

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C311/48

[12] 发明专利申请公开说明书

C07C303/38 C08F214/22

C08F214/26 C08F216/14

C08F 16/30

[21] 申请号 00809019. X

[43] 公开日 2002 年 6 月 26 日

[11] 公开号 CN 1355787A

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00809019. X

[30] 优先权

[32] 1999.6.16 [33] US [31] 60/139,567

[86] 国际申请 PCT/US00/16659 2000.6.16

[87] 国际公布 WO00/77057 英 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.14

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 Z·Y·杨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 氟化离子聚合物

[57] 摘要

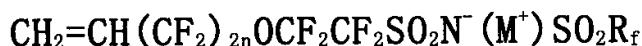
这里公开的是通式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_{n1} \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{M}^+) \text{SO}_2\text{R}_t$ 所示的单体, 其中 $n1$, M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_t 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代; 以及由此制成的聚合物。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 下式所示的一种单体

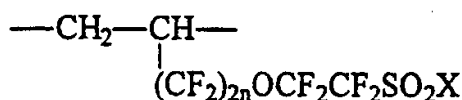


其中 $n \geq 1$, M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_f 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

2. 权利要求 1 的单体, 其中 M^+ 是 H^+ 或 Li^+ 。

3. 权利要求 1 的单体, 其中 R_f 是 CF_3 , 且 $n=1$ 。

4. 一种聚合物, 它包含 VF_2 单体单元和 1-40% 摩尔如下式所示的离子单体单元



其中 $n \geq 1$, X 是 O^-M^+ 或 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_f 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

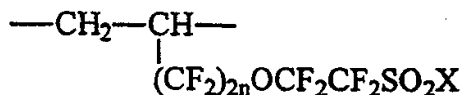
5. 权利要求 4 的聚合物, 其中所述离子单体单元的浓度是 6-16% 摩尔。

6. 权利要求 4 的聚合物, 其中 X 是 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_f 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

7. 权利要求 4 或 6 的聚合物, 其中 M^+ 是 H^+ 或 Li^+ 。

8. 权利要求 6 的聚合物, 其中 R_f 是 CF_3 , 且 $n=1$ 。

9. 一种聚合物, 它包含乙烯、四氟乙烯单体单元和 4-20% 摩尔下式所代表的官能化单体单元



其中 X 是 F 、 O^-M^+ 、或 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 并且 R_f 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

10. 权利要求 9 的聚合物, 其中 X 是 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 并且 R_f 是 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或

多个醚氧原子所取代。

11. 权利要求 9 或 10 的聚合物，其中 M^+ 是 H^+ 或 Li^+ 。

12. 权利要求 9 或 10 的聚合物，其中 R_f 是 CF_3 ，且 $n=1$ 。

5 13. 一种形成通式 $CH_2=CH(CF_2)_{2n}OCF_2CF_2SO_3^-M^+$ 所示组合物的方法，其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子，方法基本上包括在温度为 0-50℃ 下将通式 $CH_2=CH(CF_2)_{2n}OCF_2CF_2SO_2F$ 所代表的组合物与碱金属盐或氢氧化物在极性溶剂中的弱碱性溶液相接触，该溶液的 pH 值小于约 12。

10 14. 权利要求 13 的方法，其中该碱金属盐或氢氧化物是一种碱金属碳酸盐。

15. 权利要求 14 的方法，其中的碱金属碳酸盐是碳酸锂。

16. 一种形成通式 $CH_2=CH(CF_2)_{2n}OCF_2CF_2SO_2N^-(K^+)SO_2R_f$ 所示组合物的方法，其中 R_f 是 C1-4 的全氟烷基，任选地被一个或多个醚氧原子所取代，该方法基本上包括：

15 形成 $R_fSO_2NH_2$ 在一种有机溶剂中的溶液，浓度为 0.001-5 M；
将所述溶液与 $CH(CF_2)_{2n}OCF_2CF_2SO_2F$ 和 KF 合并形成一种混合物；
将所述混合物加热到 50-180℃；
将产物分离。

17. 权利要求 16 的方法，其中 R_f 是 CF_3 ，且 $n=1$ 。

说明书

氟化离子聚合物

发明领域

- 5 本发明描述的是一种新型的部分氟化离聚物，该离聚物适用于电化学领域，特别是甲醇燃料电池和锂离子电池。

技术背景

下式的单体：



- 10 其中 $n > 1$ ，公开于 WO 9831716。 $n = 1-4$ 的组合物明确地公开于“全氟和多氟磺酸 (Perfluoro and polyfluorosulfonic acids)”，陈等人，化学学报 (Huaxue Xuebao)，(1982)，40(10)，904-12 中。

下式的单体：



- 15 其中 $n \geq 1$ ，M 是氢，公开于 WO 9831716 中，尽管其中未公开有碱金属形式。此外在 WO 9831716 中，即使是权利要求中也没有提供有关如何获得磺酸单体的具体内容。

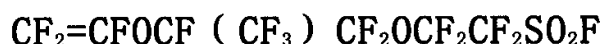
- 20 磺酰氟转化成碱金属磺酸盐、或者磺酸的反应是已知的反应。通过使 TFE 和氟化烷氧基磺酰氟化物的共聚物中的磺酰氟官能团水解来形成离聚物和酸共聚物在本领域内是已知的。方法是将此共聚物暴露在强碱性的条件下。

- 例如参见，Ezzell 等人的美国专利 4,940,525，其中使用 25%重量的氢氧化钠水溶液在 80-90℃ 处理 16 小时；Banerjee 等人的美国专利 5,672,438，其中使用 25%重量的氢氧化钠在 90℃ 处理 16 小时，或者替代地，使用 6-20%的碱金属氢氧化物水溶液和 5-40%的极性有机液体（例如 DMSO）在 50-100℃ 处理 5 分钟；Ezzell 等人的美国专利 4,358,545，其中使用 0.05N 的氢氧化钠在 50℃ 处理 30 分钟；Ezzell 等人的美国专利 4,330,654，其中使用 95%的沸腾乙醇处理 30 分钟，然后加入等体积的 30%氢氧化钠水溶液，继续加热处理 1 小时；
30 Marshall 等人的欧洲专利 EP 0345964 A1，其中使用 32%重量的氢氧化钠水溶液和甲醇在 70℃ 处理 16 小时，或者替代地，使用 11%重量的氢氧化钾水溶液和 30%重量的 DMSO 在 90℃ 处理 1 小时；以及 Barnes

等人的美国专利 5,595,676, 其中使用 20%重量的氢氧化钠水溶液在 90℃处理 17 小时。

保护/脱保护烯烃双键的方法也是众所周知的, 例如通过溴化然后在烯烃的另一部分进行某种反应后再脱溴。

5 在 DesMarteau 的美国专利 5,463,005(1995)以及 Xue 的博士毕业论文(克莱姆森大学(Clemson University))中公开了从 TFE 和下式所代表的 PSEPVE 的共聚物形成的全氟化磺酰亚胺盐,



10 Xue 使用了保护/脱保护氟代烯烃双键的方法, 当双键受保护时进行磺酰亚胺化反应。Xue 明确证实如果不保护双键磺酰亚胺化反应就不能进行。

Anderson 等人的美国专利 4,522,995 公开了单体(I)与 TFE 的共聚反应, 提出保护包含 0.2-10% 摩尔单体(I)的组合物。但是 Anderson 没能够研究出包含多于 1% 摩尔单体(I)的任何组合物。没有提供任何有关怎样能够得到较高浓度单体(I)的线索。尽管 Anderson 声称在较高浓度时反应会被抑制, 但事实上在该反应中单体(I)的最高结合量可达到约 3% 摩尔。

20 Watanabe 等人的美国专利 5,109,086 公开了 1,1-二氟乙烯(VF₂)和分子式为 CH₂=CHR_f 的单体通过自由基聚合形成的共聚物, 其中 R_f 是 C1-12 的全氟烷基。还公开了三元共聚物。

含有 VF₂ 的均聚物和共聚物能够经受强碱的侵蚀, 这也是本领域内已知的, 见于 Die Angewandte Makromolekulare Chemie(应用大分子化学), W.W Schmiegell, 76/77, 第 39 页起, 1979。

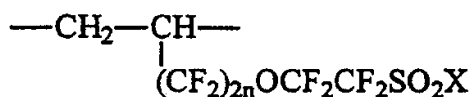
发明概述

25 本发明提供一种下式所示的单体



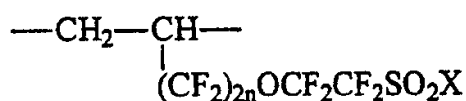
其中 n 1, M⁺ = H⁺或一种碱金属阳离子, 并且 R_f 为 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

30 本发明还提供一种包含 VF₂ 单体单元和 1-40% 摩尔下式所示的离子单体单元的聚合物



其中 $n \geq 1$, X 是 O^-M^+ 或 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_f 为 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

- 5 本发明还提供了一种包含乙烯、四氟乙烯单体单元和 4-20% 摩尔下式所示的官能化单体单元的聚合物



- 10 其中 X 是 F、 O^-M^+ 、或 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 且 R_f 为 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。

- 15 本发明还提供了一种生成通式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_{2n}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 所示的组合物的方法, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 此方法基本上包括在温度为 0-50℃ 下将通式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_{2n}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 所代表的组合物与碱金属盐或氢氧化物在极性溶剂中的弱碱性溶液相接触, 该溶液的 pH 值小于约 12。

本发明还提供一种生成式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_{2n}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{K}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$ 所示的组合物的方法, 其中 R_f 为 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代, 此方法基本上包括:

- 20 形成 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{NH}_2$ 在一种有机溶剂中的溶液, 浓度为 0.001-5 M;
将所述溶液与 $\text{CH}(\text{CF}_2)_{2n}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 KF 合并形成一种混合物;
将所述混合物加热到 50-180℃; 然后
将产物分离。

发明详述

- 25 在电化学领域存在的腐蚀性环境中化学稳定性受到高度重视, 本发明的离聚物预期用于该领域, 特别是在锂离子电池和燃料电池中。出于这个原因, 高度氟化的聚合物, 因其众所周知的化学稳定性, 长期以来一直优选用作隔膜、电极组合物中的粘合剂, 以离聚物形式和非离子型聚合物形式包含于电解液中。但是氟化聚合物价格昂贵, 费

用大致和聚合物中氟的摩尔浓度相关。因此有必要开发在相对较低的氟浓度下将良好的化学稳定性和高离子电导率结合起来的聚合物，尤其是离聚物，作为本领域内目前使用的较高氟化程度的聚合物的替代品。本发明的离聚物就表现出了这种期望的结合。

5 出于本发明的目的，“离子电导率”是指按照 Doyle 等人公开在 WO 98/20573 中的方法测定的离子电导率。

出于此处讨论的目的，应该理解的是，有关单体 (II) 还包括其中 M 是一种碱金属的未在本技术中公开的实施方案，这些实施方案。

本发明提供一种由下式代表的单体



其中 n 1, M⁺ 是 H⁺ 或一种碱金属阳离子，且 R_f 为 C1-4 的全氟烷基，任选地被一个或多个醚氧原子所取代。优选 R_f 为 CF₃，且 M⁺ 为 H⁺ 或 Li⁺。

15 当此单体 (III) 与 VF₂ 共聚或者与 TFE 和乙烯进行三元共聚时会赋予高度氧化稳定性、低氟含量、以及高离子电导率之间所期望的良好组合。Li 式单体 (III) 与 VF₂ 的共聚物特别有利于在二次锂离子电池中使用，而酸式单体 (III) 与 TFE 和乙烯的三元共聚物则特别有利于在燃料电池中使用。

20 如所成形的，单体 (III) 呈钾的形式。钾可以通过本领域内熟知的离子交换方法很容易地被其它碱金属所交换。例如，通过在室温下用 0.01-2M LiCl 的无水 THF 溶液处理亚胺钾盐就可以生成亚胺锂盐的形式。酸式可以通过在室温下用醚中的含水盐酸，优选 10%-35% 的盐酸，处理碱金属形式来得到。

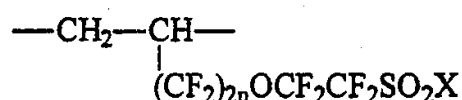
25 本发明的方法代表了对本技术内容的一种相当大的简化。本发明的一个特别令人惊讶的方面是单体 (III) 可以用已知的反应，在 KF 的存在下使 -SO₂F 部分和 R_fSO₂NH₂ 反应来形成，而不必保护双键。随后的离子交换化学过程也可以在不保护双键的情况下进行。

类似地，单体 (I) 水解成 (II) (其中 M 是碱金属) 的水解过程无需靠保护双键就能进行。

30 单体 (I) 与 VF₂ 的聚合反应可以通过嵌段聚合、溶液聚合、悬浮聚合以及乳液聚合来进行。在悬浮聚合或溶液聚合中可以使用典型的过氧化物引发剂如 Loperso 11。在水相聚合中，可以用无机过氧

化物如过硫酸盐 (APS 和 KPS) 作为引发剂, 并且可以用全氟羧酸盐如全氟辛酸作为表面活性剂。单体 (II) 和 (III) 优选在水相聚合中与 VF_2 聚合, 因为它们在优选用于 VF_2 和单体 (I) 聚合的氟化溶剂中的溶解度有限。

- 5 聚合物的组成取决于单体的比例。对于所有的三种单体来说都是如此。本领域内的技术人员会意识到各单体的具体反应性比例是由单体结构的特点所决定的。因此, 本发明提供了一种包含 VF_2 单体单元和 1-40% 摩尔下式所述的单体单元的离聚物。



10

其中 $n \geq 1$, X 是 O^-M^+ 或 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M^+ 是 H^+ 或一种碱金属阳离子, 并且 R_f 为 C1-4 的全氟烷基, 任选地被一个或多个醚氧原子所取代。离子单体单元的浓度优选为 4-20% 摩尔, 最优选 6-16% 摩尔。优选 X 是 $\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2\text{R}_f$, 其中 M 是 Li, 而 R_f 是 CF_3 。

- 15 本发明的一个特别令人惊讶的方面是, 发现单体 (I)、(II) 和 (III) 很容易地与 TFE 和乙烯反应, 形成三元共聚物, 导致在聚合物中结合的单体 (I)、(II) 或 (III) 的浓度分别在 4-20% 摩尔的范围内, 远高于单独与 TFE 或乙烯共聚时的浓度。已经发现, 与单体 (II) 和 (III) 形成的酸式离聚物, 或者与单体 (I) 形成的聚合物经过水解和/或亚胺化, 特别适用于燃料电池。

- 20 单体 (I) 以及按照本发明的方法由单体 (I) 形成的聚合物, 无论是以粉末、薄膜或其它形式, 都可以按照本发明的方法通过使单体 (I) 或由其形成的聚合物与碱接触而水解成单体 (II) 的碱金属形式及由其形成的聚合物。在本发明的优选实施方案中, 未水解的材料通过与碱金属氢氧化物或盐溶液接触首先转化成碱金属盐。优选的
25 碱金属是锂。如果希望由此形成的是酸式离子化合物, 则优选通过用酸如硝酸或盐酸处理来将碱金属形式转化为酸形式。

- 30 单体 (I) 和 VF_2 的共聚物在碱中不稳定, 并且当对其施用本技术中的水解方法, 即在升温下与强碱接触时会降解。但是令人惊讶的是, 发现在比技术中所述方法更温和的条件下可以成功地实现水解。

具体地说，发现通过使用 pH 值小于约 12 的弱碱性试剂可以实现水解。一个令人满意的方法是在温度为 0-50℃ 的范围内，优选在室温下，将单体 (I) 和 VF₂ 的共聚物与一种碱金属盐的甲醇或甲醇/水溶液接触，该碱金属盐优选碳酸盐，最优选碳酸锂。碳酸锂在溶剂中表现出极低的溶解性，因此在本发明的实施中，向溶剂中加入过量的盐，并且在水解过程中随着溶质的消耗，要溶解额外的盐。这是使反应条件保持温和的一种方法。在本发明方法的一个优选实施方案中，通过用金属碳酸盐溶液进行处理将单体 (I) 和 VF₂ 的共聚物转化为水解的形式，而不需要求助于保护双键。

在一个优选的实施方案中，单体 (I) 和 VF₂ 的共聚物在室温下与 Li₂CO₃ 的甲醇/水溶液接触，然后经过甲醇洗涤，其中聚合物中单体 (I) 的浓度是 4-20% 摩尔。

适用于本发明水解方法的其它弱碱性溶液包括碱金属氢氧化物稀溶液、以及碱金属氯化物的水溶液。合适的溶剂包括醇类和极性有机溶剂与水的组合，如 THF/水、DMF/水、DMSO/水和 CH₃CN/水。

单体 (I) 和 TFE 以及乙烯的三元共聚物可以按照本技术中的方法进行水解。例如，下列方法是令人满意的，即在温度为 0-100℃ 的范围内，优选室温到 80℃ 使该三元共聚物与一种 pH 值大于 12 的碱金属碱在甲醇或甲醇/水溶液中进行接触，然后用甲醇洗涤。

替代地，单体 (I) 和按照本发明的方法由单体 (I) 形成的聚合物，无论是以粉末、薄膜或其它形式，都可以基本上按照 Xue 的方法转化为单体 (III) 所代表的亚胺形式，和由其形成的本发明的聚合物，然而，令人惊奇的是，按照本发明的方法，在转化为亚胺形式的实施过程中没有必要保护单体 (I) 中的双键。

在本发明方法的一个优选实施方案中，单体 (I) 和由单体 (I) 形成的本发明的聚合物在温度为 50-180℃ 的范围内，优选 70-120℃，在预先加入到反应器中的 KF 的存在下与 CF₃SO₂NH₂ 在有机溶剂中的溶液 (0.001-5 M) 接触以形成亚胺钾盐形式的单体 (III) 或者由此形成的聚合物。合适的有机溶剂包括甲苯、氯苯、THF 和醚类低聚物，优选乙腈。其它的离子形式可以通过使该亚胺钾盐形式与一种碱金属盐溶液如 LiCl 的甲醇溶液，或者一种酸如盐酸水溶液接触来形成。

本发明的离聚物既可以通过首先形成所需的离子单体，磺酸盐或亚胺，然后使其与所需共聚单体即 VF_2 或替代地与 TFE 和乙烯的混合物聚合来形成；也可以通过首先用单体 (I) 形成所需的聚合物前体，然后按照本文所述的方法将其水解或亚胺化。

5 下列具体实施方案进一步描述了本发明。

实施例

实施例 1

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的制备

10 213 克 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (上海有机化学研究所, 中国)、0.5 克 (D)-苧烯的混合物加入到 1 升的高压反应釜中, 并压入 30 克乙烯。高压釜加热到 210°C 保持 8 小时, 然后让高压釜冷却, 移出产物。蒸馏后得到 187.3 克下式的产物, 分析数据如下:

$\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, bp $88-89^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$. ^{19}F NMR: -45.0 (t, J = 5.7 Hz , 1F), -82.7 (m, 2F), -87.2 (m, 2F), -112.7 (m, 2F), -119.3 (t, J = 17 Hz , 2F).

15 在 2 升的烧瓶中将 136 克由上述方法得到的 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 于 200 毫升乙腈的溶液搅拌加热到 $75-80^\circ\text{C}$, 然后在此温度下保持 6 小时, 在此期间通过加料漏斗加入 38 克 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 。反应混合物用浓硫酸中和, 倒入蒸馏水中, 然后用二乙基醚萃取。醚层用蒸馏水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。除去醚后, 残余物经蒸馏后得到 65.3 克下式的标题产物, 分析数据如下:

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, bp $115-117^\circ\text{C}$. ^{19}F NMR: $+45.1$ (m, 1F), -82.5 (m, 2F), -87.8 (m, 2F), -112.5 (m, 2F), -118.0 (m, 2F). ^1H NMR: $5.80-6.05$ (m).

实施例 2

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 的制备

25 室温下往 5.0 克 Li_2CO_3 在 80 毫升甲醇中的搅拌悬浮液中加入 15.0 克实施例 1 的 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。得到的混合物在室温下搅拌过夜并过滤除去固体物。将滤液蒸发并在完全真空下在 100°C 干燥得到 12.1 克白色的盐, 即 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}$ 。分析数据如下:

19F NMR (丙酮-d6): -82.3 (s, 2F), -88.0 (s, 2F), -117.0 (s, 2F), -117.8 (s, 2F).

实施例 3

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂NMSO₂CF₃ 的制备

5 在氮气保护下于烧瓶中装入 5.2 克无水 KF, 6.7 克 CF₃SO₂NH₂ 和 40 毫升无水乙腈。加入 9.8 克 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F, 得到的混合物在 80℃ 搅拌 15 小时。反应混合物的 19F NMR 分析表明没有 SO₂F 基团。将反应混合物过滤, 固体物用乙腈洗涤。滤液经真空下蒸发后得到 11.3 克下式的白色固体, 分析数据如下:

10

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂NKSO₂CF₃. 19F NMR: -789 (s, 3F), -81.2 (s, 2F), -87.9 (s, 2F), -116.9 (s, 2F), -118.0 (s, 2F).

实施例 4

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 VF₂ 在 F113 中的共聚

15 在 240 毫升的振荡管中装入 100 毫升 1,1,2-三氯三氟乙烷 (F113), 10 克实施例 1 的 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F, 以及 1.0 克 Lupersol 11 过氧新戊酸叔丁酯 (Pennwalt 公司)。反应容器在干冰中冷却, 通过三次抽真空和充氮循环进行脱气。将 40 克 1,1-二氟乙烯加入到容器中, 然后将管密封并加热到 60℃ 反应 8 小时。聚合反应完成后, 排出未反应的 VF₂, 白色固体物用甲醇洗涤并在 80℃
20 部分真空烘箱中干燥, 得到 28.8 克聚合物, 分析数据如下: IR(KBr): 1463cm⁻¹ (SO₂F)。19F NMR 分析表明约有 7% 摩尔的 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F。DSC 分析表明聚合物的 T_m 为 149℃, T_g 为 303℃。氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失在 400℃。

25

实施例 5

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 VF₂ 在 F113 中的共聚

在 75 毫升的振荡管中装入 30 毫升 1,1,2-三氯三氟乙烷 (F113), 10 克实施例 1 的 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F, 以及 1.0 克 Lupersol 11。反应容器在干冰中冷却, 脱气并且用氮气重复置换。

将 30 克 1, 1-二氟乙烯加入到容器中, 然后将管加热到 60℃ 反应 8 小时。聚合反应完成后, 除去未反应的 VF_2 , 白色固体物用甲醇洗涤并在 80℃ 部分真空烘箱中干燥, 得到 16.3 克聚合物, 分析数据如下:
 IR (KBr): 1463cm^{-1} (SO_2F)。19F NMR 分析表明约有 12% 摩尔的
 5 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。DSC 分析表明聚合物的 T_m 为 158℃ 和 164℃。氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失在 390℃。

实施例 6

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 VF_2 在水中的共聚

10 在 240 毫升的振荡管中装入 100 毫升去离子水, 10 克实施例 1 的 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, 1.4 克全氟化辛酸和 0.8 克过硫酸钾。反应容器在干冰中冷却, 脱气并且用氮气重复置换。将 40 克 1, 1-二氟乙烯加入到容器中, 然后将管加热到 65℃ 反应 5 小时。聚合反应完成后, 除去未反应的 VF_2 , 将透明溶液冻结, 然后再解冻。用 600
 15 毫升水稀释后, 混合物在 80℃ 搅拌加热 1 小时, 过滤, 用水洗涤, 然后于氮气流中在 80℃ 烘箱中干燥。得到 16.2 克白色聚合物, 分析数据如下: IR (KBr): 1463cm^{-1} (SO_2F)。19F NMR 分析表明约有 15% 摩尔的 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。DSC 分析表明聚合物的 T_m 为 166℃。氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失在 400℃。

20

实施例 7

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 VF_2 的共聚物的水解

在室温下将 5.0 克实施例 4 的聚合物粉末加入到 0.8 克 Li_2CO_3 在 50 毫升甲醇中的悬浮液中, 搅拌过夜, 然后加热到 60℃, 并在此
 25 温度下保持 6 小时。用 100 毫升水稀释后, 将混合物过滤并且用水洗涤, 于氮气流中在 70℃ 烘箱中干燥。在 210℃ 30 kpsi 加压形成膜。由此形成的膜分为若干试样。将一个试样浸泡在过量的碳酸亚丙烯酯中, 直到溶剂的摄入量达到 50%。按照 Doyle 等人在 W0 98/20573 中的方法测定电导率, 结果为 $8.1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 。

30 类似地将第二个试样浸泡在 50/50 的碳酸亚乙酯和 γ -丁内酯的混合物中, 测得的电导率为 $1.32 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

实施例 8

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 TFE 以及 乙烯在 F113 中的共聚

在 240 毫升的不锈钢管中装入 100 毫升 1,1,2-三氯三氟乙烷 (F113), 10 克 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F, 以及 0.8 克 Lupersol 11, 5 并接上气体歧管。在干冰中将该管冷却, 通过若干次循环抽真空和充氮将内容物脱气。最后的抽真空步骤完成后, 在该管中压入 10 克乙烯和 30 克 TFE。然后将管密封并加热到 60℃, 并保持 8 小时以进行聚合反应。聚合反应完成后, 除去未反应的乙烯和 TFE, 白色固体物用甲醇洗涤并在 80℃ 部分真空烘箱中干燥, 得到 47.0 克聚合物, 分 10 析数据如下: IR (KBr): 1464cm⁻¹ (SO₂F)。聚合物的元素分析表明聚合物组成为, 基于 37.0% 的 C、3.12% 的 H、52.3% 的氟和 2.73% 的 S, 以摩尔为基准, 对应于 1 份 (CH₂CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F) 有 8.67 份 (CF₂CF₂) 和 5.36 份 (CH₂CH₂)。DSC 分析表明聚合物的 T_m 为 214℃。氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失在 430℃。通过将由如此形 15 成的聚合物的一个样品置于水压下的压板之间并在柱塞力为 20000 lbs 的条件下加热到 250℃ 从而压出一张透明且坚韧的薄膜。

实施例 9

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 TFE 以及 乙烯的三元共聚物的水解

20 实施例 8 (E90575-41) 的聚合物薄膜在含有 2.1 克 LiOH、20 毫升水、20 毫升甲醇和 30 毫升 DMSO 的 70℃ 悬浮液中浸泡 6 小时。取出薄膜并用水洗涤数次, 在氮气流中在 80℃ 真空烘箱中干燥过夜。电导率按实施例 7 中的方法测定。一个样品浸泡在 PC 中直至饱和, 电导率为 2.6×10^{-5} S/cm。在用稀硝酸处理使锂盐转化为酸之后, 该 25 膜在水中的电导率为 13×10^{-3} S/cm。

实施例 10

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 TFE 以及 乙烯在 F113 中的共聚

在 240 毫升的振荡管中装入 100 毫升 1,1,2-三氯三氟乙烷 (F113), 30 15 克 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 0.5 克 Lupersol 11。反应容器在干冰中冷却, 脱气并且用氮气反复置换。往容器中加入 7 克乙烯和 22 克 TFE, 然后将管加热到 60℃ 反应 10 小时。聚合反应完成后, 除去未反应的单

体，白色固体物用丙酮洗涤并在 80℃ 部分真空烘箱中干燥，得到 30.3 克聚合物，分析数据如下：TGA 分析表明聚合物的分解温度为 390℃，氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失温度在 420℃。DSC 分析表明在 25℃ 以上没有熔点和玻璃化转变温度。透明薄膜在 240℃ 加压。通过元素分析发现聚合物的组成为，以摩尔为基准对应于 1 份 (CH₂CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F) 有 2.67 份 (CF₂CF₂) 和 4.85 份 (CH₂CH₂)。

实施例 11

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 TFE 以及乙烯的三元共聚物的水解

10 实施例 10 (E90575-69) 的聚合物薄膜在含有 2.1 克 LiOH、20 毫升水、20 毫升甲醇和 30 毫升 DMSO 的 70℃ 悬浮液中浸泡 6 小时。取出薄膜并用水洗涤数次，在氮气流中在 80℃ 烘箱中干燥过夜。在 PC 中的电导率为 2.05×10^{-4} s/cm，而在 EC/GBC 中的电导率为 5.41×10^{-4} s/cm。在用硝酸处理转化为酸之后，在水中的电导率为 76×10^{-3} s/cm。

实施例 12

CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F 和 TFE 以及 VF 在水中的共聚

在 240 毫升的振荡管中装入 120 毫升去离子水，20 克实施例 1 20 的 CH₂=CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F，0.5 克 (F(CF₂)_nCH₂CH₂CH₂NH₃OCOCF₃, n=4, 6) 和 0.1 克 Vazo® V-50 偶氮引发剂 (杜邦公司, Wilmington, DE)。反应容器在干冰中冷却，脱气并且用氮气反复置换。往容器中加入 40 克 TFE 和 40 克氟乙烯，然后将管加热到 70℃ 反应 5 小时。压力从 2850psi 降至 700psi。将聚合反应混合物冻结在干冰中，然后在室温 25 下融化。滤出聚合物并用水洗涤 5 次，在氮气流中在 70℃ 真空烘箱中干燥，得到 47.8 克白色聚合物，分析数据如下：IR (KBr): 1464cm⁻¹ (SO₂F)。元素分析表明聚合物组成为，基于 40.1% 的 C、3.82% 的 H、53.0% 的氟和 1.2% 的 S，以摩尔为基准对应于 1 份 (CH₂CHCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₂F) 有 8 份 (CF₂CF₂) 和 33.6 份 (CH₂CHF)。30 DSC 分析表明聚合物的 T_m 为 189℃。TGA 分析表明分解温度为 260℃，氮气保护下的 TGA 分析表明 10% 重量损失在 350℃。在 210℃ 30 Kpsi 压力下可以压出透明而坚韧的膜。