



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102264776 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200980152389. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 23

C08F 14/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 肖刚

61/140, 122 2008. 12. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/069377 2009. 12. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/075497 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 杜邦公司

地址 美国特拉华

(72) 发明人 R·M·阿滕 K·W·莱夫尤

R·B·劳埃德 C·J·内尔克

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 柴丽敏 于辉

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

使用原位制备的氟化离聚物的分散颗粒通过
含水聚合制备氟化离聚物

(57) 摘要

本发明公开了用于制备氟化离聚物微粒的含水分散体的方法,所述方法包括:在第一聚合步骤中,在含水聚合介质中和在引发剂的存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合,所述聚合提供了氟化离聚物的分散颗粒;在第二聚合步骤中,在所述含水聚合介质中和在所述氟化离聚物的分散颗粒和引发剂存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合以形成所述氟化离聚物微粒的含水分散体,并且在开始所述第二聚合步骤之前中止所述第一聚合步骤。

1. 用于制备氟化离聚物微粒的含水分散体的方法,所述方法包括:

在第一聚合步骤中,在含水聚合介质中,在引发剂的存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合,所述聚合提供了氟化离聚物的分散固体颗粒;

在第二聚合步骤中,在所述含水聚合介质中,在所述氟化离聚物的分散固体颗粒和引发剂的存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合,以形成所述氟化离聚物微粒的含水分散体;并且

在开始所述第二聚合步骤之前中止所述第一聚合步骤,以及

所述方法进一步包括在所述聚合介质中提供含氟表面活性剂。

2. 权利要求1的方法,其中在所述第二步骤中,存在于所述含水聚合介质中的所述氟化离聚物的分散颗粒的量包括小于15重量%的在所述含水分散体中制备的所述氟化离聚物固体。

3. 权利要求1的方法,其中所述氟化离聚物的颗粒具有2nm至100nm的重均粒度。

4. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物具有3至53的离子交换率。

5. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物是高度氟化的。

6. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物是全氟化的。

7. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物包含具有重复侧链的聚合物主链,所述重复侧链连接在所述聚合物主链上,并且所述侧链携带离子基。

8. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物包含具有小于10的pKa的离子基。

9. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物包含选自磺酸根、羧酸根、膦酸根、磷酸根、以及它们的混合物的离子基。

10. 权利要求1的方法,其中所述颗粒的所述氟化离聚物包含磺酸基。

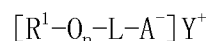
11. 权利要求10的方法,其中所述重复侧链由式 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_b-(CFR'_f)_cSO_3X$ 表示,其中 R_f 和 R'_f 独立地选自F、Cl或具有1至10个碳原子的全氟化烷基, $a=0$ 至2, $b=0$ 至1, $c=0$ 至6,并且X为H、Li、Na、K或 NH_4 。

12. 权利要求11的方法,其中所述氟化离聚物为由四氟乙烯和 $CF_2=CF_2-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-SO_3X$ 制备的共聚物,其中X为H、Li、Na、K或 NH_4 。

13. 权利要求1的方法,其中热塑性形式的所述颗粒的所述氟化离聚物在使用5kg重量时于270°C下具有1至500的熔体流动速率。

14. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括在所述聚合介质中提供氟代醚表面活性剂。

15. 权利要求1的方法,其中所述含氟表面活性剂具有下式:



其中:

R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分或完全氟化的脂族基团;

n 为0或1;

L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并且可包含醚键的直链或支链亚烷基;

A^- 为选自下列的阴离子基团:羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子、和膦酸根;并且

Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子;

前提条件是, R^1-O_n-L- 的链长不大于 6 个原子。

16. 权利要求 15 的方法, 其中 n 为 1。

17. 权利要求 16 的方法, 其中

R^1 为 $CF_3CF_2CF_2-$;

L 为 $-CF(CF_3)-$; 并且

A^- 为羧酸根; 并且

Y^+ 为氢或铵。

18. 权利要求 1 的方法, 其中按所述含水聚合介质中水的重量计, 所述含水介质包含小于 300ppm 的具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。

19. 权利要求 1 的方法, 其中按制备的氟化离聚物的总重量计, 所述聚合反应制备了小于 13 重量 % 的不分散氟化离聚物。

20. 权利要求 1 的方法, 其中在所述中止期间, 所述氟化离聚物的分散颗粒贮存在单独的器皿中。

21. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一聚合步骤制备了足够的分散氟化离聚物颗粒, 用于多次实施所述第二聚合步骤。

使用原位制备的氟化离聚物的分散颗粒通过含水聚合制备 氟化离聚物

发明领域

[0001] 本发明涉及含水聚合介质中的氟化单体和含氟聚合物微粒的分散聚合方法,以及由此制备的含水分散体。

[0002] 发明背景

[0003] 氟化离聚物在商业上用于制造电化学应用中的离子交换膜。一种工业应用是电解氯化钠以制备氢氧化钠和氯的氯碱法。聚合物电解质膜 (PEM) 燃料电池通常使用氟化离聚物膜。氟化离聚物还用作各种化学方法的固体酸催化剂。

[0004] 大多数已知用于氟化离聚物聚合的方法是将四氟乙烯与具有磺酰氟基的氟化乙烯基醚共聚合,例如在美国专利 3,282,875、美国专利 4,940,525 和美国专利 7,071,271 中所公开的方法。美国专利 3,282,875 的方法指出,优选在全氟化碳溶剂中进行聚合。美国专利 4,940,525 指出了一种使用全氟辛酸的铵盐作为含氟表面活性剂的含水聚合方法。美国专利 7,071,271 指出了一种采用制备 SO_2F^- 共聚单体的预乳液的步骤的方法,该方法在聚合工艺开始之前使用高压微射流均质机。但是,预乳液随着时间的推移并不稳定,即,具有至少 1 小时的“适用寿命”。

[0005] 此外,四氟乙烯与具有磺酰氟基的氟化乙烯基醚单体的共聚作用不会直接生成离聚物,而是会生成氟化离聚物前体。虽然磺酰氟前体可用于通过熔融工艺制造制品诸如膜,但是氟化离聚物前体必须进行随后的工序水解聚合物磺酸基的磺酰氟基以形成离聚物。当期望的离聚物为磺酸形式时,必须进一步对离聚物进行处理以将其转化为酸的形式。

[0006] 需要一种用来制造氟化离聚物的方法,该方法可以直接生成氟化离聚物,特别是作为含水介质中的氟化离聚物微粒分散体。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明是基于发现的一种用于制备氟化离聚物微粒的含水分散体的方法,该方法是通过以下步骤进行有效实施的:在第一聚合步骤中,在含水聚合介质中,在引发剂存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合,该聚合步骤提供了氟化离聚物的分散颗粒;在第二聚合步骤中,在含水聚合介质中,在氟化离聚物的分散颗粒和引发剂存在下,将至少一种具有离子基的氟化单体聚合,以形成氟化离聚物微粒的含水分散体,并且在开始第二聚合步骤之前中止第一聚合步骤。

[0009] 在本发明的一个优选形式中,存在于第二聚合步骤的含水聚合介质中的氟化离聚物分散颗粒的量包括小于约 15 重量%的在含水分散体中制备的含氟聚合物固体。在本发明的另一个优选形式中,氟化离聚物的分散颗粒具有约 2nm 至约 100nm 的重均粒度。氟化离聚物优选具有约 3 至约 53 的离子交换率。在本发明的一个优选实施方案中,氟化离聚物高度氟化,更优选地全氟化。

[0010] 在本发明的一个优选形式中,该方法还包括在聚合介质中提供表面活性剂。优选地,表面活性剂包括含氟表面活性剂,更优选包括氟代醚表面活性剂。

[0011] 发明详述

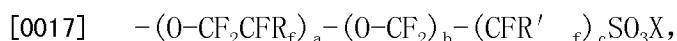
[0012] 氟化离聚物

[0013] 根据本发明,氟化离聚物的颗粒在第一聚合步骤工艺中聚合。“氟化离聚物”是指具有足量离子基以提供不大于约 53 的离子交换率的含氟聚合物。在本专利申请中,将“离子交换率”或“IXR”定义为聚合物主链中碳原子相对于离子基的数量。出于确定 IXR 的目的,不将在水解时成为离子的前体基团诸如 $-\text{SO}_2\text{F}$ 视为离子基。用于本发明的方法中的氟化离聚物优选具有约 3 至约 53 的离子交换率。更优选地,IXR 为约 3 至约 43,甚至更优选为约 3 至约 33,还更优选为约 8 至约 33,最优选为 8 至约 23。在一个优选的实施方案中,氟化离聚物高度氟化。有关离聚物的“高度氟化”,是指键合到聚合物中碳原子上的单价原子的总数的至少 90% 为氟原子。最优选地,离聚物为全氟化的。

[0014] 在氟化离聚物中,离子基通常沿着聚合物主链分布。优选地,氟化离聚物包含具有重复侧链的聚合物主链,所述侧链连接在所述主链上,并且所述侧链携带离子基。优选的氟化离聚物包含具有小于约 10 的 pKa 的离子基,更优选小于约 7。聚合物的离子基优选选自磺酸根、羧酸根、膦酸根、磷酸根、以及它们的混合物。术语“磺酸根、羧酸根、膦酸根和磷酸根”旨在指相应的盐或者可形成盐的相应的酸。优选地,使用盐时,所述盐为碱金属盐或铵盐。优选的离子基为磺酸基。本发明的方法中所使用的优选氟化离聚物中的磺酸基具有约 1.9 的 pKa,这是在室温下测定具有 10 重量%固体的含水分散体形式的氟化离聚物而得到的。

[0015] 前提条件是分散的氟化离聚物颗粒可以原位聚合,各种已知的可以使用的氟化离聚物包括三氟乙烯、四氟乙烯 (TFE)、 α , β , β -三氟苯乙烯等的聚合物和共聚物,其包含离子基。可能的聚合物包括两个或更多个单体的均聚物或共聚物。共聚物通常由一个单体形成,该单体为非功能性单体,并为聚合物主链提供碳原子。第二单体不仅为聚合物主链提供碳原子,还提供携带离子基(如,磺酸根官能团)的侧链。例如,可使用由第一氟化乙烯基单体和具有磺酸根官能团的第二氟化乙烯基单体组成的共聚物。可能的第一单体包括四氟乙烯 (TFE)、六氟丙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟(烷基乙烯基醚)、以及它们的混合物。可能的第二单体包括多种具有离子基的氟化乙烯基醚,其可以提供聚合物中所需的侧链。第一单体也可以具有侧链。如果需要,也可将附加单体掺入到这些聚合物中。

[0016] 用于本发明的一类优选的离聚物包含高度氟化的、最优选地全氟化的碳主链,以及由下式表示的侧链:



[0018] 其中 R_f 和 R'_f 独立地选自 F、Cl 或具有 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基, $a = 0$ 至 2, $b = 0$ 至 1, $c = 0$ 至 6, 并且 X 为 H、Li、Na、K 或 NH_4 。优选的离聚物包括例如在美国专利 3, 282, 875、美国专利 4, 358, 545 和 4, 940, 525 中公开的聚合物。一种优选的离聚物包含全氟化碳主链,以及由式 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ 表示的侧链,其中 X 如上文定义。该类离聚物在美国专利 3, 282, 875 中公开。此类离聚物可以通过共聚四氟乙烯 (TFE) 与全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ (全氟 (3,6- 二氧杂 -4- 甲基 -7- 辛烯磺酸盐) (PDMOS)) 来制备。美国专利 4, 358, 545 和 4, 940, 525 中公开的一种优选的该类离聚物具有侧链 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$, 其中 X 如上文所定义。该离聚物可以通过共聚四氟乙烯 (TFE) 与全氟化乙烯基醚 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{SO}_3\text{X}$ (全氟 (3- 氧杂 -4- 戊烯磺酸盐) (POPS)) 来制

备。

[0019] 就该类型的离聚物而言,聚合物的阳离子交换容量通常以当量(EW)表示。就本专利申请的目而言,将当量(EW)定义为中和一当量NaOH所需的酸形式的离聚物重量。对其中离聚物包含全氟化碳主链并且侧链为 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ (或其盐)的磺酸盐离聚物而言,与约8至约23的IXR相应的当量范围为约750EW至约1500EW。采用式: $50IXR+344 = EW$,能够将该离聚物的IXR与当量关联。虽然大致相同的IXR范围用于美国专利4,358,545和4,940,525中公开的磺酸盐离聚物,如具有侧链 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ (或其盐)的离聚物,但由于含离子基的单体单元的分子量低,故当量略低。对于约8至约23的优选的IXR的范围,相应的当量范围为约575EW至约1325EW。采用式: $50IXR+178 = EW$,能够将该聚合物的IXR与当量关联。

[0020] 在第一聚合步骤中制备的氟化离聚物颗粒的分子量一般可与用于离子交换聚合物膜中的树脂在相同的范围内,所述离子交换聚合物膜用于由氯化钠电解制备氯和氢氧化钠的氯碱法以及燃料电池中。此类氟化离聚物树脂具有优选地在室温下提供固体氟化离聚物颗粒的分子量。对于采用热塑性形式的氟化离聚物,熔体流动速率优选在1至约500、更优选在约5至约50、最优选在约10至约35g/10min的范围内。

[0021] 在本发明方法的第一聚合步骤中制备的分散体的氟化离聚物颗粒优选具有约2nm至约100nm的重均粒度。更优选地,此类颗粒具有约2至约50nm的重均粒度,该重均粒度甚至更优选为约2至约30nm、还更优选为约2至约10nm。

[0022] 根据本发明使用的氟化离聚物颗粒的液体分散体的重均粒度可以通过下文“测试方法”中所述的动态光散射(DLS)技术来测定。

[0023] 下文对方法的描述提供根据本发明的第一聚合步骤的附加细节,在该步骤中原位制备具有期望使用的特性的分散氟化离聚物颗粒。

[0024] 使用本方法制备的氟化离聚物微粒

[0025] 通过本发明方法制备的氟化离聚物微粒的氟化离聚物可与如上所述氟化离聚物颗粒的氟化离聚物的类型相同,所述氟化离聚物是通过在聚合过程中使用氟化的单体和离子形式的离子基(即,酸或盐)而直接制备的。对所用单体的类型、离子基类型(无论离子基是采用酸还是盐的形式)、IXR、熔体流动、分散体浓度、重均粒度以及其他特性的选择是基于期望的最终用途特性和本发明采用的聚合方法中所选用的条件,这些将会在下文中更加详细地加以描述。

[0026] 表面活性剂

[0027] 除氟化离聚物颗粒的分散体之外,用于形成含氟聚合物微粒的含水分散体的含水聚合介质可进一步包含表面活性剂。所述表面活性剂可选自一大类适宜的表面活性剂,包括烃表面活性剂、硅氧烷表面活性剂、和含氟表面活性剂。适宜的烃表面活性剂已在授予Araki等人的美国专利5,925,705以及授予Tsuda等人的日本专利公布2004/358397和2004/359870中公开。适宜的硅氧烷表面活性剂已在授予Wille等人的美国专利6,841,616中有所描述。优选地,所述表面活性剂为含氟表面活性剂,并且更优选为氟代醚表面活性剂。

[0028] 可为聚合剂组分的含氟表面活性剂的实例在授予Morgan等人的美国专利6,395,848中被描述为具有最多一个醚氧的氟代烷基(优选为全氟烷基)、具有6-20个碳

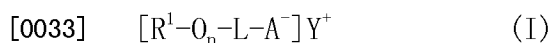
原子（优选6-12个碳原子）的羧酸及其盐，例如全氟辛酸铵和全氟壬酸铵（参见授予Berry的美国专利 2, 559, 752）。还可以使用全氟烷基磺酸和盐。在本发明一个优选的实施方案中，使用全氟烷基乙烷磺酸及其盐，优选为式 $F-(CF_2-CF_2)_n-CH_2CH_2-SO_3M$ 的化合物或该化合物的混合物，其中 n 为 2-8，并且 M 为化合价为 1 的阳离子，如 Khan&Morgan 的美国专利 4, 380, 618 中所述。此类全氟烷基乙烷磺酸表面活性剂更优选包含式 $C_6F_{13}-CH_2CH_2-SO_3M$ 的化合物，其中 M 为化合价为 1 的阳离子，如 Baker&Zipfel 的美国专利 5, 688, 884 和 5, 789, 508 中所述。上式中的 M 优选地为 NH_4^+ 。

[0029] 此类含氟表面活性剂的附加实例包括全氟烷氧基苯磺酸及其盐，其中全氟烷氧基的全氟烷基组分具有 4-12 个碳原子，优选 7-12 个碳原子（如 Morgan 的美国专利 4, 621, 116 中所述）。此类表面活性剂的附加实例还包括具有内亚甲基并具有式 $R_f-(CH_2)_m-R'_f-COOM$ 的部分氟化的表面活性剂，其中 m 为 1-3， R_f 为包含 3-8 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基， R'_f 为包含 1-4 个碳原子的直链或支链全氟亚烷基，并且 M 为 NH_4 、 Li 、 Na 、 K 或 H （如 Feiring 等人的美国专利 5, 763, 552 中所述）。

[0030] 适宜的氟代醚表面活性剂的实例已描述于授予 Garrison 的美国专利 3, 271, 341；授予 Hintzer 等人的美国专利公布 2007/0015864、2007/0015865 和 2007/0015866；授予 Maruya 等人的美国专利公布 2005/0090613 和授予 Morita 等人的 2006/0281946；授予 Higuchi 等人的 PCT 专利公布 W02007046345、授予 Funaki 等人的 2007046377、授予 Hoshikawa 等人的 2007046482、以及授予 Matsuoka 等人的 2007/049517 中。

[0031] 根据本发明的一个优选实施方案，按含水介质中水的重量计，含水介质包含小于约 300ppm 的、具有 8 个或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂包括具有例如 8-14 个碳原子的此类表面活性剂，例如全氟辛酸和盐以及全氟壬酸和盐。优选地，所述含水介质包含小于约 100ppm、更优选小于 50ppm 的具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。在本发明的一个优选实施方案中，所述含水介质基本上不含具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂。基本上不含具有 8 或更多个碳原子的全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂是指含水介质包含不超过约 10ppm 的此类含氟表面活性剂。

[0032] 在一个优选的实施方案中，所述含水聚合介质包含具有下式的短链含氟表面活性剂：



[0034] 其中：

[0035] R^1 为可包含醚键的直链或支链的部分或完全氟化的脂族基团；

[0036] n 为 0 或 1；

[0037] L 为可以非氟化、部分氟化或完全氟化的并可包含醚键的直链或支链亚烷基；

[0038] A^- 为选自下列的阴离子基团：羧酸根、磺酸根、磺酰胺阴离子、和膦酸根；并且

[0039] Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子；

[0040] 前提条件是， R^1-O_n-L 的链长不大于 6 个原子。

[0041] 如本专利申请中所用，“链长”是指本发明方法中所用的含氟表面活性剂疏水末端中最长直链的原子数。除了表面活性剂疏水性端链中的碳以外，链长还包括诸如氧原子的原子，但是不包括脱离最长直链的支链，并且不包括阴离子基团中的原子，例如不包括羧酸

根中的碳。如本申请中所用,“短链”是指不大于 6 的链长。“长链”是指大于 6 的链长,例如链长为 7 至 14 个原子的含氟表面活性剂。

[0042] R^1-O_n-L- 的链长优选为 3 至 6 个原子。根据本发明的一个优选形式, R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 6 个原子。根据本发明的另一个优选形式, R^1-O_n-L- 的链长为 3 至 5 个原子。最优选地, R^1-O_n-L- 的链长为 4 至 5 个原子。

[0043] 一类优选的含氟表面活性剂是短链氟醚酸或盐,即其中上式 (I) 中的 n 为 1。根据本发明的优选的氟醚酸或盐为根据式 (I) 的含氟表面活性剂,其中:

[0044] R^1 为具有 1 至 3 个碳原子的可包含醚键的直链或支链的部分氟化或完全氟化的烷基;并且

[0045] L 为亚烷基,其选自 $-CX(R^2)-$ (其中 R^2 为氟或全氟甲基,并且 X 为氢或氟),和 $-CZ^1Z^2CZ^3Z^4-$ (其中 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 和 Z^4 独立地选自氢或氟)。

[0046] 此类氟醚酸和盐是已知的。当 L 为选自 $-CX(R^2)-$ (其中 R^2 为氟或全氟甲基,并且 X 为氢或氟)的亚烷基时,所述化合物可经由例如全氟-2-烷氧基丙酰氟中间体的水解制得,所述中间体可通过烷酰氟与六氟丙烯氧化物的反应制得,如用于全氟(烷基乙烯基醚)制备的、授予 Fritz 和 Selman 的美国专利 3,291,843 中所公开的。当 L 为 $-CZ_2CZ_2-$ (其中 Z 独立地选自氢或氟)时,制备此类化合物的途径被一般性地描述于美国专利 2,713,593 (Brice 等人)中。其中氟代(烷氧基丙酸)和衍生物以可用的收率通过电化学氟化相应的烷氧基丙酸和衍生物获得。可通过例如分馏来分离全氟化和部分氟化的产物。部分氟化的丙氧基丙酰氟的可行的合成教导还可见于 EP 0 148 482 B1 (Ohsaka 等人)中,所述部分氟化的丙氧基丙酰氟可通过电氟化所述酰氟而被进一步氟化或全氟化,其随后将易于转化为酸或盐。

[0047] 根据本发明的另一个优选形式,式 (I) 中的 L 为亚烷基,其选自 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHFCH_2-$ 和 $-CF_2CHF-$ 。

[0048] 根据本发明,如果 R^1 或 L 包含醚键,则所用的含氟表面活性剂可以是二醚。此类化合物可根据例如 WO 01/46116 A1 (Hintzer 等人)中的教导制得。优选的氟醚酸或盐是其中 R^1 和 L 不包含醚键的氟单醚。

[0049] 根据本发明的另一个优选形式,式 (I) 中的 R^1 为具有 2 至 3 个碳原子的直链的部分氟化或完全氟化的烷基。优选地, R^1 是完全氟化的。

[0050] 根据本发明的另一个优选形式,所述含氟表面活性剂是高度氟化的。有关含氟表面活性剂的“高度氟化”是指键合到含氟表面活性剂中碳原子上的单价原子总数的至少约 50% 为氟原子。更优选地,键合到含氟表面活性剂中碳原子上的单价原子总数的至少约 75% 是氟原子,最优选至少约 90% 是氟原子。根据本发明,还优选使用全氟化表面活性剂。

[0051] 根据本发明的一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为下式的化合物:

[0052] $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COO^-]Y^+$ (II)

[0053] 其中 Y^+ 为氢、铵、或碱金属阳离子。此化合物由式 (I) 表示,其中 R^1 为 $CF_3CF_2CF_2-$; L 为 $-CF(CF_3)-$; A^- 为羧酸根;并且 Y^+ 为氢、铵或碱金属阳离子。优选地, Y^+ 为氢或铵。此式的化合物可得自全氟-2-丙氧基丙酰氟中间体,并且对于酸的情况,随后将所得酰氟水解成羧酸,而对于盐的情况,通过同时或随后与适当的碱反应以制得所需的盐,所述中间体可根据美国专利 3,291,843 制备或通过六氟丙烯氧化物的二聚反应制备。六氟丙烯氧化物二

聚的方法公开于英国专利 1, 292, 268 中。

[0054] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述含氟表面活性剂为下式的化合物:

[0055] $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-]\text{Y}^+$ (III)

[0056] 其中 Y^+ 为氢、铵、或碱金属阳离子。此式的化合物可得自全氟-2-乙氧基丙酰氟中间体,并且对于酸的情况,随后将所得酰氟水解成羧酸,而对于盐的情况,通过同时或随后与适当的碱反应以制得所需的盐,所述中间体可根据美国专利 3, 291, 843 制备。

[0057] 根据本发明的其他实施方案,所述含氟表面活性剂为下式的化合物:

[0058] $[\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-]\text{Y}^+$ (IV)

[0059] $[\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{COO}^-]\text{Y}^+$ (V)

[0060] $[\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-]\text{Y}^+$ (VI)

[0061] $[\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-]\text{Y}^+$ (VII)

[0062] 其中 Y^+ 为氢、铵、或碱金属阳离子。这些化合物可以通过例如美国专利公布 2007/0015864(Hintzer 等人)中所述的步骤来制备。

[0063] 根据本发明的另一个实施方案,所述含氟表面活性剂为式 (I) 的化合物,其中 n 为 0; R^1 和 L 共同包含具有 4-6 个碳的全氟烷基;并且 A^- 为磺酸根和磺酰胺阴离子。在该形式的本发明的一个优选实施方案中, A^- 为磺酰胺阴离子,下式 (VIII) 的磺酰胺化合物:

[0064] $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Y}^+$ (VIII)

[0065] 其中 Y^+ 为氢、铵、或碱金属阳离子。

[0066] 此式的表面活性剂为可以以商标 NOVEC™ 4200 从 3M 商购获得的铵盐。

[0067] 根据本发明的另一个实施方案,所述含氟表面活性剂为下式的化合物:

[0068] $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]\text{Y}^+$ (IX)

[0069] 其中 Y^+ 为氢、铵、或碱金属阳离子。

[0070] 可以在添加氟化离聚物颗粒分散体之前、同时和 / 或之后将所述表面活性剂添加到含水聚合介质中。在一个优选的实施方案中,以盐的形式提供所述表面活性剂。如果提供的表面活性剂为相应的酸,则在将表面活性剂添加到含水聚合介质中之前,可通过向酸的溶液中添加足量的氢氧化铵或碱金属氢氧化物(优选氢氧化铵)来将酸基本上完全转化为盐形式而完成酸向盐的转化。作为另外一种选择,可将以酸形式提供的表面活性剂添加到含水聚合介质中,其随后转化为盐形式。

[0071] 引发剂

[0072] 根据本发明,聚合反应使用在聚合反应条件下能够产生自由基的自由基引发剂。如本领域所熟知,根据含氟聚合物的类型和期望获得的特性例如端基类型、分子量等来选择用于本发明的引发剂。适宜使用无机过酸的水溶性盐,其在聚合物中提供阴离子端基。优选的此类引发剂在聚合反应温度下具有较长的半衰期,优选过硫酸盐,例如过硫酸铵或过硫酸钾。为缩短过硫酸盐引发剂的半衰期,可使用还原剂如亚硫酸氢铵或偏亚硫酸氢钠,而无论是否存在金属催化剂盐如铁。优选的过硫酸盐引发剂基本上不含金属离子,并且最优选的是铵盐。

[0073] 将足量引发剂加入到含水聚合反应介质中以引发聚合反应,并且使聚合反应保持所期望的反应速率。在聚合反应开始时,优选加入至少一部分引发剂。可使用多种加入模式,包括在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。尤

其优选的操作模式是将引发剂预先加入到反应器中,并且随着聚合反应的进行,将额外的引发剂连续加入到反应器中。优选地,按所述含水介质的重量计,聚合反应期间所用的过硫酸铵和/或过硫酸钾的总量为约 25ppm 至约 250ppm。可以本领域已知的量并且根据本领域已知的方法使用其他类型的引发剂,例如高锰酸钾/草酸引发剂。

[0074] 链转移剂

[0075] 就控制熔融粘度的目的而言,可将链转移剂用于根据本发明的方法中以降低分子量。如果使用,则链转移剂主要用于所述方法的第二聚合步骤中。可用于此目的的链转移剂是公知可用于氟化单体聚合反应中的那些。优选的链转移剂包括氢、具有 1 至 20 个碳原子、更优选 1 至 8 个碳原子的脂族烃、卤化碳、含氢卤化碳或醇。此类链转移剂的代表性优选实例是烷烃,如乙烷、氯仿、1,4-二碘全氟丁烷和甲醇。

[0076] 链转移剂的量和加入模式取决于具体链转移剂的活性以及所期望的聚合物产物分子量。可使用多种加入模式,包括在聚合反应开始之前一次性加入,在整个聚合反应期间连续加入,或在聚合反应期间的预定时刻定量或间歇加入。按所得氟化离聚物的重量计,加入到聚合反应反应器中的链转移剂的量优选为约 0.005 至约 5 重量%,更优选为约 0.01 至约 2 重量%。

[0077] 方法

[0078] 原位形成氟化离聚物颗粒的所述聚合方法的第一步骤可以在用于分散聚合含氟聚合物的已知类型的压力反应器中作为批量方法来实施。适于实施本发明方法第一步骤的立式或水平式反应器配备有用于含水介质的搅拌器以提供气相单体诸如 TFE 的充分接触,以获得所期望的反应速率,并且提供含有离子基的共聚单体的均匀掺入。所述反应器优选包括围绕所述反应器的冷却夹套,以便可通过控温热交换介质的循环便利地调节反应温度。

[0079] 在一个典型的方法中,首先向反应器中加入聚合介质去离子脱气水,如果使用表面活性剂,则可以添加准备使用的表面活性剂的一部分或全部。虽然在第一聚合步骤中可以添加表面活性剂,但是通常并不需要表面活性剂,这是因为氟化离聚物颗粒的离子特性使在分散体中形成的颗粒得到稳定。可将具有离子基的共聚单体(如 PDMOS)预先加入和/或随着聚合反应的进行加入到反应器中。使用 TFE 对反应器加压,然后向反应器中添加自由基引发剂溶液,例如过硫酸铵溶液。温度升高,并且在聚合反应开始后,加入额外的 TFE 以保持压力。第一聚合步骤中聚合开始被称为第一起始点,并且定义为观察到气态单体进料压力显著下降时的点,例如约 10psi(约 70kPa)。随着聚合反应的进行还可以添加共聚单体。就某些聚合而言,可在聚合期间加入附加单体和引发剂。如果需要,可以使用链转移剂,但是在原位形成氟化离聚物颗粒的过程中通常不需要链转移剂。聚合的第一步骤一般持续较短的时间,以便在所制备的氟化离聚物颗粒的含水分散体中提供期望的小粒度。

[0080] 如果第一聚合步骤的含水介质中存在溶剂,则它们应是非调聚的,如果为调聚的,则应少量使用,使得它们不会干扰所述聚合的第一或第二步骤。优选地,所制备的氟化离聚物颗粒的含水分散体为“只含水”分散体,意思是含水分散体包含的液体介质除了水之外不包含其他溶剂,或者,如果存在溶剂,则此类溶剂不超过约 1 重量%。就确定含水分散体介质是否为“只含水”的目的而言,不将表面活性剂(如果使用)视作溶剂。优选地,不使用表面活性剂,并且在氟化离聚物颗粒的“只含水”分散体中不存在表面活性剂。

[0081] 在本发明方法的一些实施方案中,期望的是在第一聚合步骤中于分散的氟化离聚物颗粒中形成一定数量或浓度的氟化离聚物微粒。在给定的反应下,预先加入的具有离子基的共聚单体(如 PDMOS)的数量可以用来控制所形成的氟化离聚物颗粒中微粒的数量或浓度。

[0082] 所述方法包括在开始第二聚合步骤之前中止第一聚合步骤。中止所述方法有效地分隔开所述方法的第一和第二步骤,使得在第二步骤中形成的含氟聚合物不会掺入来自第一步骤的大量残余单体。例如,可能希望在第一聚合步骤中制备的氟化离聚物颗粒和在第二聚合步骤中制备的氟化离聚物颗粒是由不同的氟化离聚物(如不同的单体)制成,这些不同的单体可能具有不同的离子基、为盐形式而不是酸形式、具有不同的 IXR 等。在相同的反应容器中进行第一和第二步骤时,中止所述方法可以通过停止加入 TFE 和引发剂、停止搅拌、以及放空反应器来实现。

[0083] 在第一和第二步骤开始之前中止所述方法还允许分析分散离聚物颗粒的粒度、浓度、或其他特性,可能需要此类分析,或此类分析可用于控制或操作第二聚合步骤。例如,出于控制第二聚合步骤中形成的微粒的数量的目的,可能希望调整浓度和/或去除一些分散的离聚物颗粒。

[0084] 在本发明的一个实施方案中,中止所述方法包括在单独的器皿中贮存第一聚合步骤中制备的氟化离聚物的分散颗粒。在本发明的该实施方案中,通常可取的是第一聚合步骤制备足够的分散氟化离聚物颗粒以便多次实施第二聚合步骤,即,制备的一批分散氟化离聚物的量足够大,使得其能够用于数次含氟聚合物聚合。在本发明的该实施方案中,可以使用不同的批量大小和/或不同的加压反应器以匹配将在第一和第二步骤中制备的分散体的体积。

[0085] 因此,关于本发明,与氟化离聚物的聚合有关的术语“原位”是指在第一聚合步骤中形成的氟化离聚物的分散颗粒会用于本方法的第二聚合步骤。通常,来自第一聚合步骤的分散颗粒的相同含水介质将会形成至少一部分用于第二聚合步骤的含水介质。然而,可以理解是,使用术语“原位”并不意味着第一和第二聚合步骤必须在相同的反应器中实施,或者并不旨在对第一和第二聚合步骤之间的中止操作设置任何时间限制。

[0086] 本方法的第二聚合步骤可以在如本方法第一步骤所提及的相同类型的反应器中实施。如果在相同反应器中实施本方法,则含水聚合介质可以部分或全部地由氟化离聚物颗粒的含水分散体提供。如果尚不存在表面活性剂并且希望将其用于本方法,则可以添加表面活性剂。还可以添加额外的去离子脱气水。作为另外一种选择,可以将氟化离聚物颗粒的分散体(来自先前制备的成批氟化离聚物颗粒的含水分散体)以及添加的去离子脱气水和表面活性剂(如果需要)加入到反应器中,以便在聚合介质中提供期望浓度的氟化离聚物颗粒。

[0087] 在典型的方法中,首先向反应器中加入聚合介质去离子脱气水,并且使氟化离聚物颗粒分散于所述介质中。如果使用表面活性剂,则适合将其预先加入和/或随着反应的进行加入到反应器中。适合的 TFE 和全氟(3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烯磺酸盐(PDMOS)单体(酸或盐形式)的共聚物的步骤包括:首先使用 TFE 对反应器加压。然后添加共聚单体 PDMOS。然后加入自由基引发剂溶液,诸如过硫酸铵溶液。温度升高,并且在聚合反应开始后,加入额外的 TFE 以保持压力。第二聚合步骤中聚合开始被称为第二起始点,并且定义

为观察到气态单体进料压力显著下降时的点,例如约 5-10psi (约 35-70kPa)。随着聚合反应的进行,还可加入共聚单体和 / 或链转移剂。就某些聚合反应而言,可以在聚合过程中添加额外的单体、表面活性剂和 / 或引发剂。

[0088] 批量分散聚合反应可被描述成分两个阶段进行。反应初期可被称为成核阶段,在此阶段期间形成一定数量的微粒。随后可以说进行到生长阶段,其中主要行为是单体在已形成的微粒上发生聚合反应,而形成很少的新的微粒或不形成任何新的微粒。聚合反应从成核阶段至生长阶段的转变平稳发生,在 TFE 聚合反应中,通常介于约 4% 和约 10% 固体之间。

[0089] 根据本发明在第一聚合步骤中制备的氟化离聚物的使用通常为聚合过程提供足够的成核作用,并且不需要附加的成核剂。没有必要稳定表面活性剂(如果使用)以提供附加的成核作用,然而,如果需要可以使用能够有效成核的表面活性剂。根据本发明的一个实施方案,优选选择引入聚合介质的颗粒中的分散氟化离聚物微粒的数量来控制在本方法第二步骤过程中形成的微粒的数量。优选地,含水聚合介质中氟化离聚物颗粒提供了许多分散氟化离聚物微粒,其数量不超过通过聚合氟化单体所制备的含氟聚合物微粒数量的约 15%。更优选地,分散氟化离聚物微粒的数量不超过通过聚合制备的含氟聚合物微粒数量的约 10%,更优选地,分散氟化离聚物微粒的数量不超过通过聚合制备的含氟聚合物微粒数量的约 5%。最优选地,分散氟化离聚物微粒的数量大约等于通过聚合制备的含氟聚合物微粒数量。用于根据本发明的方法中的含氟聚合物颗粒的数量可以通过估计将会在所述方法中制备的含氟聚合物微粒的数量以及使用一定数量的氟化离聚物颗粒来确定,其中含氟聚合物微粒的数量基于粒度和固体含量,所述氟化离聚物颗粒提供大约相同数量的微粒。如果在聚合反应中还使用了其他成核剂,则可能希望的是使用较少数量的氟化离聚物颗粒的微粒。分散离聚物颗粒的典型浓度为每升约 1×10^{16} 个微粒至每升约 1×10^{20} 个微粒。

[0090] 优选地,含水聚合介质中提供的氟化离聚物颗粒的数量包括小于约 15 重量%的本方法中制备的含氟聚合物固体。在更多的优选实施方案中,含水聚合介质中提供的氟化离聚物颗粒的数量包括小于约 10 重量%、甚至更优选小于约 1 重量%、还更优选小于约 0.1 重量%的本方法中制备的含氟聚合物固体,并最优选包括小于 0.025 重量%的含氟聚合物固体。

[0091] 如果使用表面活性剂,则所用的表面活性剂的量取决于聚合反应的期望的固体含量、表面活性剂的类型、制备的含氟聚合物的类型、反应器设计等。所用的量可与不使用氟化离聚物颗粒的常规聚合反应中所用的量相似。按聚合介质中水的重量计,典型的量为约 0.01 重量%至约 1 重量%。当使用能够有效成核的表面活性剂时,其用量通常小于不使用氟化离聚物颗粒的常规聚合反应中所用的量。

[0092] 聚合反应完成时分散体中的固体含量可根据分散体的预期用途而不同。由本发明方法获得的含氟聚合物分散体的固体含量优选为至少约 10 重量%。所述含氟聚合物固体含量更优选为至少约 20 重量%。由所述方法获得的含氟聚合物固体含量的优选范围为约 20 重量%至约 65 重量%,甚至更优选为约 20 重量%至约 55 重量%,最优选为约 35 重量%至约 55 重量%。

[0093] 在批量分散聚合反应完成后(通常若干小时),当已获得期望量的聚合物或固体含量时,停止给料,放空反应器并且用氮气吹扫,并且将所述容器中的原始分散体转移至冷

却容器中。

[0094] 在本发明的一个优选方法中,按所制得的含氟聚合物的总重量计,聚合产生小于约 13 重量%、更优选小于约 10 重量%、还更优选小于 3 重量%、甚至更优选小于 1 重量%、最优选小于约 0.5 重量%的未分散的含氟聚合物(凝结物)。

[0095] 在本发明的一个实施方案中,含氟聚合物颗粒的含水分散体具有约 10 至约 400nm、优选 100 至 350nm 的原始分散体粒度(RPDS)。

[0096] 根据本发明制备的氟化离聚物微粒的含水分散体在制备出来时通常较稳定,但是对于某些用途,可使用阴离子、阳离子或非离子表面活性剂进行进一步稳定。氟化离聚物还可以通过凝结作用和去除含水介质而从分散体中分离出来。对于某些应用,可以对酸形式的磺酸聚合物进行熔融处理。就该应用而言,将氟化离聚物干燥,然后加工成便利形式如薄片、碎片或小丸,以用于后续熔融加工操作中。

[0097] 本发明的方法也可作为连续方法在加压反应器中实施。

[0098] 聚合产物

[0099] 本发明的方法直接制得氟化离聚物,并且在现有技术方法中不需要水解步骤。可以以酸或盐的形式制备氟化离聚物,采用何种形式可取决于最终用途。颗粒的氟化离聚物优选具有约 3 至约 53 的离子交换率。氟化离聚物优选高度氟化,最优选全氟化。

[0100] 在本发明的一个优选实施方案中,氟化离聚物包含具有重复侧链的聚合物主链,所述侧链连接到所述聚合物主链上,并且所述侧链携带离子基。离子基优选选自磺酸根、羧酸根、膦酸根、磷酸根、以及它们的混合物。颗粒的氟化离聚物优选包含 pKa 小于约 10 的离子基。最优选的是磺酸基。

[0101] 在本发明的一个优选实施方案中,氟化离聚物具有由式 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_b-(CFR'_f)_cSO_3X$ 表示的重复侧链,其中 R_f 和 R'_f 独立地选自 F、Cl 或具有 1 至 10 个碳原子的全氟化烷基, $a = 0$ 至 2, $b = 0$ 至 1, $c = 0$ 至 6, 并且 X 为 H、Li、Na、K 或 NH_4 。更优选地,重复侧链由式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2-SO_3X$ 表示,其中 X 为 H、Li、Na、K 或 NH_4 。优选地,通过所述方法制备的氟化离聚物使用 5kg 重量在 270°C 下具有约 1 至约 500 的热塑性形式熔体流动速率。

[0102] 使用本发明方法制备的氟化离聚物微粒通常可以采用与常规方法制备的氟化离聚物相同的方式来使用,不同的是,不需要将原生态聚合物水解转化为离聚物。氟化离聚物微粒的含水分散体可用于制备多种基底上的涂层以及铸造成各种膜,这些膜可用作电化学方法和装置中的离子交换膜,例如,用作氯碱法和燃料电池中的膜。可将由所述分散体凝结而成的可熔融加工的氟化离聚物熔融挤出为膜,用于氯碱法和燃料电池的类似应用。氟化离聚物微粒的含水分散体以及由其制备的涂料和制品还可用于酸催化剂应用。

[0103] 测试方法

[0104] 所述氟化离聚物的熔体流动速率(MFR)是根据 ASTM D-1238-04c 的方法、在 270°C 下对 2110 克重量的热塑性形式的聚合物(例如,磺酰氟或磺酸形式的磺酸离聚物)进行测定而获得的。

[0105] 氟化离聚物的颗粒大小、重均分子量是通过动态光散射(DLS)测定的。用二甲基亚砜分散剂将所述离聚物的分散体稀释 10 倍至 100 倍(体积比),但通常稀释 30 倍,分散剂中含有以下添加剂:0.1 重量%(固体成分)的 Zonyl® 1033D($C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3H$) 表面活

性剂和 0.23 重量%的乙基二异丙胺,后者将 Zonyl®和离聚物端基中和为三烷基铵形式。将该分散剂混合物称为“DMSOZE”。所述稀释的分散体经 1.0 μm 渐变密度玻璃微纤维针式过滤器(Whatman PURADISC®#6783-2510)过滤到一次性聚苯乙烯比色杯中。动态光散射(DLS)是在 25°C 下使用 Malvern Instruments Nano S 测定的,其测定来自氦氖激光器的波长为 633nm、散射角为 173°(接近背向散射)的散射光。自动化仪器选择构成每次测量的 10 秒运行次数(一般 12 至 16 次),并且对于每个样品进行十次测量,整个过程通常花费约 30 分钟。就浓缩样品或高散射样品而言,所述仪器可将激光器的焦点移到接近比色杯的前方,从而尽可能减小通过样品的路径长度,并由此降低微粒间散射伪影。然而,就此处分析的几乎所有的氟化离聚物分散体样品而言,所述仪器选择使用 4.65mm 焦点位置,这样尽可能增大单位路径并加强弱散射的检测。此外,所述仪器调整衰减器以便将计数率保持在最优的范围内。衰减器设置为 11、10 或 9,分别对应于光衰减系数 X1.00(无衰减)、X0.291 或 X0.115。各种数字和图形输出可得自 Malvern 软件。最简单和最稳健的为“z 平均”粒径,其由 z 平均扩散系数计算,是由适应自相关函数的累积量产生。名称“z 平均”已类似地用于“z 平均”分子量 M_z ,因为 DLS z 平均粒度来源于由微粒质量 M_i^2 的平方加权的扩散系数的分布。一半的散射光强度是由直径大于 $D(I)50$ 的微粒产生的。通过使用输入的微粒折射率、分散剂指数、波长、以及散射角,所述软件使用 Mie 计算将强度分布转变为重量分布。重均直径是指这样的直径,样品中一半质量的微粒具有比该直径更大的直径,而另一半质量的微粒具有比该直径更小的直径。

[0106] 通过物理收集聚合反应过程中凝结的湿聚合物,然后将该凝结物在 80°C 以及 30mm 汞柱(4kPa)的真空下干燥过夜,来测量干燥凝结物的量。称量该干燥凝结物的重量,并基于分散体中含氟聚合物的总重量测定不分散聚合物的重量百分比。

[0107] 通过差示扫描量热法(DSC)并依据 ASTM D 3418-03 来测定含氟聚合物的转变温度。

[0108] 共聚单体的含量通过 FTIR 根据美国专利 4,743,658 第 5 栏第 9 至 23 行中公开的方法进行测定。

[0109] 通过激光衍射技术测定氟化离聚物的粒度,即本方法中制备的氟化离聚物的原始分散体粒度(RDPS),该技术使用 Microtrac Ultrafine 粒度分析仪(UPA)来测定材料的粒度分布(PSD)。所述 UPA 采用动态光散射原理,来测定 0.003 微米至 6.54 微米粒度范围内的 PSD。在用水收集背景后,分析样品。将测量重复三次,并且取平均。

[0110] 通过 GC 技术测定全氟链烷羧酸或盐含氟表面活性剂的含量,其中含氟表面活性剂用酸性甲醇酯化。全氟庚酸可被用作内标。在加入了电解质和己烷之后,酯被萃取到上层己烷中。通过注射到气相 GC 柱中,分析己烷层,所述柱为 20 英尺 $\times$ 2mm 内径,在 70/80 目的 Chromosorb W. AW. DMCS 上涂布 10% OV-210,温度保持在 120°C。检测器为 ECD,并且载气为 95%氩气/5%甲烷,所述载气流量为 20 至 30mL/min。

实施例

[0111] 表面活性剂

[0112] 用于下文实施例 1 中的表面活性剂: $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ (HFPO 二聚体酸盐, DAS), 20 重量%,它通过将 128g 浓缩的氢氧化铵溶液逐滴加入到 500g $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 中、随后

使用去离子水稀释到 20 重量%而制备。

[0113] 实施例 1

[0114] TFE/PDMOS 聚合

[0115] 使用原位形成的氟化离聚物颗粒和表面活性剂

[0116] 该实施例展示了在在制备的分散氟化离聚物颗粒（磺酸盐形式）和短链表面活性剂（DAS）的存在下氟化离聚物颗粒（磺酸形式）的聚合反应。

[0117] 第一聚合步骤：原位形成分散的氟化离聚物颗粒

[0118] 使用具有约 1.5 的长径比和 1 加仑（3.8 升）水容量的水套桨式搅拌圆柱形水平不锈钢反应器，向该反应器中加入 1750 克去矿物质水、0.6 克 30 重量%的全氟（3,6- 二氧杂 -4- 甲基 -7- 辛烯）磺酸铵（PDMOS）水溶液、以及 20 克 20 重量%的 DAS 水溶液。使用反应器搅拌棒以 110rpm 转速搅拌，将反应器加热至 25℃，然后排空并用四氟乙烯（TFE）吹扫三次。反应器温度上升至 65℃，并用 TFE 加压到 30psig（0.31MPa）。然后注入 40mL 新鲜配制的包含 0.2%过硫酸铵（APS）的引发剂水溶液。然后，将该同样的引发剂溶液以 0.1mL/min 的速度泵入反应器。在聚合反应已经开始后，这由反应器压力下降 5psi（35KPa）（起始点）所指示，将额外的 TFE 以 0.1 克 / 分钟的速度加入到反应器中。在起始点之后消耗掉 2 克 TFE 后，通过停止加入 TFE 和引发剂并缓慢排空反应器来中止该方法。停止搅拌之后，排空反应器蒸汽。获取反应介质的样品。该样品为氟化离聚物颗粒（磺酸盐形式）的透明分散体，其固体含量为 0.01%。该氟化离聚物颗粒的重均粒度为大约 11nm 的直径。IXR 为大约 15（EW = 1100）。

[0119] 第二聚合步骤：聚合氟化离聚物

[0120] 以 110rpm 转速重新开始搅拌，向该批次物质的残留物中以 0.25mL/min 的速度注入 100ml 全氟（3,6- 二氧杂 -4- 甲基 -7- 辛烯）磺酸。将 TFE 进料速率调整到 1.13 克 / 分钟。60 分钟（消耗另外 67.8 克 TFE）后，该反应结束。在反应期结束时，停止进料，并缓慢排空反应器。在排气至接近大气压之后，用氮气吹扫反应器以除去残余单体。进一步冷却之后，在低于 35℃的温度下将分散体从反应器中排出。原始分散体中的固体含量为 7.3 重量%，并且原始分散体粒度（RDPS）为 95nm。

[0121] 通过冷冻和融化来凝结该分散体。凝结作用之后，通过过滤分离聚合物并随后在 150℃的对流热空气箱中干燥。分离的聚合物（磺酸形式）包含 51 重量%的全氟（3,6- 二氧杂 -4- 甲基 -7- 辛烯）磺酸（IXR = 12.5, EW = 970），并具有 19.4 克 / 10 分钟的熔体流动速率，该速率是通过 ASTM D-1238-04c、使用 2110 克重量在 270℃下测得的。