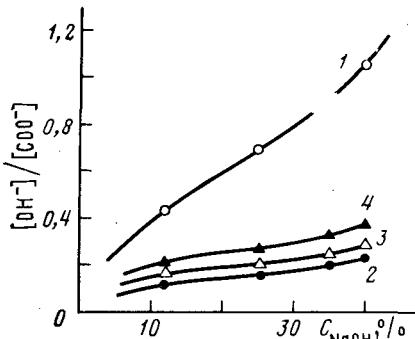


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость концентрации гидроксил-ионов от концентрации щелочи при равновесии Доннана в катионообменных мембранах, изготовленных из сополимеров ТФЭ и (I) с ОЕ 0,82 мг-экв/г (1), ТФЭ и (II) с ОЕ 1,23 мг-экв/г (2), ТФЭ и (II) с ОЕ 1,44 мг-экв/г (3) и из сополимеров ТФЭ и (III) с ОЕ 1,21 мг-экв/г (4) [37]

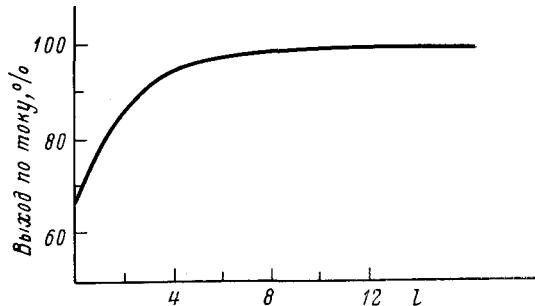


Рис. 12

Рис. 12. Влияние толщины карбоксилированного слоя (I) сульфокатионитовых мембран на выход по току при их использовании в процессе электролиза NaCl [5]

Способы химической модификации пленок из ионообменных ПФП были рассмотрены в гл. V. Как уже отмечалось, путь повышения селективности сульфокатионных мембран карбоксилированием тонкого поверхностного слоя, обращенного при установке мембраны в электролитическую ячейку к катоду, вытеснил метод аминирования поверхности этих мембран вследствие недостаточной химической стабильности сульфонамидных групп, повышенного электрического сопротивления аминированных мембран и трудностей их эксплуатации, связанных с высоким значением pK_a сульфонамидных групп. Создание барьераного слоя из карбоксильных групп на поверхности сульфокатионитовой мембраны резко повышает ее селективность без существенного увеличения электрического сопротивления. На рис. 12 показано, что барьераный слой толщиной 6–8 мкм обеспечивает оптимальную селективность, и дальнейшее увеличение толщины этого слоя уже не повышает выход по току. Однако термин «толщина карбоксилированного слоя», используемый авторами [5, 83], остается не вполне определенным: неясно, какая степень превращения сульфокислотных групп в карбоксильные принимается в качестве границы этого слоя.

Все высокоселективные перфторированные КОМ, разработанные в последние годы, имеют многослойную структуру [68, 70, 71]. Их основной слой, имеющий высокую ОЕ и, следовательно, низкое сопротивление, может изготавливаться из сополимеров как с сульфокислотными [70], так и с карбоксильными группами [68, 71]. В последнем случае со стороны анода помещают дополнительный слой полимера с сульфогруппами, обладающими высокой кислотностью. Ближе к катоду располагается относительно тонкий (10–40 мкм) барьераный слой карбоксилсодержащего сополимера с пониженной ОЕ. В мембранах, предназначенных для получения щелочей с концентрацией выше 40%, на обращенной к катоду стороне создают еще один тонкий слой (~6–20 мкм) полимера с сульфогруппами, чтобы предохранить карбоксилсодержащий полимер барьераного слоя от разрушения концентрированной щелочью. В [71] его наносят из раствора, однако возможно использование с этой целью и приемов химической модификации. В таком поверхностном слое происходит падение концентрации гидроксил-ионов до безопасных для карбоксилсодержащего полимера величин. Для улучшения адгезии между слоями полимеров различной химической природы при ламировании можно вводить еще один слой из их смеси [68]. Полученные таким образом мембранны сочетают высокую селективность, низкое электрическое сопротивление, химическую стойкость и устойчивость к расслаиванию.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние полтора десятилетия в области разработки перфторированных КОМ были достигнуты большие успехи, в результате чего удалось реализовать промышленный процесс получения щелочи и хлора по мембранный технологии. В настоящее время усилия многих исследователей по-прежнему сосредоточены на совершенствовании отдельных стадий этой технологии: на упрощении и удешевлении методов синтеза мономеров, используемых в производстве материалов мембран, на отработке способов получения полимеров с желаемыми характеристиками с помощью реакций сополимеризации и полимераналогичных превращений, а также на дальнейшей разработке приемов формования мембран, способных работать длительное время с высокой эффективностью в жестких условиях, на придании их поверхности структуры, обеспечивающей минимальные энергетические потери в ходе электролиза, оптимизации параметров мембран-электродных блоков и т. д. Актуальной остается проблема синтеза новых функциональных перфторированных мономеров.

Расширение производства перфторированных катионообменных полимерных материалов позволяет существенно углубить исследования их структуры и физико-химических свойств и на этой основе находить новые области их применения.

Мембранны из ПФП с сульфогруппами, имеющие сильнокислотные свойства и обеспечивающие высокую подвижность протонов, задолго до хлор-щелочного электролиза уже применялись как твердые электролиты в водородно-кислородных и водородно-галогенных топливных элементах. В связи с развитием водородной энергетики весьма перспективным представляется использование перфторированных мембран в электролизе воды, где они способны обеспечить высокую плотность тока и эффективность процесса [3]. Еще одна область применения перфторированных сульфокатионитовых мембран — ион-селективные электроды [4]. Использованию перфторированных сульфокатионитовых полимеров и мембран «Нафион» на их основе в качестве катализаторов посвящен обзор [35]. Обладая высокой кислотностью, они могут с успехом заменить традиционные кислые катализаторы в таких процессах, как гидратация, этерификация, алкилирование бензола и его гомологов. В обзоре [103] рассмотрено использование катализаторов на основе ионообменных ПФП, содержащих ионы металлов. Сообщается об использовании перфторированных КОМ для осушки газов [4] и для газоразделения [104].

Уникальность свойств катионообменных ПФП и интенсивность, с которой они исследуются, позволяют с уверенностью прогнозировать дальнейшее расширение сферы их применения и повышение их роли в химической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
2. Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989. 240 с.
3. Yeo R. S.//Perfluorinated Ionomer Membranes/Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager. ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982. P. 453.
4. Kipling B.//Ibid. P. 475.
5. Seko M., Ogawa S., Kimoto K.//Ibid. P. 365.
6. Пат. 4334082 США//РЖХим. 1983. 13Н53.
7. Пат. 4349650 США//РЖХим. 1983. 10С328.
8. Пат. 3224428 ФРГ//С. А. 1983. В. 98. 143974.
9. Пат. 3429182 ФРГ//С. А. 1986. В. 104. 195534.
10. Kato M., Akiyama K., Yamabe M.//Asahi Garasu Kenkyu Hokoku (Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.). 1983. V. 33. N. 2. P. 135.
11. Пат. 4578512 США//РЖХим. 1986. 24Н21.
12. Smith P. J.//Electrochemical Science and Technology of Polymer. V. 1/Ed. R. G. Linfoord. L.; N. Y.: Elsevier, 1987. P. 293.
13. Пат. 4357218 США//РЖХим. 1983. 18Л302.
14. Пат. 4683040 США//РЖХим. 1988. 11Л280.
15. Новое в производстве ионообменных фторированных мембран: Обзор. инф. (Сер. Полимеризационные пластмассы). М.: НИИТЭХИМ, 1985.
16. Пат. 4065366 США//РЖХим. 1978. 16Л298.

17. Пат. 4138373 США//РЖХим. 1979. 21Т442.

18. Пат. 4320205 США//РЖХим. 1983. 6Т479.

19. *Ukihashi H., Yamabe M.*//Perfluorinated Ionomer Membranes./Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager. ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982. Р. 427.

20. *Seko M., Miyauchi H., Ohmura J., Kimoto K.*//Denki Kagaku. 1982. V. 50. N. 6. Р. 470.

21. *Ukihashi H., Yamabe M., Miyake H.*//Progress Polym. Sci. 1986. V. 12. Р. 229.

22. Мельников В. П.//Хим. физика. 1986. № 3. С. 424.

23. Денисов Е. Т.//Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978. С. 328.

24. Пат. 3282875 США//РЖХим. 1968. 24С251.

25. Пат. 3528954 США//РЖХим. 1971. 13С228.

26. Пат. 4116888 США//РЖХим. 1979. 9Т573.

27. Пат. 2051831 Великобритания//С. А. 1981. V. 95. 63391.

28. Пат. 4298699 США//РЖХим. 1982. 16Т545.

29. Пат. 56896 ЕПВ//С. А. 1982. V. 97. 217316.

30. Пат. 62-288614 Японии//РЖХим. 1988. 23Т417.

31. Пат. 62-288615 Японии//РЖХим. 1988. 23Т418.

32. Пат. 62-288616 Японии//РЖХим. 1988. 23Т419.

33. Пат. 62-288617 Японии//РЖХим. 1988. 23Т420.

34. Perfluorinated Ionomer Membranes/Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager. ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982. 500 с.

35. *Sondheimer S. J., Bunce N. J., Fyfe C. A.*//Rev. Makromol. Chem. Phys. 1986. V. C26. N. 3. Р. 353.

36. *Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H.*//Perfluorinated Ionomer Membranes/Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager. ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982. Р. 217.

37. *Miyake H., Sugaya Y., Yamabe M.*//Asahi Garasu Kenkyu Hokoku (Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.). 1987. V. 37. N. 2. Р. 241.

38. Тимашев С. Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.

39. Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 2. С. 254.

40. *Starkweather H. W.*//Makromolecules. 1982. V. 15. Р. 320.

41. *Gierke T. D., Munn G. E., Wilson F. C.*//J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1981. V. 19. N. 11. Р. 1687.

42. *Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H.*//Makromolecules. 1982. V. 15. Р. 136.

43. *Hsu W. Y., Gierke T. D.*//J. Membrane Sci. 1983. V. 13. Р. 307.

44. *Yeager H. L.*//Structure and properties of ionomers/Eds M. Pineri, A. Eisenberg. NATO ASI. Ser. C. V. 198. Dordrecht, e. a.: D. Reidel Publ. Co., 1987.

45. Тимашев С. Ф.//Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 876.

46. Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. № 11. С. 2303.

47. *Yeo R. S., Eisenberg A.*//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. Р. 875.

48. *Starkweather H. W.*//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. N. 1. Р. 73.

49. Пат. 41732 ЕПВ//С. А. 1982. V. 96. 112326.

50. *Nakano Y., McKnight W. J.*//Makromolecules. 1984. V. 17. Р. 1585.

51. Цундели Г.//Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1982. С. 404.

52. *Kimoto K.*//J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. N. 2. Р. 334.

53. Пат. 41733 ЕПВ//С. А. 1982. V. 96. 112325.

54. Пат. 3560568 США//РЖХим. 1971. 20Н177.

55. *Yeo R. S.*//Perfluorinated Ionomer Membranes/Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager. ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982. Р. 65.

56. *Yeo R. S., Cheng C. H.*//J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. N. 7. Р. 5733.

57. Пат. 4266036 США//РЖХим. 1982. 3Т463.

58. *McCain G. H., Covitch M. J.*//J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N. 6. Р. 1350.

59. Пат. 4348310 США//РЖХим. 1983. 20Т276.

60. Пат. 3631561 ФРГ//РЖХим. 1989. 2Т485.

61. *Martin Ch. R., Rhoades T. A., Ferguson J. A.*//Anal. Chem. 1982. V. 54. N. 9. Р. 1639.

62. Пат. 4385150 США//РЖХим. 1984. 5Т1399.

63. Пат. 4341685 США//РЖХим. 1983. 20Т497.

64. Пат. 4433082 США//РЖХим. 1984. 24Т1424.

65. *Seko M., Ohmura J., Yoshida M.*//Recent Developments in Ion Exchange Membranes for Chlor-Alkali Electrolysis: III Intern. Chloride Symposium. London, 1985. Tokyo: Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., 1985. 10 р.

66. Пат. 2498197 Франции//С. А. 1982. V. 97. 217615.

67. Пат. 94679 ЕПВ//С. А. 1984. V. 100. 86924.

68. Пат. 165466 ЕПВ//С. А. 1986. V. 104. 138280.

69. Пат. 4626553 США//РЖХим. 1987. 23Т312.

70. Пат. 4604323 США//С. А. 1986. V. 105. 192494.

71. Пат. 229321 ЕПВ.

72. *Jorne J.*//J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N. 4. Р. 722.

73. Пат. 4655886 США//РЖХим. 1988. 6Л266.

74. Пат. 4661218 США.

75. Боговцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. № 4. С. 262.

76. Богоццева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М. и др./Там же. 1985. Т. 27Б. № 9. С. 676.

77. Воробьев А. В., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М. и др./Там же. 1989. Т. 31А. № 3. С. 508.

78. Пат. 3784349 США//РЖХим. 1974. 19С786.

79. Пат. 4085071 США//РЖХим. 1979. 4Т479.

80. Пат. 4030988 США//РЖХим. 1978. 7Т516.

81. Пат. 4168216 США//РЖХим. 1980. 9Т499.

82. Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. № 2. С. 409.

83. Sata T., Onoue Y./Perfluorinated Ionomer Membranes/Eds A. F. Eisenberg, H. L. Yeager, ACS Symposium. Series 180. Washington, D. C.: Amer. Chem. Soc., 1982, Р. 411.

84. Пат. 4126589 США//РЖХим. 1979. 15Т568.

85. Пат. 4332665 США//РЖХим. 1983. 4Л346.

86. Пат. 721006 СССР//Б. И. 1980. № 9.

87. Пат. 784786 СССР//Б. И. 1980. № 44.

88. Sata T., Motani K., Ohashi Y./SCI Symposium. Runcorn, England. 1983. Р. 137.

89. Пат. 4587274 США//РЖХим. 1987. 5С639.

90. Вознесенская Н. Н., Шифрина Р. Р., Телешов Э. Н. и др./Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 9. С. 2006.

91. Пат. 25644 ЕПВ//С. А. 1981. В. 95. 15206.

92. Twardowski Z., Yeager H. L., O'Dell B./J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N. 2. Р. 328.

93. Пат. 2916111 ФРГ//С. А. 1981. В. 94. 22000.

94. Пат. 4132682 США//РЖХим. 1979. 17Т511.

95. Пат. 4683041 США//РЖХим. 1988. 11Л278.

96. Пат. 83/00487 РСТ//С. А. 1983. В. 98. 180648.

97. Пат. 4602045 США.

98. Пат. 95925-56 Японии//РЖХим. 1982. 20Т422.

99. Пат. 115329-56 Японии//РЖХим. 1982. 20Т421.

100. Пат. 95924-56 Японии//РЖХим. 1982. 20Т424.

101. Пат. 3909378 США//РЖХим. 1976. 13Т426.

102. Пат. 4486277 США//РЖХим. 1985. 18Л255.

103. Waller F. J./Catal. Rev.— Sci. Eng. 1986. V. 28. N. 1. Р. 1.

104. Way J. D., Nobler R./ISEC'86: Int. Solvent Extr. Conf. München, 11—16. Sept. 1986. Prep. V. 3. Frankfurt/M., 1986. Р. 873.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова,
Москва