

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480033631.8

[51] Int. Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

B01D 71/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100417677C

[22] 申请日 2004.10.20

[21] 申请号 200480033631.8

[30] 优先权

[32] 2003.11.13 [33] US [31] 10/712,590

[86] 国际申请 PCT/US2004/034835 2004.10.20

[87] 国际公布 WO2005/052041 英 2005.6.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.15

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 麦克尔·A·扬德拉希茨

史蒂文·J·汉姆洛克

克劳斯·辛策 阿尔内·塔勒

福士达夫 景乃勇

卡伊·H·洛哈斯

[56] 参考文献

CN1371934 A 2002.10.2

US5330626 A 1994.7.19

CN1062542 A 1992.7.8

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 林 潮 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过电子束交联的溴、氯或碘官能聚合物电
解质

[57] 摘要

本发明提供一种交联聚合物电解质的制备方法以及由此制备的聚合物，该电解质通常为膜的形式以聚合物电解质膜用于电解池例如燃料电池，该方法包括对高度氟化的含氟聚合物施加电子束辐射，所述高度氟化的含氟聚合物含有：部分得自四氟乙烯单体的主链；包括式 $-SO_2X$ 的基团的第一侧基，其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或 $-O^-M^+$ ，其中 M^+ 是一价阳离子；和包括 Br、Cl 或 I 的第二侧基。典型地，该膜具有 90 微米或更小，更典型地 60 微米或更小，最典型地 30 微米或更小的厚度。

1. 一种交联聚合物的制备方法，包括步骤：
 - a) 提供一种高度氟化的含氟聚合物，该聚合物含有：部分得自四氟乙烯单体的主链；包括式-SO₂X 的基团的第一侧基，其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或-O⁻M⁺，其中 M⁺是一价阳离子；和包括选自 Br、Cl 和 I 组成的组的卤素原子的第二侧基；以及
 - b) 将所述含氟聚合物暴露于电子束辐射下以形成交联。
2. 如权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 b)之前，所述方法还包括步骤：c) 使该含氟聚合物形成膜。
3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 c)包括将所述含氟聚合物吸收到多孔支撑基质内。
4. 如权利要求 3 的方法，其中所述多孔支撑基质是多孔聚四氟乙烯网。
5. 如权利要求 2 的方法，其中所述膜具有 90 微米或更小的厚度。
6. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中将所述含氟聚合物暴露于电子束辐射下的所述步骤包括将所述含氟聚合物暴露于大于 1 Mrad 的电子束辐射下。
7. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述侧基是式-R¹-SO₂X 的基团，其中 R¹是含有 1-15 个碳原子和 0-4 个氧原子的支化或未支化的全氟烷基或全氟醚基，并且其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或-O⁻M⁺，其中 M⁺是一价阳离子。
8. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中所述侧基是式-O-(CF₂)₄-SO₃H

的基团。

9. 如权利要求 1 或 2 方法, 其中包含在所述第二侧基中的所述卤素原子是 Br。

10. 一种聚合物电解质膜, 包括根据权利要求 1-9 中任意项的方法制得的交联聚合物。

通过电子束交联的溴、氯或碘官能聚合物电解质

发明领域

本发明涉及一种通过对高度氟化的含氟聚合物施加电子束辐射制备交联聚合物电解质的方法，该电解质通常为膜的形式以聚合物电解质膜用于电解电池例如燃料电池，所述高度氟化的含氟聚合物含有：部分得自四氟乙烯单体的主链；包括式-SO₂X的基团的第一侧基，其中X是F、Cl、Br、OH或-O⁻M⁺，其中M⁺是一价阳离子；和包括Br、Cl或I的第二侧基。

发明背景

美国专利 4,470,889 据称公开了一种电解电池，它通过氟化聚合物膜分成阳极室和阴极室；其中该膜包括：(a) 至少 60 mol% [CFX-CF₂], 其中 X = F 或 Cl；(b) 至少 600 的离子交换当量；(c) 磺酰基离子交换侧基；和(d) 没有离子交换官能度的基本上氟化的碳侧基。这些没有离子交换官能度的基本上氟化的碳侧基可以包括 Br。

美国专利公开号 US 2003/0181615 A1 据称公开了某些氟磺化的氟单体、某些溴化的氟单体、和非 (no) 四氟乙烯(TFE)单体的聚合物。('615 的第 234 段和第 64-68 段)。该文献据称公开了特定交联方法。

美国专利 5,260,351 据称公开了在没有固化剂的情况下通过辐射固化的全氟弹性体。该文献据称涉及全氟化聚合物的固化以及固化位置或交联单元，所述全氟聚合物例如由四氟乙烯、全氟烷基全氟乙烯基醚获得的那些聚合物，所述固化位置或交联单元在所得三聚物中提供腈、全氟苯基、溴或碘中的至少一种。

发明内容

简言之，本发明提供了一种交联聚合物的制备方法，它包括步骤：
a) 提供一种高度氟化的含氟聚合物，该聚合物含有：部分得自四氟乙烯单体的主链；包括式-SO₂X 的基团的第一侧基，其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或-O⁻M⁺，其中 M⁺是一价阳离子；以及包括 Br、Cl 或 I，典型地包括 Br 的第二侧基；和 b) 将所述含氟聚合物暴露于电子束辐射下以致形成交联。在所述步骤 b)之前，该方法还可以包括步骤：c) 使该含氟聚合物形成膜。典型地，该膜具有 90 微米或更小，更典型地 60 或更小，最典型地 30 微米或更小的厚度。典型地，该高度氟化的含氟聚合物被全氟化。典型地第一侧基是式-O-(CF₂)₄-SO₂X 的基团，并且典型地 X 是 OH。典型地将该含氟聚合物暴露于大于 1 Mrad 的电子束辐射，更典型地大于 3 Mrad 的电子束辐射下。

另一方面，本发明提供了根据本发明的任意方法制得的交联聚合物。

本发明提供一种在现有技术中没有描述的使用电子束辐射将高度氟化的含氟聚合物交联的方法，该高度氟化的含氟聚合物含有部分得自四氟乙烯单体的主链；包括式-SO₂X 的基团的第一侧基，其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或-O⁻M⁺，其中 M⁺是一价阳离子；和包括 Br、Cl 或 I 的第二侧基；该高度氟化的含氟聚合物典型地是一种用作聚合物电解质膜的膜。

在本申请中：

聚合物的“当量”(EW)是指将中和 1 当量碱的聚合物的重量；

聚合物的“水合乘积(hydration product)”(HP)是指存在于膜中的单位当量的磺酸基团对应的由膜吸收的水的当量(摩尔)乘以聚合物的重量当量的数值；和

“高度氟化的”是指含有 40 wt%或更大，典型地 50 wt%或更大，更典型地 60 wt%或更大的量的氟。

附图简述

图 1 是显示一种对比聚合物(A)和两种本发明的聚合物(B、C)的动态力学分析(DMA)结果的图。

图 2 是显示一种对比聚合物(0 Mrad)和两种本发明的聚合物(2 Mrad、6 Mrad)的 Tg 的图。

详述

本发明提供了一种交联聚合物的制备方法。待交联的聚合物含有：部分得自四氟乙烯(TFE)单体的主链；包括式-SO₂X 的基团的第一侧基，其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或-O⁻M⁺，其中 M⁺是一价阳离子；和包括 Br、Cl 或 I 的第二侧基。这种聚合物可用于制备聚合物电解质膜(PEM's)，例如用于电解池例如燃料电池。

由本发明的交联聚合物制得的 PEM's 可用于制备用于燃料电池的膜电极装配(MEA's)。MEA 是质子交换膜燃料电池，例如氢燃料电池的中心元件。燃料电池是通过催化组合燃料例如氢和氧化剂如氧产生可用电的电化学电池。典型的 MEA's 包括聚合物电解质膜(PEM) (也称为离子导电膜(ICM))，它起固体电解质的作用。PEM 的一面与阳极电极层接触，相对面与阴极电极层接触。每一电极层包括电化学催化剂，通常包括金属铂。气体扩散层(GDL's)便于运输气体进出阳极和阴极电极材料并导电。GDL 也可以称作流体运输层(FTL)或扩散器/集电器(DCC)。阳极和阴极电极层可以催化剂油墨的形式涂覆到 GDL's 上，并且用一个 PEM 夹持所得涂布的 GDL's 形成 5 层 MEA。或者，阳极和阴极电极层可以催化剂油墨的形式涂覆到 PEM 的相对面，并且用两个 GDL's 夹持所得催化剂涂布的膜(CCM)形成 5 层 MEA。5 层 MEA 的这 5 层依次是：阳极 GDL、阳极电极层、PEM、阴极电极层和阴极 GDL。在一个典型 PEM 燃料电池中，通过氢的氧化反应在阳极形成质子并将质子穿过 PEM 运输到阴极与氧反应，从而产生在连接这些电极的外部电路中流动的电流。该 PEM 在气体反应物之间形成一耐用的、无孔、不导电的机械屏障，但是它也能容易地使 H⁺离子通过。

待交联的聚合物包括一主链，它可以是支化或未支化的，但是典型是未支化的。主链高度氟化，更典型地全氟化。主链包括得自四氟乙烯(TFE)的单元，即典型地 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 单元，以及得自共聚单体的单元，该共聚单体通常包括至少一个式 $\text{CF}_2=\text{CY}-\text{R}$ 的单体，其中Y典型地是F，但是也可以是 CF_3 ，并且其中R是含有式 $-\text{SO}_2\text{X}$ 的基团的第一侧基，其中X是F、Cl、Br、OH或 $-\text{O}-\text{M}^+$ ，其中 M^+ 是一价阳离子，典型地是碱金属阳离子例如 Na^+ 。X最典型地是OH。在另一实施方案中，第一侧基R可以通过接枝加入到主链中。典型地，第一侧基R高度氟化，并且更典型地全氟化。R可以是芳香族的或非芳香族的。典型地，R是 $-\text{R}^1-\text{SO}_2\text{X}$ ，其中 R^1 是含有1-15个碳原子和0-4个氧原子的支化或未支化的全氟烷基或全氟醚基。 R^1 典型地是 $-\text{O}-\text{R}^2-$ ，其中 R^2 是含有1-15个碳原子和0-4个氧原子的支化或未支化的全氟烷基或全氟醚基。 R^1 更典型地是 $-\text{O}-\text{R}^3-$ ，其中 R^3 是含有1-15个碳原子的全氟烷基。 R^1 的实例包括：

$-(\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15

$-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-$ ，其中n是1、2、3、4或5

$-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2、3、4或5

$-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-\text{CF}_2-$ ，其中n是1、2、3或4

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2、3、4、5、6或7

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2、3、4或5

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2或3

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-$ ，其中n是1、2、3、4或5

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3))_n-$ ，其中n是1、2或3

$-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2、3、4或5

$-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n-$ ，其中n是1、2或3

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，其中n是1、2、3或4

$-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3))_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，其中n是1、2或3

$-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，其中n是1、2、3或4

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$, 其中 n 是 1、2 或 3

$-O-(CF_2)_n-$, 其中 n 是 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 或 14

R 典型地是 $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X$ 或 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$, 并且最典型地是 $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X$, 其中 X 是 F、Cl、Br、OH 或 $-O-M^+$, 但是最典型地是 OH。

可以通过任意合适的方法, 包括在美国专利 6,624,328 中公开的方法来合成具有第一侧基 R 的含氟单体。

此外, 含氟聚合物包括第二侧基 Q , 它含有 Br、Cl 或 I, 典型地含有 Br。该第二侧基可以得自式 $CF_2=CY-Q$ 的共聚单体, 其中 Y 典型地是 F, 但是也可以是 CF_3 , 并且 Q 是包括 Br、Cl 或 I 的第二侧基。在另一实施方案中, 第二侧基 Q 可以通过接枝加入到主链中。典型地, 除了溴位置之外, 第二侧基 Q 高度氟化, 并且更典型地全氟化。典型地, Q 是 $-R^1-Br$, 其中 R^1 如上所述。或者, Q 是 Br、Cl 或 I, 典型地是 Br。

最典型地, 含氟聚合物是 TFE、如上所述的 $CF_2=CY-R$ 和如上所述的 $CF_2=CY-Q$ 的三聚物。

待交联的聚合物可以通过任意合适的方法制得, 包括乳液聚合、挤出聚合、在超临界二氧化碳中聚合、溶液聚合或悬液聚合, 等等, 这些方法可以是间歇的或连续的。

在一个实施方案中, 在聚合反应期间可以使用链转移剂提供具有 Cl、Br 或 I 端基的聚合物。在有这些端基的地方, 为了本发明的目的可以将它们视作侧基。链转移剂的实例包括具有式 RX_n 的那些链转移剂, 其中 R 是含有 1-12 个碳原子的 n 价烷基, 它可以氟化或未氟化,

并且其中 X's 独立地选自 Cl、Br 或 I。在美国专利 4,000,356 和 6,380,337 中列举了其它链转移剂。此外，如 EP 407 937 中所述该聚合反应可以在有 I⁻/Br⁻盐的情况下进行以引入 Br 或 I 端基。

酸性官能侧基的量通常足以获得大于 15,000，更典型地大于 18,000，更典型地大于 22,000，最典型地大于 25,000 的水合乘积(HP)。一般说来，较高 HP 与较高的离子电导率有关。

酸性官能侧基的量通常足以获得小于 1200，更典型地小于 1100，更典型地小于 1000，更典型地小于 900 的当量(EW)。

典型地，在交联之前将该聚合物形成膜。可以使用任意合适的成膜方法。通常将该聚合物以悬浮液浇注。可以使用任意合适的浇注方法，包括棒涂、旋涂、槽涂、刷涂，等。或者，可以由纯聚合物以熔融法例如挤出形成膜。形成之后，将膜退火，典型地在 120℃或更高，更典型地在 130℃或更高，最典型地在 150℃或更高的温度下退火。典型地膜具有 90 微米或更小，更典型地 60 微米或更小，最典型地 30 微米或更小的厚度。较薄的膜可以使离子通过的阻力较低。用于燃料电池时，这样获得较冷的操作以及可用能量的较大输出。较薄的膜必须由使用时保持其结构完整性的材料制得。

交联步骤包括将含氟聚合物暴露于电子束辐射下以形成交联的步骤。典型地，电子束辐射的剂量为 1 Mrad 或更大，更典型地 3 Mrad 或更大，更典型地 5 Mrad 或更大，最典型地 15 Mrad 或更大。可以使用任意合适的设备。可以使用连续暴露方法处理卷良好的膜。

非必须地可以加入交联剂。交联剂可以通过任意合适的方法加入，包括在形成膜之前与聚合物混合以及例如通过在交联剂溶液中浸泡将该交联剂应用到膜上。典型的试剂可以包括多官能化合物例如多官能链烯、多官能丙烯酸酯类、多官能乙烯基醚类，等等，它们可以不氟

化或者氟化至较低水平，但是它们更典型地高度氟化，并且更典型地全氟化。

在另一实施方案中，可以在交联前将聚合物吸收于多孔支撑基质中，该聚合物典型地以厚度为 90 微米或更小，更典型地 60 微米或更小，最典型地 30 微米或更小的薄膜的形式。可以使用任意合适的方法将聚合物吸收于支撑基质的孔内，包括过压、真空、芯吸（wicking）、浸入，等等。通过交联将该混合物包埋入基质内。可以使用任意合适的支撑基质。典型地该支撑基质不导电。典型地，该支撑基质由含氟聚合物构成，该聚合物更典型地全氟化。典型的基质包括多孔聚四氟乙烯(PTFE)，例如双轴拉伸的 PTFE 网。

应理解的是通过本发明制得的聚合物和膜与其它方法制得的聚合物和膜在化学结构、交联结构、交联位置、酸性官能团的位置、在侧基是否有交联或者在交联处是否有酸性官能团，等等方面不同。

本发明可用于制备用于电解电池例如燃料电池的增强的聚合物电解质膜。

通过下面的实施例还描述了本发明的目的和优点，但是这些实施例中引证的具体材料及其量、以及其它条件和细节，不应解释为不适当地限制本发明。

实施例

除非另有说明，可以从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 获得或者购得所有试剂，或者可以通过已知方法合成。

聚合物

用于本实施例的聚合物电解质是通过将四氟乙烯(TFE)与通过美国专利 6,624,328 中公开的方法合成的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S)、

并与 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{Br}$ (MV2Br)乳液共聚合制得的。

用 15 g APFO 乳化剂(全氟辛酸铵, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$)在高剪切(24,000 rpm)下, 使用 ULTRA-TURRAX® T 25 型分散器 S25KV-25F (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany)将 130 g MV4S 在水中预乳化 2 分钟。向一配备有叶轮搅拌器系统的 4 升聚合釜中倒入 3.1 kg 去离子水。将釜加热至 50°C 然后将预乳化液倒入该无氧聚合釜中。在 50°C 下再向该釜中倒入 6 g MV2Br 并充入 178 g 气态四氟乙烯(TFE)至 8 bar 绝对反应压力。在 50°C 和 240 rpm 搅拌器速度下通过加入 15 g 二亚硫酸钠和 40 g 过氧二硫酸铵引发聚合反应。反应期间, 将反应温度保持在 50°C 。通过向气相中加入另外的 TFE 使反应压力保持在 6.0 bar(绝对)下。使用 427 g MV4S, 以上述相同方式和比例制备第二份 MV4S-预乳化液。在反应期间将该第二份预乳化液连续加入到液相中。在反应期间还将另一 26 g MV2Br 连续加入到反应器中。

加入 800 g TFE 之后, 将单体阀关闭并停止单体加料。该连续聚合反应使单体气相的压力降低至 2.9 bar。此时, 使反应器通风并用氮气冲洗。

将由此获得的聚合物分散液与 2-3 当量的 LiOH 和 2 当量的 Li_2CO_3 (当量以磺酰氟浓度为基础)和足够水混合制得 20%聚合物固体混合物。将该混合物加热至 250°C 持续 4 小时。在这些条件下大多数 (> 95%) 聚合物分散。将分散液过滤除去 LiF 和未分散的聚合物, 然后在 Mitsubishi Diaion SKTIOL 离子交换树脂上进行离子交换得到酸形式的离聚物。所得聚合物电解质是具有式: $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ 的酸性侧基和式 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{Br}$ 的侧基的全氟化聚合物。所得混合物是聚合物固体占 18-19%的酸性分散液。将该分散液与正丙醇混合然后在真空下浓缩, 得到所需 20%固体在约 30%水/70%正丙醇的水/正丙醇溶剂混合物中的分散液。使用该基础分散液浇注膜。

膜

通过刀片将含有 20%固体的水/丙醇悬浮液(40%水/60%正丙醇)刮刀涂布到玻璃板上浇注待测定的聚合物膜样品,在 80℃下干燥 10 分钟,并在 200℃下退火 10 分钟。所得薄膜的厚度约为 30 微米。然后从玻璃板上取下薄膜,切成条,放置在聚乙烯袋中并用氮冲洗。

电子束

将该膜样品暴露于电子束源中。(Energy Sciences CB300, Energy Sciences, Inc., Wilmington, Massachusetts)。将每次通过的剂量控制在 2 Mrad。样品经过 0、1 或 3 次通过,总电子束剂量是 0、2 或 6 Mrad。

分析

通过动态力学分析(DMA)测定暴露于剂量为 0、2 或 6 Mrad 电子束剂量下的样品的 T_g 。在 DMA 中,在施加振荡力的试验设备中将待测定的聚合物样品夹紧并测定样品的最终位移。在控温的环境下进行该过程。随着测定的进行温度上升。由该数据,设备典型地计算、记录和显示样品作为温度的函数的弹性模量(E')、损失模量(E'')和阻尼因数($\tan \delta$)。 T_g 认为是 $\tan \delta$ 的最大值。

在本实施例中,在 1 赫兹(6.28 rad/sec)的频率下使用 Rheometrics Solid Analyzer RSA II (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA)。测定薄带样品,测得宽约 6.5 mm×长约 25 mm。在 25℃-200℃的温度范围内于拉伸下进行测定。

图 1 是显示每一剂量下的 DMA 结果的图。迹线 A 代表 0 Mrad (对比),迹线 B 代表 2 Mrad (本发明),迹线 C 代表 6 Mrad (本发明)。图 2 是显示每一剂量下的 T_g 的图,其中 T_g 认为是图 1 代表的 $\tan \delta$ 数据的最大值。评价暴露于 2 Mrad 的电子束辐射下的样品的 T_g ,显示发生交联。还评价暴露于 6 Mrad 的电子束辐射下的样品的 T_g 。

在不背离本发明的范围和原理的情况下，本发明的各种改进和改变对本领域技术人员来说都是显而易见的，并且应理解本发明不仅限于本文上面所述的描述性实施方式。

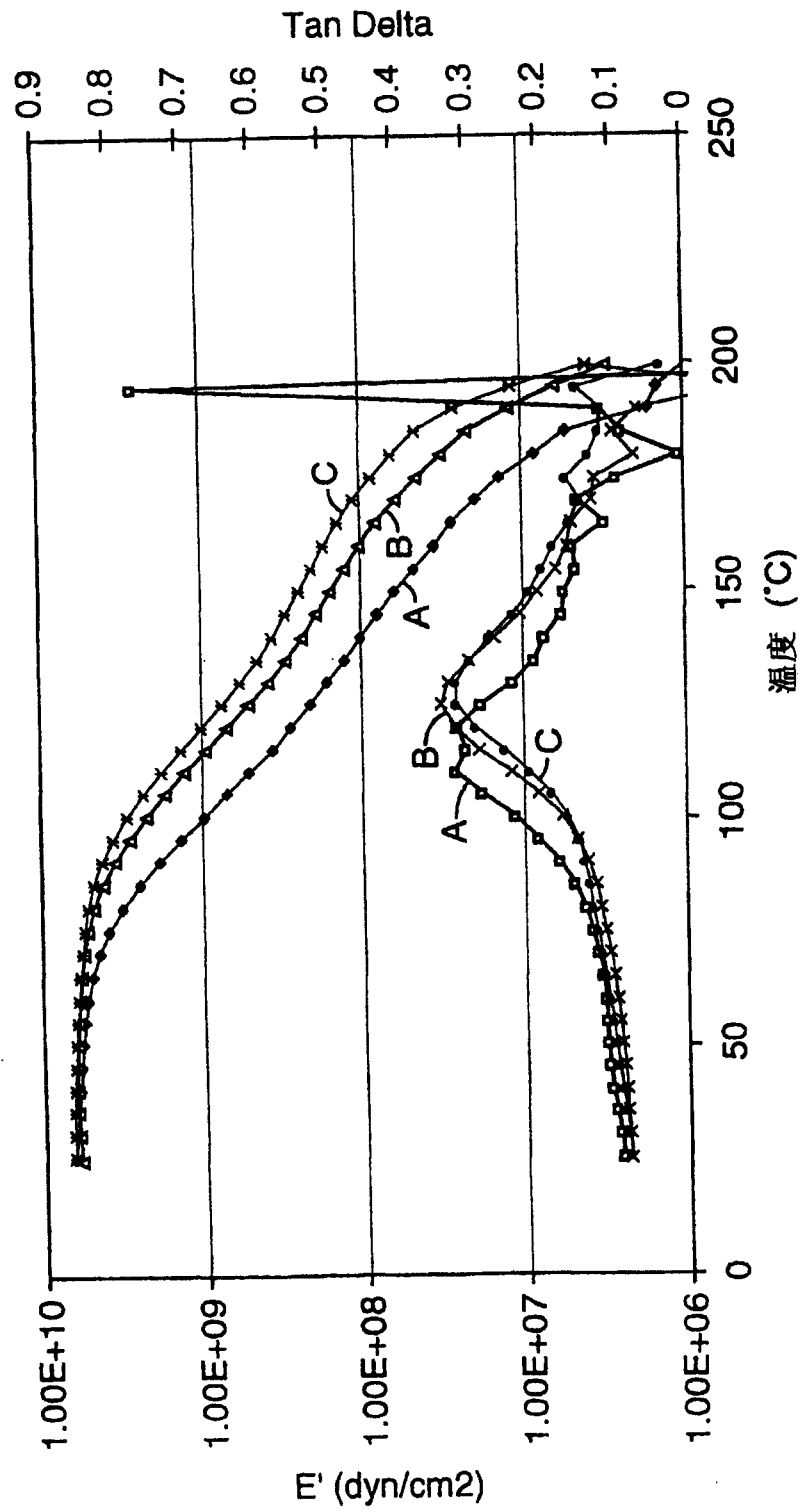


图1

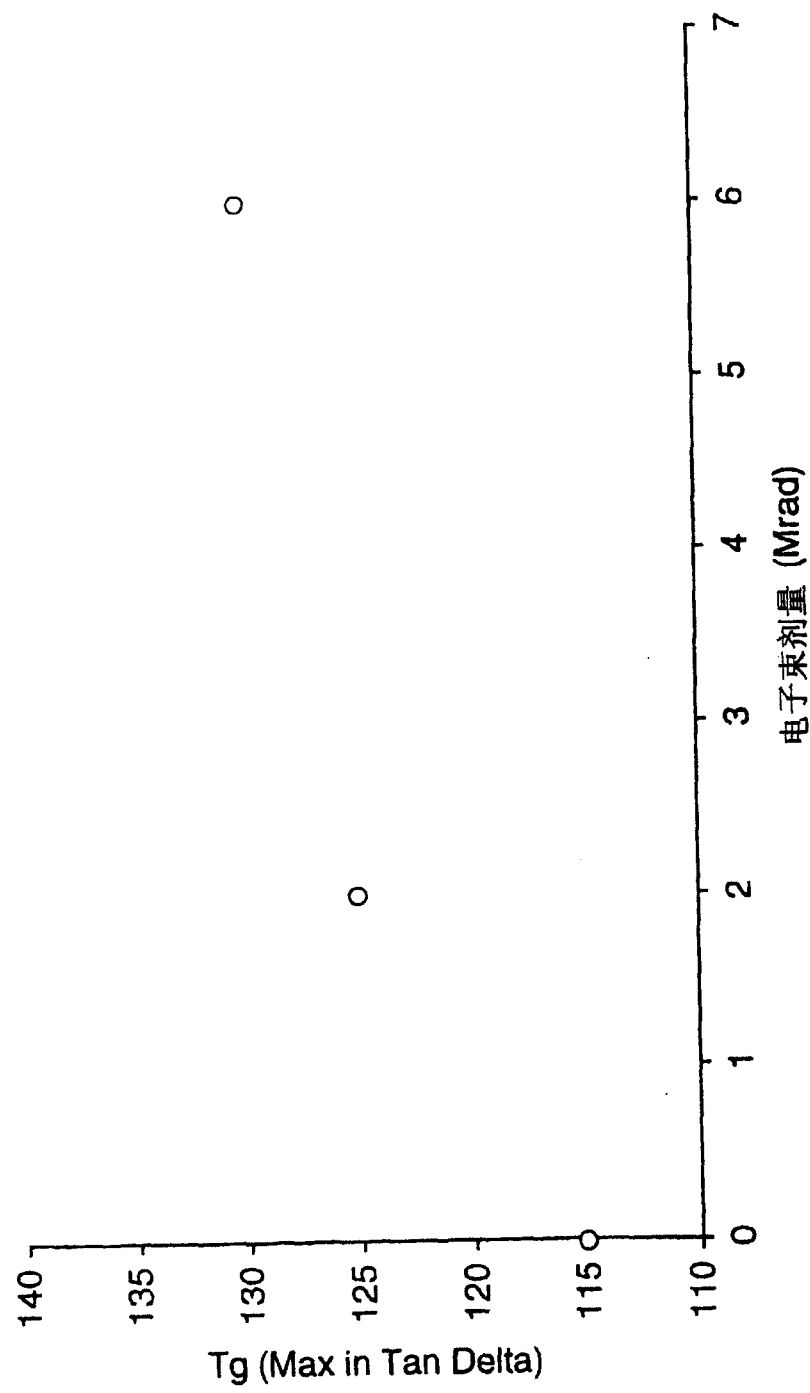


图2