



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107614466 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680032939.3

A • E • 费林

(22)申请日 2016.05.06

(74)专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

(30)优先权数据

代理人 王建秀 郝名悦

62/159,646 2015.05.11 US

62/159,668 2015.05.11 US

62/262,169 2015.12.02 US

(51)Int.Cl.

C07C 7/144(2006.01)

B01D 69/14(2006.01)

B01D 71/32(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/031140 2016.05.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/182889 EN 2016.11.17

(71)申请人 卡姆帕特薄膜系统公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 N • 上官 R • D • 卢森博格

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

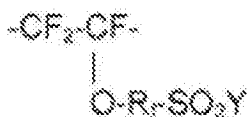
用于烯烃-烷烃分离膜的共聚物

(57)摘要

本文描述了衍生自某些全氟磺酰氟单体、环状或可环化全氟化单体以及乙烯和/或氟乙烯中的一种或两种的共聚物。这些共聚物的第11族金属磺酸盐离聚物,特别是银离聚物,可用于将烯烃与烷烃分离的膜。

1. 一种共聚物,其基本上由衍生自式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的单体、一种或多种环状或可环化全氟化单体以及氟乙烯和乙烯中的一种或两种的重复单元组成,其中 R_f 是全氟亚烷基或含有具有2至20个碳原子的全氟亚烷基的醚,并且前提是衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元是总重复单元的至少1摩尔%,衍生自一种或多种环状或可环化全氟化单体的单元是总重复单元的至少1摩尔%,并且衍生自乙烯和氟乙烯两者的重复单元总计是总重复单元的至少1摩尔%。

2. 如权利要求1所述的共聚物,其中所述衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元具有下式:



其中Y是氟、 $-\text{OH}$ 或 $-\text{OM}$,其中M是金属阳离子。

3. 如权利要求2所述的共聚物,其中Y是M,并且M是银阳离子 Ag^+ 。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的共聚物,其中所述环状或可环化全氟化单体是全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的共聚物,其中 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 是 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 。

6. 如权利要求5所述的共聚物,其中存在仅来自具有式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的一种类型单体的重复单元。

7. 如权利要求1至3中任一项所述的共聚物,其中衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元为聚合物中总重复单元的约10摩尔%至约40摩尔%,衍生自一种或多种环状或可环化全氟化单体为聚合物中总重复单元的约5摩尔%至约30摩尔%,并且衍生自乙烯和氟乙烯的总重复单元为聚合物中总重复单元的约10摩尔%至约60摩尔%。

8. 如权利要求7所述的共聚物,其中所述环状或可环化全氟化单体是全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯),并且衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元是 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ 中的一种。

9. 如权利要求8所述的共聚物,其中所述衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元具有下式:



其中Y是氟、 $-\text{OH}$ 或 $-\text{OM}$,其中M是金属阳离子。

10. 如权利要求9所述的共聚物,其中Y是M,并且M是银阳离子 Ag^+ 。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的共聚物,其基本上由衍生自式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的单体、一种或多种环状或可环化全氟化单体以及氟乙烯和乙烯中的一种或两种的重复单元组成,其中 R_f 是全氟亚烷基或含有具有2至20个碳原子的全氟亚烷基的醚。

12. 一种使用膜进行所述分离的在气体流中从烷烃分离烯烃的方法,其中所述改进包

括使用包含如权利要求2、3、9或10中任一项所述的共聚物的第10族金属离聚物的至少一个致密层的膜。

13. 如权利要求12所述的方法,其中所述第11族金属是银。

14. 一种膜,其包含如权利要求2、3、9或10中任一项的共聚物的第11族金属离聚物的至少一个致密层。

15. 如权利要求14所述的膜,其中所述第11族金属是银。

用于烯烃-烷烃分离膜的共聚物

发明领域

[0001] 本发明描述了可被制成第11族金属离聚物的共聚物,其可用于分离烯烃和烷烃的膜。

[0002] 政府权利

[0003] 由能源部奖颁发DE-SC0004672和DE-SC0007510提供支持。美国政府对本专利申请享有权利。

技术背景

[0004] 无孔但可透过的膜长期以来已被用于分离各种类型的化学品。例如,某些类型的半透膜用于从海水分离饮用水、或从氮气分离氧气、或从甲烷分离二氧化碳、或从烷烃分离烯烃。

[0005] 从烷烃分离烯烃可使用氟化聚合物的银离聚物来实现。通常,可能因为含氟聚合物比未氟化聚合物对于氧化更稳定,所以氟化聚合物的第11族金属离聚物通常比未氟化聚合物更稳定。另外,在例如磺酸基或羧基附近含有氟取代基的聚合物往往是非常强的酸(有时称为“超强酸”),其银盐可能更稳定。

[0006] 在炼油厂或烯烃聚合工厂中,有时存在烯烃和烷烃的混合物并且希望从烷烃分离烯烃。如果这两种类型的化合物的沸点具有显著差异,则这可能是相对容易的,但分离具有相似沸点的此类化合物是更困难且昂贵的,当沸点的温度较低时尤其如此。例如,丙烷在-44.5°C下沸腾并且丙烯在-47.8°C下沸腾。由于能量成本,通过低温蒸馏分离这两种化合物是非常昂贵的。因此,更便宜、更低能量密集的分方法是合乎需要的。

[0007] 授予Erikson等人的美国专利5,191,151描述了使用膜从低级烷烃(含有1至6个碳原子)分离低级烯烃(含有2至4个碳原子),所述膜是四氟乙烯(TFE)和含有磺酸的末端前体基团的全氟乙烯基醚的聚合物的银离聚物。Erikson中没有提到目前要求保护的共聚物。

[0008] 授予Feiring等人的美国专利申请2015/0025293描述了为全氟化聚合物的银离聚物的膜的用途。Feiring中没有提到目前要求保护的共聚物。

发明概要

[0009] 本发明涉及一种共聚物,其包含衍生自式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的单体、一种或多种环状或可环化全氟化单体以及氟乙烯和乙烯中的一种或两种的重复单元,其中 R_f 是全氟亚烷基或含有具有2至20个碳原子的全氟亚烷基的醚,并且前提是衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元是总重复单元的至少1摩尔%,衍生自一种或多种环状或可环化全氟化单体的单元是总重复单元的至少1摩尔%,并且衍生自乙烯和氟乙烯两者的重复单元总计是总重复单元的至少1摩尔%。

[0010] 还公开了其中 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团已被转化为其他基团(诸如磺酸或金属磺酸盐)的共聚物、包括含有此类共聚物的一个或多个层的膜,以及一种使用此类膜从烷烃分离烯烃的方法。

[0011] 发明细节

[0012] 本文使用某些术语,并且其中一些在以下定义。

[0013] 在分离呈气态的烯烃和烷烃中的“驱动力”通常意指膜的第一(“进料”)侧上的烯烃的分压高于膜的第二(“产物”)侧上的烯烃的分压。例如,这可通过若干方法或其组合来实现。一种是对第一侧加压以增加第一侧上的烯烃的分压,第二种是通过惰性气体(诸如氮气)吹扫第二侧以降低第二侧上的烯烃的分压,并且第三种是通过真空泵减小第二侧的压力以降低第二侧上的烯烃的分压。可使用这些方法和本领域中施加驱动力的其他已知方法。

[0014] 这可通过数学关系在一定程度上对气体的分离进行量化:

[0015] $Q_a \propto F_a (P_{1a} - P_{2a})$

[0016] 其中 Q_a 是通过膜的组分“a”的流动速率, F_a 是通过膜的组分a的渗透性, P_{1a} 是第一(进料)侧上的分压,并且 P_{2a} 是第二(产物)侧上的分压。

[0017] 含有一种或多种第11族金属离聚物的膜意指包含金属离聚物的薄无孔层和物理地支持或加强第11族金属离聚物层的一个或多个其他聚合物层的膜。优选地,第11族金属离聚物层是约0.1 μm 至约1.0 μm 厚,更优选约0.2 μm 至约0.5 μm 厚。其他层对于待分离的烯烃和烷烃应优选是相对可透过的,并且本身并不具有很多(如果有的话)分离烯烃和烷烃的倾向。

[0018] 这里描述的第11族金属离聚物由共聚物制备,所述共聚物包含衍生自式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的化合物、一种或多种环状或可环化全氟化单体氟以及氟乙烯(VF)和乙烯(E)中的一种或两种的重复单元,其中 R_f 是全氟亚烷基或含有具有2至20个碳原子的全氟亚烷基的醚。所得的聚合物含有可容易地转化为磺酸的磺酰氟基团($-\text{SO}_2\text{F}$)、金属磺酸盐等,参见例如美国专利申请14/334,605、US临时申请62/159,646、62/159,668和62/262,169(现在分别为PCT申请_____),A.vanZyl等人,Journal of Membrane Science,133,(1997),第15-26页,O.I.Eriksen等人,Journal of Membrane Science,85(1993),第89-97页和A.J.van Zyl,Journal of Membrane Science,137(1997),第175-185页以及美国专利5,191,151,所有这些以引用的方式在此包括在内。因此,聚合物中衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元可表示为



[0020] 其中Y是氟、 $-\text{OH}$ 或 $-\text{OM}$,其中M是金属阳离子,优选单价金属阳离子。优选的金属阳离子是碱金属阳离子(诸如 Na^+ 和/或 K^+)和第11族金属阳离子(诸如 Cu^+ 和/或 Ag^+)。第11族金属阳离子是优选的,并且银是特别优选的。

[0021] 可用的单体的另一种类型是全氟化的环状或可环化单体。环状全氟化单体意指全氟化烯烃,其中烯烃的双键呈环的形式,或者双键是外双键,其中双键的一个端部位于环碳原子处。可环化全氟化单体意指非环状全氟化化合物,其含有两个烯烃键,并且在聚合时在聚合物的主链中形成环状结构(参见例如N.Sugiyama,Perfluoropolymers Obtained by Cyclopolymerization and Their Applications,in J.Schiers编,Modern Fluoropolymers,John Wiley&Sons,New York,1997,第541-555页,所述文献以引用的方式

在此包括在内)。此类全氟化环状和可环化化合物包括全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、全氟链烯基全氟乙烯基醚以及2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯。优选地,衍生自一种全氟化环状或可环化单体的重复单元存在于聚合物中。当然,来自全氟化环状或可环化单体的重复单元的确切结构将取决于所使用的特定单体。

[0022] 衍生自乙烯和氟乙烯的重复单元通常是在此类相似的氟化聚合物中获得的那些,分别为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CHF}-$ 。

[0023] 存在于聚合物中的重复单元的至少1摩尔%(优选至少约5%)衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 和一种或多种环状或可环化全氟化单体中的每一种。重复单元的至少1%(优选至少约5%)衍生自从E和VF衍生的总重复单元。优选地,衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元为聚合物中的总重复单元的约10摩尔%至约40摩尔%,更优选约25摩尔%至约40摩尔%。优选地,衍生自一种或多种环状或可环化全氟化单体的重复单元为聚合物中的总重复单元的约5摩尔%至约30摩尔%,更优选约10摩尔%至约25摩尔%。优选地,衍生自E和VF的总重复单元为聚合物中的总重复单元的约10摩尔%至约60摩尔%,更优选约20摩尔%至约50摩尔%。在一个优选形式中,聚合物中的所有重复单元基本上由衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 、一种或多种环状或可环化全氟化单体以及E和VF中的一种或两种的那些组成。在一个优选形式中,共聚物基本上由衍生自 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 的重复单元、一种或多种环状或可环化全氟化单体和衍生自VF和/或E中的一种的重复单元组成。

[0024] 其他可用的共聚单体包括四氟乙烯、偏二氟乙烯和三氟氯乙烯。

[0025] 对于 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 类型单体, $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 类型的优选的特定单体包括 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$,并且优选的环状或可环化全氟化单体包括全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、全氟链烯基全氟乙烯基醚以及2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯,并且全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)是更优选的。优选地,将这些优选单体中的每种类型中的一种、含磺酰氟的单体和优选的环状或可环化全氟化单体与VF和E中的一种或两种共聚以形成优选的共聚物,应理解的是在本段落中提及的任何优选的单体可与另一种优选的共聚单体以及VF和E中的一种或两种组合以形成优选的共聚物。还优选地,仅使用VF和E中的一种来形成共聚物。

[0026] 如果共聚物仅含有VF和E中的一种,则通过对聚合物进行针对C、H和S的元素分析,可分析含有单个 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 型单体和也是优选的单环或可环化全氟化单体的聚合物的摩尔%重复单元。这是因为 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OR}_f)\text{SO}_2\text{F}$ 型单体是共聚物中硫的唯一来源,并且当Y是F时,E或VF是共聚物中氢的唯一来源。如果共聚物中存在衍生自E和VF两者的重复单元,则可使用元素分析加上可容易确定VF与E衍生重复单元的摩尔比的 ^1H NMR的组合来确定重复单元在共聚物中的摩尔比。用于确定共聚物中重复单元比率的所有计算均可使用标准的、熟知的化学计量学方法进行。

[0027] 可通过典型的液体(通常是水)相自由基聚合来制备聚合物,参见例如美国专利申请14/334,605、美国临时申请62/159,646、62/159,668和62/262,169(现分别为PCT申请_____),所有这些以引用的方式在此包括在内。

[0028] 优选地,本文所述的各种形式的共聚物(指的是“Y”究竟是什么,特别是当Y是第11族金属阳离子时)是所谓的“玻璃态”共聚物。这意味着当使用ASTM测试D3418-12e1,使用10℃/min的加热和冷却速率通过差示扫描量热法测量时并且是在第二次加热中测量,所述共聚物不具有高于约30℃的熔点,具有3J/g或更高的熔化热。另外,玻璃态共聚物具有高于约40℃、更优选约40℃的玻璃化转变温度(T_g)。根据ASTM测试D3418-12e1以10℃/min的加热和冷却速率测量T_g,并且将T_g作为第二次加热中的转化中点(拐点)。优选地,T_g小于约220℃,因为例如如果T_g太高,则可能难以溶解聚合物以形成涂层或层。

[0029] 如上所指出,最初形成的含磺酰氟的聚合物可被改性以形成含磺酸的聚合物或聚合物的金属磺酸盐、离聚物。第11族金属离聚物,特别是银离聚物在用于从烷烃分离烯烃的膜中特别有用,参见例如美国专利申请14/334,605、美国临时申请62/159,646、62/159,668和62/262,169(现在分别为PCT申请_____),A,van Zyl等人,Journal of Membrane Science,133,(1997),第15-26页,0.I.Eriksen等人,Journal of Membrane Science,85(1993),第89-97页和A.J.van Zyl,Journal of Membrane Science,137(1997),第175-185页以及美国专利5,191,151,所有这些以引用的方式在此包括在内。含有本发明共聚物的一种或多种第11族金属离聚物的致密层的膜已被证明在烯烃与烷烃的分离中具有优异的渗透性和/或选择性。烯烃与烯烃/烷烃混合物的分离可以在气相或液相中用混合物进行,优选在气相中和/或使用加湿气体流进行烯烃/烷烃混合物的膜分离。为了进行此类分离,通常在膜上施加驱动力。

[0030] 在实施例中,使用某些缩写,并且它们是:

[0031] HFPO-六氟环氧丙烷(用于制备HFPO二聚体过氧化物,参见美国专利7,112,314,所述专利以引用的方式在此包括在内)。

[0032] PDD-全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)

[0033] SEFVE- $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

[0034] PPSF- $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$

[0035] VF-氟乙烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$)

[0036] 烯烃/烷烃分离的渗透性和选择性的测定

[0037] 对于渗透性(GPU,以 $\text{sec}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ 的单位报告)和选择性的测定,使用以下程序。从较大的平板3英寸复合膜上冲孔出47mm的平盘膜。然后将47mm圆盘放置在由进料口、滞留物口、吹扫入口和渗透物口构成的不锈钢横流测试单元中。使用四个六角螺栓将膜牢牢地固定在具有13.85 cm^2 的总有效区域的测试单元中。

[0038] 将单元放置在包括进料管、滞留物管、吹扫管和渗透物管的测试装置中。进料由烯烃(olefin)(烯烃(alkene))(丙烯)气体和石蜡(烷烃)(丙烷)气体的混合物组成。每种气体均由单独的气缸供应。对于烯烃,使用聚合级丙烯(99.5体积%纯度),并且对于石蜡,使用99.9体积%纯度的丙烷。然后将这两种气体进料至各自的质量流量控制器,在那里可制成任何组成的混合物。在200 mL/min 的总气体流速下,标准混合组成为20体积%的烯烃和80摩尔%的石蜡。将混合气体通过水起泡器以加湿气体混合物,使相对湿度大于90%。在滞留物管中使用背压调节器来控制至膜的进料压力。在背压调节器之后将气体排出,进料压力通常保持在60psig(0.41MPa)。

[0039] 吹扫管包括纯的潮湿氮气流。将来自气缸的氮气连接至质量流量控制器。将质量

流量控制器设定为300mL/min的流量。将氮气进料至水起泡器以使相对湿度大于90%。在起泡器之后,将氮气进料至膜的吹扫口,以将任何渗透气体输送到渗透物口。

[0040] 渗透管包括通过膜的渗透气体和吹扫气体以及水蒸汽。将渗透物连接至三通阀,因此可进行流量测量。使用具有GS-GasPro毛细管柱(0.32mm,30m)的Varian® 450GC气相色谱仪(GC)分析渗透物流中烯烃和石蜡的比率。渗透侧的压力通常在1.20和1.70psig(8.3至11.7kPa)之间。实验在室温下进行。

[0041] 在实验过程中记录了以下各项:进料压力、渗透压力、温度、吹扫进入流速(氮气+水蒸汽)和总渗透流速(渗透物+氮气+水蒸汽)。

[0042] 根据记录的结果确定以下各项:基于进料流量和进料压力的所有单独的进料分压;基于测量的渗透流量、吹扫流量和来自GC的组分的所有单独的渗透流量;基于渗透流量和渗透压力的所有单独的渗透分压。

[0043] 由此计算单个组分的跨膜分压差。从渗透的方程式

[0044] $Q_i = F_i / (A \cdot \Delta p_i)$

[0045] 计算渗透性(Q_i),其中 Q_i =物质‘i’的渗透性, F_i =物质‘i’的渗透物流速, Δp_i =物质‘i’的跨膜分压差,并且A是膜的面积(13.85cm²)。

[0046] 实施例1

[0047] PDD/VF/SEFVE(进料比率100:100:150)共聚物的合成和水解

[0048] 在氩气吹扫5分钟之后,向150mL不锈钢压力容器中加入磁性搅拌棒、3.66g PDD、10.04g SEFVE、12mL Vertrel®XF、0.6mL HFPO二聚体过氧化物溶液(0.12M),并且然后在0℃下加入0.69g偏二氟乙烯气体。将反应混合物密封在压力容器中并且在水浴中在室温下搅拌。在反应3小时之后,将反应容器向环境空气打开,向反应混合物添加10mL丙酮和40mL甲醇。将所得的凝胶样沉淀转移至玻璃皿,并且在100℃下在烘箱中干燥过夜,以产生5.5g为无色固体的PDD/VF/SEFVE三聚物(Tg 37℃)。

[0049] 向250mL圆底玻璃烧瓶中加入3.75g在先前段落中合成的三聚物、20mL去离子水、60mL甲醇、1.85g碳酸铵和磁性搅拌棒。搅拌反应混合物并且维持在50℃-60℃下。在过夜反应之后,获得澄清溶液。将80mL的2.0M盐酸加入到混合物中,并且在加热下蒸发混合物中的甲醇以形成凝胶样沉淀。滗出液体并且添加50mL的2.0M盐酸并搅拌30分钟。滗出液体并且添加80mL的去离子水并且然后搅拌30分钟。在滗出液体之后,重复两次水洗涤,并且将固体残渣在60℃下在真空烘箱中干燥3小时。获得含有游离磺酸基团的褐色固体(2.7g)。

[0050] 实施例2

[0051] PDD/VF/SEFVE(进料比率100:200:150)共聚物的合成和水解

[0052] 在氩气吹扫5分钟之后,向150mL不锈钢压力容器中加入磁性搅拌棒、3.66g PDD、10.04g SEFVE、15mL Vertrel®XF、0.6mL HFPO二聚体过氧化物溶液(0.12M),并且然后在0℃下加入1.38g氟乙烯气体。将反应混合物密封在压力容器中并且在水浴中在室温下搅拌。在反应5.5小时之后,将反应容器向环境空气打开,向反应混合物添加10mL丙酮和40mL甲醇。将所得的凝胶样沉淀转移至玻璃皿,并且在100℃下在烘箱中干燥过夜,以产生9.1g为无色固体的PDD/VF/SEFVE三聚物(Tg 18℃)。元素分析:实测值:C,24.92;H,0.55;S,5.01。固有粘度(在25℃下在Novac®HFE-7200中):0.389dL/g。根据元素分析,估算聚合物组成为21%PDD、43%VF和37%SEFVE。

[0053] 向250mL圆底玻璃烧瓶中加入5.8g在先前段落中合成的三聚物、20mL去离子水、80mL甲醇、2.0g碳酸铵和磁性搅拌棒。搅拌反应混合物并且维持在50℃-60℃下。在过夜反应之后,获得澄清溶液。将80mL的2.0M盐酸加入到混合物中,并且在加热下蒸发混合物中的甲醇以形成凝胶样沉淀。滗出液体并且添加50mL的2.0M盐酸并搅拌30分钟。滗出液体并且添加80mL的去离子水并且然后搅拌30分钟。在滗出液体之后,重复两次水洗涤,并且将固体残渣在60℃下在真空烘箱中干燥3小时。获得含有游离磺酸基团的褐色固体(4.6g)。

[0054] 实施例3

[0055] PDD/VF/PPSF (进料比率100:100:150) 共聚物的合成和水解

[0056] 在氩气吹扫5分钟之后,向150mL不锈钢压力容器中加入磁性搅拌棒、3.66g PDD、6.3g PPSF、12mL Vertrel®XF、0.6mL HFP0二聚体过氧化物溶液(0.12M),并且然后在0℃下加入0.96g偏二氟乙烯气体。将反应混合物密封在压力容器中并且在水浴中在室温下搅拌。在过夜反应之后,将反应容器向环境空气打开,向反应混合物添加10mL丙酮和40mL甲醇。将所得的凝胶样沉淀转移至玻璃皿,并且在100℃下在烘箱中干燥过夜,以产生6.0g为无色固体的PDD/VF/PPSF三聚物(Tg 58℃)。

[0057] 向250mL圆底玻璃烧瓶中加入4.0g在先前段落中合成的三聚物、20mL去离子水、60mL甲醇、1.5g碳酸铵和磁性搅拌棒。搅拌反应混合物并且保持在在50℃-60℃下。在过夜反应之后,获得澄清溶液。将80mL的2.0M盐酸加入到混合物中,并且在加热下蒸发混合物中的甲醇以形成凝胶样沉淀。滗出液体并且添加50mL的2.0M盐酸并搅拌30分钟。滗出液体并且添加80mL的去离子水并且然后搅拌30分钟。在滗出液体之后,重复两次水洗涤,并且将固体残渣在60℃下在真空烘箱中干燥3小时。获得含有游离磺酸基团的淡褐色固体(3.0g)。

[0058] 实施例4

[0059] 膜形成和测试

[0060] 使用0.200g来自实施例1的聚合物和20重量%在异丙醇中的硝酸银来制备溶液,以形成2%聚合物溶液。通过在(由Nanostone Water,10250 Valley View Rd.,Eden Prairie,MN 53344,USA制备的)PAN350膜(据信PAN350膜由聚丙烯腈制成,并且据信这是一种微孔膜)上涂覆在Fluorinert®770(可从3M公司,3M中心,Sty.Paul,MN,USA获得)中的0.3重量%的Teflon®AF2400溶液(可从DuPont公司,Wilmington,DE 19898,USA获得)(关于Teflon®AF的进一步信息,参见P.R.Resnick等人,Teflon AF Amorphous Fluoropolymers,J.Schiers编,Modern Fluoropolymers,John Wiley&Sons,New York,1997,第397-420页,所述文献以引用的方式在此包括在内)来制备基材。银离聚物的涂覆在<30%相对湿度下完成。由来自实施例2和实施例3的聚合物形成类似的膜。渗透性和选择性结果在表1中示出。

[0061] 表1

[0062]

聚合物来自	渗透性(GPU)		选择性
	丙烷	丙烯	
实施例 1	2.70	125.81	46.7
实施例 2	4.65	282.44	60.8
实施例 3	2.5	161.56	75.3

[0063] 实施例5**[0064] PDD/乙烯/SEFVE共聚物的合成及水解**

[0065] 在通风橱中组装包括Ace Glass压力管 (60-mL) 的压力反应器。压力管分别具有PTFE#25和#7Ace-螺纹顶部和侧部添加口。通过顶部口插头的一个孔是螺纹的,并且顶部口连接至1/4"不锈钢中间十字接头(**Parker®**)。通过十字头安装热电偶,所述十字头还将反应器连接至3通道不锈钢入口阀并且将1/4"不锈钢管连接至压力计和泄压阀 (100-psig)。在操作之前,磁力搅拌反应器并且用80-psig氮气进行漏泄试验。当加压时,将聚碳酸酯安全护罩放置在反应器的前面。通过侧口加入**Perkadox®** 16 (150-mg) 和**Vertrel®** HFE-4310 (18-mL)。使用液氮将反应器冷却至低于-40℃。通过侧口由注射器加入SEFVE (10.5-g) 和PDD (7.5-g)。通过简单地抽真空直到鼓泡表明沸腾(排气),观察搅拌的反应器在冷却的同时脱气。用氩气回填反应器。再次重复脱气两次,其中将反应器在最后脱气之后保持在真空下。随着反应器用油浴加热升温,递增地添加乙烯。当将反应器在43℃至45℃下搅拌5小时时,保持恒定的50-psig乙烯压力。将反应器减压并且将内容物用氮气吹扫,然后转移至涂有焦油的250-mL广口瓶中。将瓶子宽松地盖上,并且通过真空烘箱干燥 (65℃) 至恒重(产量=7.8-g) 小心地去除过量的单体和溶剂。所述聚合物是无色和透明的。固有粘度通过Ubbelohde粘度测定法在25℃下在**Novec®** HFE-7200中测定,并且为0.28-dL/g。反射率FTIR光谱显示在1466-cm⁻¹和2850至2960-cm⁻¹处的吸光度分别指示聚合物中的SO₂F和CH基团。元素分析:实测值:C,25.67;H,0.79;S,4.47。根据元素分析,估算聚合物组成为28% PDD、42% 乙烯和30% SEFVE。

[0066] 聚合物水解。用2.5-g溶解在75-mL甲醇和8-mL **Novec®** HFE-7200的混合物中的KOH水解4.04-g聚合物。聚合物在用加热至高达60℃水解3小时时溶解。所得的溶液是透明的并且非常轻微的黄化。将溶液倾入大的皿中,并且将溶剂缓慢蒸发。将聚合物从皿中移出,并且用过滤漏斗上的水洗涤,用三个连续部分的1-M硝酸进行酸交换,并且水洗以去除过量的酸。将白色聚合物真空干燥 (50℃),并且反射率FTIR显示在1466-cm⁻¹处的SO₂F吸光度已消失。将1.5-g水解和酸交换的聚合物在异丙醇中溶解至大约5%,并且用1.5-g **Amberlyst®** 15离子交换树脂轻轻研磨1.5小时以确保完全的酸交换。使所述溶液经注射器过滤 (1-μm玻璃纤维),并且通过热板干燥 (110℃) 重量分析地确定过滤溶液的固体含量。将溶液等分试样用过量的异丙醇稀释 (~3X),并且用0.0200-M氢氧化钠水溶液滴定至酚酞终点。聚合物游离酸的当量重量为1157-g/摩尔。