



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111133015 B

(45) 授权公告日 2022.09.06

(21) 申请号 201880059876.X

(22) 申请日 2018.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111133015 A

(43) 申请公布日 2020.05.08

(30) 优先权数据

62/558,671 2017.09.14 US

62/558,655 2017.09.14 US

62/730,648 2018.09.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.13(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/051096 2018.09.14(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/055793 EN 2019.03.21(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 利萨·P·陈 格雷格·D·达尔克
丹尼斯·杜谢恩
史蒂文·J·汉罗克
克劳斯·辛策

马库斯·E·希尔施贝格

阿尔内·塔勒

蒂尔曼·C·兹普利斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C09D 127/18 (2006.01)

C09D 11/52 (2006.01)

H01M 8/1004 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

C08K 3/01 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1126537 A1, 2001.08.22

EP 3153534 A1, 2017.04.12

CN 102264775 A, 2011.11.30

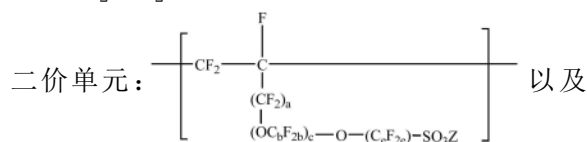
审查员 牛骁猛

权利要求书2页 说明书38页

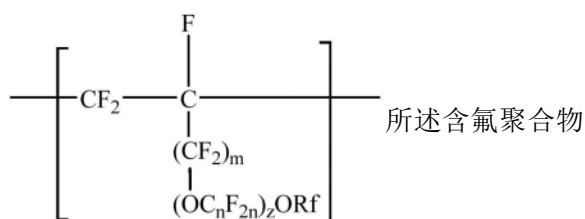
(54) 发明名称

含氟聚合物分散体、用于制备含氟聚合物分散体的方法、催化剂油墨和聚合物电解质膜

(57) 摘要

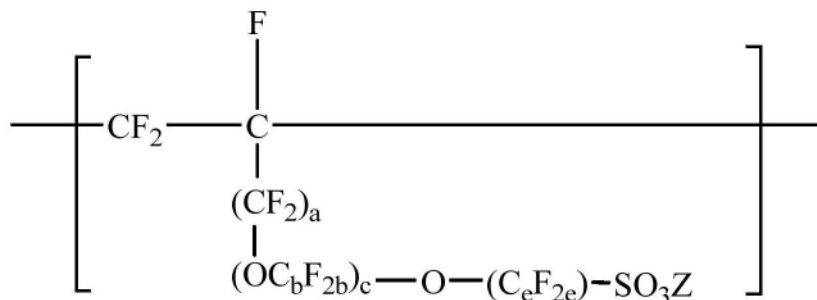
本发明提供一种含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体包含共聚物,所述共聚物具有由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元、由下式表示的

一种或多种由下式独立地表示的二价单元:

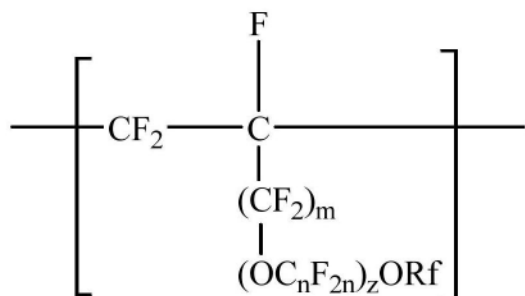


分散体分散于水或有机溶剂中的至少一者中。本发明还提供了制备所述含氟聚合物分散体的方法以及使用所述含氟聚合物来制备催化剂油墨或聚合物电解质膜中的至少一者的方法。

1. 一种含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体包含水和共聚物,所述共聚物包含:
由式 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 表示的二价单元;
由下式独立地表示的二价单元:



其中a为0,b为2至4,c为0或1,e为2或4,前提条件是当a和c为0时,则e为4,并且Z独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子;以及
一种或多种由下式独立地表示的二价单元:



其中Rf为具有1至4个碳原子的直链或支链的全氟烷基基团,z为0或1,每个n独立地为1、2、3或4,并且m为0或1;

其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少10重量%的所述共聚物,其中所述共聚物具有在600至2000范围内的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量和在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多80克每十分钟的熔体流动指数,其中所述熔体流动指数是通过说明书中的熔体流动指数方法对所述共聚物的以 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团替换 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 的前体测得的。

2. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,其中b为2或3,c为0或1,并且e为4。
3. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,其中z为1, C_nF_{2n} 为 $(\text{CF}_2)_n$,并且n为1、2或3。
4. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有至多20℃的玻璃化转变温度,其中所述玻璃化转变温度是通过说明书中的玻璃化转变温度方法对所述共聚物的以 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团替换 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 的前体测得的。
5. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有低于100℃的 α 转变温度,其中所述 α 转变温度是通过说明书中的T(α)测量方法测得的。
6. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有大于1000的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量。
7. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体还包含有机溶剂。
8. 根据权利要求1所述的含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体还包含催化剂颗粒。
9. 一种催化剂油墨,所述催化剂油墨包含根据权利要求1至8中任一项所述的含氟聚合

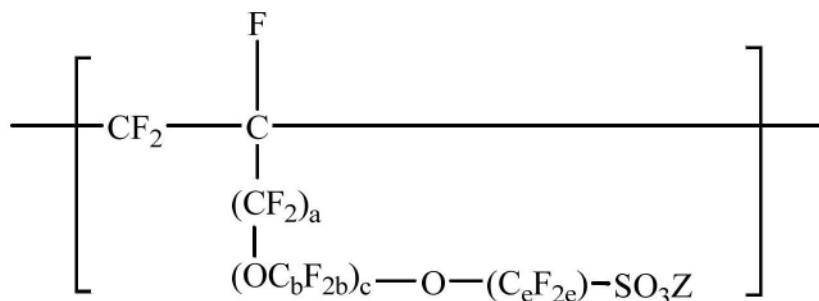
物分散体。

10. 一种制备含氟聚合物分散体的方法, 所述方法包括:

基于组分的总重量计, 组合包含水、有机溶剂和至少10重量%的共聚物的组分, 所述共聚物包含:

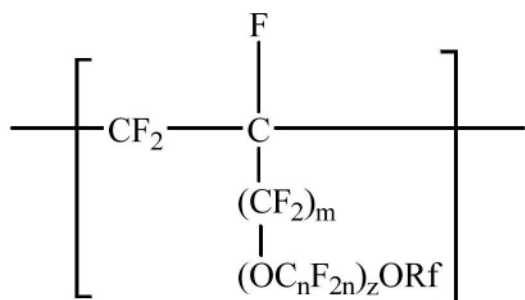
由式 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 表示的二价单元;

由下式独立地表示的二价单元:



其中a为0或1, b为2至8, c为0至2, e为1至8, 并且Z独立地为氢、具有至多四个碳原子的烷基、碱金属阳离子或季铵阳离子; 以及

一种或多种由下式独立地表示的二价单元:



其中Rf为具有1至8个碳原子并且任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团, z为0、1或2, 每个n独立地为1、2、3或4, 并且m为0或1;

其中所述共聚物具有在800至2000范围内的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量, 以及

在环境压力和低于100°C的温度下混合所述组分以制备所述含氟聚合物分散体。

11. 根据权利要求10所述的方法, 所述方法还包括使所述含氟聚合物分散体成型为膜。

12. 根据权利要求10或11所述的方法, 其中当a和c为0时, 则e为3至8。

13. 根据权利要求10或11所述的方法, 其中所述组分还包含催化剂颗粒。

14. 一种聚合物电解质膜, 所述聚合物电解质膜是由根据权利要求1至7中任一项所述的含氟聚合物分散体制备的。

15. 一种膜电极组件, 所述膜电极组件包括根据权利要求14所述的聚合物电解质膜。

含氟聚合物分散体、用于制备含氟聚合物分散体的方法、催化剂油墨和聚合物电解质膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年9月14日提交的美国临时申请62/558,671和62/558,655以及2018年9月13日提交的美国临时申请62/730,648的优先权,这些临时申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 已制备出四氟乙烯和聚氟乙烯氧基单体的共聚物,该共聚物包含磺酰氟侧基。参见例如美国专利3,282,875 (Connolly)、3,718,627 (Grot) 和4,267,364 (Grot)。已制备出氟化烯烃和聚氟烯丙氧基磺酰氟的共聚物。参见例如美国专利4,273,729 (Krespan) 和8,227,139 (Watakabe),以及国际专利申请公布WO 00/24709 (Farnham等人)。这些共聚物的磺酰氟水解形成酸或酸盐提供了离子共聚物,它们也被称为离聚物。

[0004] 据称,某些最近公开的离聚物具有高透氧度。分别参见,例如,美国专利申请公布2017/0183435 (Ino)、2013/0253157 (Takami)、2013/0245219 (Perry)、和2013/0252134 (Takami)、以及美国专利8,470,943 (Watakabe)。

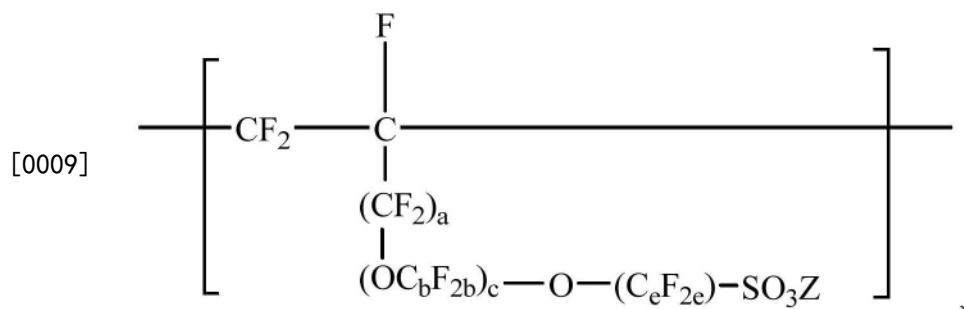
发明内容

[0005] 虽然由四氟乙烯和聚氟乙烯氧基或聚氟烯丙氧基磺酰氟单体制成的离聚物是已知的,但这些材料中的某些是高度结晶的,并且难以以高固体百分比(例如至少20%的固体)分散于普通溶剂(例如水和醇混合物)中。当期望高当量的离聚物时,获得高固体百分比可能是特别具有挑战性的。高固体百分比对于制备用于膜电极组件的较厚的膜是有用的。虽然对于一些应用来说,可期望薄的膜(例如,机动车膜可为约12微米厚),但其他应用需要更厚的膜(例如,大于30微米或大于50微米)。通过使用较高的固体百分比来增加厚度相对于用于积累厚度的多冲程方法来说具有优势。此外,在普通溶剂中提高溶解度可消除使用高沸点溶剂诸如DMF或DMSO的需求,并且允许在离聚物膜的制造过程期间使用较低的制造温度。在膜或电极催化剂颗粒的较低涂覆温度下操作有助于保护整个制造制品。

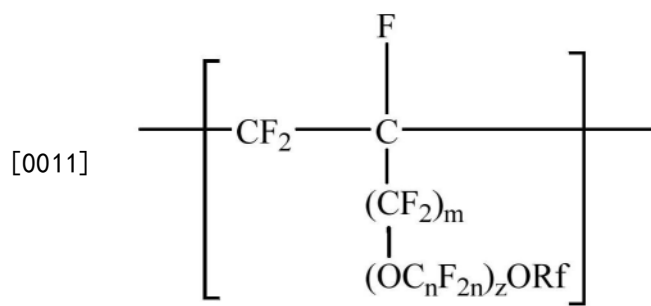
[0006] 针对燃料电池中的膜应用具有低透氢度的易加工离聚物或针对电极应用的高透氧离聚物也是难以获得的。可用于固体聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件包括电极催化剂层,其包含催化剂(例如铂)和离聚物。由于催化剂(例如铂)通常是昂贵的,因此可期望减少催化剂的量。对于用于电极中的离聚物,可期望高透氧度以最小化电阻。在离子催化剂层中,可期望具有高透氧度而不降低离子传导性。

[0007] 除了包含四氟乙烯和含磺酰基的单体单元之外,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物还包含乙烯基醚或烯丙基醚单体单元。包含此类乙烯基醚和烯丙基醚可通过改善分散体中的溶解度而导致通用溶剂中改善的可加工性特征。包含此类单体单元还可通常为燃料电池中的膜应用提供低透氢度或为电极应用提供高透氧度离聚物。共聚物的熔体流动指数和当量通常还提供有利的机械性能和导电性。

[0008] 在一个方面,本公开提供了一种共聚物的水性含氟聚合物分散体,该共聚物包含由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元、由下式独立地表示的二价单元:

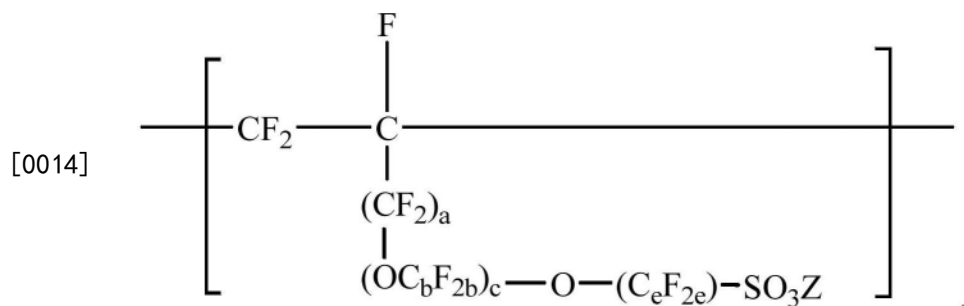


[0010] 以及一种或多种由下式独立地表示的二价单元:

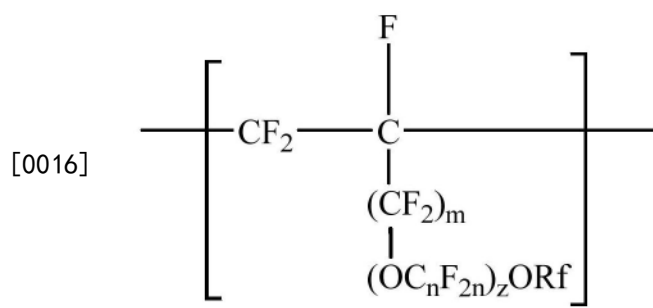


[0012] 在这些式中,a为0或1,b为2至8的数字,c为0至2的数字,e为1至8的数字,前提条件是当a和c为0时,则e为3至8,Z独立地为氢、具有至多四个碳原子的烷基、碱金属阳离子、或季铵阳离子,Rf为具有1至8个碳原子且任选被一个或多个-O-基团打断的直链或支链的全氟烷基基团,z为0、1或2,每个n独立地为1、2、3或4,以及,m为0或1。含氟聚合物分散体包含,基于所述分散体的总重量计,至少10重量%的所述共聚物,并且所述共聚物具有在600至2000范围内的-SO₃Z当量。在265℃温度和5kg承重下测量,所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有至多80克每十分钟的熔体流动指数。在一些实施方案中,分散体还包含有机溶剂。

[0013] 在另一方面,本公开提供了一种制备含氟聚合物分散体的方法。所述方法包括,基于组分的总重量计,组合包含水、有机溶剂和至少10重量%的共聚物的组分,并且在环境温度和压力下混合组分以制备含氟聚合物分散体。本发明提供一种共聚物,所述共聚物包含由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元、独立地由下式表示的二价单元:



[0015] 以及一种或多种由下式独立地表示的二价单元:



[0017] 在这些式中,a为0或1,b为2至8的数字,c为0至2的数字,e为1至8的数字,Z独立地为氢、具有至多四个碳原子的烷基、碱金属阳离子、或季铵阳离子,Rf为具有1至8个碳原子且任选被一个或多个-O-基团打断的直链或支链的全氟烷基基团,z为0、1或2,每个n独立地为1、2、3或4,以及,m为0或1。所述共聚物具有在600至2000范围内的-SO₃Z当量。

[0018] 在本申请中:

[0019] 诸如“一个”、“一种”、“该”和“所述”的术语并非旨在仅指单一实体,而是包括可用于说明的特定示例的一般类别。术语“一个”、“一种”和“该”可与术语“至少一个(种)”互换使用。

[0020] 后接列表的短语“包括(含)……中的至少一个(种)”是指包括(含)该列表中任何一个项目以及该列表中两个或更多个项目的任意组合。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”是指该列表中任何一个项目或者该列表中两个或更多个项目的任意组合。

[0021] “烷基基团”和前缀“烷-”是包含直链和支链基团以及环状基团的。除非另外指明,否则本文中的烷基基团具有至多20个碳原子。环状基团可以是单环或多环的,并且在一些实施方案中,具有3至10个环碳原子。

[0022] 如本文所用,术语“芳基”和“亚芳基”包括碳环芳香环或环体系,例如,具有1、2或3个环并且在环中任选地含有至少一个杂原子(例如,O、S、或N),该环任选地被至多五个取代基所取代,该取代基包括具有至多4个碳原子的一个或多个烷基基团(例如,甲基或乙基),具有至多4个碳原子的烷氧基、卤素(即,氟、氯、溴或碘)、羟基、或硝基。芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯基、苄基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基和噻唑基。

[0023] “亚烷基”为如上定义的“烷基”基团的多价(例如二价或三价)形式。“亚芳基”为如上定义的“芳基”基团的多价(例如二价或三价)形式。

[0024] “芳基亚烷基”是指芳基基团附接到其上的“亚烷基”部分。“烷基亚芳基”是指烷基基团附接到其上的“亚芳基”部分。

[0025] 术语“全氟”和“全氟化”是指其中所有C-H键均被C-F键取代的基团。

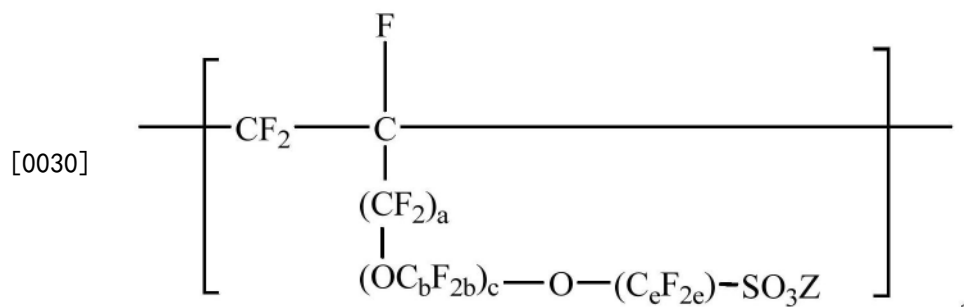
[0026] 例如,相对于全氟烷基或全氟亚烷基基团,短语“被至少一个-O-基团间断”是指在-O-基团的两侧上具有全氟烷基或全氟亚烷基的部分。例如,-CF₂CF₂-O-CF₂-CF₂-为被-O-间断的全氟亚烷基基团。

[0027] 除非另行指出,否则所有数值范围都包括端值以及端值之间的非整数值(例如1至5,包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

具体实施方式

[0028] 根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物包含由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元。在一些实施方案中,基于二价单元的总摩尔数计,共聚物包含至少60摩尔%的由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元。在一些实施方案中,基于二价单元的总摩尔数计,共聚物包含至少65摩尔%、70摩尔%、75摩尔%、80摩尔%或90摩尔%的由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元。通过使包含四氟乙烯(TFE)的组分共聚,将由式-[CF₂-CF₂]-表示的二价单元掺入到共聚物中。在一些实施方案中,基于待聚合的组分的总摩尔数计,待聚合的组分包含至少60摩尔%、65摩尔%、70摩尔%、75摩尔%、80摩尔%或90摩尔%的TFE。

[0029] 根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物包含由下式独立地表示的二价单元:



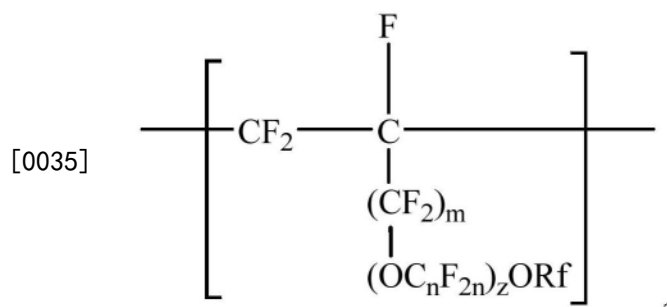
[0031] 在该式中,a为0或1,b为2至8的数值,c为0至2的数值,并且e为1至8的数值。在一些实施方案中,b为2至6或2至4的数值。在一些实施方案中,b为2。在一些实施方案中,e为1至6或2至4的数值。在一些实施方案中,e为2。在一些实施方案中,e为4。在一些实施方案中,c为0或1。在一些实施例中,c为0。在一些实施方案中,c为0,并且e为2或4。在一些实施方案中,c为0,并且e为3至8、3至6、3至4、或4。在一些实施方案中,当a和c为0时,则e为3至8、3至6、3至4、或4。在一些实施方案中,b为3,c为1,并且e为2。在一些实施方案中,可选择a、b、c和e以提供大于2个、至少3个或至少4个碳原子。C_eF_{2e}可为直链或支链的。在一些实施方案中,C_eF_{2e}可写作(CF₂)_e,其是指直链全氟亚烷基基团。当c为2时,两个C_bF_{2b}基团中的b可被独立地选择。然而,在C_bF_{2b}基团内,本领域技术人员将理解b不被独立地选择。C_bF_{2b}可为直链或支链的。在一些实施方案中,C_bF_{2b}可写作(CF₂)_b,其是指直链全氟亚烷基。还是在这一式中,每个Z独立地为氢,具有至多4个、3个、2个或1个碳原子的烷基,碱金属阳离子或季铵阳离子。季铵阳离子可以被氢和烷基基团的任意组合取代,在一些实施方案中,烷基基团独立地具有一至四个碳原子。在一些实施方案中,Z为碱金属阳离子。在一些实施方案中,Z为钠或锂阳离子。在一些实施方案中,Z为钠阳离子。具有由该式表示的二价单元的共聚物可以通过使组分共聚来制备的,该组分包括至少一种由式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”表示的聚氟烯丙氧基或聚氟乙烯氧基化合物,其中b、c和e如上文在其实施方案中的任一项中所定义,并且每个X”独立地为-F、-NZH或-OZ。该式的合适的聚氟烯丙氧基化合物和聚氟乙烯氧基化合物包括CF₂=CF CF₂-O-CF₂-SO₂X”、CF₂=CF CF₂-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF CF₂-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF CF₂-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF CF₂-O-CF₂-CF(CF₃)-O-(CF₂)_e-SO₂X”、CF₂=CF-O-CF₂-SO₂X”、CF₂=CF-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”和CF₂=CF-O-CF₂-CF(CF₃)-O-(CF₂)_e-SO₂X”。在一些实施方案中,由式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”表示的化合物为CF₂=CF CF₂-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF CF₂-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂X”或CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-

SO₂X”。在一些实施方案中,由式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”表示的化合物为CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”或CF₂=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”。在一些实施方案中,由式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”表示的化合物为CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂-SO₂X”或CF₂=CFCF₂-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”。

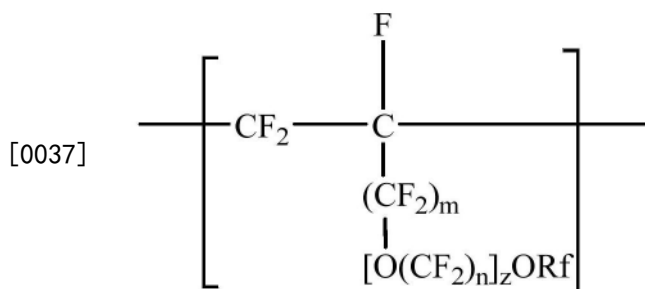
[0032] 由式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”表示的化合物可以通过已知的方法制备的。例如,由式FSO₂(CF₂)_{e-1}-C(O)F或FSO₂(CF₂)_e-(OC_bF_{2b})_{c-1}-C(O)F表示的酰基氟在氟化钾的存在下可以与全氟烯丙基氯、全氟烯丙基溴或全氟烯丙基氟代硫酸盐反应(如美国专利4,273,729 (Krespan) 中所述)以制备式CF₂=CFCF₂-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂F的化合物。式CF₂=CFCF₂-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂F的化合物可以用碱(例如,碱金属氢氧化物或氢氧化铵)水解以提供由式CF₂=CFCF₂-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂Z表示的化合物。

[0033] 在根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的一些实施方案中,氟化二价单元的至少一些衍生自至少一种短链含SO₂X”的乙烯基醚单体。同样,短链含SO₂X”的乙烯基醚单体可为在根据本公开的方法中可用于聚合的组分。由式CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂X”表示(例如由式[CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₃]M(其中M为碱金属)以及CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂NZH表示的那些)的含SO₂X”的短链乙烯基醚单体可通过已知的方法制得。方便地,式[CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₃]M的化合物可以由式FC(O)-CF(CF₃)-O-(CF₂)₂-SO₂F表示的已知化合物分三步制备的。如Gronwald, O.等人;“二氟乙基全氟磺酸盐单体的合成及其应用”;《氟化学杂志》,2008年,第129卷,第535-540页(Gronwald, O., et al; “Synthesis of difluoroethyl perfluorosulfonate monomer and its application”; J. Fluorine Chem., 2008, 129, 535-540)中报道,酰基氟可以与氢氧化钠的甲醇溶液结合以形成二钠盐,该二钠盐可在无水二甘醇二甲醚中干燥并加热以实现羧化。FC(O)-CF(CF₃)-O-(CF₂)₂-SO₂F可以通过四氟乙烷-β-磺内酯的开环和衍生化来制备的,如美国专利4,962,292 (Marraccini等人)中所述。由式CF₂=CF-O-(CF₂)_a-SO₂X”表示的化合物也可以通过使从美国专利6,388,139 (Resnick)中所述的式CF₂Cl-CFCl-O-(CF₂)₂-SO₂F的化合物中消去氢所得的产物水解,并且/或者使美国专利6,624,328 (Guerra)中所述的FSO₂-(CF₂)₃₋₄-O-CF(CF₃)-COO⁻_pM⁺脱羧的产物水解来制备的。式CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂NH₂的化合物可以是例如通过环状砜与一当量的LHMDS的反应来制备的,如Uematsu, N.等人,“新型全氟磺酰胺单体的合成及其应用”,《氟化学杂志》,2006年,第127卷,第1087-1095页(Uematsu, N., et al. “Synthesis of novel perfluorosulfonamide monomers and their application”; J. Fluorine Chem., 2006, 127, 1087-1095)中所述。

[0034] 在根据本公开的含氟聚合物中的共聚物的一些实施方案中,该共聚物包含由下式独立地表示的二价单元



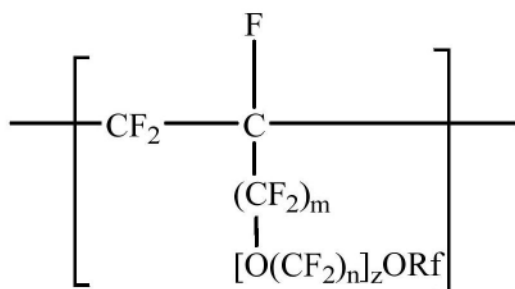
[0036] 在该式中,Rf为具有1至8个碳原子并且任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,z为0、1或2,每个n独立地为1至4,并且m为0或1。在一些实施方案中,n为1、3、或4、或1至3、或2至3、或2至4。在一些实施方案中,当z为2时,一个n为2,并且另一个为1、3或4。在一些实施方案中,当在任何上述式中a为1时,例如,n为1至4、1至3、2至3、或2至4。在一些实施方案中,n为1或3。在一些实施方案中,n为1。在一些实施方案中,n不为3。当z为2时,两个 C_nF_{2n} 基团中的n可被独立地选择。然而,在 C_nF_{2n} 基团内,本领域技术人员将理解n不被独立地选择。 C_nF_{2n} 可为直链或支链的。在一些实施方案中, C_nF_{2n} 为支链的,例如,-CF₂-CF(CF₃)-。在一些实施方案中, C_nF_{2n} 可写作(CF₂)_n,其是指直链全氟亚烷基基团。在这些情况下,该式的二价单元由式



[0038] 表示。在一些实施方案中, C_nF_{2n} 为-CF₂-CF₂-CF₂-。

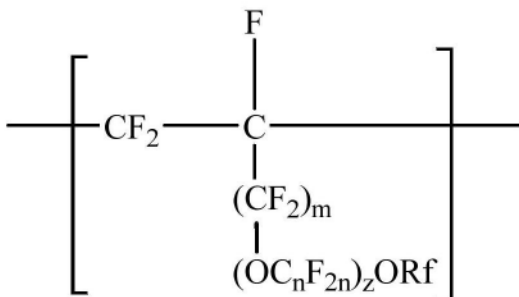
[0039] 在一些实施方案中,(OC_nF_{2n})_z由-O-(CF₂)₁₋₄-[O(CF₂)₁₋₄]₀₋₁表示。在一些实施方案中,Rf为任选地间插有至多4、3或2个-O-基团的具有1至8个(或1至6个)碳原子的直链或支链的全氟烷基基团。在一些实施方案中,Rf为任选地间插有一个-O-基团的具有1至4个碳原子的全氟烷基基团。在一些实施方案中,z为0,m为0,并且Rf1为具有1至4个碳原子的直链或支链全氟烷基。在一些实施方案中,z为0,m为0,并且Rf1为具有3至8个碳原子的支链全氟烷基。在一些实施方案中,m为1,并且Rf为具有3至8个碳原子的支链全氟烷基或具有5至8个碳原子的直链全氟烷基。在一些实施方案中,Rf为具有3至6个或3至4个碳原子的支链全氟烷基。衍生其中m和z为0的这些二价单元的可用全氟烷基乙烯基醚(PAVE)的示例为全氟异丙基乙烯基醚(CF₂=CFOCF(CF₃)₂),也被称为异-PPVE。其他可用PAVE包括全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚和全氟丙基乙烯基醚。

[0040] 二价单元由式



和

[0041]

[illegible]

[0043] 该二价单元由式


$$\left[\text{CF}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ (\text{CF}_2)_m \\ | \\ (\text{OC}_n\text{F}_{2n})_z\text{ORf} \end{array} \right]$$

[0047] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{OSO}_2\text{C1}$ 可以是便利地通过三氯化硼 (BCl_3) 和 $\text{C1SO}_3\text{H}$ 反应以提供 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{C1})_3$ 并且随后使 $\text{B}(\text{OSO}_2\text{C1})_3$ 和六氟丙烯 (HFP) 反应来制备的。 BCl_3 和 $\text{C1SO}_3\text{H}$ 的反应可例

如通过在低于50℃下向气态BCl₃中,或在一些情况下在低于环境温度下向浓缩BCl₃中逐滴添加纯ClSO₂H来进行。所述反应可在至少-20℃、-10℃、0℃、10℃或20℃且至多30℃、40℃或50℃的温度下进行。向BCl₃中添加ClSO₂H可以按(例如)将混合物的温度保持在10℃或低于10℃的速率进行。在真空下除去挥发性起始物质之后,可将B(OSO₂Cl)₃以白色粉末的形式分离。然后可使B(OSO₂Cl)₃悬浮或溶解于溶剂中,并且在低于50℃下,在一些实施方案中在低于环境温度下添加HFP。例如,反应可在至少-20℃、-10℃、0℃、10℃或20℃且至多30℃、40℃或50℃的温度下进行。合适的溶剂包括卤化溶剂(例如,二氯甲烷或氟利昂-113)。在一些实施方案中,溶剂为非芳族溶剂。可使用常规方法将CF₂=CF-CF₂-OSO₂Cl分离并且任选地纯化。

[0048] 将组分组合以提供CF₂=CF-CF₂-OSO₂CF₃,该组分包含M(OSO₂CF₃)₃和六氟丙烯(HFP),其中M为Al或B。Al(OSO₂CF₃)₃可例如从化学品供应商诸如德国卡尔斯鲁厄的abcr公司(abcr GmbH(Karlsruhe,Germany))和密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich(St.Louis, Missouri))商购获得。BCl₃和CF₃SO₃H的反应可用于提供B(OSO₂CF₃)₃。BCl₃和CF₃SO₃H的反应可例如通过在低于50℃下向气态BCl₃中,或在一些情况下在低于环境温度下向浓缩BCl₃中逐滴添加纯CF₃SO₃H来进行。所述反应可在至少-20℃、-10℃、0℃、10℃或20℃且至多30℃、40℃或50℃的温度下进行。向BCl₃中添加CF₃SO₃H可以按例如将混合物的温度保持在10℃或低于10℃的速率进行。在真空下除去挥发性起始物质之后,可将B(OSO₂CF₃)₃以白色粉末的形式分离。

[0049] B(OSO₂CF₃)₃可在高于0℃的温度下与HFP组合。在一些实施方案中,反应可在至多50℃、40℃、30℃、20℃或10℃的温度下进行。该反应可在高于0℃至10℃的范围内,在一些实施方案中在2℃至10℃的范围内,并且在一些实施方案中在4℃至8℃的范围内温度下进行。在低于28℃的温度下,在一些实施方案中,在高于25℃至27℃范围内的温度下,将反应混合物与水混合。然后可使用常规方法(例如,分离有机级分、在干燥剂上干燥、过滤和蒸馏)来分离和任选地纯化反应产物。产物CF₂=CF-CF₂-OSO₂CF₃可以75%收率分离,这是优于在Petrov, V.A.,《氟化学杂质》,1995年,第73卷,第17-19页中报导的收率的改善(Petrov, V.A., J. Fluorine Chem. 1995, 73, 17-19)。

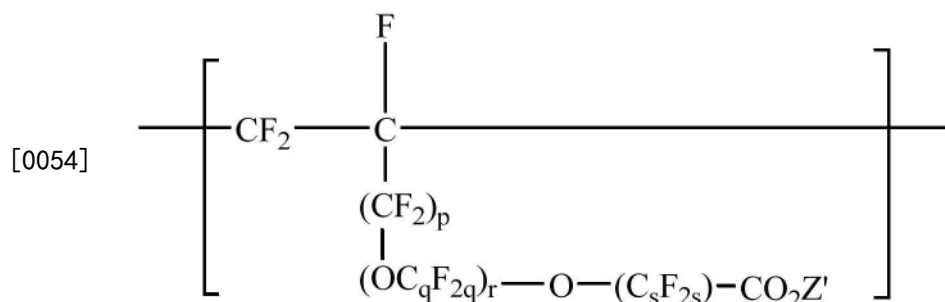
[0050] 上文在它们的实施方案中的任一项中描述的乙烯基醚和烯丙基醚可以任何可用的量,在一些实施方案中基于可聚合组分的总量计以至多20摩尔%、15摩尔%、10摩尔%、7.5摩尔%、或5摩尔%、至少3摩尔%、4摩尔%、4.5摩尔%、5摩尔%、或7.5摩尔%、或者在3摩尔%至20摩尔%、4摩尔%至20摩尔%、4.5摩尔%至20摩尔%、5摩尔%至20摩尔%、7.5摩尔%至20摩尔%、或5摩尔%至15摩尔%范围内的量存在于待聚合的组分中。因此,根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物可以任何可用的量,在一些实施方案中基于二价单元的总摩尔数计以至多20摩尔%、15摩尔%、10摩尔%、7.5摩尔%、或5摩尔%、至少3摩尔%、4摩尔%、4.5摩尔%、5摩尔%、或7.5摩尔%、或者在3摩尔%至20摩尔%、4摩尔%至20摩尔%、4.5摩尔%至20摩尔%、5摩尔%至20摩尔%、7.5摩尔%至20摩尔%、或5摩尔%至15摩尔%范围内的量包含衍生自这些乙烯基醚和烯丙基醚的二价单元。

[0051] 在根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的一些实施方案中,该共聚物包含二价单元,该二价单元衍生自至少一种由式C(R)₂=CF-Rf₂独立地表示的氟化烯烃。这些氟化二价单元由式-[CR₂-CFRf₂]-表示。在式C(R)₂=CF-Rf₂和-[CR₂-CFRf₂]-中,Rf₂为氟或具

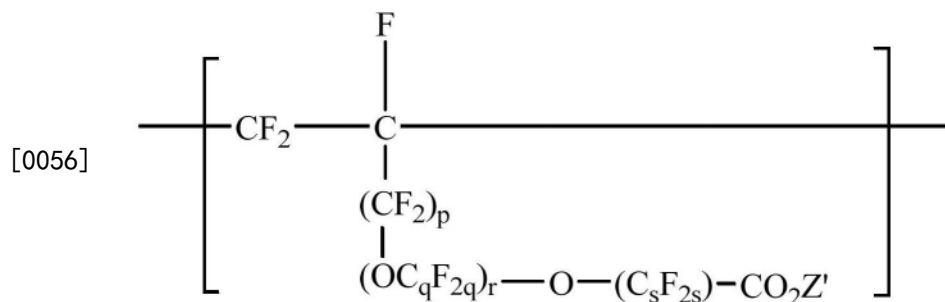
有1至8个碳原子,在一些实施方案中1至3个碳原子的全氟烷基,并且每个R独立地为氢、氟或氯。可用作聚合的组分的氟化烯烃的一些示例包括六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)和部分氟化的烯烃(例如偏二氟乙烯(VDF)、四氟丙烯(R1234yf)、五氟丙烯和三氟乙烯)。在一些实施方案中,共聚物包含衍生自三氟氯乙烯的二价单元或衍生自六氟丙烯的二价单元中的至少一种。基于二价单元的总摩尔数计,由式-[CR₂-CFRf₂]-表示的二价单元可以任何可用的量,在一些实施方案中以至多10摩尔%、7.5摩尔%或5摩尔%的量存在于共聚物中。

[0052] 在根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的一些实施方案中,共聚物基本上不含VDF单元,并且待共聚的组分基本上不含VDF。例如,在高于8的pH下,VDF可发生脱氟化氢,并且可用于从待聚合的组分中排除VDF。“基本上不含VDF”可意味着VDF以小于1摩尔%(在一些实施方案中,小于0.5摩尔%、0.1摩尔%、0.05摩尔%或0.01摩尔%)的量存在于待聚合的组分中。“基本上不含VDF”包括不含VDF。

[0053] 本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物可包含由下式独立地表示的二价单元:



[0055] 其中p为0或1,q为2至8,r为0至2,s为1至8,并且Z'为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子。在一些实施方案中,q为2至6或2至4的数值。在一些实施例中,q为2。在一些实施方案中,s为1至6或2至4的数值。在一些实施方案中,s为2。在一些实施方案中,s为4。在一些实施方案中,r为0或1。在一些实施例中,r为0。在一些实施方案中,r为0,并且s为2或4。在一些实施方案中,q为3,r为1,并且s为2。 C_sF_{2s} 可为直链或支链的。在一些实施方案中, C_sF_{2s} 可写作 $(\text{CF}_2)_s$,其是指直链全氟亚烷基。当r为2时,两个 C_qF_{2q} 基团中的q可被独立地选择。然而,在 C_qF_{2q} 基团内,本领域技术人员将理解q不被独立地选择。每个Z'独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子。季铵阳离子可以被氢和烷基基团的任意组合取代,在一些实施方案中,烷基基团独立地具有一至四个碳原子。在一些实施方案中,Z'为碱金属阳离子。在一些实施方案中,Z'为钠或锂阳离子。在一些实施方案中,Z'为钠阳离子。基于二价单元的总摩尔数计,由下式表示的二价单元



[0057] 可以任何可用的量,在一些实施方案中以至多10摩尔%、7.5摩尔%或5摩尔%的量存在于共聚物中。

[0058] 本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物也可包含衍生自由式 $X_2C=CY-(CW_2)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW_2)_p-CY=CX_2$ 表示的双烯烃的单元。在该式中,X、Y和W中的每一者独立地为氟、氢、烷基、烷氧基、聚氧基烷基、全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚氧基烷基,m和p独立地为0至15的整数,并且n、o独立地为0或1。在一些实施方案中,X、Y和W各自独立地为氟、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、氢、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 。在一些实施方案中,X、Y和W各自为氟(例如,如在 $CF_2=CF-O-R_F-O-CF=CF_2$ 和 $CF_2=CF-CF_2-O-R_F-O-CF_2-CF=CF_2$ 中)。在一些实施方案中,n和o为1,并且双烯烃为二乙烯基醚、二烯丙基醚或乙烯基-烯丙基醚。 R_F 表示直链或支链全氟亚烷基或全氟聚氧基亚烷基或亚芳基,该亚芳基可以是非氟化的或氟化的。在一些实施方案中, R_F 为具有1至12、2至10或3至8个碳原子的全氟亚烷基。亚芳基可具有5至14、5至12或6至10个碳原子并且可以是非取代的或被一个或多个氟以外的卤素、全氟烷基(例如 $-CF_3$ 和 $-CF_2CF_3$)、全氟烷氧基(例如 $-O-CF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$)、全氟聚氧基烷基(例如, $-OCF_2OCF_3$; $-CF_2OCF_2OCF_3$),氟化的、全氟化的或非氟化的苯基或苯氧基取代;该苯基或苯氧基可被一个或多个全氟烷基、全氟烷氧基、全氟聚氧基烷基基团、一个或多个不是氟的卤素、或它们的组合物取代。在一些实施方案中, R_F 为亚苯基或一氟亚苯基、二氟亚苯基、三氟亚苯基或四氟亚苯基,其中在邻位、对位或间位中连接有醚基团。在一些实施方案中, R_F 为 CF_2 ; $(CF_2)_q$, 其中q为2、3、4、5、6、7或8; CF_2-O-CF_2 ; $CF_2-O-CF_2-CF_2$; $CF(CF_3)CF_2$; $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2$; $CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)CF_2$; 或 $(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF_2$ 。双烯烃可引入长支链,如美国专利申请公布2010/0311906 (Lavallée等人)中所述。上文在它们的实施方案中的任一项中描述的双烯烃可以任何可用的量,在一些实施方案中基于可聚合组分的总量计以至少2摩尔%、1摩尔%或0.5摩尔%的量并且以至少0.1摩尔%的量存在于待聚合的组分中。

[0059] 本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物也可包含衍生自非氟化单体的单元。合适的非氟化单体的示例包括乙烯、丙烯、异丁烯、乙基乙烯基醚、苯甲酸乙烯酯、乙基烯丙基醚、环己基烯丙基醚、降冰片二烯、巴豆酸、巴豆酸烷基酯、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯和羟丁基乙烯基醚。可使用这些非氟化单体的任意组合。在一些实施方案中,待聚合的组分还包括丙烯酸或甲基丙烯酸,并且本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物包含衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸的单元。

[0060] 通常,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物不包括在主链中包含氟化碳原子和氧原子的环状结构(即,包含此类环状结构的二价单元)。

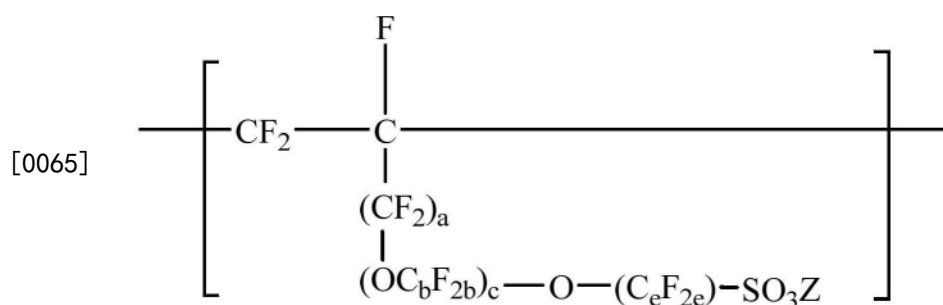
[0061] 在一些实施方案中,例如,根据下文描述的方法,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物可以由磺酰氟化合物(其中在上述由式 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X''$ 表示的化合物中的任一种中, X'' 为F)制备的。具有 $-SO_2F$ 基团的共聚物与碱性氢氧化物(例如LiOH、NaOH或KOH)溶液的水解提供 $-SO_3Z$ 基团,其随后可被酸化成为 SO_3H 基团。具有 $-SO_2F$ 基团的共聚物用水和蒸汽处理可形成 SO_3H 基团。因此,具有 $-SO_2F$ 基团的本公开的共聚物(即,其中X为F)是用于制备本公开的其他共聚物的有用中间体。

[0062] 在一些实施方案中,根据本公开的方法包括使组分共聚,该组分包括至少一种由式 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OCF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_3Z$ 表示的化合物,其中Z、b、c和e如上文在它们的实施方案中的任一项中所定义。在一些实施方案中,Z为碱金属阳离子。在一些实施方案中,Z为钠或锂阳离子。在一些实施方案中,Z为钠阳离子。在一些实施方案中,由式 $CF_2=CF$

$(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_3\text{Z}$ 表示的化合物为 $\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

[0063] 根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物可具有至多2000、1900、1800或1750的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量。在一些实施方案中,共聚物具有至少600、700、800、900、950或1000的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量。在一些实施方案中,共聚物具有在600至2000、800至2000、950至2000、或1000至2000范围内的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量。一般来讲,共聚物的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量是指含有一摩尔 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 基团的共聚物的重量,其中Z如上文在其实施方案中的任一项中所定义。在一些实施方案中,共聚物的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量是指将中和一当量碱的共聚物的重量。在一些实施方案中,共聚物的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量是指含有一摩尔磺酸根基团(即 $-\text{SO}_3^-$)的共聚物的重量。降低共聚物的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量倾向于增加共聚物的质子导电性,但倾向于降低其结晶度,这可能损害共聚物的机械特性(例如,抗张强度)。因此,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量通常并且有利地提供对共聚物的电特性和机械特性要求的平衡。可使用例如下面实施例中示出的公式,由共聚物中单体单元的摩尔比来计算当量。

[0064] 基于二价单元的总量计,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物可具有至多30摩尔%的由式

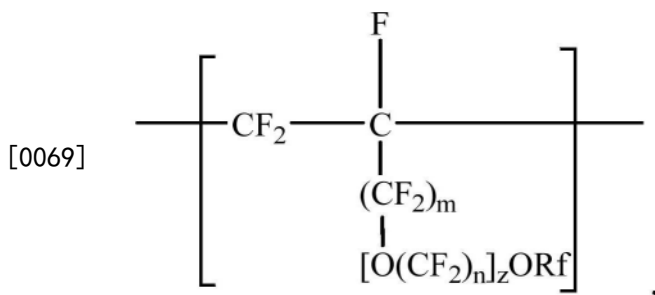


[0066] 表示的二价单元。在一些实施方案中,基于这些二价单元的总量计,共聚物包含至多25摩尔%或20摩尔%的这些二价单元。在一些实施方案中,基于组分的总量计,在本文所述方法中共聚的组分在上文描述的它们的实施方案中的任一项中可包含至多30摩尔%的至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}'$ 表示的化合物。在一些实施方案中,基于组分的总量计,组分包含至多25摩尔%或20摩尔%的由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}'$ 表示的化合物。

[0067] 根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的分子量可通过所述共聚物的其中 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 被替换为 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的变体的熔体粘度或熔体流动指数(MFI,例如,265°C/5kg)来表征。在一些实施方案中,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物具有至多80克每10分钟、70克每10分钟、60克每10分钟、50克每10分钟、40克每10分钟、30克每10分钟、或20克每10分钟的MFI。在一些实施方案中,根据本公开的含氟聚合物中的共聚物具有至多15克/10分钟或至多12克/10分钟的MFI。当MFI为至多80克/10分钟、70克/10分钟、60克/10分钟、50克/10分钟、40克/10分钟、30克/10分钟、20克/10分钟、15克/10分钟或12克/10分钟时,良好的机械特性得以实现。可通过调节在聚合期间使用的引发剂和/或链转移剂的量(它们中的两者均影响共聚物的分子量和分子量分布)来影响共聚物的MFI。MFI还可通过引发剂加入聚合中的速率来控制。单体组合物的变体也可影响MFI。为了本公开的目的,根据以下实施例中描述的测试方法来测量MFI。应当指出的是,在270°C/2.16kg下测量的约20克/10分钟的MFI将提供在265°C/5kg下测量的43克/10分钟的MFI。一般来讲,当在265°C/5kg下测量MFI时,获得超过

两倍于在270℃/2.16kg下测量的MFI的值。

[0068] 本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物一般被认为是离聚物。离聚物通常表现出在其中离子簇紧密缔合的状态和其中那些簇之间的相互作用已被弱化的状态之间的热转变。该转变被描述为 α 转变,并且转变温度为 $T(\alpha)$ 。具有较高 $T(\alpha)$ 的离聚物在高温下通常比具有较低 $T(\alpha)$ 的对应材料具有更大的机械完整性。因此,为获得离聚物的高可耐受温度,离聚物可期望相对高的 $T(\alpha)$ 。在一些实施方案中,本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的 α 分散温度 $T(\alpha)$ 为至少95℃、100℃、105℃、110℃或115℃。然而,我们已发现,降低 $T(\alpha)$ 可增加透氧度,并且选择 $T(\alpha)$ 以获得机械完整性和透氧度的平衡可为有用的。在一些实施方案中,本公开的共聚物的 α 分散温度 $[T(\alpha)]$ 为至多110℃、105℃、或100℃、或小于100℃,在一些实施方案中为至多99.5℃或99℃。在一些实施方案中,本公开的共聚物的 α 分散温度 $[T(\alpha)]$ 为至少室温(例如25℃),在一些实施方案中,为至少60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃或95℃。在一些实施方案中,本公开的共聚物的 α 分散温度 $[T(\alpha)]$ 在60℃至100℃、70℃至100℃、80℃至100℃、90℃至100℃、或95℃至100℃的范围内。在一些实施方案中,本公开的共聚物的 α 分散温度 $[T(\alpha)]$ 在60℃至99.5℃、70℃至99.5℃、80℃至99.5℃、90℃至99.5℃、或95℃至99.5℃的范围内。在一些实施方案中,本公开的共聚物的 α 分散温度 $[T(\alpha)]$ 在60℃至99℃、70℃至99℃、80℃至99℃、90℃至99℃、或95℃至99℃的范围内。在本公开的共聚物中,各种因素会影响 $[T(\alpha)]$ 。例如,当选择a、b、c和e以在磺酰基取代的二价单元的侧链中提供大于2个、至少3个或至少4个碳原子时,可达到至多100℃的 $T(\alpha)$ (例如在80℃至100℃、90℃至100℃、或95℃至100℃的范围内)。另外,当选择m、m'、n、z、Rf和Rf₁以在由下式表示的二价单元的侧链中提供大于2个、至少3个、或至少4个碳原子和/或至少一个或2个氧原子时



[0070] 可达到至多100℃的 $T(\alpha)$ (例如在80℃至100℃、90℃至100℃、或95℃至100℃的范围内)。包含超过3摩尔%、4摩尔%、4.5摩尔%、5摩尔%或7.5摩尔%的这些二价单元可用于达到在这些范围内的 $T(\alpha)$ 。另外,存在于离聚物中的阳离子影响 $T(\alpha)$ 。因此,可例如通过离子交换来改变本公开的共聚物的 $T(\alpha)$ 。

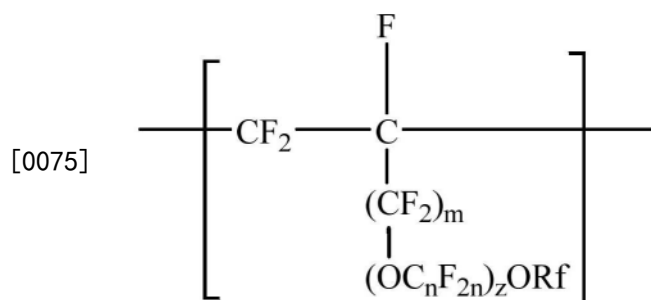
[0071] 因为伴随着该转变的聚合物物理特性变化,动态力学分析(DMA)是用于测量 $T(\alpha)$ 的有用工具。DMA样品室可设置成扭转、压缩或张紧。出于本公开的目的,通过在以下实施例中描述的方法来测量 $T(\alpha)$ 。由于 $T(\alpha)$ 随不同的阳离子而变化,因此出于本公开的目的, $T(\alpha)$ 被理解为当Z为氢时的 $T(\alpha)$ 。

[0072] 玻璃化转变温度(T_g)通常定义为聚合物内的无定形聚合物或无定形区域从玻璃状材料(低于 T_g)转变成橡胶态材料(高于 T_g)的温度。气体扩散速率与聚合物中的自由体积相关[参见例如“聚合物中的扩散”,马塞尔·德克尔出版社(纽约),1996年(Diffusion in

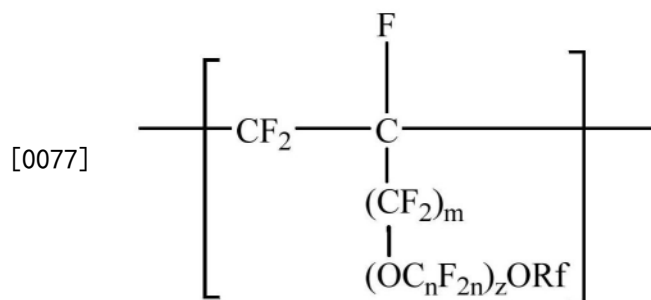
Polymers, Marcel Dekker (New York), 1996), 由P. Neogi编辑]。自由体积随温度的升高而增加, 当高于聚合物的 T_g 时尤其如此。气体的分子传输越高, 操作温度超过聚合物 T_g 的程度越大。因此, 具有相对低 T_g 的聚合物对于需要气体扩散的应用可能是期望的。在一些实施方案中, 在本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物中, 可选择a、b、c和e以在磺酰基取代的二价单元的侧链中提供大于2个、至少3个或至少4个碳原子, 以达到更低的 T_g 。在一些实施方案中, 所述共聚物的其中 $-SO_3Z$ 被替换为 $-SO_2F$ 的变体具有低于 30°C 、低于室温或至多 25°C 、 20°C 、 15°C 或 10°C 的 T_g 。由于聚合物的多个本体物理特性在玻璃态相对于橡胶态方面是不同的, 因此可使用多种方法来测量 T_g 。差示扫描量热法 (DSC) 和膨胀测定法检测聚合物在两种状态下的热容量和热膨胀的变化, 而诸如热机械分析 (TMA) 和动态力学分析 (DMA) 的方法检测两种状态下物理特性的差异。出于本公开的目的, 通过在以下实施例中描述的方法来测量 T_g 。

[0073] 在一些实施方案中, 本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物具有相对高的 $T(\alpha)$ (例如, 至少 100°C 、 105°C 、 110°C 、 115°C 、 120°C 或 125°C) 或相对低的 T_g (例如至多 25°C 、 20°C 、 15°C 或 10°C , 如对于共聚物的其中 $-SO_3Z$ 被替换为 $-SO_2F$ 的变体所测量的) 中的至少一者。在一些实施方案中, 本公开的共聚物具有相对低的 $T(\alpha)$ (例如至多 110°C 、 105°C 、 100°C 、 99.5°C 或 99°C) 或相对低的 T_g (例如至多 25°C 、 20°C 、 15°C 或 10°C) 中的至少一者。在一些实施方案中, 本公开的共聚物具有相对高的 $T(\alpha)$ (例如, 至少 100°C 、 105°C 、 110°C 、 115°C 、 120°C 或 125°C) 和相对低的 T_g (例如至多 25°C 、 20°C 、 15°C 或 10°C , 如对于共聚物的其中 $-SO_3Z$ 被替换为 $-SO_2F$ 的变体所测量的) 两者。在一些实施方案中, 本公开的共聚物具有相对低的 $T(\alpha)$ (例如至多 110°C 、 105°C 、 100°C 、 99.5°C 或 99°C) 和相对低的 T_g (例如至多 25°C 、 20°C 、 15°C 或 10°C) 两者。

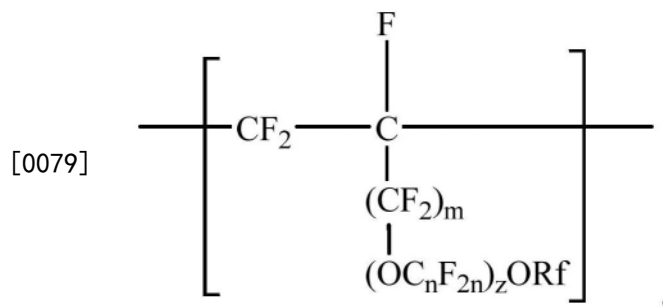
[0074] 本文所公开的共聚物的高透氧度可用于改善例如燃料电池的效率。根据本公开的含氟聚合物分散体中的共聚物通常对燃料电池应用具有可用的透氧度。透氧度可通过本领域已知的方法测量, 包括下文实施例中所述的时间滞后方法。如下文实施例1和比较例A的比较所示, 添加由下式表示的二价单元



[0076] 与不包含这些单元的可比较共聚物相比, 共聚物的透氧度可增加四倍。可比较的可指以当量类似于本公开的共聚物。当 z 为1或2时, 添加由下式表示的二价单元



[0078] 与不包含这些单元的可比较共聚物相比,共聚物的透氧度可出乎意料地增加一个数量级。因此,当 z 为1或2时,添加由下式表示的二价单元



[0080] 与当 z 为0时相比,共聚物的透氧度可出乎意料地增加到更大程度。

[0081] 制备共聚物的方法可通过自由基聚合进行。方便地,在一些实施方案中,制备本文所公开的含氟聚合物分散体中的共聚物的方法包括自由基含水乳液聚合。

[0082] 在制备共聚物的方法的一些实施方案中,水溶性引发剂(例如,高锰酸钾或过氧化硫酸盐)可用于开始聚合过程。过氧化硫酸的盐(诸如过硫酸铵或过硫酸钾)可单独应用或在还原剂诸如亚硫酸氢盐或亚硫酸盐(例如在均授予Grootaert的美国专利5,285,002和5,378,782中公开的氟化亚硫酸盐)或羟基甲烷亚硫酸的钠盐(以商品名“RONGALIT”由美国新泽西州的巴斯夫化学公司(BASF Chemical Company, New Jersey, USA)销售)的存在下应用。引发剂和还原剂(如果存在)的选择将影响共聚物的端基。基于含水聚合介质计,引发剂和还原剂的浓度范围可在0.001重量%至5重量%的范围内变化。

[0083] 在制备该共聚物的方法的一些实施方案中,通过在聚合过程期间生成 SO_3^- 自由基,将 $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 端基引入根据本公开的共聚物中。当在亚硫酸盐或亚硫酸氢盐(例如,亚硫酸钠或亚硫酸钾)的存在下使用过氧化硫酸的盐时,在聚合过程期间生成 SO_3^- 自由基,从而产生 $-\text{SO}_3^-$ 端基。可能有用的是添加金属离子以催化或加速 $-\text{SO}_3^-$ 自由基的形成。通过改变亚硫酸盐或亚硫酸氢盐相对于过氧化硫酸盐的化学计量,可改变 $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 端基的量。

[0084] 上述大多数引发剂和可用于聚合的任何乳化剂具有最佳pH范围,在该pH范围内它们表现出最高的效率。另外,对于根据本公开的方法,pH可以被选择成使得式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}'$ 的化合物以盐形式进行聚合(其中 Z' 为碱金属阳离子或铵阳离子),并维持共聚物的盐形式。出于这些原因,可使用缓冲剂。缓冲剂包含磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐(例如, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NaHCO_3)缓冲剂或任何其它酸或碱,诸如氨或碱金属氢氧化物。在一些实施方案中,共聚在至少8、高于8、至少8.5或至少9的pH下进行。基于含水聚合介质计,引发剂和缓冲剂的浓度范围可在0.01重量%至5重量%的范围内变化。在一些实施方案中,将一定量的氨添加到反应混合物中,以将pH调节到至少8、高于8、至少8.5或至少9。

[0085] 典型的链转移剂如 H_2 、低级烷烃、醇、醚、酯和 CH_2Cl_2 可用于制备根据本公开的共聚物和离聚物。主要经由链转移终止导致约2.5或更小的多分散度。在根据本公开的方法的一些实施方案中,聚合在没有任何链转移剂的情况下进行。有时可在不存在链转移剂的情况下实现更低的多分散度。对于小转化率,重组通常导致约1.5的多分散度。

[0086] 可用的聚合温度可在 $20^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 的范围内。通常,聚合在 $30^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 、 $40^{\circ}C$ 至 $100^{\circ}C$ 、或 $50^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$ 的温度范围内进行。聚合压力通常在 $0.4MPa$ 至 $2.5MPa$ 、 $0.6MPa$ 至 $1.8MPa$ 、 $0.8MPa$ 至 $1.5MPa$ 的范围内,并且在一些实施方案中,在 $1.0MPa$ 至 $2.0MPa$ 的范围内。氟化单体诸如HFP可预装入并给料到反应器中,如例如在《现代含氟聚合物》,John Scheirs 编辑,威利父子出版社,1997年,第241页(Modern Fluoropolymers, ed. John Scheirs, Wiley&Sons, 1997, p. 241)中所述。由式 $CF_2=CF(OC_nF_{2n})_zORf$ 表示的全氟烷氧基烷基乙烯基醚和由式 $CF_2=CFCF_2(OC_nF_{2n})_zORf$ 表示的全氟烷氧基烷基烯丙基醚(其中 n 、 z 和 Rf 如上文在其实施方案中任一个中所定义的)通常为液体并且可喷到反应器中或直接添加、蒸发或原子化。

[0087] 为方便起见,在制备共聚物的方法的一些实施方案中,可在不具有乳化剂(例如,不具有氟化乳化剂)的情况下进行聚合过程。令人惊讶的是,已发现,即使大量掺入液态全氟烷氧基烷基乙烯基醚或全氟烷氧基烷基烯丙基醚或双烯烃,也无需氟化乳化剂来确保适当掺入这些单体。可能有用的是,将由式 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2X$ 表示的化合物和非官能共聚单体(例如,全氟烷氧基烷基乙烯基醚或全氟烷氧基烷基烯丙基醚或双烯烃)作为均质混合物给料以聚合。在一些实施方案中, $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_2F$ 中的一些(例如至多5ppm)有可能水解以获得“原位”乳化剂。有利地,该方法可在不存在任何其它氟化乳化剂的情况下进行。

[0088] 然而,在一些实施方案中,可使用全氟化或部分氟化的乳化剂。一般来讲,这些氟化的乳化剂相对于聚合物在约0.02重量%至约3重量%的范围内存在。如通过动态光散射技术所测定,用氟化的乳化剂制备的聚合物颗粒的平均直径通常在约10纳米(nm)至约500nm范围内,并且在一些实施方案中,平均直径在约50nm至约300nm范围内。合适的乳化剂的示例包括具有式 $[R_f-O-L-COO^-]_iX^{i+}$ 的全氟化的和部分氟化的乳化剂,其中 L 表示部分氟化或完全氟化的直链亚烷基基团或脂族烃基基团, R_f 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团,或被一个或多个氧原子间断的部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, X^{i+} 表示具有化合价 i 的阳离子,并且 i 为1、2或3。(参见例如授予Hintzer等人的美国专利7,671,112)。合适的乳化剂的附加示例还包括具有下式的全氟化聚醚乳化剂:式 $CF_3-(OCF_2)_x-O-CF_2-X'$,其中 x 具有1至6的值,并且 X' 表示羧酸基团或其盐;和式 $CF_3-O-(CF_2)_3-(OCF(CF_3)-CF_2)_y-O-L-Y'$,其中 y 具有0、1、2或3的值, L 表示选自 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 和 $-CF_2CF_2-$ 的二价连接基团,并且 Y' 表示羧酸基团或其盐。(参见,例如,授予Hintzer等人的美国专利公布2007/0015865)。其它合适的乳化剂包括全氟化聚醚乳化剂,其具有式 $R_f-O(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$,其中 R_f 为 $C_bF_{(2b+1)}$;其中 b 为1至4, A 为氢原子、碱金属或 NH_4 ,并且 x 为1至3的整数。(参见,例如,授予Hintzer等人的美国专利公布2006/0199898)。合适的乳化剂还包括具有式 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ 的全氟化乳化剂,其中 A 为氢原子、碱金属或 NH_4 , b 为3至10的整数,并且 x 为0或1至3的整数。(参见,例如,授予Hintzer等人的美国专利公布2007/0117915)。另外的合适的乳化剂包括如授予Morgan等人的美国专利6,429,258中所述的氟化聚醚乳化剂,以及全氟化或部分氟

化的烷氧基酸及其盐,其中全氟烷氧基的全氟烷基组分具有4至12个碳原子,或7至12个碳原子。(参见例如授予Morgan的美国专利4,621,116)。合适的乳化剂还包括具有式 $[R_f-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-COO-]_iX^{i+}$ 的部分氟化的聚醚乳化剂,其中 R_f 表示任选地被一个或多个氧原子间断的部分或完全氟化的脂族基团,t为0或1,并且x为0或1, X^{i+} 表示化合价为i的阳离子,并且i为1、2或3。(参见,例如,授予Hintzer等人的美国专利公布2007/0142541)。另外的合适的乳化剂包括全氟化或部分氟化的含醚乳化剂,如在各自授予Tsuda等人的美国专利公布2006/0223924、2007/0060699和2007/0142513,以及授予Morita等人的2006/0281946中所述。也可使用氟烷基,例如具有6至20个碳原子的全氟烷基羧酸及其盐,诸如全氟辛酸铵(APFO)和全氟壬酸铵(参见例如授予Berry的美国专利2,559,752)。方便地,在一些实施方案中,制备根据本公开的共聚物的方法可以在不存在这些乳化剂中的任一种或它们的任意组合的情况下进行。

[0089] 如果使用氟化乳化剂,则如果需要,可如授予Obermeier等人的美国专利5,442,097、授予Felix等人的美国专利6,613,941、授予Hintzer等人的美国专利6,794,550、授予Burkard等人的美国专利6,706,193和授予Hintzer等人的美国专利7,018,541中所述,从含氟聚合物胶乳除去或回收利用乳化剂。

[0090] 在一些实施方案中,所获得的共聚物胶乳通过阴离子交换过程或阳离子交换过程中的至少一种来纯化,以在凝固或喷雾干燥之前除去官能共聚单体、阴离子和/或阳离子(下文所述)。如本文所用,术语“纯化”是指至少部分地除去杂质,而不管是否完全除去。可能构成杂质的阴离子物质包括例如氟化物、来自表面活性剂和乳化剂的阴离子残基(例如全氟辛酸盐),以及由式 $CF_2=CF(CF_2)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO_3Z$ 表示的化合物。然而,应当指出的是,可能不期望从分散体中除去离子含氟聚合物。可用的阴离子交换树脂通常包括具有与各种阴离子(例如,卤离子或氢氧根离子)配对的多个阳离子基团(例如,烷基季铵基团)的聚合物(通常为交联的)。当与含氟聚合物分散体接触时,分散体中的阴离子杂质变得与阴离子交换树脂缔合。在阴离子交换步骤之后,例如通过过滤将所得的阴离子交换后的分散体与阴离子交换树脂分开。据美国专利7,304,101(Hintzer等人)报道,阴离子水解后的含氟聚合物不会明显地固定在阴离子交换树脂上,这将导致凝固和/或材料损失。阴离子交换树脂可从多个来源商购获得。如果阴离子交换树脂不是氢氧化物形式,则在使用前它可以至少部分地或完全转化成氢氧化物盐形式。这通常通过用氨水或氢氧化钠溶液处理阴离子交换树脂来完成。通常,使用凝胶型阴离子交换树脂比用大孔阴离子交换树脂获得更好的收率。

[0091] 由上述聚合得到的阳离子杂质的示例包括一种或多种碱金属阳离子(例如, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、铵、烷基季铵、碱土金属阳离子(例如, Mg^{2+} 、 Ca^{2+})、锰阳离子(例如, Mn^{2+})和III族金属阳离子中的一种或多种。可用的阳离子交换树脂包括具有多个阴离子或酸性基团侧基的聚合物(通常是交联的),诸如例如聚磺酸盐或聚磺酸、聚羧酸盐或聚羧酸。可用的磺酸阳离子交换树脂的示例包括磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、磺化交联苯乙烯聚合物、苯酚-甲醛-磺酸树脂和苯-甲醛-磺酸树脂。羧酸阳离子交换树脂为有机酸阳离子交换树脂,诸如羧酸阳离子交换树脂。阳离子交换树脂可从多个来源商购获得。阳离子交换树脂通常以它们的酸或它们的钠盐形式在商业上供应。如果阳离子交换树脂不是酸式(即质子化形式),则它可以至少部分地或完全转化成酸式,以便避免通常不期望地将其它阳离子引入分散体

中。这种到酸式的转化可通过本领域熟知的手段,例如通过用任何足够强的酸处理来实现。

[0092] 如果使用阴离子交换和阳离子交换两种过程进行含氟聚合物分散体的纯化,则阴离子交换树脂和阳离子交换树脂可单独使用或如例如在具有阴离子交换树脂和阳离子交换树脂两者的混合树脂床的情况下组合使用。

[0093] 为了使获得的共聚物胶乳凝固,可使用通常用于含氟聚合物胶乳凝固的任何凝固剂,并且其可以例如水溶性盐(例如氯化钙、氯化镁、氯化铝或硝酸铝)、酸(例如硝酸、盐酸或硫酸)或水溶性有机液体(例如乙醇或丙酮)。以每100份胶乳的质量计,待添加凝固剂的量可以在0.001质量份至20质量份的范围内,例如在0.01质量份至10质量份的范围内。另选地或除此之外,胶乳可例如用均化器冷冻以用于凝固或机械凝固,如美国专利5,463,021(Beyer等人)中所述。另选地或除此之外,胶乳可通过添加聚阳离子来凝固。其还可用于避免酸和碱土金属盐作为凝固剂,以避免金属污染。为了避免完全凝固和任何来自凝固剂的污染物,在聚合和任选的离子交换纯化后喷雾干燥胶乳可用于提供固体共聚物。

[0094] 凝固的共聚物可通过过滤来收集并用水洗涤。洗涤水可以例如离子交换水、纯水或超纯水。洗涤水的量按质量计可以为共聚物或离聚物的1倍至5倍,由此可以通过一次洗涤充分地减少附接到共聚物的乳化剂的量。

[0095] 制备的共聚物可具有小于50ppm的金属离子含量,在一些实施方案中小于25ppm、小于10ppm、小于5ppm或小于1ppm的金属离子含量。具体地,可降低金属离子诸如碱金属、碱土金属、重金属(例如,镍、钴、锰、镉和铁)的含量。为了实现小于50ppm、25ppm、10ppm、5ppm或1ppm的金属离子含量,聚合可以在不存在添加的金属离子的情况下进行。例如,不使用过硫酸钾(过硫酸铵的常见替代引发剂或共引发剂),并且可使用上述机械凝固和冷冻凝固,而不是用金属盐凝固。还可使用如美国专利5,182,342(Feiring等人)中公开的有机引发剂。为了实现如此低的离子含量,如上文所述,可以使用离子交换,并且用于聚合和洗涤的水可为去离子水。

[0096] 共聚物的金属离子含量可在共聚物燃烧并且将残余物溶解在酸性含水溶液中之后通过火焰原子吸收光谱法来测量。对于钾作为分析物,检测下限小于1ppm。

[0097] 在制备共聚物的方法的一些实施方案中,也可通过悬浮聚合来进行自由基聚合。悬浮聚合通常将产生至多数毫米的粒度。

[0098] 用于制备本文所公开的含氟聚合物分散体的共聚物的方法可包括:使包括含有 SO_2F 的乙烯基或烯丙基醚(例如, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$)的组分共聚;从聚合物分散体中分离固体;使聚合物水解;通过离子交换纯化任选地纯化聚合物;以及干燥所得的聚合物。在一些实施方案中,制备共聚物的方法包括:使包括至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 表示的化合物的组分共聚;通过离子交换纯化任选地纯化共聚物;以及喷雾干燥所得的分散体。本方法可方便地消去分离固体聚合物和水解的步骤,从而得到更高效且更经济有效的方法。

[0099] 在根据本公开的方法中待聚合的组分可包含多于一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 表示的化合物。当存在多于一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 表示的化合物时,a、b、c、e和Z中的每一者可被独立地选择。在这些实施方案中的一些中,每个Z独立地为碱金属阳离子或季铵阳离子。

[0100] 在一些情况下,由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_3\text{Z}$ 表示的化合物不是由

式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物原位制备的。在一些实施方案中,在本文所公开的方法中待聚合的组分基本上不含由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物。就这一点而言,“基本上不含由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物”可意指在本文所公开的方法中待聚合的组分不含由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物,或者此类化合物基于组分的总量计以至多5摩尔%、4摩尔%、3摩尔%、2摩尔%、1摩尔%、0.5摩尔%、0.1摩尔%、0.05摩尔%或0.01摩尔%的量存在。

[0101] 在其他实施方案中,本公开的共聚物可以通过使由式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物和氟化单体共聚来制备的,如上文在它们的实施方案中的任一项中所述。在这些实施方案中, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_a-(\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c-\text{O}-(\text{C}_e\text{F}_{2e})-\text{SO}_2\text{F}$ 中的一些(例如至多5ppm)有可能水解以获得如上文所述的“原位”乳化剂。

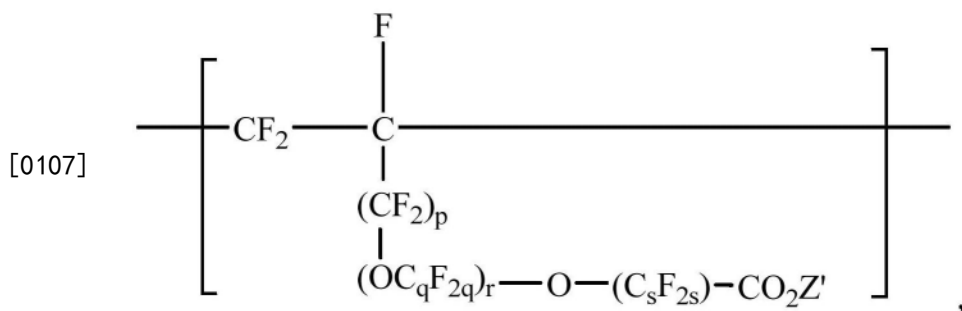
[0102] 用无机引发剂(例如过硫酸盐、 KMnO_4 等)通过含水乳液聚合获得的含氟聚合物通常具有高数目的不稳定碳基端基(例如,多于200个 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{COF}$ 端基/ 10^6 个碳原子,其中M为氢、金属阳离子或 NH_2)。对于可用于例如电化学电池中的氟化离聚物,该效应随着磺酸盐当量降低而自然地增加。这些羰基端基容易受到过氧化物自由基攻击,这降低了氟化离聚物的氧化稳定性。在燃料电池、电解池或其它电化学电池操作期间,可形成过氧化物。这会降解氟化离聚物,并相应地缩短给定电解质膜的操作寿命。

[0103] 当聚合时,可用于根据本公开的含氟聚合物分散体的共聚物可具有至多400个 $-\text{COOM}$ 和 $-\text{COF}$ 端基/ 10^6 个碳原子,其中M独立地为烷基、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。有利的是,在一些实施方案中,根据本公开的共聚物具有至多200个不稳定端基/ 10^6 个碳原子。不稳定端基为 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{COF}$ 基团,其中M为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。在一些实施方案中,共聚物具有至多150、100、75、50、40、30、25、20、15或10个不稳定端基/ 10^6 个碳原子。不稳定端基的数目可使用下文所述的方法,通过傅里叶变换红外光谱来测定。在一些实施方案中,当聚合时,根据本公开的共聚物具有至多50个(在一些实施方案中至多40个、30个、25个、20个、15个或10个)不稳定端基/ 10^6 个碳原子。

[0104] 可用于根据本公开的一些实施方案的含氟聚合物分散体的共聚物具有 $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 端基。如上文所述, $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 端基可通过在聚合过程期间生成 SO_3^- 自由基而引入根据本公开的共聚物中。

[0105] 在一些实施方案中,减少不稳定端基的数目可通过在上文所公开的方法中在盐或拟卤化物的存在下进行聚合来实现,如美国专利7,214,740 (Lochhaas等人)中所述。合适的盐可包括氯阴离子、溴阴离子、碘阴离子或氰根阴离子,以及钠阳离子、钾阳离子或铵阳离子。用于自由基聚合的盐可为均质盐或不同盐的共混物。可用的拟卤化物的示例为含腈化合物,其提供腈端基。拟卤化物含腈化合物具有一个或多个腈基团,并且以与其中腈基团被卤素取代的化合物相同的方式起作用。合适的拟卤化物含腈化合物的示例包括 NC-CN 、 NC-S-S-CN 、 NCS-CN 、 Cl-CN 、 Br-CN 、 I-CN 、 NCN=NCN 、以及它们的组合。在自由基聚合期间,盐的反应性原子/基团或拟卤化物的腈基团化学键合至含氟聚合物的主链的至少一端。这提供 CF_2Y^1 端基而不是羰基端基,其中 Y^1 为氯、溴、碘或腈。例如,如果在 KCl 盐的存在下进行自由基聚合,则所提供的端基中的至少一种将为 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基。另选地,如果在 NC-CN 拟卤化物的存在下进行自由基聚合,则所提供的端基中的至少一种将为 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 端基。

[0106] 用氟气进行后氟化还可用于处理不稳定端基和任何伴随的降解。含氟聚合物的后氟化可将-COOH、酰胺、氢化物、-COF、-CF₂Y¹以及其它非全氟化端基或-CF=CF₂转化为-CF₃端基。后氟化可以按任何方便的方式进行。后氟化可方便地在介于20℃和250℃之间,在一些实施方案中在150℃至250℃或70℃至120℃范围内的温度下和10Kpa至1000KPa的压力下进行,其中氮气/氟气混合物的比率为75-90:25-10。反应时间可在约四小时至约16小时的范围内。在这些条件下,最不稳定的碳基端基被除去,然而-SO₂X基团大部分保留并转化为-SO₂F基团。在一些实施方案中,当上述非氟化单体用作聚合反应中的单体时或当根据本公开的共聚物包含由下式独立地表示的二价单元时,不进行后氟化:



[0108] 如上文在它们的实施方案中的任一项中所述。

[0109] 上述端基-CF₂Y¹中的基团Y¹与氟气具有反应性,这减少了在这些实施方案中后氟化共聚物所需的时间和能量。我们还发现,共聚物中存在碱金属阳离子增加不稳定羧酸端基的分解速率并且因此如果需要,形成更容易、更快且更便宜的后续后氟化步骤。

[0110] 一些常规的含氟聚合物可能是难以分散的。可用于将含氟聚合物分散在期望介质中的技术是增加含氟聚合物的稀释分散体的浓度。例如,美国专利申请公布2017/0183435 (Ino) 报道通过在160℃高压釜中在50重量%的乙醇水溶液的溶液中加入固体含氟聚合物电解质来制备含氟聚合物电解质溶液,同时搅拌五小时以获得固体浓度为5重量%的含氟聚合物电解质溶液。在减压下浓缩提供固体浓度为20重量%的含氟聚合物电解质溶液。

[0111] 相比之下,本公开的方法允许将本文所公开的共聚物以至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的浓度直接分散在水和有机溶剂的溶液中而不需要增量浓缩。在一些实施方案中,本公开的方法允许将本文所公开的共聚物以至多30重量%、40重量%或50重量%的浓度直接分散在水和有机溶剂的溶液中而不需要增量浓缩。对于本公开的方法,应当理解,基于组分的总重量计,组合包含至少10重量%的共聚物的组分是指在组合组分的任何搅拌之前,当该组分最初组合时(例如,当首先将有机溶剂添加到含氟聚合物的含水分散体中时)的共聚物的浓度。在本公开的方法的一些实施方案中,Z为氢。可用于制备本公开的含氟聚合物分散体的适合有机溶剂的示例包括:低级醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇)、多元醇(例如乙二醇、丙二醇、甘油)、醚(例如四氢呋喃和二氧杂环己烷)、二甘醇二甲醚、聚乙二醇醚、醚乙酸酯、乙腈、丙酮、二甲基亚砜(DMSO)、N,N二甲基乙酰胺(DMA)、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基咪唑烷酮、丁内酯、六甲基磷酰三胺(HMPT)、异丁基甲基酮、环丁砜以及它们的组合。在一些实施方案中,可在至多0.2MPa或0.15MPa的压力下,在至多100℃、90℃、80℃、70℃、60℃、50℃或40℃的温度下加热共聚物、水和有机溶剂。有利的是,含氟聚合物分散体也可以是在环境温度和压力下制备的。还有利的是,即使具有高浓度的共聚物,根据本

发明的含氟聚合物分散体也具有可用的粘度。

[0112] 本公开的含氟聚合物分散体可用于例如制造在燃料电池或其他电解池中使用的催化剂油墨和聚合物电解质膜。膜电极组件 (MEA) 是质子交换膜燃料电池 (诸如氢燃料电池) 的中心元件。燃料电池是通过燃料 (诸如氢气) 与氧化剂 (诸如氧气) 的催化化合产生能够使用的电能。典型的 MEA 包括聚合物电解质膜 (PEM) (也被称为离子传导性膜 (ICM))，该聚合物电解质膜用作固体电解质。PEM 的一面与阳极电极层接触，并且相反面与阴极电极层接触。每个电极层包含电化学催化剂，该电化学催化剂通常包括铂金属。气体扩散层 (GDL) 有利于气体向阳极和阴极电极材料传输和从阳极和阴极电极材料传输并传导电流。GDL 也可以被称为流体传输层 (FTL) 或扩散器/电流收集器 (DCC)。阳极和阴极电极层可以催化剂油墨的形式施加到 GDL，并且所得涂覆的 GDL 与 PEM 夹置，以形成五层 MEA。另选地，可将阳极和阴极电极层以催化剂墨的形式施加到 PEM 的相反侧，并且所得催化剂涂覆的膜 (CCM) 与两个 GDL 夹置，以形成五层 MEA。有关催化剂油墨的制备及其在膜组件中的用途的细节可见于例如美国专利公布 2004/0107869 (Velamakanni 等人) 中。在典型的 PEM 燃料电池中，在阳极处经由氢的氧化形成质子，并且质子横跨 PEM 传输到阴极以与氧反应，从而在连接电极的外部电路中引起电流流动。PEM 在反应气体之间形成耐用的、无孔的、非导电性机械屏障，但它也易于传递 H^+ 离子。

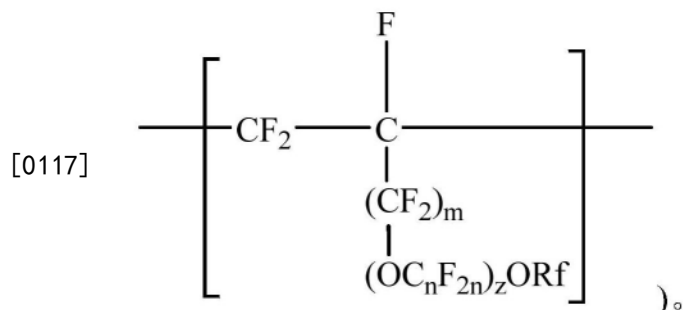
[0113] 本公开的含氟聚合物分散体可用作并且/或者可用于制备催化剂油墨组合物。在一些实施方案中，含氟聚合物分散体还包含催化剂颗粒 (例如，金属颗粒或碳负载金属颗粒)。可使用多种催化剂。通常使用碳载催化剂颗粒。典型的碳载催化剂颗粒为 50 重量% 至 90 重量% 的碳和 10 重量% 至 50 重量% 的催化剂金属，该催化剂金属通常包含铂作为阴极以及 2:1 重量比的铂和钌作为阳极。然而，其他金属可为有用的，例如金、银、钯、铱、铑、钌、铁、钴、镍、铬、钨、锰、钒以及它们的合金。为了制备 MEA 或 CCM，可通过任何合适的方式将催化剂施加到 PEM，包括手工方法和机械方法两种，包括手工刷、缺口棒涂、液压轴承模涂、线绕棒涂、液压轴承涂覆、狭槽进料刮涂、三辊涂覆或贴花转移。可在一次施加中或在多次施加中实现涂覆。有利的是，根据本公开的含氟聚合物分散体可用于制备具有一个施加涂层的催化剂层。可将催化剂油墨直接施加到 PEM 或 GDL，或者可将催化剂油墨施加到转移基底、干燥、并且之后作为贴花施加到 PEM 或 FTL。

[0114] 在一些实施方案中，催化剂油墨包含本文所公开的共聚物，其浓度为基于催化剂油墨的总重量计至少 10 重量%、15 重量% 或 20 重量% 以及至多 30 重量%。在一些实施方案中，催化剂油墨包含催化剂颗粒，其量为基于催化剂油墨的总重量计至少 10 重量%、15 重量% 或 20 重量% 以及至多 50 重量%、40 重量% 或 30 重量%。可将催化剂颗粒添加到如上文在其实施方案中的任一项中所述制备的含氟聚合物分散体中。所得催化剂油墨可例如通过加热进行混合。例如，可选择催化剂油墨中的固体百分比以获得期望的流变学特性。可用于包含在催化剂油墨中的合适的有机溶剂的示例包括低级醇 (例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇)、多元醇 (例如、乙二醇、丙二醇、甘油)、醚 (例如四氢呋喃和二氧杂环己烷)、二甘醇二甲醚、聚乙二醇醚、醚乙酸酯、乙腈、丙酮、二甲基亚砜 (DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMA)、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基咪唑烷酮、丁内酯、六甲基磷酰三胺 (HMPT)、异丁基甲基酮、环丁砜以及它们的组合。在一些实施方案中，催化剂油墨含有 0 重量% 至 50 重量% 的低级醇和 0 重量% 至 20

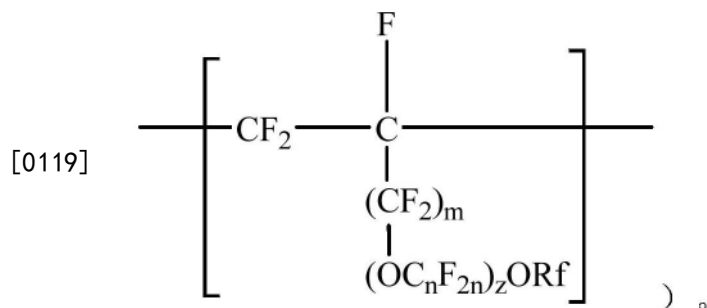
重量%的多元醇。此外,油墨可含有0%至2%的合适的分散剂。

[0115] 在一些实施方案中,含氟聚合物分散体可用于制备聚合物电解质膜。含氟聚合物分散体可通过任何合适的方法(包括浇注、模塑和挤出)成型为聚合物电解质膜。通常,该膜由含氟聚合物分散体浇注,并且然后干燥、退火或这两者。共聚物可由悬浮液浇注。可使用任何合适的浇注方法,包括棒涂、喷涂、缝涂和刷涂。在形成之后,可将膜退火,通常在120℃或更高,更通常130℃或更高,最通常150℃或更高的温度下退火。在根据本公开的方法的一些实施方案中,可通过以下获得聚合物电解质膜:获得含氟聚合物分散体、通过离子交换纯化任选地纯化该分散体、以及浓缩该分散体以制备膜。通常,如果将使用含氟聚合物分散体来形成膜,则共聚物的浓度有利地为高的(例如,至少20重量%、30重量%或40重量%)。通常添加水混溶性有机溶剂以促进膜形成。水混溶性溶剂的示例包括低级醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇)、多元醇(例如乙二醇、丙二醇、甘油)、醚(例如四氢呋喃和二氧杂环己烷)、醚乙酸酯、乙腈、丙酮、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基咪唑烷酮、丁内酯、六甲基磷酰三胺(HMPT)、异丁基甲基酮、环丁砜以及它们的组合。

[0116] 本公开提供了膜电极组件,其包括包含本公开的含氟聚合物分散体和/或由本公开的含氟聚合物分散体制备的催化剂油墨或由本公开的含氟聚合物分散体制备的聚合物电解质膜中的至少一者。在一些实施方案中,聚合物电解质膜和催化剂油墨使用本文所公开的共聚物的实施方案。催化剂油墨和聚合物电解质膜可使用相同或不同的共聚物。在一些实施方案中,催化剂油墨包含本公开的含氟聚合物分散体和/或是由本公开的含氟聚合物分散体制备的,并且聚合物电解质膜包含常规共聚物(例如,不包含一种或多种由下式独立地表示的二价单元的二价单元的共聚物):



[0118] 在一些实施方案中,聚合物电解质膜是由本公开的含氟聚合物分散体制备的,并且催化剂油墨包含常规共聚物(例如,不包含一种或多种由下式独立地表示的二价单元的二价单元的共聚物):



[0120] 在本公开的含氟聚合物分散体的一些实施方案中,在膜形成之前将铈、锰或钪或

者一种或多种氧化铈或氧化锆化合物中的至少一种的盐添加到酸式共聚物中。通常,铈、镨或钕和/或氧化铈或氧化锆化合物的盐与共聚物充分混合或溶解在该共聚物内,以实现基本上均匀的分布。

[0121] 铈、镨或钕的盐可包含任何合适的阴离子,包括氯离子、溴离子、氢氧根离子、硝酸根离子、磺酸根离子、乙酸根离子、磷酸根离子和碳酸根离子。可存在多于一种阴离子。可存在其它盐,包括包含其它金属阳离子或铵阳离子的盐。当阳离子交换在过渡金属盐和酸式离聚物之间进行时,可能期望的是,除去由释出质子和初始的盐阴离子结合形成的酸。因此,可能有用的是,使用生成挥发性或可溶性酸的阴离子,例如氯离子或硝酸根离子。镨阳离子可处于任何合适的氧化态,包括 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,但最通常为 Mn^{2+} 。钕阳离子可处于任何合适的氧化态,包括 Ru^{3+} 和 Ru^{4+} ,但最通常为 Ru^{3+} 。铈阳离子可处于任何合适的氧化态,包括 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。虽然不希望受理论的约束,但据信铈、镨或钕阳离子继续存在于聚合物电解质中,因为它们与聚合物电解质的阴离子基团中的 H^+ 离子交换,并且与那些阴离子基团缔合。此外,据信多价铈、镨或钕阳离子可以在聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联,从而进一步增加聚合物的稳定性。在一些实施方案中,该盐可以固体形式存在。阳离子可以两种或更多种形式的组合存在,包括溶剂化阳离子、与聚合物电解质膜的结合阴离子基团缔合的阳离子以及结合在盐沉淀中的阳离子。基于聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量计,所添加的盐的量通常为介于0.001和0.5之间,更通常介于0.005和0.2之间,更通常介于0.01和0.1之间,并且更通常介于0.02和0.05之间的电荷当量。有关将阴离子共聚物与铈、镨或钕阳离子结合的其它细节可见于各自授予Frey等人的美国专利7,575,534和8,628,871。

[0122] 氧化铈化合物可以含有(IV)氧化态的铈、(III)氧化态的铈或这两者,并且可为结晶或无定形的。氧化铈可为例如 CeO_2 或 Ce_2O_3 。氧化铈可基本上不含金属铈或者可含有金属铈。氧化铈可为例如在金属铈颗粒上的薄氧化反应产物。氧化铈化合物可含有或者可不含有其它金属元素。包括氧化铈的混合金属氧化物化合物的示例包括固体溶液(诸如氧化锆-二氧化铈)和多组分氧化物化合物(诸如铈酸钡)。希望不受理论的约束,据信氧化铈可通过在键合的阴离子基团之间螯合并形成交联来加强聚合物。基于共聚物的总重量计,所添加氧化铈化合物的量通常介于0.01重量%和5重量%之间,更通常介于0.1重量%和2重量%之间,并且更通常介于0.2重量%和0.3重量%之间。相对于聚合物电解质膜的总体积,氧化铈化合物通常以小于1体积%,更通常小于0.8体积%,并且更通常小于0.5体积%的量存在。氧化铈可为任何合适尺寸的颗粒,在一些实施方案中,为介于1nm和5000nm之间、200nm至5000nm、或500nm至1000nm的尺寸的颗粒。有关包含氧化铈化合物的聚合物电解质膜的其它细节可见于美国专利8,367,267(Frey等人)。

[0123] 在一些实施方案中,聚合物电解质膜可具有至多90微米、至多60微米或至多30微米的厚度。较薄的膜可以对离子通道提供较小的阻力。在燃料电池的使用中,这导致较低的运转温度和较大的可用能量输出。较薄的膜必须由在使用中保持其结构完整性的材料制成。

[0124] 在一些实施方案中,本公开的含氟聚合物分散体可被吸收到多孔支承基质中,通常为具有至多90微米、至多60微米或至多30微米厚度的薄膜形式。可以使用将聚合物吸收到支承基质的孔中的任何合适方法,包括过压、真空、芯吸和浸渍。在一些实施方案中,共聚

物在交联时嵌入基质中。可以使用任何合适的支承基质。通常,支承基质是非导电的。通常,支承基质是由含氟聚合物构成的,更通常地,该含氟聚合物是全氟化的。典型的基质包括多孔聚四氟乙烯(PTFE),诸如双轴拉伸的PTFE幅材。在另一个实施方案中,可将填料(例如,纤维)添加到聚合物中以增强膜。

[0125] 为了制备MEA,可通过任何合适的方式将GDL施加到CCM的任一侧。可以使用任意合适的GDL实施本发明。通常,GDL由包括碳纤维的片状材料构成。通常,GDL为碳纤维构造,该碳纤维构造选自织造碳纤维构造和非织造碳纤维构造。可用于实施本公开的碳纤维构造可包括Toray™碳纸、SpectraCarb™碳纸、AFN™非织造碳布和Zoltek™碳布。GDL可用各种材料涂布或浸渍,包括碳颗粒涂布、亲水处理和疏水处理,诸如用聚四氟乙烯(PTFE)涂布。

[0126] 在使用中,通常把根据本公开的MEA夹置在两块刚性板(称为分配板,也称为双极板(BPP)或单极板)之间。与GDL类似,分配板通常为导电的。分配板通常是由碳复合材料、金属或镀覆金属材料制备的。分配板从MEA电极表面来回分配反应物或产物流体,通常通过划刻、碾磨、模制或模压在面对MEA的一个或多个表面中的一个或多个流体传导通道来分配。这些通道有时被称作流场。分配板可以使流体在层叠的两个连续MEA之间来回分配,其中一面引导燃料到第一MEA的阳极,同时另一面引导氧化剂到下一MEA的阴极(并除去产物水),因而也称为“双极板”。另选地,分配板可以仅在一侧具有通道,以使流体仅仅在该侧的MEA上来回分配,这可称为“单极板”。典型的燃料电池组包括若干与双极板交替层叠的MEA。

[0127] 另一种类型的电化学装置为电解池,其使用电产生化学变化或化学能。电解池的一个例子是氯碱膜槽,其中水性氯化钠被阳极和阴极之间的电流电解。电解质被经受苛刻条件的膜分隔成阳极电解质部分和阴极电解质部分。在氯碱膜槽中,苛性氢氧化钠收集在阴极电解质部分,氢气在阴极部分产生,氯气从阳极处氯化钠富集的阳极电解质部分产生。本公开的含氟聚合物分散体可用于例如制造在氯碱膜池或其他电解池中使用的催化剂油墨和电解质膜。

[0128] 根据本公开的共聚物也可用作其他电化学电池(例如锂离子电池)中电极的粘结剂。为了制备电极,可将粉末状活性成分分散在具有共聚物的溶剂中,并将其涂覆到金属箔基底或集电器上。所得的复合电极在粘附至金属基底的聚合物粘结剂中包含粉末状活性成分。用于制备负极的可用活性材料包括主族元素和导电粉末(诸如石墨)的合金。用于制备负极的可用活性材料的示例包括氧化物(氧化锡)、碳化合物(例如,人造石墨、天然石墨、土壤黑铅、膨胀石墨和鳞片石墨)、碳化硅化合物、氧化硅化合物、硫化钛以及碳化硼化合物。用于制备正极的可用活性材料包括锂化合物,诸如 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 以及 LiCoO_2 。电极还可包括导电稀释剂和增粘剂。

[0129] 包含本文所公开的共聚物作为粘结剂的电化学电池可通过将正极和负极中的至少一者放置在电解质中来制得。通常,微孔隔板可用于防止负极直接与正极接触。一旦电极从外部连接,就可在电极处发生锂化和脱锂化,从而生成电流。在锂离子电池中可以采用多种电解质。代表性的电解质含有一种或多种锂盐以及固体、液体或凝胶形式的电荷传输介质。锂盐的示例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(乙二酸)硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、以及它们的组合。固体电荷传输介质的示例包括聚合物介质,诸如聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、含氟共聚物、聚丙烯腈、它们的组合以及本领域技术

人员熟悉的其它固体介质。液体电荷传输介质的示例包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)、四氢呋喃、二氧戊环、它们的组合以及本领域技术人员熟悉的其它介质。电荷传输介质凝胶的示例包括描述于美国专利6,387,570 (Nakamura等人)和6,780,544 (Noh)中的那些。电解质可包含其它添加剂(例如,助溶剂或氧化还原化学校)。

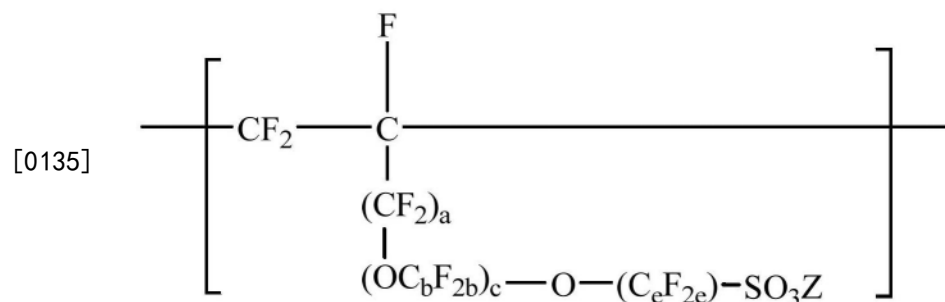
[0130] 电化学电池可用作可充电蓄电池并且可用于多种装置中,包括便携式计算机、平板计算机显示器、个人数字助理、移动电话、电动化装置(例如,个人或家用电器和车辆)、仪器、照明装置(例如,闪光灯)以及加热装置。电化学电池中的一个或多个可以组合以提供电池组。

[0131] 本公开的一些实施方案

[0132] 在第一实施方案中,本公开提供包含水和共聚物的含氟聚合物分散体,所述共聚物包含:

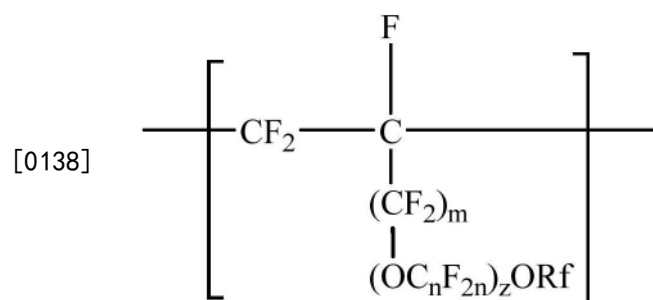
[0133] 由式 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 表示的二价单元;

[0134] 由下式独立地表示的二价单元:



[0136] 其中a为0或1,b为2至8,c为0至2,e为1至8,前提条件是当a和c为0时,则e为3至8,并且Z独立地为氢、具有至多四个碳原子的烷基、碱金属阳离子或季铵阳离子;以及

[0137] 一种或多种由下式独立地表示的二价单元:



[0139] 其中Rf为具有1至8个碳原子并且任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团,z为0、1或2,每个n独立地为1、2、3或4,并且m为0或1;

[0140] 其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少10重量%的所述共聚物,其中所述共聚物具有在600至2000范围内的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量,并且其中所述共聚物的其中 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 被替换为 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的变体具有在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多80克每十分钟的熔体流动指数。

[0141] 在第二实施方案中,本公开提供了第一实施方案所述的含氟聚合物分散体,其中b为2或3,c为0或1,并且e为4。

[0142] 在第三实施方案中,本公开提供了第一实施方案所述的含氟聚合物分散体,其中b为2或3,c为1,并且e为2或4。

[0143] 在第四实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第三实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中当a为0时,则n不为3。

[0144] 在第五实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第四实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中z为1或2, C_nF_{2n} 为 $(CF_2)_n$,并且n为1、2或3。

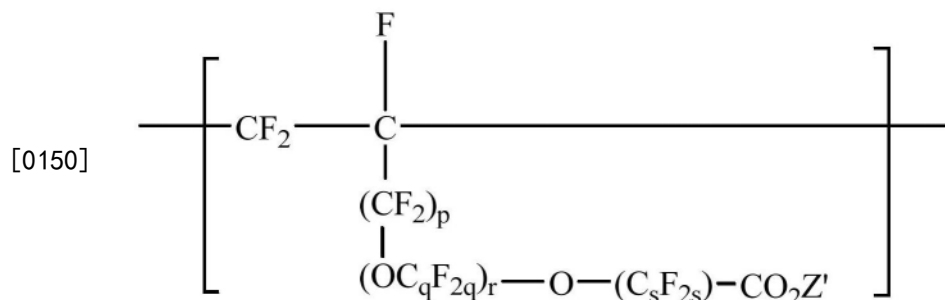
[0145] 在第六实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第五实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中至少一个n为1。

[0146] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第六实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物还包含衍生自三氟氯乙烯的二价单元或衍生自六氟丙烯的二价单元中的至少一种。

[0147] 在第八实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第七实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有至少100°C的 α 转变温度[T(α)]。

[0148] 在第九实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第七实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有至多100°C或小于100°C的T(α)。

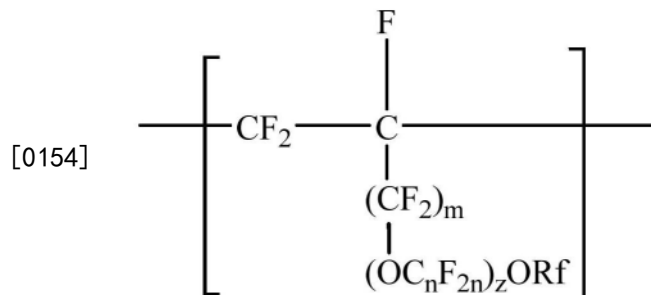
[0149] 在第十实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第九实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物还包含由下式独立地表示的单元:



[0151] 其中p为0或1,q为2至8,r为0至2,s为1至8,并且Z'为氢、具有至多四个碳原子的烷基基团、碱金属阳离子或季铵阳离子。

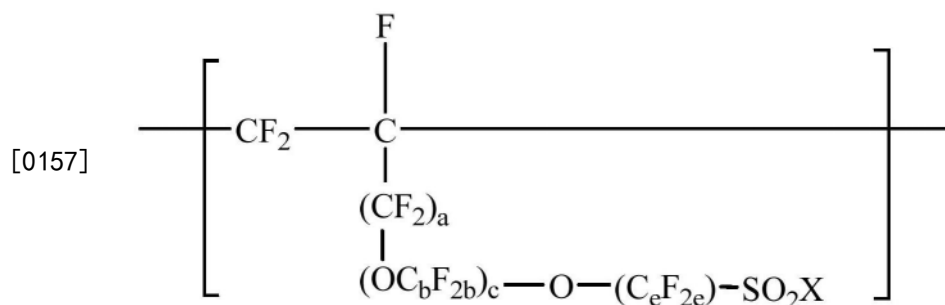
[0152] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中基于所述共聚物的二价单元的总量计,所述二价单元包含至少60摩尔%的 $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}^-$ 。

[0153] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十一实施方案中任一项所述的氟化分散体,其中基于所述共聚物中的二价单元的总摩尔数计,由式



[0155] 独立地表示的二价单元以至多20摩尔%或至多15摩尔%、或者以3摩尔%至20摩尔%或4摩尔%至15摩尔%范围内的量存在。

[0156] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十二实施方案中任一所述的氟化分散体,其中基于所述共聚物中的二价单元的总摩尔数计,由式



[0158] 独立地表示的二价单元以至多30摩尔%或至多25摩尔%、或者以10摩尔%至30摩尔%或15摩尔%至25摩尔%范围内的量存在。

[0159] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十三实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物还包含衍生自由式 $\text{X}_2\text{C}=\text{CY}-(\text{CW}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}_F-(\text{O})_o-(\text{CW}_2)_p-\text{CY}=\text{CX}_2$ 表示的双烯烃的二价单元,其中X、Y和W中的每一者独立地为氟、氢、烷基、烷氧基、聚氧基烷基、全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚氧基烷基,m和p独立地为0至15的整数,并且n、o独立地为0或1。

[0160] 在第十五实施方案中,本公开提供了根据第十四实施方案所述的含氟聚合物分散体,其中X、Y和W各自独立地为氟、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、氢、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 。

[0161] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十五实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中Z为碱金属阳离子。

[0162] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第十六实施方案所述的含氟聚合物分散体,其中Z为钠。

[0163] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十五实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中Z为氢。

[0164] 在第十九实施方案中,本公开提供了第一实施方案至第十八实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有大于1000的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 当量。

[0165] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第十九实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物还包含二价单元,所述二价单元衍生自乙烯、丙烯、异丁烯、乙基乙烯基醚、苯甲酸乙烯酯、乙基烯丙基醚、环己基烯丙基醚、降冰片二烯、巴豆酸、巴豆酸烷基酯、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯或羟丁基乙烯基醚中的至少一种。

[0166] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物具有至多100个 $-\text{COOM}$ 和 $-\text{COF}$ 端基/ 10^6 个碳原子,其中M独立地为烷基、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

[0167] 在第二十二实施方案中,本公开提供了第一实施方案至第二十一实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中共聚物包含小于25ppm的金属离子。

[0168] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十二实施方案中任一所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物还包含 $-\text{SO}_2\text{X}$ 端基。

[0169] 在第二十四实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十三实施方案中

任一项所述的含氟聚合物分散体,其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少15重量%的所述共聚物。

[0170] 在第二十五实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十四实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少25重量%的所述共聚物。

[0171] 在第二十六实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十五实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多40克每十分钟的熔体流动指数。

[0172] 在第二十七实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十六实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多25克每十分钟的熔体流动指数。

[0173] 在第二十八实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十七实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有至多20℃的玻璃化转变温度。

[0174] 在第二十九实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十八实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体还包含有机溶剂。

[0175] 在第三十实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第二十九实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体,所述含氟聚合物分散体还包含催化剂颗粒。

[0176] 在第三十一实施方案中,本公开提供催化剂油墨,所述催化剂油墨包含根据第一实施方案至第三十实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体。

[0177] 在第三十二实施方案中,本公开提供了一种聚合物电解质膜,所述聚合物电解质膜式是由根据第一实施方案至第二十九实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体制备的。

[0178] 在第三十三实施方案中,本公开提供了根据第二十五实施方案所述的聚合物电解质膜,其中所述聚合物电解质膜还包含铈阳离子、锰阳离子、钕阳离子或氧化铈中的至少一种。

[0179] 在第三十四实施方案中,本公开提供了根据第三十三实施方案所述的聚合物电解质膜,其中铈阳离子、锰阳离子或钕阳离子中的至少一种相对于所述共聚物中磺酸根基团的量以0.2%至20%的范围存在。

[0180] 在第三十五实施方案中,本公开提供了一种膜电极组件,所述膜电极组件包括根据第三十二实施方案至第三十四实施方案中任一项所述的聚合物电解质膜或根据第三十一实施方案所述的催化剂油墨中的至少一者。

[0181] 在第三十六实施方案中,本公开提供了一种用于电极的粘结剂,所述粘结剂包含根据第一实施方案至第二十九实施方案中任一项所述的含氟聚合物分散体。

[0182] 在第三十七实施方案中,本公开提供了一种电化学电池,所述电化学电池包含第三十六实施方案所述的粘结剂。

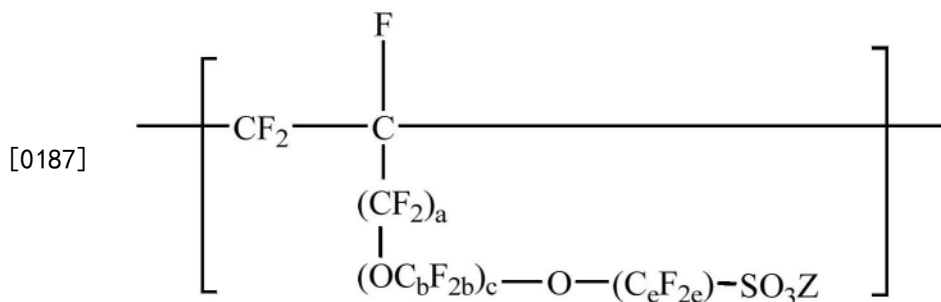
[0183] 在第三十八实施方案中,本发明提供了一种制备含氟聚合物分散体的方法,所述方法包括:

[0184] 基于组分的总重量计,组合包含水、有机溶剂和至少10重量%的共聚物的组分,所

述共聚物包含：

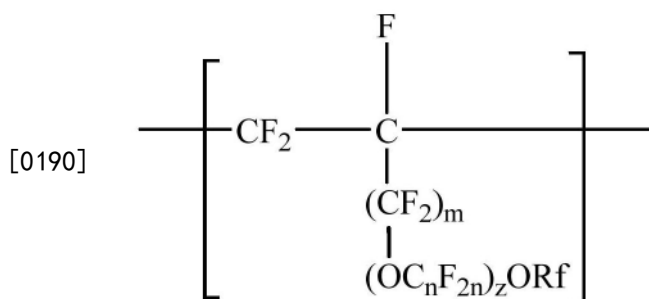
[0185] 由式 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 表示的二价单元；

[0186] 由下式独立地表示的二价单元：



[0188] 其中a为0或1, b为2至8, c为0至2, e为1至8, 并且Z独立地为氢、具有至多四个碳原子的烷基、碱金属阳离子或季铵阳离子；以及

[0189] 一种或多种由下式独立地表示的二价单元：



[0191] 其中Rf为具有1至8个碳原子并且任选地被一个或多个-O-基团间断的直链或支链的全氟烷基基团, z为0、1或2, 每个n独立地为1、2、3或4, 并且m为0或1；

[0192] 其中所述共聚物具有在600至2000范围内的 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 当量, 以及

[0193] 在环境压力和低于100℃的温度下混合所述组分以制备所述含氟聚合物分散体。

[0194] 在第三十九实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案所述的方法, 所述方法还包括使含氟聚合物分散体成型为膜。

[0195] 在第四十实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案或第三十九实施方案所述的方法, 其中当a和c为0时, 则e为3或8。

[0196] 在第四十一实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十实施方案中任一项所述的方法, 其中b为2或3, c为0或1, 并且e为4。

[0197] 在第四十二实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十一实施方案中任一项所述的方法, 其中b为2或3, c为1, 并且e为2或4。

[0198] 在第四十三实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十二实施方案中任一项所述的方法, 其中所述共聚物包含不共价结合到离聚物的阴离子物质, 所述方法还包括使所述含氟聚合物分散体与具有缔合的氢氧根离子的阴离子交换树脂接触, 以及使所述阴离子物质的至少一部分与所述氢氧根离子交换以提供阴离子交换后的分散体。

[0199] 在第四十四实施方案中, 本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十三实施方案中任一项所述的方法, 其中所述共聚物包含不共价结合到所述共聚物的阳离子物质, 所述方法还包括使含氟聚合物分散体与具有酸性质子的阳离子交换树脂接触, 以及使所述阳离子物质的至少一部分与所述质子交换以提供阳离子交换后的分散体。

[0200] 在第四十五实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十四实施方案中任一项所述的方法,所述方法还包括喷雾干燥所述共聚物。

[0201] 在第四十六实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十五实施方案中任一项所述的方法,所述方法还包括使所述共聚物后氟化。

[0202] 在第四十七实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十六实施方案中任一项所述的方法,其中当a为0时,则n不为3。

[0203] 在第四十八实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十七实施方案中任一项所述的方法,其中z为1或2, C_nF_{2n} 为 $(CF_2)_n$, 并且n为1、2或3。

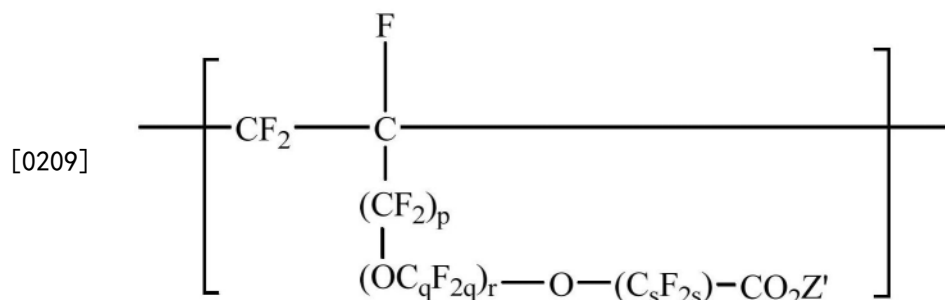
[0204] 在第四十九实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十八实施方案中任一项所述的方法,其中至少一个n为1。

[0205] 在第五十实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第四十八实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物还包含衍生自三氟氯乙烯的二价单元或衍生自六氟丙烯的二价单元中的至少一种。

[0206] 在第五十一实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物具有至少100°C的 α 转变温度[T(α)]。

[0207] 在第五十二实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物具有至多100°C或低于100°C的 α 转变温度[T(α)]。

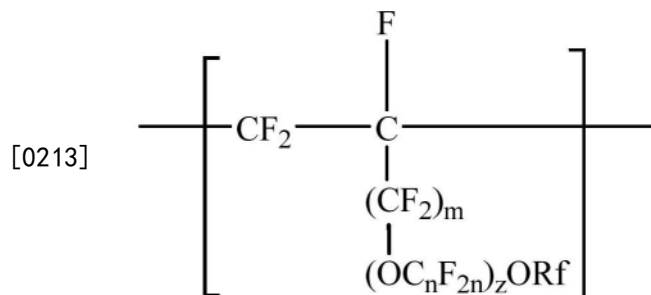
[0208] 在第五十三实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十二实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物还包含由下式独立地表示的单元:



[0210] 其中p为0或1,q为2至8,r为0至2,s为1至8,并且Z'为氢、具有至多四个碳原子的烷基基团、碱金属阳离子或季铵阳离子。

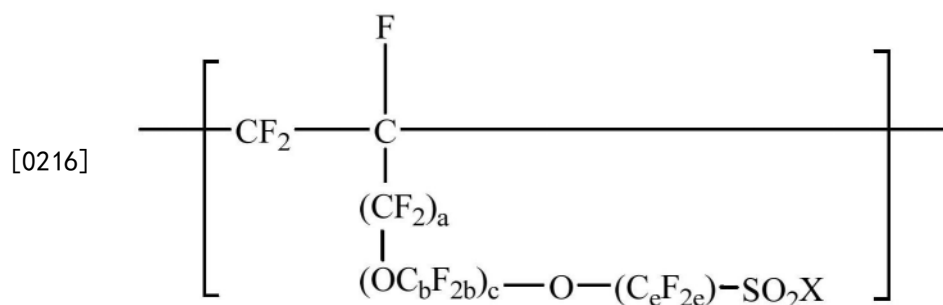
[0211] 在第五十四实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十三实施方案中任一项所述的方法,其中基于所述共聚物中的二价单元的总量计,所述二价单元包含至少60摩尔%的 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 。

[0212] 在第五十五实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十四实施方案中任一项所述的方法,其中基于所述共聚物中的二价单元的总摩尔数计,由式



[0214] 表示的二价单元以至多20摩尔%或至多15摩尔%、或者以3摩尔%至20摩尔%或4摩尔%至15摩尔%的范围存在。

[0215] 在第五十六实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十五实施方案中任一项所述的方法,其中基于所述共聚物中的二价单元的总摩尔数计,由式



[0217] 表示的二价单元以至多30摩尔%或至多25摩尔%、或者以10摩尔%至30摩尔%或15摩尔%至25摩尔%的范围存在。

[0218] 在第五十七实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十六实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物还包含衍生自由式 $\text{X}_2\text{C}=\text{CY}-(\text{CW}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}_F-(\text{O})_o-(\text{CW}_2)_p-\text{CY}=\text{CX}_2$ 表示的双烯烃的二价单元,其中X、Y和W中的每一者独立地为氟、氢、烷基、烷氧基、聚氧基烷基、全氟烷基、全氟烷氧基或全氟聚氧基烷基,m和p独立地为0至15的整数,并且n、o独立地为0或1。

[0219] 在第五十八实施方案中,本公开提供了根据第五十七实施方案所述的共聚物,其中X、Y和W各自独立地为氟、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、氢、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 。

[0220] 在第五十九实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十八实施方案中任一项所述的方法,其中Z为碱金属阳离子。

[0221] 在第六十实施方案中,本公开提供了根据第五十九实施方案所述的方法,其中Z为钠。

[0222] 在第六十一实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第五十八实施方案中任一项所述的方法,其中Z为氢。

[0223] 在第六十二实施方案中,本公开提供了第三十八实施方案至第六十一实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物具有大于1000的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 当量。

[0224] 在第六十三实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十二实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物还包含二价单元,所述二价单元衍生自乙烯、丙烯、异丁烯、乙基乙烯基醚、苯甲酸乙烯酯、乙基烯丙基醚、环己基烯丙基醚、降冰片二烯、巴豆酸、巴豆酸烷基酯、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯或羟丁基乙烯基醚中的至少一种。

[0225] 在第六十四实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十三实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物具有至多100个 $-\text{COOM}$ 和 $-\text{COF}$ 端基/ 10^6 个碳原子,其中M独立地为烷基、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

[0226] 在第六十五实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十四实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物包含小于25ppm的金属离子。

[0227] 在第六十六实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十五实施方

案中任一项所述的方法,其中所述共聚物还包含-SO₂X端基。

[0228] 在第六十七实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十六实施方案中任一项所述的方法,其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少20重量%的所述共聚物。

[0229] 在第六十八实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十七实施方案中任一项所述的方法,其中基于所述分散体的总重量计,所述含氟聚合物分散体包含至少25重量%的所述共聚物。

[0230] 在第六十九实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十八实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多80克每十分钟的熔体流动指数。

[0231] 在第七十实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第六十九实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有在265℃的温度和5kg的承重下测量的至多40克每十分钟的熔体流动指数。

[0232] 在第七十一实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第七十实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物的其中-SO₃Z被替换为-SO₂F的变体具有至多25℃或至多20℃的玻璃化转变温度。

[0233] 在第七十二实施方案中,本公开提供了根据第三十八实施方案至第七十一实施方案中任一项所述的方法,其中所述含氟聚合物分散体还包含催化剂颗粒。

[0234] 在第七十三实施方案中,本公开提供了一种催化剂油墨,该催化剂油墨是由根据第三十八实施方案至第七十二实施方案中任一项所述的方法制备的。

[0235] 在第七十四实施方案中,本公开提供了一种聚合物电解质膜,该聚合物电解质膜是由根据第三十八实施方案至第七十三实施方案中任一项所述的方法制备的。

[0236] 在第七十五实施方案中,本公开提供了根据第七十四实施方案所述的聚合物电解质膜,其中所述聚合物电解质膜还包含铈阳离子、锰阳离子、钕阳离子或氧化铈中的至少一种。

[0237] 在第七十六实施方案中,本公开提供了根据第七十五实施方案所述的聚合物电解质膜,其中铈阳离子、锰阳离子或钕阳离子中的至少一种相对于所述共聚物中磺酸根基团的量以0.2%至20%的范围存在。

[0238] 在第七十七实施方案中,本公开提供了一种膜电极组件,所述膜电极组件包括通过根据第七十四实施方案至第七十六实施方案中任一项所述的方法制备的聚合物电解质膜或通过根据第七十三实施方案所述的方法制备的催化剂油墨中的至少一者。

[0239] 在第七十八实施方案中,本公开提供了一种用于电极的粘结剂,该粘结剂是由根据第三十八实施方案至第七十三实施方案中任一项所述的方法制备的。

[0240] 在第七十九实施方案中,本公开提供了一种电化学电池,该电化学电池包含第七十八实施方案所述的粘结剂。

[0241] 为了可以更全面地理解本公开,列出如下实施例。应当理解,这些实施例仅为了进行示意性的说明,而不应被解释为以任何方式限制本公开。

[0242] 实施例

[0243] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可自例如威斯康星州密尔沃基的西格

玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI)商购获得,或是本领域技术人员已知的。在该章节中使用以下缩写:L=升、mL=毫升、g=克、min=分钟、rpm=转/分钟、sec=秒、h=小时、mol=摩尔、mol%=摩尔%、wt%=重量%、nm=纳米、μm=微米、mm=毫米、cm=厘米、ppm=份每一百万份,NMR=核磁共振、℃=摄氏度、kPa=千帕斯卡、mW=毫瓦、kcps=千计数/秒。

[0244] 除非另外指明,否则使用以下测试方法获得结果。

[0245] 固体含量

[0246] 通过将分散体样品放置在受热天平上并记录溶剂蒸发之前和之后的质量而通过重量分析来确定固体含量。固体含量是样品的初始质量与当质量不再随持续加热而进一步降低时的样品质量的比率。

[0247] 当量(EW)

[0248] TFE、磺酰氟单体(M2)和乙烯基醚或烯丙基醚单体(M3)的共聚物的EW可由下式计算:

$$[0249] \quad EW = \left(\frac{\left(\text{摩尔}\% \text{ TFE} + \left(\frac{\text{摩尔质量} M3}{\text{摩尔质量} \text{ TFE}} \right) \times \text{摩尔}\% M3 \right)}{\text{摩尔}\% M2} \right) \times 100 + \text{摩尔质量} M2$$

[0250] 共聚物组成

[0251] 使用¹⁹F-NMR光谱来确定纯化聚合物的组成。使用以商品名AVANCE II 300购自美国马萨诸塞州比尔里卡的布鲁克公司(Bruker,Billerica,MA,USA)的具有5mm带宽探针的核磁共振光谱仪。在60℃下测量约13重量%聚合物分散体的样品。

[0252] 羧基端基的测定

[0253] 可使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测量来测定共聚物中每10⁶个C原子的羧基端基的数目。通过透射技术中的FT-IR进行测量。所测量的样品具有100μm的膜厚度。所关注的COOH峰的波数为1776cm⁻¹和1807cm⁻¹。C(O)F峰的波数为1885cm⁻¹。(C(O)F将转化为羧基基团)。为了确定聚合物中羧基(C(O)F)端基的量,采集两种IR光谱。一种来自含羧基的样品,并且一种来自参考样品(不含羧基)。

[0254] 每10⁶个碳原子的端基的数目可经由F₁、F₂和F₃的公式1、2和3计算:

[0255] (峰值高×F₁)/膜厚度[mm] (1)

[0256] (峰值高×F₂)/膜厚度[mm] (2)

[0257] (峰值高×F₃)/膜厚度[mm] (3)

[0258] 其中

[0259] F₁:与参考光谱相关的计算因子并且ν=1776cm⁻¹

[0260] F₂:与参考光谱相关的计算因子并且ν=1807cm⁻¹

[0261] F₃:与参考光谱相关的计算因子并且ν=1885cm⁻¹

[0262] 由公式1至3得出的结果的总和为每10⁶个碳原子的羧基端基的数目。

[0263] 通过动态光散射测得的粒度

[0264] 根据ISO 13321(1996)通过动态光散射进行粒度测定。将购自英国伍斯特郡马尔文的马尔文仪器公司(Malvern Instruments Ltd,Malvern,Worcestershire,UK)的、配备

有50mW激光器、在532nm下操作的Zeta Sizer Nano ZS用于分析。使用具有圆孔和盖帽的12mm正方形玻璃比色管(PCS 8501,可购自马尔文仪器公司(Malvern Instruments Ltd))装载1mL样品体积。由于表面活性剂的光散射对较大颗粒例如粉尘颗粒的存在极其敏感,因此在测量之前,通过充分清洁比色皿,使污染物的存在最小化。在比色管洗涤装置中,用新鲜蒸馏的丙酮将比色管洗涤8h。还通过在实验室离心机中,将表面活性剂溶液以14,500G(142,196N/kg)离心10min,然后进行测量,将粉尘原则应用于样品。测量装置在25℃,173°反向散射模式下操作。研究工具(研究工具是由供应商提供的标准仪器的软件升级)能够获得 $t < 1^{-6}$ sec的低相关时间。为了利用样品体积的完全散射能力,在所有情况下应用以下设定:“衰减器”,11;“测量位置”,4.65mm(池中心)。在这些条件下,纯水的基线散射(参考)为约250kcps。将由10次子运行组成的每次测量重复5次。粒度表示为 D_{50} 值。

[0265] 熔体流动指数

[0266] 熔体流动指数(MFI)按照DIN EN ISO 1133-1中所述的类似程序,在5.0kg的承重和265℃的温度下,利用Goettfert MPD,MI-Robo,MI4熔体指数仪(德国布亨(Buchen, Germany))测量,以g/10min为单位报告。MFI利用2.1mm直径和8.0mm长度的标准挤压模头获得。

[0267] T(α) 测量

[0268] 使用TA Instruments AR2000 EX流变仪测量聚合物样品的T(α)。样品在-100℃至约125℃的温度斜坡下以2℃/分钟加热。测量在一赫兹的频率下进行。

[0269] 玻璃化转变温度

[0270] 使用TA Instruments Q2000 DSC测量聚合物样品的玻璃化转变温度(Tg)。样品在-50℃至约200℃的温度斜坡下以10℃/分钟加热。在第二次加热时分析转变温度。

[0271] 透氧度

[0272] 使用时间滞后方法测定每种膜作为温度的函数的透氧度。将具有1cm²的有效面积的膜放置在渗透性池中。随后将池的两个室抽气6小时。测试的时间零点与具有挑战性气体(氧气)的上室加压至760cm Hg时重合。在抽过气的下室中,作为时间函数的压力的变化使用压力传感器(Baratron[®],美国马萨诸塞州的万机公司(MKS,MA,USA))进行测量,该传感器的灵敏度为10⁻³cm Hg。

[0273] 使用以下表达式计算透氧度P,以巴(barrer)(cm³_{stp} cm/sec cm² cm Hg)计:

$$[0274] \quad P = [V_b l / A T R p_a] dp_b / dt$$

[0275] 其中 V_b 为下室的体积(以cm³计), l 为膜厚度(以cm计), A 为膜的暴露表面积(以cm²计), T 为温度(以°K计), p_a 为上室的压力(以cm Hg计), R 为气体常数(6236.367cm Hg cm³/mol°K),并且 dp_b/dt 为下室的压力变化速率,其在压力—时间曲线的线性部分中以时间的函数进行测量(cm Hg/sec)。

[0276] 粘度

[0277] 使用配备有1°、60mm锥夹具和帕尔贴(Peltier)板组件的TA仪器公司(TA Instruments)AR2000ex型流变仪测量分散体的粘度。测量在20℃和1s⁻¹的稳定剪切速率下进行。在60秒周期内每10秒采集一次数据,并记录平均值。

[0278] 实施例1(EX-1)

[0279] 制备四氟乙烯(TFE)、F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S)和CF₂=CF-O-(CF₂)₃-

OCF₃ (MV31) 的聚合物:

[0280] MV4S是根据美国专利6,624,328 (Guerra) 所述的方法制备的。MV31是根据美国专利6,255,536 (Worm等人) 所述的方法制备的。

[0281] 配备有叶轮搅拌器系统的4L聚合釜装填有溶于H₂O (2000g) 中的草酸铵一水合物 (5g) 和草酸二水合物 (1g) 以及40g的30重量%CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄水溶液,如美国专利7,671,112中在“化合物11的制备 (Preparation of Compound 11)”中所述进行制备。使釜脱气,并且随后装填氮气若干次以确保除去所有氧气。随后,用TFE吹扫釜。然后将釜加热到50℃,并且将搅拌系统设定为320rpm。MV4S (260g)、MV31 (50g) 和8.6g的30重量%CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄溶液以及去离子水 (165g) 的混合物在高剪切下通过搅拌器在24000rpm下操作2min进行乳化,该搅拌器以商品名“ULTRA-TURRAX T 50”购自美国北卡罗来纳州威明顿的艾卡仪器公司 (IKA Works, Wilmington, NC, USA)。将MV4S和MV31乳液装填到反应釜中。该釜再装填TFE (127g) 至6巴 (600kPa) 的压力。通过溶于去离子水中的0.045%的KMnO₄ (33g) 溶液引发聚合反应。当反应开始时,通过将TFE进料到气相中,保持50℃的反应温度以及6巴 (600kPa) 的反应压力。在第一次压降之后,继续连续进料MV4S和MV31乳液 (总共1037g:溶于353g去离子水中的557g MV4S和106g MV31以及21g 30%的CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄溶液)、TFE (458g)、和溶于去离子水 (350g) 中的0.045%的KMnO₄溶液。连续进料的摩尔比为72摩尔%TFE、23摩尔%MV4S和5摩尔%MV31。连续添加0.045%的KMnO₄溶液的平均计量速率为92g/h,以获得固体含量为23.2%的聚合物分散体。聚合反应时间为228min。根据动态光散射分析,胶乳粒径为126nm。

[0282] 将聚合物分散体装填到配备有实验室搅拌器 (PENDRAULIK) 的100L玻璃容器中。当将玻璃容器的实验室搅拌器旋转至2500rpm时,在玻璃容器中连续进料65重量%的硝酸 (170g) 以沉淀聚合物。然后将混合物在相同搅拌条件下旋转1h,在聚合反应介质 (水相) 中获得1.4%的最终固体含量。

[0283] 除去剩余的含水聚合反应介质,并且用4L去离子水洗涤湿聚合屑粒七次,同时搅拌器旋转至930rpm。第七次洗涤介质的pH值接近4。湿聚合物在空气循环干燥器中被转移成两部分。将每个部分在80℃下干燥17小时,获得通过热天平测定的≤0.1%的最终水含量。

[0284] 经凝结、洗涤和干燥的聚合物具有41g/10min的MFI (265℃/5kg)。通过¹⁹F-NMR光谱测量法测定,该聚合物具有70.3摩尔%TFE、24.4摩尔%MV4S和5.3摩尔%MV31的组成。这对应于740的当量EW。使用上述测试方法测量玻璃化转变温度 (T_g), 并且发现其为3℃。

[0285] 聚合物的水解在配备有Parr 4848反应器控制器、2700W加热器、Parr磁力驱动混合器和用于冷却的Neslab Thermoflex 2500冷却器的Parr 4554 2-加仑落地支架反应器中进行。反应器装填有1.5L的去离子 (DI) 水、24g的LiOH·H₂O、14.1g的Li₂CO₃和141g的聚合物。将容器密封,并且将混合器设定为300rpm。然后将反应器在111分钟的时间段内加热到255℃。将该温度保持60分钟。然后在23分钟内将其冷却至25℃,并且在达到该温度时,关闭混合器。将分散体从反应器中排出到4L HDPE瓶中,并允许其静置过夜。

[0286] 使该分散体通过离子交换床,该离子交换床由尺寸为38mm×500mm的Kimble Chromaflex柱组成,填充有300mL的Amberlite IR-120 (Plus) 氢型离子交换树脂。树脂是通过首先在停止旋塞完全打开的情况下用3L的去离子水冲洗该柱来制备的。在900mL的5% HCl溶液于30分钟内通过该柱之后,随后在20分钟内使600mL的去离子水通过该柱。接下来,

在停止旋塞完全打开的情况下使3L的去离子水通过。然后以1200mL/小时的速率离子交换该分散体。在水解之后形成的任何沉淀均不进料到离子交换柱中。使用上述相同方法,在每400mL分散体之后,使树脂再生。

[0287] 为了干燥离聚物并制备溶剂基分散体和水基分散体,将20mL至25mL的经离子交换的分散体放置在40mL高密度聚乙烯(HDPE)瓶中。将打开的瓶放置在设定为70℃的马弗炉中,其中将其保持20小时至24小时,直至含水量降至10%以下,并且离聚物为易碎固体。一旦分散体已经干燥,就测定最终含水量,并且添加正丙醇和电阻率为18.2MΩ·cm的去离子H₂O。在该实施例中,将1.96g的离聚物与4.32g的正丙醇和2.72g的H₂O组合以获得由20%离聚物、48%正丙醇和32%水组成的分散体。然后将瓶放置在设定为45rpm至65rpm的辊上达24小时的时间段。形成透明分散体,其没有可见的未分散材料。如使用上述测试方法所测定的,分散体的粘度为97cps。

[0288] 为了制备膜,通过旋转蒸发将分散体浓缩至接近固体,并且然后暴露于氮气流。将经干燥的离聚物在室温下以28重量%-30重量%分散到正丙醇和水的60/40共混物中。将溶液涂覆到固定到玻璃基底的2密耳(50.8微米)厚的“KAPTON”聚酰亚胺衬垫上。将膜在120℃下干燥30分钟,并且然后从玻璃基底转移到铝盘。在140℃下继续干燥15分钟,升温至160℃干燥10分钟,并且然后冷却至室温。

[0289] 根据上述测试方法测量T(α),并且测定为98℃。

[0290] 使用上述透氧度评估方法,在30℃下评估膜。测量值为161(巴×10¹⁰)。发现在50℃和70℃下的透氧度高于检测限。

[0291] 实施例2(EX-2)

[0292] 制备四氟乙烯(TFE)、F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S)和CF₂=CF-O-(CF₂)₃-OCF₃(MV31)的聚合物:

[0293] MV4S和MV31是如实施例1所述制备的。

[0294] 配备有叶轮搅拌器系统的4L聚合釜装填有溶于H₂O(2000g)中的草酸铵一水合物(5g)和草酸二水合物(1g)以及40g的30重量%CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄水溶液。使釜脱气,并且随后装填氮气若干次以确保除去所有氧气。

[0295] 随后,用TFE吹扫釜。然后将釜加热到50℃,并且将搅拌系统设定为320rpm。MV4S(237g)、MV31(78g)和9.6g的30重量%CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄溶液以及去离子水(147g)的混合物在高剪切下通过搅拌器在24000rpm下操作2min进行乳化,该搅拌器以商品名“ULTRA-TURRAX T 50”购自艾卡仪器公司(IKA Works)。将MV4S和MV31乳液装填到反应釜中。该釜再装填TFE(126g)至6巴(600kPa)的压力。通过溶于去离子水中的0.045%的KMnO₄(20g)溶液引发聚合反应。当反应开始时,通过将TFE进料到气相中,保持50℃的反应温度以及6巴(600kPa)的反应压力。在第一次压降之后,继续连续进料MV4S和MV31乳液(总共1128g:溶于351g去离子水中的567g MV4S和187g MV31以及23g 30%的CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄溶液)、TFE(351g)、和溶于去离子水(120g)中的0.045%的KMnO₄溶液。连续添加0.045%的KMnO₄溶液的平均计量速率为37g/h,以获得固体含量为19.7%的聚合物分散体。聚合反应时间为194min。根据动态光散射分析,胶乳粒径为114nm。

[0296] 与实施例1类似,共聚物被凝结、洗涤并干燥。经凝结、洗涤和干燥的聚合物具有57g/10min的MFI(265℃/5kg)。计算出的当量EW为742。

[0297] 实施例3 (EX-3)

[0298] 制备四氟乙烯 (TFE)、 $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$ (MV4S) 和 $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-CF_3$ (PPVE-1) 的聚合物:

[0299] 具有叶轮搅拌器系统的4L聚合釜装填有溶于2000g H_2O 中的5g草酸铵一水合物和1g草酸二水合物以及40g的30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 水溶液。使釜脱气,并且随后装填氮气若干次以确保除去所有氧气。随后,用TFE吹扫釜。然后将釜加热到50℃,并且将搅拌系统设定为320rpm。MV4S (80g)、2.7g的30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液以及51g去离子水的混合物在高剪切下通过来自艾卡仪器公司 (IKA Works) 的“ULTRA-TURRAX T 50”搅拌器在24000rpm下操作2min进行乳化。将MV4S乳液装填到反应釜中。釜还装填有114g TFE和40g PPVE-1至6巴压力(600kPa)。通过溶于去离子水中的16g 0.09%的高锰酸钾($KMnO_4$)溶液引发聚合反应。当反应开始时,通过将TFE和PPVE-1进料到气相中,保持50℃的反应温度以及6巴(600kPa)的反应压力。在第一次压降之后,继续连续进料190g MV4S乳液(溶于72g去离子水中的114g MV4S和4g 30%的 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液)、193g TFE、121g PPVE-1和溶于去离子水中的235g 0.09%的 $KMnO_4$ 溶液。连续添加0.09%的 $KMnO_4$ 溶液的平均计量速率为123g/h,以获得固体含量为14.1%的聚合物分散体。聚合反应时间为115min,并且根据动态光散射分析,胶乳粒径为150nm。

[0300] 与实施例1类似,共聚物被凝结、洗涤并干燥。经凝结、洗涤和干燥的聚合物具有66g/10min的MFI (265℃/5kg)。通过 ^{19}F -NMR光谱学测得,该聚合物示出74.2摩尔% TFE、16.1摩尔% MV4S和9.7摩尔% PPVE-1的化学组成。这对应于1000的当量。使用上述测试方法测量玻璃化转变温度(T_g),并且发现其为10℃。

[0301] 与实施例1类似地水解聚合物,不同的是向反应器中装填16.2g的 $LiOH \cdot H_2O$ 、9.5g的 Li_2CO_3 和129g的聚合物。然后将反应器在114分钟的时间段内加热到255℃。分散体进行离子交换、干燥,并且与实施例1类似地制备基于正丙醇的分散体。在实施例2中,将2.14g的离聚物与4.70g的正丙醇和2.96g的去离子 H_2O 组合。形成透明分散体,其没有可见的未分散材料。如通过上述测试方法所测定的,分散体的粘度为41cps。

[0302] 与实施例1类似地制备膜。根据上述测试方法测量 $T(\alpha)$,并且测定为93℃。使用上述透氧度评估方法,在30℃下评估膜。测量值为2.6 (巴 $\times 10^{10}$)。发现在50℃和70℃下的透氧度分别为5.8和10.1 (巴 $\times 10^{10}$)。

[0303] 比较例A

[0304] 制备四氟乙烯 (TFE) 和 $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$ (MV4S) 的聚合物:

[0305] MV4S是如上所述制备的。

[0306] 配备有叶轮搅拌器系统的4L聚合釜装填有溶于 H_2O (2000g) 中的草酸铵一水合物 (5g) 和草酸二水合物 (1g) 以及40g的30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 水溶液。使釜脱气,并且随后装填氮气若干次以确保除去所有氧气。随后,用TFE吹扫釜。然后将釜加热到50℃,并且将搅拌系统设定为320rpm。MV4S (200g)、15g的30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液和去离子水 (360g) 的混合物在高剪切下通过搅拌器在24000rpm下操作2min进行乳化,该搅拌器以商品名“ULTRA-TURRAX T 50”购自艾卡仪器公司 (IKA Works)。

[0307] 将MV4S乳液装填到反应釜中。该釜再装填TFE (115g) 至6巴 (600kPa) 的压力。通过溶于去离子水中的0.06%的 $KMnO_4$ (13g) 溶液引发聚合反应。当反应开始时,通过将TFE进料

到气相中,保持50℃的反应温度以及6巴(600kPa)的反应压力。在第一次压降之后,继续连续进料MV4S乳液(总共1234g:溶于580g去离子水中的630g MV4S和24g 30%的 $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ 溶液)、TFE(450g)、和溶于去离子水(297g)中的0.045%的 KMnO_4 溶液。连续添加0.06%的 KMnO_4 溶液的平均计量速率为80g/h,以获得固体含量为22%的聚合物分散体。聚合反应时间为232min。根据动态光散射分析,胶乳粒径为75nm。

[0308] 将固体含量为22%的4.1kg聚合物分散体装填到配备有实验室搅拌器(PENDRAULIK)的10L玻璃容器中。当将玻璃容器的实验室搅拌器旋转至2500rpm时,在玻璃容器中连续进料65重量%的硝酸(170g)以沉淀聚合物。然后将混合物在相同搅拌条件下旋转1h,在聚合反应介质(水相)中获得1.4%的最终固体含量。除去剩余的含水聚合反应介质,并且用4L去离子水洗涤湿聚合屑粒七次,同时搅拌器旋转至930rpm。第七次洗涤介质的pH值接近4。

[0309] 湿聚合物在空气循环干燥器中被转移成两部分。将每个部分在80℃下干燥17小时,获得通过热天平测定的 $\leq 0.1\%$ 的最终水含量。经干燥的聚合物的收率为840g。

[0310] 与实施例1类似,共聚物被凝结、洗涤并干燥。经凝结、洗涤和干燥的聚合物具有38g/10min的MFI(265℃/5kg)。通过 ^{19}F -NMR-光谱学测定,如此获得的聚合物示出78摩尔% TFE、22摩尔% MV4S的化学组成。这对应于734的当量。

[0311] 与实施例1类似地水解聚合物,不同的是反应器装填有4L的去离子水、200g的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、100g的 Li_2CO_3 和1000g的聚合物。与实施例1类似,分散体进行离子交换并干燥。与实施例1类似地制备分散体。分散体是透明的,其没有可见的未分散材料,然而分散体是非常粘稠的。如使用上述测试方法所测定的,分散体的粘度为1472cps。

[0312] 为了制备膜,制备另一分散体,该分散体由分散在比率为55:45的乙醇:水中的20重量%固体组成。形成透明分散体,其没有可见的未分散材料。与实施例1类似地涂覆分散体,不同的是将膜在80℃下干燥10分钟,并且然后在200℃下干燥15分钟。根据上述测试方法测量 $T(\alpha)$,并且测定为104℃。

[0313] 与实施例1类似地制备分散体,该分散体由15重量%离聚物、46.75%正丙醇和38.25%水组成。形成透明分散体,其没有可见的未分散材料。与实施例1类似地制备膜,不同的是将膜在90℃下干燥10分钟,并且然后在100℃下干燥15分钟,并且然后升温至190℃干燥12分钟,并且然后冷却至室温。使用上述透氧度评估方法,在30℃下评估膜。测量值为0.64(巴 $\times 10^{10}$)。发现在50℃和70℃下的透氧度分别为1.4和2.8(巴 $\times 10^{10}$)。

[0314] 比较例B

[0315] AQUIVION D72-25BS水性分散体的样品购自西格玛-奥德里奇公司(Sigma Aldrich)。如实施例1所述干燥大约16mL。聚合物的当量在技术数据表中报告为720。将干燥的离聚物在60:40重量比的正丙醇:水中以15重量%固体重新分散。混合物形成凝胶。

[0316] 在不脱离本公开的范围和实质的情况下,本领域的技术人员可对本公开做出各种变型和更改,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文中所阐述的例示性实施方案。