



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1837268 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200610059665.5

EP 1004615 A2, 2000.05.31, 说明书第7页
实施例2.

(22) 申请日 2006.03.17

CN 1416186 A, 2003.05.07, 全文.

(30) 优先权数据

US 4433082 A, 1984.02.21, 全文.

MI2005A000444 2005.03.17 IT

US 2004/0158014

(73) 专利权人 索尔维索莱克西斯公司

A1, 2004.08.12, [0001], [0011] —

地址 意大利米兰

[0022], [0057]—[0063].

(72) 发明人 A·格海尔密 P·法卡罗诺

审查员 孙悦健

V·阿瑟拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘元金 段晓玲

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1233267 A, 1999.10.27, 说明书第4页第
8行—第5页第6行, 第9页第5—10行, 第13页
第19行—第14页第12行.

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

离聚物膜

(57) 摘要

一种由(全)氟化磺酸离聚物形成的离聚物膜,其中磺酸基位于短侧链(SSC)末端,所述离聚物有介于700~1,600g/eq的当量;式 $-O-CF_2-CF_2-SO_3^-M^+$ 的侧链,式中M是氢或碱金属;所述膜在100℃软化水中浸渍30分钟并在真空下于105℃干燥1小时之后,在平面的两个正交方向xy的每一个方向上,有<15%的尺寸变化;该膜在含有40wt%醇的水/乙醇混合物中于50℃的温度浸渍22小时依然是完整的。

1. 一种离聚物膜,由短侧链(SSC)末端有磺酸基的氟化磺酸离聚物形成,该膜有-700 ~ 1,600g/eq 的当量;
 - 式 $-O-CF_2-CF_2-SO_3^-M^+$ 的侧链,式中 M 是氢或碱金属;
 - 在 105℃ 真空干燥 1 小时的离聚物膜在 100℃ 软化水中浸渍 30 分钟后测量的、平面的两个正交方向上的尺寸变化都 < 15%;
 - 在含有 40wt% 醇的水 / 乙醇混合物中于 50℃ 的温度浸渍 22 小时后该膜依然完整;所述膜可用包含下列步骤的方法得到:
 - 1) 制备一种包含酸型或盐化形式的氟化离聚物的分散液,其中以 wt% 表示的离聚物浓度是 0.5wt% ~ 40wt%;
 - 2) 1) 中得到的分散液在一种惰性载体表面上沉积,形成一个层或薄膜;
 - 3) 在 130 ~ 280℃ 的温度热处理,得到该载体上的膜;
 - 4) 使该膜与该载体脱离。
2. 按照权利要求 1 的膜,其中,可用于制备该膜的氟化离聚物是从有下列单元的离聚物得到的:
 - (A) 从一种或多种含有至少一个烯键不饱和的氟化单体衍生的单体单元;
 - (B) 有式 $CF_2 = CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 的、含 $-SO_2F$ 基的氟化单体单元,其数量使得该离聚物有上述范围内的当量;通过 $-SO_2F$ 基的水解得到 $-SO_3H$ 基。
3. 按照权利要求 2 的膜,其中,氟化单体 (A) 选自:
 - 偏二氟乙烯 (VDF);
 - C_2-C_8 全氟烯烃;
 - C_2-C_8 氯和 / 或溴和 / 或碘氟烯烃;
 - $CF_2 = CFOR_{f1}$ 氟烷基乙烯醚 (PAVE), 式中 R_{f1} 是 C_1-C_6 氟烷基;
 - $CF_2 = CFOX$ 全氟氧烷基乙烯醚, 式中 X 是一种有一个或多个醚基的 C_1-C_{12} 全氟氧烷基。
4. 按权利要求 2 的膜,其中该磺酸氟化离聚物含有 0.01mol% ~ 2mol% 从下式的双烯烃衍生的单体单元:

$$R_1R_2C = CH-(CF_2)_m-CH = CR_5R_6 \quad (I)$$
 式中
 - $m = 2 \sim 10$;
 - R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同,是 H 或 C_1-C_5 烷基。
5. 按照权利要求 2 的膜,其中该离聚物含有 TFE 作为单体 (A)。
6. 按照权利要求 1 ~ 5 的膜的制备方法,包含下列步骤:
 - 1) 制备一种包含酸型或盐化形式的氟化离聚物的分散液,其中,以 wt% 表示的离聚物浓度是 0.5wt% ~ 40wt%;
 - 2) 1) 中得到的分散液在一种载体表面上沉积,形成一层或薄膜,该载体在本发明方法中使用的条件下是惰性的;
 - 3) 相对于所使用分散液的初始溶剂而言,任选地脱除至少 80wt% 的溶剂,得到载体上的一种粗膜;
 - 4) 在 130 ~ 280℃ 的温度热处理,得到该载体上的膜;

5) 使该膜与该载体脱离。

7. 按照权利要求6的方法,其中,在步骤1)中,用于制备包含该氟化离聚物的分散液的溶剂选自 C_1-C_3 醇类、正丙醇和 / 或异丙醇 ;或选自所述 C_1-C_3 醇类的混合物。

8. 按照权利要求7的方法,其中,该分散液是使用与水和 / 或与 C_1-C_3 醇类混溶的有机溶剂制备的。

9. 按照权利要求8的方法,其中,所使用的溶剂是沸点为 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、在一个或两个链端基上有一个氢原子的氟聚氧化烯。

10. 按照权利要求6的方法,其中在步骤2)中,惰性载体

具有在步骤4)中使用的温度15分钟测量的、在平面的两个正交方向中每一个方向上的尺寸变化不高于2%。

11. 按照权利要求6的方法,其中,在步骤3)中,溶剂脱除是通过在 $25^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ 的温度操作进行的,直至达到步骤3)中所指出的极限内的残留溶剂含量。

12. 电化学电池,包含权利要求1~5的膜。

13. 权利要求1~5的膜在电化学电池中的用途。

14. 按照权利要求13的用途,其中该电化学电池是燃料电池。

离聚物膜

技术领域

[0001] 本发明涉及要用于化学电池、较好燃料电池的膜,包含其磺酸基位于短侧链(SSC)末端的(全)氟化离聚物,而且在平面的两个正交方向 xy 上有 15%、较好<10%的减少尺寸变化。

背景技术

[0002] 此外,本发明的膜按照以下试验有良好的物理稳定性:尺寸为 12cm×20cm 的膜,在含有 40wt% 的醇的水/乙醇混合物中于 50℃ 的温度浸渍 22 小时,仍然是完整的。这意味着该膜在试验结束时仍然是单一的一枚而没有形成碎片。

[0003] 从有短侧链(SSC)的磺酸单体得到的离聚物是先有技术上已知的。见例如美国专利 4,358,545 和美国专利 4,940,525。所述(全)氟化离聚物的侧链有如下通式(见美国专利 4,940,525):



[0005] 式中

[0006] $-Z_I$ 可以有各种含义,其中包括卤素,

[0007] $-aI$ 和 bI 是 0~2 范围内的整数,先决条件是 $a+b$ 不等于零;

[0008] $-R_{If}$ 选自 F、Cl、 C_1-C_{10} 全氟烷基或氯氟烷基。

[0009] 当 Z_I 是卤素例如氟时,磺酰氟基 $-SO_2F$ 可通过水解转化成磺酸基 $-SO_3H$ 。美国专利 4,610,762 描述了含有,例如可通过 $-SO_2F$ 基转化成 $-SO_3H$ 而变成离子交换基的基团的膜。此专利的膜的制备方法在于,从一种沸点低于 110℃、密度为约 1.55~2.97g/cm³ 的分散溶剂中的聚合物分散液出发,在一种载体上形成一种薄膜。该分散液施用后,将该分散剂去除,然后在载体上,因该聚合物热塑性性能而异在约 150℃~约 380℃ 的温度进行处理。在此专利的此实施例中,所述方法是作为一种共聚物 TFE/CF₂ = CF-O-(CF₂)₂COOCH₃ 而说明的,其中,在最终热处理时,该共聚物在一种铝片材上熔融形成涂层。按照此实施例,首先制备一种共聚物 TFE/CF₂ = CF-O-(CF₂)₂SO₂F,然后将其挤出,所得到的薄膜在压力下粘附到一种涂有共聚物 TFE/CF₂ = CF-O-(CF₂)₂COOCH₃ 的铝片材上。将铝片材去掉,所得到的薄膜水解生成酸官能团 $-SO_3H$ 。在这项先有技术中甚至没有提到膜尺寸稳定性。美国专利 4,666,648 描述了通过将溶液或分散液中的聚合物在基材表面上的浇铸的膜制备。该载体可以由一种能在最终薄膜干燥后溶解的材料或一种表面能低的材料形成。溶液或分散液中的聚合物在该载体上沉积之后,较好在低于 110℃ 的温度进行干燥。此专利中关于膜尺寸稳定性只字未提。此外,本申请者所进行的试验已经显示,按照这种方法制备的膜并没有通过以上所述的物理性试验。因此,这些膜在电化学电池中的持续时间是有限的。

[0010] 人们感到需要有可供利用的离聚物膜,该膜包含在短侧链(SSC)末端有磺酸基的(全)氟化离聚物、在平面的两个正交方向 xy 上有减小的尺寸变化即<15%、同时在进行如上水醇溶液中的稳定性试验之后仍然是完整的。

[0011] 本申请者已经发现了解决以上技术问题的离聚物膜。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是由在短侧链 (SSC) 末端有磺酸基的 (全) 氟化磺酸离聚物形成的离聚物膜, 该离聚物有

[0013] -700 ~ 1,600g/eq、较好 750 ~ 1,200g/eq 的当量;

[0014] - 式 $-O-CF_2-CF_2-SO_3^-M^+$ 的侧链, 式中 M 是氢或碱金属;

[0015] - 在 105℃ 真空干燥 1 小时有 12cm×20cm 的尺寸的离聚膜在 100℃ 软化水中浸渍 30 分钟后测定的、在平面的两个正交方向 xy 上均 < 15%、更好 < 10% 的尺寸变化;

[0016] - 在含有 40wt% 醇的水 / 乙醇混合物中于 50℃ 的温度浸渍 22 小时之后仍然完整 (膜尺寸: 12cm×20cm)。

[0017] 本发明的膜可以用以下描述的方法得到。

[0018] 可用于本发明膜制备的 (全) 氟化离聚物可从有下列单元的离聚物得到:

[0019] (A) 从一种或多种含有至少一个烯键不饱和的氟化单体衍生的单体单元;

[0020] (B) 式 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 的含 $-SO_2F$ 基团的氟化单体单元, 其数量使得该离聚物有以上范围内的当量;

[0021] 通过 $-SO_2F$ 基团水解得到 $-SO_3H$ 基团。

[0022] 氟化单体 (A) 选自:

[0023] - 偏二氟乙烯 (VDF);

[0024] $-C_2-C_8$ 全氟烯烃, 较好四氟乙烯 (TFE);

[0025] $-C_2-C_8$ 氯 - 和 / 或溴和 / 或碘氟烯烃, 例如氯三氟乙烯 (CTFE) 和溴三氟乙烯;

[0026] $-CF_2=CFOR_{f1}$ (全) 氟烷基乙烯醚 (PAVE), 式中 R_{f1} 是 C_1-C_6 (全) 氟烷基, 例如三氟甲基、溴二氟甲基、五氟丙基;

[0027] $-CF_2=CFOX$ 全氟氧烷基乙烯醚, 式中 X 是一种有一个或多个醚基的 C_1-C_{12} 全氟氧烷基, 例如全氟 -2- 丙氧基丙基。

[0028] 任选地, 本发明的磺酸氟化离聚物可以含有 0.01 ~ 2mol% 从下式的双烯烃衍生的单体单元:

[0029]
$$R_1R_2C=CH-(CF_2)_m-CH=CR_5R_6 \quad (I)$$

[0030] 式中

[0031] $m = 2 \sim 10$ 、较好 $4 \sim 8$;

[0032] R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 彼此相同或不同, 是 H 或 C_1-C_5 烷基。

[0033] 较好, 本发明的膜含有 TFE 作为单体 (A)。

[0034] 含有磺酸基的前体基团的离聚物的水解处理包含两个步骤: 第一步在碱性环境中进行, 第二步在酸性环境中进行, 得到有酸型官能团 $-SO_3H$ 的离聚物。

[0035] 磺酰前体基团 $-SO_2F$ 可以通过下列步骤转化成磺酸基 $-SO_3H$:

[0036] $-SO_2F$ 形式盐化成 $-SO_3^-Me^+$ 形式, 式中 Me 是一种碱金属;

[0037] $-SO_3^-Me^+$ 形式酸化成 $-SO_3H$ 形式。

[0038] 第一步可以诸如这样进行: 将该离聚物与一种含有 10wt% KOH 的水溶液在 60℃ ~ 80℃ 的温度混合 2 小时以上的时间, 直至 $-SO_2F$ 基团消失 (IR 分析) 和 $-SO_3^-Me^+$ 基团生成。盐化步骤结束时, 离聚物用温度较好不高于 25℃ 的水洗涤。酸化步骤是, 例如, 通过将成盐

的离聚物转移到一种处于室温的、含有 20wt% HCl 的水溶液中并在搅拌下保持至少半小时进行的。结束时,用水洗涤是按照以上方法进行的。

[0039] 单体 (B) 可以按照美国专利 3,560,568 中所述的方法制备。

[0040] 按照本发明的膜有 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、较好 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、更好 $15 \sim 60\mu\text{m}$ 范围内的厚度。

[0041] 本发明的一个进一步目的是本发明膜的一种制备方法,所述方法包含下列步骤:

[0042] 1) 制备一种包含酸型或盐型的、以上所定义的(全)氟化离聚物的分散液,其中离聚物浓度,以 wt% 表示,是 0.5wt%~40wt%、较好 0.5wt%~25wt%;

[0043] 2) 将 1) 得到的分散液沉积在载体表面上,形成一个层或薄膜,该载体在本发明方法中所使用的条件下是惰性的;

[0044] 3) 任选地脱除溶剂,相对于该分散液的初始溶剂而言,达到至少 80wt%、较好至少 90wt%、更好至少 95wt%,得到载体上的一种粗膜;

[0045] 4) 在 $130 \sim 280^\circ\text{C}$ 、较好 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ 的温度退火,得到一种载体上的膜;

[0046] 5) 从载体上取下该膜。

[0047] 惰性载体系指在用于制备该膜的条件下实质上保持化学上和物理上不变的材料。

[0048] 在步骤 1) 一种包含(全)氟化离聚物的分散液的制备中,该溶剂选自 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 、较好 C_3 醇,即正丙醇和/或异丙醇;或选自所述 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 醇较好与水的混合物。在该制备期间,除以上溶剂外,可以使用其它有机溶剂,先决条件是它们与水和/或与上述醇是可混溶的。所述任选溶剂的实例如下:二甲基亚砷(DMSO)、乙二醇(EG)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、磷酸三乙酯(TEP)、2-乙氧基乙醇(2EE)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈(AN)和碳酸亚丙酯(PC),在一个或两个链端有一个氢原子的氟聚氧化烯;该氟聚氧化烯较好有 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 之间的沸点。

[0049] 溶液和/或分散液中的离聚物是先有技术上已知的。见例如 EP1,004,615 和美国专利 4,433,082。

[0050] 在步骤 2) 中,溶液或分散液中聚合物的沉积是用先有技术的已知方法进行的;例如,它可以用刷涂、浸涂、喷涂、刮涂、吻涂、绢网印刷法、喷墨、帘涂等进行。

[0051] 在步骤 2) 中,惰性载体可以有任何类型、较好非多孔性的且较好有光滑表面、在步骤 4) 的温度测定 15 分钟的平面的两个正交方向 xy 中每一个上的尺寸变化不高于 2%、较好不高于 1%。较好该载体在本发明方法的热处理期间显示出机械性能实质上不变。例如,该惰性载体可以是下列材料之一:非多孔性 PTFE,聚酰亚胺、尤其以商标 Kapton[®] 销售者, MFA, PFA, 聚酯例如 PET。

[0052] 在步骤 3) 中,溶剂脱除一般是通过在 $25^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 的温度、较好在大气压下操作进行的,直到达到上述极限内的残留溶剂含量。例如,通过在 65°C 的温度操作,30~45 分钟的时间是脱除溶剂所必需的。在步骤 3) 中,溶剂脱除还可以通过使温度逐渐升高到最终热处理步骤 4) 中所使用的温度来进行。

[0053] 步骤 4) 的热处理进行的时间一般长于 15 分钟、且较好短于 10 小时。一般地,温度越高、处理时间就越短。

[0054] 在步骤 5) 中,该膜与该载体表面的脱离是用先有技术上已知的方法例如干式操作、或水中浸渍、一般在室温(25°C)进行。

[0055] 本申请者已经意外地和令人惊讶地发现,可用本发明方法得到的膜,与具有相同离聚物组成但用挤出法制备的膜相比,显示出平面的两个正交方向 xy 上更有限的尺寸变化。

[0056] 用于制备本发明的膜的离聚物的制备可以用本体、悬浮液、乳状液自由基聚合法进行。可以提到,诸如,水性乳状液或微乳状液聚合。可用于这些聚合的表面活性剂是例如全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、或其混合物等的(全)氟化盐(如以下定义)等,有一个与 NH_4^+ 或与碱金属阳离子成盐的酸端基(例如 COOH 、 SO_3H)、另一个属于(全)氟化的、任选地含有一个 H 或 Cl 原子的端基的(全)氟聚醚。全氟聚醚表面活性剂的数均分子量范围一般为 300 ~ 1,800、较好 350 ~ 750。

[0057] 微乳状液聚合是业内众所周知的。

[0058] 具体地说,离聚物制备是使用水性乳状液进行的,其中,在反应介质中作为表面活性剂使用的是下式的那些;

[0059]
$$\text{R}_f\text{-X}_1\text{-M}^+$$

[0060] 式中

[0061] -X_1 等于 -COO 、 -SO_3 ;

[0062] -M 选自 H、 NH_4 或碱金属;

[0063] -R_f 代表一条(全)氟聚醚链,较好有约 230 ~ 约 1,800、更好 300 ~ 750 范围内的数均分子量,所述(全)氟聚醚链包含选自下列一种或多种的重复单元:

[0064] a) $\text{-(C}_3\text{F}_6\text{O)-}$;

[0065] b) $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-}$;

[0066] c) $\text{-(CFL}_0\text{O)-}$, 式中 $\text{L}_0 = \text{-F}$ 、 -CF_3 ;

[0067] d) $\text{-CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{-}$, $\text{CF}_2\text{O-}$, 式中 z' 是 1 或 2 的整数;

[0068] e) $\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-}$ 。

[0069] R_f 是单官能的,而且有一个(全)氟氧烷基端基 T,例如 $\text{CF}_3\text{O-}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O-}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O-}$; 任选地在全氟烷基端基中一个氟原子可以用一个氯或氢原子代替。这些端基的实例是 $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})\text{-}$ 、 $\text{H}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})\text{-}$ 。单元 a) $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ 是 $\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{O-}$ 或 $\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O-}$ 。

[0070] 水性乳状液聚合是业内众所周知的。

[0071] 在以上式中, R_f 较好有下列结构之一:

[0072] 1) $\text{T-(CF}_2\text{O)}_a\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_b\text{-CF}_2\text{-}$

[0073] b、a 是整数,

[0074] 且当 a 不为 0 时 b/a 为 0.3 ~ 10, 包括极端值, a 是不为 0 的整数;

[0075] 2) $\text{T-(CF}_2\text{-(CF}_2)_z\text{, -CF}_2\text{O)}_{b'}\text{-CF}_2\text{-}$

[0076] b' 和 z' 是整数,

[0077] 其中 z' 是等于 1 或 2 的整数;

[0078] 3) $\text{T-(C}_3\text{F}_6\text{O)}_r\text{-(C}_2\text{F}_4\text{O)}_b\text{-(CFL}_0\text{O)}_t\text{-CF}_2\text{-}$

[0079] r、b、t 是整数,

[0080] 且当 b 不为 0 时 r/b 在 0.5 ~ 2.0 范围内; 当 t 不为 0 时 (r+b)/t 在 10 ~ 30 范围内;

[0081] a、b、 b' 、r、t 是整数, 其和使得 R_f 有以上数均分子量值。

[0082] 更好的是其中 R_f 有下式的化合物：

[0083] $T-(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2O)_n-CF_2-$

[0084] m, n 是整数；

[0085] m/n 范围为 $1 \sim 30$ ；

[0086] 式中 $T = OCF_3$ 或 $-OCF_2Cl$ 。

[0087] (全)氟聚醚 R_f 可用先有技术的已知方法得到, 见诸如列为本文参考文献的下列专利: US 3, 665, 041、US 2, 242, 218、US 3, 715, 378 和欧洲专利 239, 123。以羟基终止官能化的氟聚醚是, 例如, 按照 EP148, 482、US 3, 810, 874 得到的, 而其末端官能团是用本文中指出的方法得到的。

[0088] 该聚合中可以使用链转移剂。例如, 按照 US 5, 173, 553 的碱金属或碱土金属碘化物和 / 或溴化物。较好使用含氢的链转移剂, 例如烃、醇、尤其乙酸乙酯和乙烷。

[0089] 本发明方法中使用的聚合引发剂较好是无机自由基引发剂, 例如过硫酸铵和 / 或钾和 / 或钠, 任选地与亚铁、亚铜或银盐组合。引发剂向聚合反应器中进料的程序可以呈一种连续方式, 也可以在聚合一开始一次性添加。

[0090] 聚合反应一般在 $25^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、较好 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 范围内的温度、在可高达 30bar (3MPa)、较好高于 8bar (0.8MPa) 的压力下进行。

[0091] 单体 (B) 是以连续方式或分步进料到聚合反应器中的。

[0092] 聚合完成之后, 该离聚物用惯常方法例如添加电解质混凝或冷冻进行分离。

[0093] 如以上所述, 本发明的膜可用于电化学电池、尤其燃料电池。

具体实施方式

[0094] 以下实施例是为本发明的说明性而非限制性目的给出的。

[0095] 实施例

[0096] 表征

[0097] 当量测定

[0098] 约 1g 聚合物在 150°C 干燥 40 小时。从干燥粉末, 通过在 280°C 的温度压机成型, 得到一种约 $100\ \mu\text{m}$ 的薄薄膜。这样得到的薄膜在 80°C 用 10wt% KOH 处理 24 小时, 然后用软化水洗涤, 然后在室温用 20wt% HCl 处理 24 小时。结束时, 用软化水洗涤它。这样, 就使该薄膜的磺酰基转化成磺酸基。

[0099] 该酸型聚合物薄膜在 105°C 干燥直至恒重并称重; 然后, 将该薄膜悬浮在一种水醇溶液或水溶液中, 添加过量滴定 NaOH 溶液, 用 HCl 滴定溶液反滴定。当量是由以克表示的薄膜重量与滴定的酸基的当量数之间的比值确定的。

[0100] 膜的尺寸变化的确定

[0101] 将该膜如此切割, 使得其面积为正方形。

[0102] 该膜先在 105°C 真空干燥 1 小时。测量该膜尺寸。然后, 该膜在 100°C 的软化水中水合 30 分钟; 从水中取出后确定该膜尺寸。

[0103] 这两个正交方向上的尺寸变化是作为相对于 105°C 真空干燥 1 小时后的起始尺寸的百分率计算的。

[0104] 该膜在 50°C 水醇溶液中的物理稳定性试验

[0105] 膜的物理稳定性是通过在一种含有 40wt% 醇的水 / 乙醇混合物中在 50℃ 的温度浸渍确定的。22 小时后, 观察该膜的最终外观。

[0106] 分散液粘度的确定

[0107] 粘度 (Brookfield) 是用一台 Synchro Electric ® LVT 型粘度计确定的, 该测定在 25℃ 用 4 号转子以 60rpm 进行。

[0108] 实施例 1

[0109] SO₃H 型离聚物制备

[0110] 在一台 22 升高压釜中, 导入下列反应物:

[0111] -11.5 升软化水;

[0112] -980g 式 CF₂ = CF-O-CF₂CF₂-SO₂F 的单体;

[0113] -3, 100g 5wt% 一种有下式、有酸端基、数均分子量 521、成钾盐的氟聚氧化烯的水溶液:

[0114] CF₂CH(CF₂CF(CF₃)O)_n(CF₂O)_mCF₂COOK

[0115] 式中 n/m = 10。

[0116] 保持在 540rpm 搅拌下的高压釜加热到 60℃。然后, 将 225mL、浓度为 6g/L 的过硫酸钾 (KPS) 水溶液进料到该高压釜中。通过导入 TFE, 使压力升高到 1.3MPa 绝对压力。反应在 4 分钟后开始。通过进料 TFE, 使压力维持在 1.3MPa 绝对压力。向该反应器中进料 1,000g TFE 之后, 导入 175g 式 CF₂ = CF-O-CF₂CF₂-SO₂F 的磺酸单体。然后, 每进料 200g TFE 就向该反应器中导入 175g 同一种磺酸单体。向该反应器中进料的总 TFE 质量为 4,000g。

[0117] 233min 之后, 中断 TFE 进料、冷却和在真空下给该反应器排气, 使该反应停止。这样产生的胶乳有 28.5wt% 的固体含量。该胶乳通过冷冻和除冰进行凝结, 使该聚合物从母液中分离出来、用水洗涤至洗涤水 pH 恒定。

[0118] 该共聚物的当量为 870g/eq, 对应于组成为 85.5mol% TFE 和 14.5mol% 磺酸单体。

[0119] 该聚合物的一部分从洗涤水中分离出来, 用 20wt% KOH 溶液在 80℃ 处理 6 小时, 并保持搅拌。每 1 重量份聚合物加进 10 重量份 KOH 溶液。结束时, 用软化水将其洗涤, 直至洗涤水的 pH 稳定。每 1 重量份聚合物添加 10 体积份 20% HCl 溶液, 并在室温下保持搅拌 2 小时。结束时, 用软化水将其洗涤直至洗涤水 pH 稳定。HCl 溶液添加步骤和随后用水洗涤的步骤再重复 2 次。结束时, 将 SO₃H 型聚合物回收、在 80℃ 干燥 40 小时。

[0120] 实施例 2

[0121] 离聚物分散液的制备

[0122] 实施例 1 中得到的磺酸离聚物的 8.6wt% 分散液是通过将 18.8g 离聚物溶解在 200g 由下列组成的四元混合物中制备的: 39g H₂O、80g 异丙醇、80g 正丙醇、和 1g 沸点在 80℃ ~ 120℃ 范围内、数均分子量等于 350、有下式的氟聚氧化烯:

[0123] CF₂H-O(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n-CF₂H

[0124] 该溶解在一个配备机械搅拌器的玻璃容器中、在室温下进行 24 小时。

[0125] 结束时, 该分散液用 Synchro Electric ® LVT 型粘度计于 25℃ 用 4 号转子以 60rpm 测定的 Brookfield 粘度为 1000cP。

[0126] 实施例 3

[0127] 离聚物膜的制备

[0128] 离聚物膜制备如下：在一种厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 Kapton 载体上沉积一条长度约 10cm 的、实施例 2 制备的分散液。借助于一台设定于刀高 $700\text{ }\mu\text{m}$ 的成层 Braive[®] 刀，将该分散液刮得能形成一个连续液层。在一台 65°C 的炉子中干燥 30 分钟，使大多数溶剂蒸发。这样便形成了一种置于 Kapton 载体上的粗离聚物膜。

[0129] 退火步骤是通过将该 Kapton 载体上的膜转移到一台 150°C 的炉中 3.5 小时进行的。结束时，将其从炉中取出、用水中浸渍法从该离聚物膜上去掉 Kapton 载体。然后切割该膜，得到尺寸为 $12\text{cm}\times 20\text{cm}$ 的片材。

[0130] 实施例 3a

[0131] 实施例 3 的膜的尺寸变化

[0132] 实施例 3 中得到的膜进行以上所述的试验，以确定平面的两个正交方向 xy 的尺寸变化。试验结束时，发现这两个正交方向上的尺寸变化是该平面的每个方向均为 8%。

[0133] 实施例 3b

[0134] 实施例 3 的膜的物理稳定性试验

[0135] 22 小时后，观察到该膜未受损并显示出与实验开始时相同的物理性能。因此，该膜仍然保持完整。

[0136] 实施例 4(比较)

[0137] 重复实施例 3，但使该膜与载体脱离，而且对与载体脱离的膜进行最终退火处理。得到一种不平整并显示出非均匀厚度的膜。

[0138] 实施例 4a(比较)

[0139] 尺寸变化高于 20%。

[0140] 实施例 4b(比较)

[0141] 实施例 4(比较) 的膜的物理稳定性试验

[0142] 进行该试验，发现 22 小时后该膜已破裂成碎片。

[0143] 实施例 5(比较)

[0144] 离聚物膜的挤塑法制备

[0145] 实施例 1 的 SO_2F 型聚合物的一部分在 150°C 干燥 40 小时，用 Braebender 挤塑机在 245°C 进行挤塑，得到粒料。然后，该粒料在 250°C 挤塑，得到一种有 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的薄膜。

[0146] 所得到薄膜的一部分用 10wt% KOH 在 80°C 处理 24 小时，然后用软化水洗涤，然后用 20wt% HCl 在室温处理 24 小时。结束时用软化水洗涤它。这样，就使该薄膜的磺酰基转化成磺酸基。然后，将该膜切割成尺寸为 $12\text{cm}\times 20\text{cm}$ 的片材。

[0147] 实施例 5a(比较)

[0148] 实施例 5(比较) 的膜的尺寸变化

[0149] 实施例 5(比较) 得到的膜进行以上试验，以确定平面的两个正交方向 xy 上的尺寸变化。试验结束时，发现横向 y 上的尺寸变化是 18%、纵向 x 上的尺寸变化是 8%。

[0150] 实施例 6(比较)

[0151] 使用实施例 3 的方法制备一种膜，但在 110°C 的温度进行最终热处理。

[0152] 实施例 6b(比较)

[0153] 实施例 6(比较) 的膜的物理稳定性

[0154] 进行该试验，并发现 22 小时后该膜几乎完全溶解于水醇溶剂中。