



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137750 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680055739.X

(22)申请日 2016.09.22

(30)优先权数据

62/222,296 2015.09.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/053104 2016.09.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/053563 EN 2017.03.30

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 格雷格·D·达尔克

丹尼斯·杜谢恩 克劳斯·辛策

马库斯·希尔施贝格

卡伊·H·洛哈斯 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

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C08F 216/14(2006.01)

C08F 214/26(2006.01)

H01M 8/10(2016.01)

H01M 8/1032(2016.01)

H01M 8/1039(2016.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

制备具有磺酰基侧基的四氟乙烯共聚物的  
方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备共聚物的方法。所述方法包括使包含四氟乙烯和由式 $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2X$ 表示的化合物的组分共聚,其中“a”为1至4的数字,并且X为 $-NZH$ 、 $-NZ-SO_2-(CF_2)_{1-6}-SO_2X'$ 或 $-OZ$ ,其中Z独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子,并且其中X'独立地为 $-NZH$ 或 $-OZ$ 。基于所述组分的总量,所述组分包含至少60摩尔%的四氟乙烯。本发明还提供了通过所述方法制备的共聚物。本发明还提供了一种使用所述共聚物制备膜的方法。本公开还提供了一种包含通过所述方法制备的共聚物的聚合物电解质膜,以及一种包含此类聚合物电介质膜的膜电极组件。

1. 一种制备共聚物的方法,所述方法包括使包含四氟乙烯和至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_a-\text{SO}_2\text{X}$ 表示的化合物的组分共聚,其中 $a$ 为1至4的数字,并且 $\text{X}$ 为 $-\text{NZH}$ 、 $-\text{NZ}-\text{SO}_2-$ 、 $(\text{CF}_2)_{1-6}-\text{SO}_2\text{X}'$  或 $-\text{OZ}$ ,其中 $\text{Z}$ 独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子,并且 $\text{X}'$  独立地为 $-\text{NZH}$ 或 $-\text{OZ}$ ,并且其中基于所述组分的总量,所述组分包含至少60摩尔%的四氟乙烯。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组分还包含全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基烷基乙烯基醚;由式 $\text{C}(\text{R})_2=\text{CF}-\text{Rf}$ 表示的氟化烯烃,其中 $\text{Rf}$ 为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且每个 $\text{R}$ 独立地为氢、氟或氯;或它们的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述组分还包含六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、四氟丙烯或1,1-二氟乙烯中的至少一种。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中共聚是通过水性乳液聚合来进行的。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述共聚是在高于8的pH下进行的。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述共聚是在不存在氟化乳化剂、凝固以作为固体分离所述共聚物或者水解所述共聚物中的至少一种的情况下进行的。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中共聚在存在亚硫酸氢盐或亚硫酸盐的情况下进行以生成 $-\text{SO}_2\text{X}$ 端基,其中 $\text{X}$ 独立地为 $-\text{NZH}$ 、 $-\text{NZ}-\text{SO}_2-$ 、 $(\text{CF}_2)_{1-6}-\text{SO}_2\text{X}'$  或 $-\text{OZ}$ ,其中 $\text{Z}$ 独立地为氢、金属阳离子或季铵阳离子,并且其中 $\text{X}'$  独立地为 $-\text{NZH}$ 或 $-\text{OZ}$ 。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中所述共聚物的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 当量为至多1000。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,所述方法还包括对所述共聚物进行后氟化。

10. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述组分还包含乙烯、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。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,所述方法还包括使所述共聚物与锰阳离子、钪阳离子或铈阳离子中的至少一种结合。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,所述方法还包括形成包含所述共聚物的膜。

13. 一种共聚物,所述共聚物是通过根据权利要求1至11中任一项所述的方法制备的。

14. 一种聚合物电解质膜或催化剂油墨,所述聚合物电解质膜或催化剂油墨包含通过根据权利要求1至11中任一项所述的方法制备的共聚物。

15. 一种膜电极组件,所述膜电极组件包含权利要求14所述的聚合物电解质膜或催化剂油墨中的至少一种。

## 制备具有磺酰基侧基的四氟乙烯共聚物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年9月23日提交的美国临时申请No. 62/222,296的优先权,其公开内容以引用方式全文并入本文中。

### 背景技术

[0003] 已制备了四氟乙烯和包含磺酰氟侧基的单体的共聚物。参见例如,美国专利No. 3,282,875 (Connolly)、No. 3,718,627 (Grot) 和No. 4,267,364 (Grot)。磺酰氟水解形成酸或酸盐能提供离子共聚物。

[0004] 2011年9月8日公开的JP2011174032报告了含氟单体和具有-SO<sub>3</sub>Li基团的共聚单体的自由基聚合。

### 发明内容

[0005] 虽然期望由含短链SO<sub>2</sub>F的乙烯基醚(例如,CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F,其中a为1至4)和其他氟化单体制成的离聚物,但用于制备这些离聚物的方法带来了若干挑战。首先,由于不期望的副反应,难以制备含短链SO<sub>2</sub>F的乙烯基醚单体。例如,已知由式CF<sub>3</sub>C(COF)(F)-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的化合物的脱羧反应形成环状砜,特别是当a为2或3时(参见例如美国专利No. 4,358,412 (Ezzell等人,及其中引用的参考文献)。此外,这种离聚物通过在氟化溶剂中的溶剂聚合或用氟化乳化剂进行水性乳液聚合来制备。对于某些应用,例如燃料电池应用,-SO<sub>2</sub>F基团随后水解成-SO<sub>3</sub>H基团。该多步骤过程可能是耗时且昂贵的。如美国专利No. 4,358,412 (Ezzell等人)报告,只有具有-SO<sub>2</sub>F基团(不是磺酸或酸盐形式)的聚合物是热塑性的并且可形成膜。另外,美国专利No. 7,071,271 (Thaler等人)教导,应避免在聚合过程中将-SO<sub>2</sub>F转化为磺酸盐。因此,本领域教导了用含SO<sub>2</sub>F的乙烯基醚进行聚合,接着进行聚合物的水解是制备离聚物所必需的。本公开提供了一种用于制备离聚物的更便利的方法以及由该方法制成的离聚物。使用根据本公开的方法,可以避免在聚合之后水解共聚物的至少一个步骤。

[0006] 在一个方面,本公开提供了一种制备共聚物的方法。该方法包括使包含四氟乙烯和至少一种由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物的组分共聚,其中“a”为1至4的数字,并且X为-NZH、-NZ-SO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-SO<sub>2</sub>X'或-OZ,其中Z独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子,并且其中X'为-NZH或-OZ。基于组分的总量,该组分包含至少60摩尔%的四氟乙烯。

[0007] 在另一方面,本公开提供了一种由上述方法制备的共聚物。在聚合后,该共聚物可具有每10<sup>6</sup>个碳原子至多400个-COOM和-COF端基,其中M独立地为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

[0008] 在另一方面,本公开提供了一种使用由本文所述方法制成的共聚物制备膜的方法。

[0009] 在另一方面,本公开提供了一种使用由本文所述方法制成的共聚物制备催化剂油墨的方法。

[0010] 在另一方面,本公开提供了一种使用由本文所述方法制成的共聚物制备用于电化学系统的粘结剂的方法。

[0011] 在另一方面,本公开提供了一种聚合物电解质膜,其包含由本文所述方法制成的共聚物。

[0012] 在另一方面,本公开提供了一种催化剂油墨,其包含由本文所述方法制成的共聚物。

[0013] 在另一方面,本公开提供了一种膜电极组件,其包括该聚合物电解质膜或催化剂油墨。

[0014] 在另一方面,本公开提供了一种用于电化学系统的粘结剂,其包含由本文所述方法制成的共聚物。

[0015] 在另一方面,本公开提供了一种包含该粘结剂的电池。

[0016] 在本申请中:

[0017] 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”、“该”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 例如,相对于全氟烷基或全氟亚烷基基团,短语“插入有至少一个-O-基团”是指在所述-O-基团的两侧上具有全氟烷基或全氟亚烷基的部分。例如,-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>为插入有-O-的全氟亚烷基基团。

[0021] 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

[0022] 根据本公开的方法包括使包含至少一种由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物的组分共聚。在该式中,“a”为1至4或2至4的数字。在一些实施方案中,“a”为2。同样在该式中,X为-NZH、-NZ-SO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-SO<sub>2</sub>X'或-OZ;X'为-NZH或-OZ;并且Z为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子。季铵阳离子可被氢和烷基基团的任何组合取代,在一些实施方案中,可被独立地具有1至4个碳原子的烷基基团取代。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,X为NH<sub>2</sub>。在一些实施方案中,X'为NH<sub>2</sub>。在一些实施方案中,由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物为CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na。

[0023] 由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物(例如,由式[CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]M表示的化合物,其中M为碱金属,并且CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>NZH)可通过已知方法制备。便利地,式[CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>]M的化合物可通过三个步骤使用由式FC(O)-CF(CF<sub>3</sub>)-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的已知化合物制备。如Gronwald, O.等人,“二氟乙基全氟磺酸酯单体的合成及其应用”(Synthesis of difluoroethyl perfluorosulfonate monomer and its

application), J. Fluorine Chem, 2008年, 第129卷, 第535-540页所报道, 酰基氟可以与氢氧化钠的甲醇溶液混合以形成二钠盐, 该二钠盐可被干燥并在干燥二甘醇二甲醚中加热以实现羧化。FC(O)-CF(CF<sub>3</sub>)-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F可通过四氟乙烷-β-磺内酯的开环和衍生化来制备, 如美国专利No. 4, 962, 292 (Marraccini等人) 所述。由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物也可通过以下来制备: 水解来自消除式CF<sub>2</sub>Cl-CFCl-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F化合物中的卤素的产物(如美国专利No. 6, 388, 139 (Resnick) 所述) 和/或水解FSO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>(3-4)</sub>-O-CF(CF<sub>3</sub>)-COO<sup>-</sup><sub>pM<sup>+</sup></sub>的脱羧产物(如美国专利No. 6, 624, 328 (Guerra))。式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>的化合物可例如通过环状砜与1当量LHMDS的反应来制备, 如Uematsu, N. 等人, “新型全氟磺酰胺单体的合成及其应用”(Synthesis of novel perfluorosulfonamide monomers and their application), J. Fluorine Chem, 2006年, 第127卷, 第1087-1095页所述。式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>的化合物可以与多官能磺酰氟或磺酰氯化合物反应, 以在水解后提供式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-SO<sub>2</sub>X' 的化合物。可用的多官能化合物的示例包括1, 1, 2, 2-四氟乙基-1, 3-二磺酰氟、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙基-1, 3-二磺酰氟、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁基-1, 4-二磺酰氟、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-全氟丁基-1, 5-二磺酰氟、1, 1, 2, 2-四氟乙基-1, 2-二磺酰氯、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙基-1, 3-二磺酰氯、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁基-1, 4-二磺酰氯和1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-全氟丁基-1, 5-二磺酰氯。如果需要, 式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>的化合物可使用式FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>SO<sub>3</sub>H的化合物处理, 后者可通过在存在碱(例如, N, N-二异丙基乙胺(DIPEA))的情况下用1当量的水水解上述多官能磺酰氟或磺酰氯中的任一者来制备, 如2011年2月24日公布的JP 2011-40363所述。该反应可直接提供式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-SO<sub>2</sub>Z的化合物。关于由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物的制备的更多细节可见于在下面的示例中。

[0024] 在根据本公开的方法中共聚的组分的上述任一实施方案中, 基于该组分的总量, 该组分包含至多40摩尔%的至少一种由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物。在一些实施方案中, 基于组分的总量, 该组分包含至多35摩尔%、30摩尔%、25摩尔%或20摩尔%的由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物。

[0025] 待在根据本公开的方法中聚合的组分可包含由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的多于一种化合物。当存在由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的多于一种化合物时, “a”、X、X' 和Z中的每一者可独立地进行选择。在一些实施方案中, 所述组分包含由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>3</sub>Z和CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NZH或CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>-NZ-SO<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-SO<sub>2</sub>X' 表示的化合物, 其中每个“a”独立地进行选择, 并且X' 如上所定义。含SO<sub>3</sub>Z的组分与含SO<sub>2</sub>NZH-或SO<sub>2</sub>-NZ-SO<sub>2</sub>-的组分之间的比率可以在99:1至1:99的范围内。在这些实施方案中, 每个Z独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子。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。

[0026] 应当理解, 在根据本公开的方法中, 由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>X表示的化合物并非使用由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的化合物原位制备。在一些实施方案中, 待在本文所公开的方法中聚合的组分基本上不含由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的化合物。就这一点而言, “基本上不含由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的化合物”可以指在本文所公开的方法中聚合的组分不含由式CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>F表示的化合物, 或者基于组分的总量, 此类化合物以至多5摩尔%、4摩尔%、3摩尔%、2摩尔%、1摩尔%、0.5摩尔%、0.1摩尔%、





如美国专利申请公布No. 2010/0311906 (Lavellee等人)所述。基于可聚合组分的总量,上述双烯烃在其任一实施方案中可以任何可用量、在一些实施方案中以至多2摩尔%或1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。

[0037] 非氟化单体也可用作待在本公开的方法中聚合的组分。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。这些非氟化单体的任何组合都可能是有用的。在一些实施方案中,待聚合的组分还包含丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0038] 在根据本公开的方法或由其制备的共聚物的一些实施方案中,该共聚物的 $-SO_2X$ 当量为至多1000、900、800、750、700或600。在一些实施方案中,该共聚物的 $-SO_2X$ 当量为至少400。一般来讲,共聚物的 $-SO_2X$ 当量是指含有一摩尔的 $-SO_2X$ 基团的共聚物的重量,其中 $X$ 如上文在其任一实施方案中所定义。在一些实施方案中,共聚物的 $-SO_2X$ 当量是指将中和一当量碱的共聚物的重量。换句话说讲,共聚物的 $-SO_2X$ 当量是指含有一摩尔磺酸酯基团(即, $-SO_3^-$ )的共聚物的重量。降低共聚物的 $-SO_2X$ 当量往往会增大共聚物的导电率,但往往会降低其结晶度,这可能会损害共聚物的机械性能。因此,可基于对共聚物的电气性能和机械性能的要求的平衡来选择 $-SO_2X$ 当量。在一些实施方案中,共聚物的 $-SO_2X$ 当量是指含有一摩尔磺酰胺基团(即, $-SO_2NHZ$ )的共聚物的重量。磺酰亚胺基团(例如,当 $X$ 为 $-NZO_2(CF_2)_{1-6}SO_3Z$ 时)也用作可以中和碱的酸基团,如下文进一步详细描述。包含这些基团的共聚物的有效当量可以远低于1000。

[0039] 在一些实施方案中,包括期望较低当量的实施方案,该共聚物可以交联以改善例如其耐久性。一种可用的交联方法是将包含氯、溴或碘基团的共聚物进行电子束交联,如美国专利No. 7,265,162 (Yandrasits等人)所述。将氯、溴或碘基团,在一些实施方案中溴或碘基团引入通过本文所公开的方法制备的共聚物中可通过在待聚合的组分中包含具有式 $CX_2=CX(W)$ 的化合物来进行。在式 $CX_2=CX(W)$ 中,每个 $X$ 独立地为H或F,并且 $W$ 为I、Br或 $R_f-W$ ,其中 $W$ 为I或Br,并且 $R_f$ 为任选地含有O原子的全氟化或部分全氟化的亚烷基基团。式 $CX_2=CX(Z)$ 的可用单体的示例包括 $CF_2=CHI$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFCF_2I$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CF_3OCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CFCF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFCF_2Cl$ 或它们的混合物。电子束交联可以在共聚物上进行,例如在如下所述将其形成膜之后进行。

[0040] 制备根据本公开的共聚物的方法可通过自由基聚合来进行。便利地,在一些实施方案中,制备根据本公开的共聚物的方法包括自由基水性乳液聚合。

[0041] 在制备根据本公开的共聚物的方法的一些实施方案中,水溶性引发剂(例如,高锰酸钾或过氧硫酸盐)可用于开始聚合过程。过氧硫酸的盐诸如过硫酸铵或过硫酸钾可单独地应用,或在存在还原剂的情况下应用,所述还原剂诸如亚硫酸氢盐或亚磺酸盐(例如,美国专利No. 5,285,002和No. 5,378,782(均授予Grootaert)中公开的氟化亚磺酸盐)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)出售)。引发剂和还原剂(如果存在)的选择将影响共聚物的端基。基于水性聚合介质计,引发剂和还原剂的浓度范围可在0.01重量%至5重量%的范围内变化。

[0042] 在一些实施方案中,  $-SO_2X$ 端基通过在聚合过程期间产生 $SO_3^-$ 自由基而引入根据本公开的共聚物中。当在存在亚硫酸盐或亚硫酸氢盐(例如,亚硫酸钠或亚硫酸钾)的情况下使用过氧硫酸的盐时,在聚合过程期间产生 $SO_3^-$ 自由基,从而产生 $-SO_3^-$ 端基。可能优选的是,加入金属离子来催化或加速 $-SO_3^-$ 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硫酸盐的化学计量,可改变 $-SO_2X$ 端基的量。

[0043] 上述大多数引发剂和可用于聚合的任何乳化剂都具有其显示出最大效率的最佳pH范围。而且,可针对根据本公开的方法选择pH,使得用式 $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2X$ 的化合物的盐形式进行聚合,其中X为碱金属阳离子或铵阳离子,并保持共聚物的盐形式。为此,缓冲剂可以是有用的。缓冲剂包含磷酸盐、乙酸盐或碳酸盐(例如,  $(NH_4)_2CO_3$ 或 $NaHCO_3$ )缓冲剂或者任何其它酸或碱,诸如氨或碱金属氢氧化物。在一些实施方案中,共聚是在至少8、高于8、至少8.5或至少9的pH下进行的。基于水性聚合介质,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,将氨以一定量加入反应混合物中,以将pH调节到至少8、高于8、至少8.5或至少9。

[0044] 典型的链转移剂如 $H_2$ 、低级烷烃、醇、醚、酯和二氟甲烷可用于制备根据本公开的共聚物。主要经由链转移的终止导致约2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,聚合是在没有任何链转移剂的情况下进行的。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。

[0045] 可用的聚合温度可以在 $20^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 的范围内。通常,聚合是在 $40^\circ C$ 至 $120^\circ C$ 、 $40^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 或 $50^\circ C$ 至 $80^\circ C$ 范围内的温度下进行的。聚合反应压力通常在 $0.8MPa$ 至 $2.5MPa$ 、 $1MPa$ 至 $2.5MPa$ 的范围内,并且在一些实施方案中在 $1.0MPa$ 至 $2.0MPa$ 的范围内。诸如HFP的氟化单体可预装入并给料到反应器中,如例如在《现代含氟聚合物》(Modern Fluoropolymers), John Scheirs编辑,威利父子公司,1997,第241页中所述。由式 $CF_2=CF(OC_nF_{2n})_zORf_2$ 表示的全氟烷氧基烷基乙烯基醚和由式 $CF_2=CFCF_2(OC_nF_{2n})_zORf_2$ 表示的全氟烷氧基烷基烯丙基醚(其中n、z和 $Rf_2$ 如上文在其任一实施方案中所定义)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。

[0046] 便利地,在制备根据本公开的共聚物的方法中,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。令人惊奇的是,我们发现,即使引入大量的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,也不需要氟化乳化剂来确保这些单体的适当引入。可能有用的是,将由式 $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2X$ 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)以均匀混合物的形式给料到聚合反应中。

[0047] 然而,在一些实施方案中,全氟化或部分氟化的乳化剂可能是有用的。一般来讲,这些氟化的乳化剂以相对于聚合物在约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测定,用氟化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300nm范围内,并且在一些实施方案中在约50nm至约200nm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者脂族烃基团, $R_f$ 表示部分氟化或完全氟化的直链脂族基团或者插入有一个或多个氧原子的部分氟化或完全氟化的直链脂族基团, $X^{i+}$ 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No.7,671,112)。合适的乳化剂的

另外示例还包括具有下式的全氟化聚醚乳化剂： $\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_x-\text{O}-\text{CF}_2-\text{X}'$ ，其中x的值为1至6，并且X'表示羧酸基团或其盐；以及式 $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-(\text{OCF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_y-\text{O}-\text{L}-\text{Y}'$ ，其中y的值为0、1、2或3，L表示选自 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 和 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 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)。其他合适的乳化剂包括具有式 $\text{R}_f-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{COO}A$ 的全氟化聚醚乳化剂，其中 $\text{R}_f$ 为 $\text{C}_b\text{F}_{(2b+1)}$ ；其中b为1至4，A为氢原子、碱金属或 $\text{NH}_4$ ，并且x为1至3的整数。(参见例如授予Funaki等人的美国专利公布2006/0199898)。适宜的乳化剂还包括具有式 $\text{F}(\text{CF}_2)_b\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{COO}A$ 的全氟化乳化剂，其中A为氢原子、碱金属或 $\text{NH}_4$ ，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Funaki等人的美国专利公布No. 2007/0117915)。适宜的乳化剂还包括如授予Morgan等人的美国专利6,429,258中所述的氟化聚醚乳化剂，和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 $[\text{R}_f-(\text{O})_t-\text{CHF}-(\text{CF}_2)_x-\text{COO}]_i\text{X}^{i+}$ 的部分氟化的聚醚乳化剂，其中 $\text{R}_f$ 表示部分或完全氟化的、任选地插入有一个或多个氧原子的脂族基团，t为0或1，并且x为0或1， $\text{X}^{i+}$ 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，如在均授予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。氟烷基，例如具有6-20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)也可以是有用的。便利地，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任何这些乳化剂或其任何组合的情况下进行。

[0048] 如果使用氟化乳化剂，可根据需要从含氟聚合物胶乳中去除或再循环乳化剂，如美国专利5,442,097(授予Obermeier等人)、6,613,941(授予Felix等人)、6,794,550(授予Hintzer等人)、6,706,193(授予Burkard等人)以及7,018,541(授予Hintzer等人)中所述。

[0049] 在一些实施方案中，所获得的共聚物胶乳通过阴离子或阳离子交换方法中的至少一种进行纯化，以在凝固或喷雾干燥(如下所述)之前去除官能化共聚单体、阴离子和/或阳离子。如本文所用，术语“纯化”是指至少部分地去除杂质，而不管去除是否完成。可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，全氟辛酸酯)以及由式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_a-\text{SO}_2\text{X}$ 表示的残留化合物。然而，应当指出的是，可能期望不从分散体中去除离子型含氟聚合物。可用的阴离子交换树脂通常包含具有与各种阴离子(例如，卤化物或氢氧根离子)配对的多个阳离子基团(例如，季烷基铵基团)的聚合物(通常是交联的)。在与含氟聚合物分散体接触时，分散体中的阴离子杂质变成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分散体与阴离子交换树脂分离。如在美国专利No. 7,304,101(Hintzer等人)中所报道，阴离子水解的含氟聚合物不会大量地固定在阴离子交换树脂上，这会导致凝固和/或材料损失。阴离子交换树脂可以从各种来源商购获得。如果阴离子交换树脂不是氢氧化物形式，则在使用前可将它至少部分地或完全地转化为氢氧化物盐形式。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能比使用大孔阴离子交换树脂获得更好的收率。

[0050] 由上述聚合反应得到的阳离子杂质的示例包括碱金属阳离子(例如， $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )、

铵、季烷基铵、碱土金属阳离子(例如,  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ )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含具有多个侧链阴离子或酸性基团的聚合物(通常是交联的),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是有机酸阳离子交换树脂,例如羧酸阳离子交换树脂。阳离子交换树脂可以从各种来源商购获得。阳离子交换树脂通常以其酸或其钠形式商业供应。如果阳离子交换树脂不是酸形式(即,质子化形式),它可以至少部分地或完全地转化为酸形式,以避免通常不期望地将其他阳离子引入分散体中。这种向酸形式的转化可通过本领域熟知的方式完成,例如通过用任何足够强的酸处理。

[0051] 如果使用阴离子和阳离子交换方法两者进行含氟聚合物分散体的纯化,阴离子交换树脂和阳离子交换树脂可以单独使用或组合使用,例如在具有阴离子和阳离子交换树脂两者的混合树脂床的情况下。

[0052] 在水性乳液聚合和任选的离子交换纯化之后获得的聚合物分散体可原样使用,或者如果期望更高固体,则可浓缩。通常,如果要使用离子型含氟聚合物分散体形成膜,则将离子型含氟聚合物的浓度增加到高水平(例如,至少20重量%、30重量%或40重量%)。

[0053] 为了使获得的含氟聚合物胶乳凝固,可使用通常用于含氟聚合物胶乳凝固的任何凝固剂,并且其可以例如是水溶性盐(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质量份的含氟聚合物胶乳计,待添加的凝固剂的量可以在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。另选地或附加地,含氟聚合物胶乳可例如利用均化器冷冻用于凝固或机械凝固,如美国专利No.5,463,021((Beyer等人)中所述。另选地或除此之外,含氟聚合物胶乳可通过添加聚阳离子进行凝固。其还可用于避免酸和碱土金属盐作为凝固剂,从而避免金属污染。为了完全避免凝固和来自凝固剂的任何污染物,在聚合和任选的离子交换纯化后对含氟聚合物胶乳进行喷雾干燥可用于提供固体含氟聚合物。

[0054] 凝固的共聚物可通过过滤并用水洗涤来收集。洗涤水可以为例如离子交换水、纯水或超纯水。洗涤水的量按质量计可以为所述共聚物的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。

[0055] 在制备根据本公开的共聚物的方法的一些实施方案中,还可通过悬浮聚合来进行自由基聚合。悬浮聚合将通常产生至多数毫米的粒度。

[0056] 在一些实施方案中,制备根据本公开的共聚物的方法包括使包含至少一种由式  $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2X$  表示的化合物的组分共聚,任选地通过离子交换纯化来纯化共聚物,并对所得分散体进行喷雾干燥。相比之下,用于制备离聚物的典型方法可包括使包含含短链  $SO_2F$  的乙烯基醚(例如,  $CF_2=CF-O-(CF_2)_a-SO_2F$ ) 的组分共聚,从聚合物分散体中分离固体,水解聚合物,任选地通过离子交换纯化来纯化聚合物,并干燥所得聚合物。因此,本公开的方法可以便利地消除分离固体聚合物和水解的步骤,从而得到更高效且更具成本效益的方法。

[0057] 所制备的共聚物或离聚物可具有小于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。具体来讲,可减少金属离子,例如碱金属、碱土金属、重金属(例如,镍、钴、锰、镉和铁)。要实现小于50ppm、25ppm、10ppm、

5ppm或1ppm的金属离子含量,可在不添加金属离子的情况下进行聚合。例如,不使用过硫酸钾、常见替代引发剂或具有过硫酸铵的共引发剂),并且可以使用上述机械和冷冻凝固代替金属盐凝固。还可使用如美国专利5,182,342 (Feiring等人)中所公开的有机引发剂。为实现如此低的离子含量,可使用离子交换,如上文所述,并且用于聚合和洗涤的水可以是去离子的。

[0058] 共聚物的金属离子含量可通过在共聚物燃烧并且将残余物溶解在酸性水溶液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。

[0059] 利用无机引发剂(例如,过硫酸盐、 $\text{KMnO}_4$ 等)通过水性乳液聚合获得的含氟聚合物通常具有高数量的不稳定碳基端基(例如,每 $10^6$ 个碳原子多于200个 $-\text{COOM}$ 或 $-\text{COF}$ 端基,其中M为氢、金属阳离子或 $\text{NH}_2$ )。对于可用于例如电化学电池中的氟化离聚物,随着磺酸盐当量减小,效果自然增加。这些羰基端基容易受到过氧化物自由基攻击,这会降低氟化离聚物的氧化稳定性。在燃料电池、电解槽或其他电化学电池的操作过程中,可形成过氧化物。这降解氟化离聚物,并相应地降低给定电解质膜的使用寿命。

[0060] 在聚合后,根据本公开的共聚物和/或通过本文所公开的方法制备的共聚物可具有每 $10^6$ 个碳原子至多400个 $-\text{COOM}$ 和 $-\text{COF}$ 端基,其中M独立地为烷基基团、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和/或通过根据本公开的方法制备的共聚物具有每 $10^6$ 个碳原子至多200个不稳定端基。不稳定端基是 $-\text{COOM}$ 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,共聚物具有每 $10^6$ 个碳原子至多150、100、75、50、40、30、25、20、15或10个不稳定端基。不稳定端基的数量可使用下述方法通过傅里叶变换红外光谱来测定。在一些实施方案中,在聚合后,根据本公开的共聚物和/或通过根据本公开的方法制备的共聚物具有每 $10^6$ 个碳原子至多200(在一些实施方案中,至多150、100、75、50、40、30、25、20、15或10)个不稳定端基。如上所述, $-\text{SO}_2\text{X}$ 端基可通过在聚合过程期间产生 $\text{SO}_3^-$ 自由基而引入根据本公开的共聚物中。在一些实施方案中,根据本公开的共聚物具有每 $10^6$ 个碳原子至少5、10、15、20、25、30、35、40或50个 $-\text{SO}_2\text{X}$ 端基,其中X如上文在其任一实施方案中所定义。

[0061] 在一些实施方案中,减少不稳定端基的数目可通过在存在盐或拟卤素的情况下在本文所公开的方法中进行聚合来完成,如美国专利No.7,214,740 (Lochhaas等人)中所述。合适的盐可包括氯化物阴离子、溴化物阴离子、碘化物阴离子或氰化物阴离子以及钠、钾或铵阳离子。用于自由基聚合的盐可以是均质盐或者不同盐的共混物。提供腈端基的可用拟卤素含腈化合物的示例。拟卤素含腈化合物具有一个或多个腈基,并且以与其中腈基被卤素取代的化合物相同的方式起作用。合适的拟卤素含腈化合物的示例包括 $\text{NC-CN}$ 、 $\text{NC-S-S-CN}$ 、 $\text{NC-Se-Se-CN}$ 、 $\text{NCS-CN}$ 、 $\text{NCSe-CN}$ 、 $\text{Cl-CN}$ 、 $\text{Br-CN}$ 、 $\text{I-CN}$ 、 $\text{NCN=NCN}$ ,以及它们的组合。在自由基聚合期间,盐的反应性原子/基团或拟卤素的腈基与含氟聚合物的主链的至少一个末端化学键合。这提供 $\text{CF}_2\text{Y}^1$ 端基,而不是羰基端基,其中 $\text{Y}^1$ 为氯、溴、碘或腈。例如,如果自由基聚合是在存在 $\text{KCl}$ 盐的情况下进行的,则所提供的至少一个端基将是 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 端基。或者,如果自由基聚合是在存在 $\text{NC-CN}$ 拟卤素的情况下进行的,则所提供的至少一个端基将是 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 端基。

[0062] 利用氟气进行后氟化还通常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 $-\text{COOH}$ 、酰胺、氢化物、 $-\text{COF}$ 、 $\text{CF}_2\text{Y}^1$ 以及其他非全氟化端基或 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 转化为-

CF<sub>3</sub>端基。后氟化可以按任何常规的方式进行。后氟化可以便利地使用比率为75-90:25-10的氮气/氟气混合物,在20℃和250℃之间、在一些实施方案中在150℃至250℃或70℃至120℃的范围内的温度以及100KPa至1000KPa的压力下进行。反应时间可以在约4小时至约16小时的范围内。在这些条件下,移除最不稳定的碳基端基,而-SO<sub>2</sub>X基团大部分保留并转化为-SO<sub>2</sub>F基团。在一些实施方案中,当上述非氟化聚合物用作聚合中的单体时,不进行后氟化。

[0063] 如上所述的端基-CF<sub>2</sub>Y<sup>1</sup>中的基团Y<sup>1</sup>对氟气具有反应性,这减少了在这些实施方案中聚氟化共聚物所需的时间和能量。还发现共聚物中存在碱金属阳离子会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。

[0064] 对于其中通过后氟化将-SO<sub>2</sub>X基团转化为-SO<sub>2</sub>F基团的共聚物,可以用胺(例如,氨)处理共聚物以提供磺酰胺(例如,具有-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基团)。以这种方式制备的磺酰胺或通过在如上所述聚合的组分中使用CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>制备的磺酰胺可以进一步与多官能磺酰氟或磺酰氯化合物反应。可用的多官能化合物的示例包括1,1,2,2-四氟乙基-1,3-二磺酰氟、1,1,2,2,3,3-六氟丙基-1,3-二磺酰氟、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基-1,4-二磺酰氟、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-全氟丁基-1,5-二磺酰氟、1,1,2,2-四氟乙基-1,2-二磺酰氯、1,1,2,2,3,3-六氟丙基-1,3-二磺酰氯、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基-1,4-二磺酰氯和1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-全氟丁基-1,5-二磺酰氯。在磺酰卤基团水解后,所得的共聚物可具有比聚合后的共聚物更高数量的离子基团。因此,可增加离子基团的数量并减小当量,而不影响共聚物的主链结构。而且,使用不足量的多官能磺酰氟或磺酰氯化合物可导致聚合物链的交联,这在某些情况下(例如,对于具有低当量的共聚物)可用于提高耐久性。更多细节可见于例如美国专利申请公布No.20020160272(Tanaka等人)中。为了防止这种交联,如果需要,带有-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基团的共聚物可以用由式FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>SO<sub>3</sub>H表示的化合物处理,后者可通过在存在碱(例如,N,N-二异丙基乙胺(DIPEA))的情况下用一当量的水水解上述多官能磺酰氟或磺酰氯中的任一者来制备,如2011年2月24日公布的JP2011-40363所述。带有-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基团的共聚物也可以用由式FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>[SO<sub>2</sub>NZSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>]<sub>1-10</sub>SO<sub>2</sub>F或FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>[SO<sub>2</sub>NZSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>]<sub>1-10</sub>SO<sub>3</sub>H表示的化合物处理,其中每个a独立地为1至6、1至4或2至4。为了制备聚磺酰亚胺,使磺酰卤单体(例如,上述那些的任一种)和由式H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>表示的磺酰胺单体以(k+1)/k摩尔比反应。反应可在例如合适的溶剂(例如,乙腈)中在存在碱的情况下于0℃进行。磺酰卤单体和磺酰胺单体可具有相同或不同的a值,从而导致对于每个重复单元a的值相同或不同。所得产物FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>[SO<sub>2</sub>NZSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>]<sub>1-10</sub>SO<sub>2</sub>F可以在存在碱(例如,N,N-二异丙基乙胺(DIPEA))的情况下用一当量的水处理,以得到FSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>[SO<sub>2</sub>NZSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>]<sub>1-10</sub>SO<sub>3</sub>H,如JP2011-40363所述。

[0065] 在其他实施方案中,其中-SO<sub>2</sub>X基团通过后氟化转化为-SO<sub>2</sub>F基团的共聚物可用小分子磺酰胺如由式NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>SO<sub>3</sub>Z表示的那些进行处理,其中Z如上文在其任一实施方案中所定义,以得到-SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>SO<sub>3</sub>Z基团。由式NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>SO<sub>3</sub>Z表示的化合物可根据美国专利No.4,423,197(Behr)中所述的方法,通过使环状全氟二磺酸酐与胺反应来合成。这也可以提供具有非常低当量的共聚物。

[0066] 根据本公开的方法制成的这种含氟聚合物可用于例如制造用于燃料电池或其他电解槽的聚合物电解质膜。根据本公开的方法制成的含氟聚合物可通过任何合适的方法形成聚合物电解质膜,包括浇铸、模塑和挤出。通常,膜通过由含氟聚合物的胶乳或悬浮液浇

铸,然后干燥、退火或这两者而形成。通常,如果要使用离子型含氟聚合物的分散体形成膜,则将离子型含氟聚合物的浓度增加到高水平(例如,至少30重量%或40重量%),并加入水混溶性有机溶剂以促进成膜。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)、乙酸乙酯、乙腈、丙酮以及它们的组合。所述共聚物可由悬浮液浇铸。可使用任何合适的浇铸方法,包括棒涂,喷涂,缝涂和刷涂。成形后,膜可进行退火,通常是在120°C或更高、更典型地130°C或更高、最典型地150°C或更高的温度下进行的。在根据本公开的方法的一些实施方案中,聚合物电解质膜可通过获得含氟聚合物的分散体,任选地通过离子交换纯化来纯化分散体,并且如上所述浓缩分散体以制备膜来获得。

[0067] 在根据本发明的方法或通过该方法制成的聚合物的一些实施方案中,铈、镉或钆中的至少一种的盐或者一种或多种氧化铈或氧化钆化合物在成膜前被添加到酸形式的聚合物电解质中。通常,铈、镉或钆的盐和/或氧化铈或氧化钆化合物与聚合物电解质充分混合或溶解在聚合物电解质中,以实现大致均匀的分布。

[0068] 铈、镉或钆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。也可存在其他盐,包括包含其他金属阳离子或铵阳离子的盐。当阳离子交换在所述过渡金属盐和所述酸形式聚合物之间进行时,可能期望的是,移除由所述被释放质子和所述原始的盐阴离子的组合而形成的酸。因此,可能有用的是,使用产生挥发性或可溶性酸的阴离子,例如氯离子或硝酸根离子。镉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 $Mn^{2+}$ 。钆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、镉或钆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 $H^+$ 离子发生交换,结果与那些阴离子基团发生缔合。此外,据信多价铈、镉或钆阳离子可以在聚合物电解质的阴离子基团之间形成交联,进一步增加聚合物的稳定性。在一些实施方案中,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、以及盐沉淀中的结合阳离子。基于所述聚合物电解质中存在的酸官能团的摩尔量,所添加的盐的量通常介于0.001和0.5之间、更典型地介于0.005和0.2之间、更典型地介于0.01和0.1之间、并且更典型地介于0.02和0.05之间的电荷当量。关于使阴离子共聚物与铈、镉或钆阳离子结合的更多细节可见于美国专利No.7,575,534和No.8,628,871(均授予Frey等人)中。

[0069] 氧化铈化合物可包含(IV)氧化态的铈、(III)氧化态的铈或这两者,并且可以是结晶的或无定形的。氧化铈可以是例如 $CeO_2$ 或 $Ce_2O_3$ 。氧化铈可以基本不含金属铈,也可以含有金属铈。氧化铈可以是金属铈颗粒上的薄的氧化反应产物。氧化铈化合物可以含有或不含有其他金属元素。包含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钆-二氧化铈和多组分氧化物化合物诸如铈酸钡。不受理论的束缚,据信氧化铈可通过在结合的阴离子基团之间螯合并形成交联加强聚合物。基于共聚物的总重量,氧化铈化合物的添加量通常在0.01重量%与5重量%之间,更典型地在0.1重量%与2重量%之间,并且更典型地在0.2重量%与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%、更典型地小于0.8体积%、并且更典型地小于0.5体积%的量存在。氧化铈可为

任何合适尺寸的颗粒,在一些实施方案中在1nm和5000nm、200至5000nm或500至1000nm之间。关于包含氧化铈化合物的聚合物电解质膜的更多细节可见于美国专利No.8,367,267 (Frey等人)中。

[0070] 本公开提供了一种膜电组件,其包含由如上所述制备的由含氟聚合物制成的聚合物电解质膜。膜电组件 (MEA) 是质子交换膜燃料电池如氢燃料电池的中心元件。燃料电池是电化学电池,其通过将诸如氢气的燃料和诸如氧气的氧化剂催化组合而产生能够使用的电能。典型的MEA包含聚合物电解质膜 (PEM) (也称为离子传导膜 (ICM)),其功能是用作固体电解质。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,通常包含金属铂。气体扩散层 (GDL) 有利于气体向阳极和阴极电极材料传送和从阳极和阴极电极材料传送并传导电流。GDL也可被称为流体传输层 (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施加到GDL,所得的涂布GDL夹置有PEM,形成五层MEA。作为另外一种选择,可将阳极和阴极电极层以催化剂油墨的形式施加到PEM的相反侧,并且所得催化剂涂覆的膜 (CCM) 夹置有两个GDL,以形成五层MEA。在典型的PEM燃料电池中,在阳极处经由氢的氧化形成质子,其通过PEM传输到阴极以与氧气发生反应,从而产生电流以流入与电极相连的外部电路中。所述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<sup>+</sup>离子。

[0071] 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者,如手刷、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。可利用一次施加或多次施加来实现涂覆。多种催化剂可为可用的。通常,使用碳载催化剂颗粒。典型的碳载催化剂颗粒是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用于阴极的Pt和用于阳极的重量比为2:1的Pt和Ru。通常,将催化剂以催化剂油墨的形式施加到PEM或FTL。或者,可将催化剂油墨施加到转移基底,加以干燥,随后作为贴花施加到PEM或FTL。催化剂油墨通常包含聚合物电解质材料。根据本公开的共聚物和/或根据本文所公开的方法制备的共聚物可用作催化剂油墨组合中的聚合物电解质。该共聚物可具有与用于聚合物电解质膜中的组分相同或不同的组成(例如,聚合物电解质膜和催化剂油墨可使用本文所公开的共聚物的不同实施方案)。催化剂油墨通常包含聚合物电解质分散体中的催化剂颗粒分散体。该油墨通常包含5%至30%的固体(即,聚合物和催化剂),并且更典型地包含10%至20%的固体。电解质分散体通常为含水分散体,其可另外含有醇以及诸如甘油和乙二醇的多元醇。可调节水、醇和多元醇的含量以改变油墨的流变性。油墨通常包含0至50%的醇和0至20%的多元醇。此外,油墨可包含0-2%的合适分散剂。该油墨通常通过在加热的同时搅拌,随后稀释到可涂覆的稠度来制成。关于催化剂油墨的制备及其在膜组件中的用途的更多细节可见于例如美国专利公布No.2004/0107869 (Velamakanni等人)中。

[0072] 为了制备MEA,可通过任何合适方式将GDL施用到CCM的任一侧。任何合适的GDL均可用于本发明的实践。通常,GDL由包含碳纤维的片材构成。通常,GDL是选自织造和非织造碳纤维构造的碳纤维构造。可用于本发明的实践中的碳纤维构造可包括Toray<sup>TM</sup>碳纸、SpectraCarb<sup>TM</sup>碳纸、AFN<sup>TM</sup>非织造碳布和Zoltek<sup>TM</sup>碳布。GDL可用各种材料涂布或浸渍,包括碳粒涂层、亲水处理和疏水处理,诸如用聚四氟乙烯 (PTFE) 涂覆。

[0073] 在使用时,根据本发明的MEA通常夹在两个刚性板(称为分配板,也称为双极板

(BPP)或单极板)之间。与GDL类似,分配盘通常是导电的。分配板通常由碳复合材料、金属或镀金属材料制备。分配板通常通过雕刻、磨铣、模制或模压在面对MEA的表面中的一个或多个流体导电通道来分配反应物或产物流体出入MEA电极表面。这些通道有时称为流场。分配板可以使流体在叠层中的两个连续MEA之间来回分布,其中一面引导燃料到第一MEA的阳极,而另一面引导氧化剂到下一MEA的阴极(并去除产物水),因此被称为“双极板”。或者,例如,分配板可以仅在一侧上具有通道,以使流体仅仅在该侧的MEA上来回分布,这可称为“单极板”。典型的燃料电池组包含与双极板交替层叠的多个MEA。

[0074] 另一种类型的电化学装置是利用电能产生化学变化或化学能的电解槽。电解槽的一个示例是氯碱膜槽,其中水性氯化钠被阳极和阴极之间的电流电解。电解质被经受严苛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,并且氯气从阳极处氯化钠富集的阳极电解质部分产生。

[0075] 在本文所公开的方法的一些实施方案中制备的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,这样可以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。

[0076] 在一些实施方案中,通过本文所公开的方法制备的共聚物可被吸入多孔支撑基体中,典型地为厚度至多90微米、至多60微米或至多30微米的薄膜形式。可使用将聚合物吸入支撑基体的孔中的任何合适的方法,包括过压、真空、芯吸和浸渍等。在一些实施方案中,在交联时,聚合物嵌入基体中。可使用任何合适的支撑基体。通常,该支撑基体是非导电的。通常,该支撑基体由含氟聚合物构成,更典型地,所述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),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。

[0077] 根据本公开的共聚物和/或通过根据本公开的方法制备的共聚物也可用于其他电化学电池(例如,锂离子电池)中的电极用粘结剂。为制备电极,可将粉末状活性成分与共聚物一起分散在溶剂中,并涂覆到金属箔基底或集电器上。所得的复合电极在附着到金属基底的聚合物粘结剂中包含粉末状活性成分。可用于制备负极的活性材料包括主族元素的合金和导电粉末如石墨。可用于制备负极的活性材料的示例包括氧化物(氧化锡)、碳化化合物(例如,人造石墨、天然石墨、土壤黑铅、膨胀石墨和晶质石墨)、碳化硅化合物、氧化硅化合物、硫化钛和碳化硼化合物。可用于制备正极的活性材料包括锂化合物,例如 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{LiCoO}_2$ 。电极还可包含导电稀释剂和增粘剂。

[0078] 包含作为粘结剂的本文所公开的共聚物的电化学电池可通过将正极和负极中的至少每一者置于电解质中来制备。通常,微孔分隔体可用于防止负极直接与正极接触。一旦电极在外部连接,就会在电极上发生锂化和脱锂化,从而产生电流。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、液体或凝胶形式的带电介质。锂盐的示例包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、双(乙二酸)硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及它们的组合。固体带电介质的示例包括聚合物介质,例如聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、聚1,1-二氟乙烯、含氟共聚物、聚丙烯腈、它们的组合以及本领域技术人

员熟悉的其他固体介质。液体带电介质的示例包括碳酸亚乙酯、丙二醇碳酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、丁二醇碳酸酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸氟代亚丙酯、 $\gamma$ -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(即双(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他介质。带电介质凝胶的示例包括美国专利No.6,387,570(Nakamura等人)和No.6,780,544(Noh)中所述的那些。电解质可包含其他添加剂(例如,共溶剂或氧化还原化学校)。

[0079] 电化学电池可用作可再充电电池,并可用于多种装置中,包括便携式计算机、平板电脑显示器、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)和加热装置。一个或多个电化学电池可以组合以形成电池组。

[0080] 本公开的一些实施方案

[0081] 在第一实施方案中,本公开提供了一种制备共聚物的方法,所述方法包括使包含四氟乙烯和至少一种由式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_a-\text{SO}_2\text{X}$ 表示的化合物的组分共聚以形成所述共聚物,其中a为1至4的数字,并且X为 $-\text{NZH}$ 、 $-\text{NZ}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_{1-6}-\text{SO}_2\text{X}'$ 或 $-\text{OZ}$ ,其中每个Z独立地为氢、碱金属阳离子或季铵阳离子,其中 $\text{X}'$ 为 $-\text{NZH}$ 或 $-\text{OZ}$ ,并且其中基于所述组分的总量,所述组分包含至少60摩尔%的四氟乙烯。

[0082] 在第二实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案所述的方法,其中待共聚的组分基本上不含由式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_a-\text{SO}_2\text{F}$ 表示的化合物,其中a为1至4的数字。

[0083] 在第三实施方案中,本公开提供了根据第一或第二实施方案所述的方法,其中所述方法不包括凝固以作为固体分离所述共聚物或者水解所形成的共聚物中的至少一种。

[0084] 在第四实施方案中,本发明提供了根据第一至第三实施方案中任一项所述的方法,其中所述组分还包含全氟烷基乙烯基醚;全氟烷氧基烷基乙烯基醚;由式 $\text{C}(\text{R})_2=\text{CF}-\text{Rf}$ 表示的氟化烯烃,其中Rf为氟或具有1至8个碳原子的全氟烷基,并且每个R独立地为氢、氟或氯;或它们的组合。

[0085] 在第五实施方案中,本公开提供了根据第四实施方案所述的方法,其中所述组分还包含六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、全氟-3-甲氧基-正丙基乙烯基醚、四氟丙烯或1,1-二氟乙烯中的至少一种。

[0086] 在第六实施方案中,本公开提供了根据第一至第五实施方案中任一项所述的方法,其中共聚是通过水性乳液聚合来进行的。

[0087] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第一至第六实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚是在高于8的pH下进行的。

[0088] 在第八实施方案中,本公开提供了根据第一至第七实施方案中任一项所述的方法,其中共聚在存在亚硫酸氢盐或亚硫酸盐的情况下进行以生成 $-\text{SO}_2\text{X}$ 端基,其中X独立地为 $-\text{NZH}$ 、 $-\text{NZ}-\text{SO}_2-(\text{CF}_2)_{1-6}-\text{SO}_2\text{X}'$ 或 $-\text{OZ}$ ,其中Z独立地为氢、金属阳离子或季铵阳离子,并且其中 $\text{X}'$ 独立地为 $-\text{NZH}$ 或 $-\text{OZ}$ 。

[0089] 在第九实施方案中,本公开提供了根据第一至第八实施方案中任一项所述的方法,其中a为2。

[0090] 在第十实施方案中,本公开提供了根据第一至第八实施方案中任一项所述的方法,其中X为 $-\text{OZ}$ 。

[0091] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第一至第十实施方案中任一项所述的方

法,其中Z为碱金属阳离子。在这些实施方案的一些中,Z为钠。

[0092] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第一至第十一实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚是在不存在氟化乳化剂的情况下进行的。

[0093] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第一至第十二实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物的-SO<sub>2</sub>X当量为至多1000。

[0094] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第一至第十三实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物的-SO<sub>2</sub>X当量为至多700。

[0095] 在第十五实施方案中,本公开提供了根据第一至第十三实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物包含未共价结合至所述共聚物的阴离子物质,所述方法还包括使所述共聚物的分散体与具有缔合的氢氧根离子的阴离子交换树脂接触,以及将所述阴离子物质的至少一部分与所述氢氧根离子交换以得到经阴离子交换的分散体。

[0096] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第十五实施方案中任一项所述的方法,其中所述共聚物包含未共价结合至所述共聚物的阳离子物质,所述方法还包括使所述共聚物的所述分散体与具有酸性质子的阳离子交换树脂接触,以及将所述阳离子物质的至少一部分与质子交换以得到经阳离子交换的分散体。

[0097] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第十六实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括对所述共聚物进行喷雾干燥。

[0098] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第一至第十七实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括对所述共聚物进行后氟化。

[0099] 在第十九实施方案中,本公开提供了根据第十八实施方案所述的方法,该方法还包括用氨处理所述经后氟化的共聚物以提供所述共聚物上的-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>基团。

[0100] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第一至第十七实施方案中任一项所述的方法,其中X基团的至少一部分为-NZH基团。在这些实施方案中,Z为H。

[0101] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第十九至第二十实施方案所述的方法,该方法还包括用二磺酰氟或二磺酰氯处理所述共聚物。

[0102] 在第二十二实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十一实施方案中任一项所述的方法,其中所述组分还包含乙烯、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。

[0103] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十二实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括使所述共聚物与铈阳离子、锰阳离子、钪阳离子或氧化铈中的至少一种结合。

[0104] 在第二十四实施方案中,本公开提供了根据第二十三实施方案所述的方法,其中相对于所述共聚物中磺酸酯基团的量,铈阳离子、锰阳离子或钪阳离子中的所述至少一种以0.2%至20%范围内存在。

[0105] 在第二十五实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括形成包含所述共聚物的膜。

[0106] 在第二十六实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括将所述共聚物与催化剂混合以提供催化剂油墨。

[0107] 在第二十七实施方案中,本公开提供了根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括将所述共聚物与锂化合物混合以提供电极。

[0108] 在第二十八实施方案中,本公开提供了一种聚合物,该聚合物是通过根据第一至第二十五实施方案中任一项所述的方法制备的。

[0109] 在第二十九实施方案中,本公开提供了根据第二十八实施方案所述的聚合物,其中在聚合后,所述共聚物具有每 $10^6$ 个碳原子至多200个-COOM和-COF端基,其中M独立地为烷基基团、氢原子、金属阳离子或季铵阳离子。

[0110] 在第三十实施方案中,本公开提供了一种聚合物电解质膜,所述聚合物电解质膜包含通过根据第一至第二十五实施方案中任一项所述的方法制备的共聚物。

[0111] 在第三十一实施方案中,本公开提供了一种催化剂油墨,所述催化剂油墨包含通过根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的方法制备的共聚物。

[0112] 在第三十二实施方案中,本公开提供了一种膜电极组件,所述膜电极组件包含根据第三十实施方案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种。

[0113] 在第三十三实施方案中,本公开提供了一种用于电极的粘结剂,所述粘结剂包含通过根据第一至第二十四实施方案中任一项所述的方法制备的共聚物。

[0114] 在第三十四实施方案中,本公开提供了一种电化学电池,所述电化学电池包含根据第三十三实施方案所述的粘结剂。

[0115] 以下特定而非限制性的实施例将用于举例说明本公开。在这些实施例中,缩写包括:g代表克,kg代表千克,m代表质量, $\mu\text{m}$ 代表微米,min代表分钟,mm代表毫米,mL代表毫升,L代表升,mol代表摩尔,h代表小时,ppm代表份/百万份,cm代表厘米, $^{\circ}\text{C}$ 代表摄氏度,rpm代表每分钟转数。PMVE是全氟甲基乙烯基醚。PPVE-1是全氟丙基乙烯基醚( $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )。

[0116] 实施例

[0117] 测试方法:

[0118] 共聚物组合物

[0119] 使用 $^{19}\text{F}$ -NMR光谱测定纯化聚合物的组成。使用带有5mm宽带探头的Bruker Avance II 300光谱仪。测量由约7重量%的聚合物、54重量%的甲醇/或丙醇-1)和39重量%的 $\text{H}_2\text{O}$ 组成的样品。在-70至-80ppm、-100至-110ppm和-130至-140ppm之间检测 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 的信号;来自聚合物主链的 $\text{CF}_2$ 在约-110至-130ppm下。在约-53至-55ppm下检测到PMVE中的 $\text{CF}_3$ -基团,在约-84至-86ppm下检测到PPVE-1中的 $\text{CF}_3$ -基团,并且在-128至-130ppm之间检测到相邻的 $\text{CF}_2$ -基团( $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ )。

[0120] 羧基端基的测定:

[0121] 使用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 测量法测定TFE- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 聚合物、TFE- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ -PPVE-1聚合物和TFE- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ -PMVE聚合物中每 $10^6$ 个C原子的羧基端基的数目。通过FT-IR以传输技术进行测量。所测样品的膜厚为 $100\mu\text{m}$ ,所关注的COOH峰的波数为 $1776\text{cm}^{-1}$ 和 $1807\text{cm}^{-1}$ 。C(O)F峰(C(O)F将转化为羧基基团)的波数为 $1885\text{cm}^{-1}$ 。

[0122] 为了定量聚合物的羧基(C(O)F)端基的量,取两个IR光谱。一个来自含羧基样品,

另一个来自参比样品(不含羧基基团)。

[0123] 对于 $F_1$ 、 $F_2$ 和 $F_3$ ,可以通过等式1、2和3计算每 $10^6$ 个C原子的端基数目:

[0124] (峰高 $\times F_1$ )/膜厚[mm] (1)

[0125] (峰高 $\times F_2$ )/膜厚[mm] (2)

[0126] (峰高 $\times F_3$ )/膜厚[mm] (3)

[0127] 其中

[0128]  $F_1$ :与参比光谱有关的计算因子,并且 $\nu=1776\text{cm}^{-1}$

[0129]  $F_2$ :与参比光谱有关的计算因子,并且 $\nu=1807\text{cm}^{-1}$

[0130]  $F_3$ :与参比光谱有关的计算因子,并且 $\nu=1885\text{cm}^{-1}$

[0131] 等式1至3的结果的总和产生每 $10^6$ 个C原子的端基数目。

[0132] 1,1,2,2-四氟-2-[(三氟乙烯基)氧基]乙磺酸钠的合成

[0133] ( $\text{Na}[\text{O}_3\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2]$ )

[0134] A部分:2,3,3,3-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-(氟磺酰基)乙氧基]丙酰氟( $\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{F}$ )

[0135] 在钢容器中装入悬浮在四甘醇二甲醚(900g,4mol)中的 $\text{CsF}$ (26.5g,0.2mol)以及二氟(氟磺酰基)乙酰氟( $\text{F}(\text{O})_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ (1050g,5.8mol),该过程在惰性条件下于 $20^\circ\text{C}$ 下进行。在5.5小时期间,在 $20^\circ\text{C}$ 下,在强力搅拌下加入 $\text{HFPO}$ (1000g,6mol)。随后,观察到两相混合物(下相:1.840g;上相:990g)。通过蒸馏,分离并纯化下相。分离的 $\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 的收率为91%(1819g,5.3mol;沸点 $89-90^\circ\text{C}$ )。

[0136] B部分:2,4,4,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1,3-氧硫杂环戊烷3,3-二氧化物

[0137] 在 $20^\circ\text{C}$ 下,向1L双夹套玻璃烧瓶(配备有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗、冷却冷凝器和低温恒温器)中加入预先干燥的悬浮于四甘醇二甲醚(390g,2mol)中的无水 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (128g,1.2mol)。然后,以这种方式加入 $\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{O})\text{F}$ (340g,1mol),使得在加入过程中反应温度从不超过 $30^\circ\text{C}$ 。加入后,将反应混合物在 $40^\circ\text{C}$ 下搅拌1.5小时,并在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌1小时。冷却至 $20^\circ\text{C}$ 后,将回流冷凝器替换为柱和蒸馏装置,将反应混合物在至多 $160^\circ\text{C}$ 的温度下热解。获得呈澄清无色液体状的所需产物。2,4,4,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1,3-氧硫杂环戊烷3,3-二氧化物的收率为70%(196g,0.7mol)。

[0138] C部分: $\text{Na}[\text{O}_3\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2]$

[0139] 向1L双夹套玻璃烧瓶(配备有磁力搅拌器、温度计、滴液漏斗、冷却冷凝器和低温恒温器)中加入甲醇钠(35g,0.7mol)和乙醚(400g,5mol)。在1小时内,在 $20^\circ\text{C}$ 下分批加入2,4,4,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1,3-氧硫杂环戊烷3,3-二氧化物(190g,0.7mol)。之后,将该两相反应混合物在 $20^\circ\text{C}$ 下搅拌过夜,直至观察到澄清溶液。然后,在至多 $60^\circ\text{C}$ 的旋转蒸发器中去除溶剂和挥发性副产物,直至质量恒定。分离的 $\text{Na}[\text{O}_3\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2]$ 的收率为86%(177g,0.6mol)。

[0140] 实施例1

[0141] 向配备有叶轮搅拌器系统(320rpm)的4L聚合釜中加入2400g  $\text{H}_2\text{O}$ 和440g 22重量%的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 水溶液。通过加入在去离子水中的10重量%的氨溶液,将pH调节至9.5。将釜加热至 $70^\circ\text{C}$ ,并加入TFE以达到6巴绝对反应压力。通过送入在100mL  $\text{H}_2\text{O}$ 中的8g过硫酸铵溶液来引发聚合。

[0142] 压降后,继续送入9重量%的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 水溶液和气态TFE (TFE: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 之比=83摩尔%:17摩尔%)。140分钟后,停止聚合。所得聚合物分散体A的固体含量为7重量%。分离的离聚物的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 当量为580。使用上述方法测得,每 $10^6$ 个碳原子具有214个羧基端基。

#### [0143] 实施例2

[0144] 向配备有叶轮搅拌器系统(320rpm)的4L聚合釜中加入2400g  $\text{H}_2\text{O}$ 和440g 22重量%的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 水溶液。通过加入在去离子水中的10重量%的氨溶液,将pH值调节至9.4。将釜加热至 $60^\circ\text{C}$ ,并进一步加入气态TFE以达到6巴绝对反应压力。通过加入2g亚硫酸氢钠和4g过硫酸铵的水溶液,引发聚合反应。

[0145] 压降后,加入另外9重量%的 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 水溶液和气态TFE (TFE: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 摩尔比=83%:17%)。在反应过程中,聚合温度保持在 $60^\circ\text{C}$ 。在170分钟后,停止聚合。所得聚合物分散体B的固体含量为8.5重量%。分离的离聚物的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 当量为595。使用上述方法测得,每 $10^6$ 个碳原子具有76个羧基端基。

#### [0146] 实施例3

[0147] 向配备有叶轮搅拌器系统(320rpm)的4L聚合釜中加入2400g  $\text{H}_2\text{O}$ 和51g (0.17mol)  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (以17重量%水溶液的形式)。通过加入100g在去离子水中的10重量%的氨溶液,调节至碱性pH值。

[0148] 将釜加热至 $70^\circ\text{C}$ ,并进一步加入102g (1.02mol) 气态TFE以达到6巴绝对反应压力。通过加入在30g去离子水中的10g过硫酸铵溶液,引发聚合反应。

[0149] 压降后,开始送入另外的27g (0.09mol)  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (以9重量%水溶液的形式)、18g (0.07mol) PPVE-1和43g (0.43mol) TFE。在反应过程中,再加入3g过硫酸铵,并且聚合温度保持在 $70^\circ\text{C}$ 。

[0150] 在138分钟后,停止聚合。所得聚合物分散体C的固体含量为4.3重量%。通过 $^{19}\text{F}$ -NMR光谱分析测得,分离的离聚物(141g)包含82mol% TFE、13mol%  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 和5mol% PPVE-1。离聚物的 $\text{SO}_3\text{Na}$ 当量为969。使用上述方法测得,每 $10^6$ 个碳原子具有174个羧基端基。

#### [0151] 实施例4

[0152] 向配备有叶轮搅拌器系统(320rpm)的4L聚合釜中加入2400g  $\text{H}_2\text{O}$ 和50g (0.17mol)  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (以17重量%水溶液的形式)。通过加入100g在去离子水中的10重量%的氨溶液,调节至碱性pH值。

[0153] 将釜加热至 $70^\circ\text{C}$ ,并进一步加入102g (1.02mol) 气态TFE以达到6巴绝对反应压力。通过加入在24g去离子水中的8g过硫酸铵溶液,引发聚合反应。

[0154] 压降后,开始送入另外40g (0.13mol)  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (以9重量%水溶液的形式)、25g (0.15mol) PMVE和60g (0.6mol) TFE。在反应过程中,聚合温度保持在 $70^\circ\text{C}$ 。

[0155] 在119分钟后,停止聚合。所得聚合物分散体D的固体含量为5重量%。通过 $^{19}\text{F}$ -NMR光谱分析测得,分离的离聚物(168g)包含80mol% TFE、11mol%  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 和9mol% PMVE。离聚物的 $\text{SO}_3\text{Na}$ 当量为1100。使用上述方法测得,每 $10^6$ 个碳原子具有149个羧基端基。

#### [0156] 聚合物分散体的纯化

[0157] 为了从未反应的单体 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 中分离聚合物,使用填充有450mL阴离子交换树脂(可以商品名“AMERLITE IRA 402 OH”购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Mich.))的600mL柱,以每小时两个柱床体积的速率,对等分的聚合物分散体A、B、C和D单独进行阴离子交换。3小时后,该过程结束,IR分析表明,在纯化的分散体中没有游离单体 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 。

[0158] 如上纯化的聚合物分散体C表示为CP,并且如上纯化的聚合物分散体D表示为DP。

[0159] 通过阳离子交换将离子型含氟聚合物 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 形式的分散体转化为含氟聚合物 $-\text{SO}_3\text{H}$ 形式

[0160] 然后在室温下,在500mL容器中使用500g各种分散体和100mL阳离子交换树脂(以商品名“PUROLITE C 150”得自美国宾夕法尼亚州巴拉辛威德的Purolite公司(Purolite, Bala Cynwyd, Penn.)),将经阴离子交换的分散体CP和DP分别进行阳离子交换。24小时后,结束阳离子交换。分离阳离子交换树脂后,得到经阳离子交换的分散体CP2和DP2。最后将分散体CP2和DP2在旋转蒸发器中浓缩,得到固体形式的对应聚合物CP2S和DP2S。

[0161] 后氟化

[0162] 将聚合物CP2S和DP2S的样品置于1000mL高压釜中,并在真空下对高压釜脱气的同时将温度升高至 $70^\circ\text{C}$ 。然后引入氮气中的气态卤化剂10质量% $\text{F}_2$ 气体,并使体系在该状态下保持30分钟。然后将气态卤化剂从高压釜中排出。将此工序重复十一次。

[0163] 此后,将体系冷却至室温,并将从高压釜中排出气态氟化剂。在用氮气反复吹扫之后,打开反应器,得到含氟聚合物CP2SPF(PF=后氟化)和DP2SPF。

[0164] IR测量结果表明,含氟聚合物CP2SPF和DP2SPF的光谱分别在 $1060\text{cm}^{-1}$ 的区域中没有信号,没有可辨别的 $\text{SO}_3\text{H}$ -基团。此外,观察到 $1467\text{cm}^{-1}$ 处的新峰。这意味着 $\text{SO}_3\text{H}$ 基团通过后氟化转化为 $\text{SO}_2\text{F}$ 基团。

[0165] 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。