



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1886433 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200480035290.8

(22) 申请日 2004.10.08

(30) 优先权数据

10/697,768 2003.10.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/033300 2004.10.08

(87) PCT申请的公布数据

W02005/044878 EN 2005.05.19

(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 阿尔内·泰勒 克劳斯·欣泽尔

凯·H·洛哈斯 弗朗兹·梅尔茨

史蒂文·J·哈姆罗克

(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 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 214/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1 414 977 A, 2003.04.30, 全文.

CN 1 239 483 A, 1999.12.22, 全文.

审查员 刘瑶

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

功能化含氟单体的水乳浊液聚合

(57) 摘要

本发明提供水乳浊液共聚合两种或多种含氟单体的方法,包括如下步骤:1) 在不加入乳化剂的情况下,通过混合根据式 I: $F_2C=CF-R^1-SO_2X(I)$ 的含氟单体,和 0.001 ~ 0.9 摩尔当量的碱形成水性预乳状液,其中 R^1 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基,和其中 X 是 F、Cl 或 Br;和 2) 在不加入乳化剂的情况下,使预乳状液与一种或多种全氟共聚单体反应,以形成包括含氟聚合物的含氟聚合物胶乳,其中超过 1mol% 的单体单元衍生于根据式 I 的所述含氟单体。另一个方面中,本发明提供含氟聚合物,其源于根据本发明的方法在不加入乳化剂的情况下而制备的含氟聚合物胶乳。另一个方面中,本发明提供包括含氟聚合物的聚合物电解质膜,所述含氟聚合物根据本发明的方法在不加入乳化剂的情况下而制备。

1. 一种水乳浊液聚合两种或多种含氟单体的方法,包括步骤:

1) 在不加入乳化剂的情况下,通过混合如式 I:



的含氟单体和 0.001 ~ 0.9 摩尔当量的碱形成预乳状液,其中 R^1 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基、全氟烷氧基或全氟醚基,和其中 X 是 F、Cl 或 Br;和

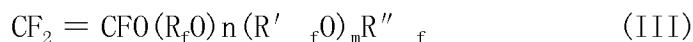
2) 在没有加入乳化剂的情况下,使预乳状液与一种或多种全氟化的共聚单体反应,以形成包括含氟聚合物的含氟聚合物胶乳,其中超过 1mol% 的单体单元衍生于根据式 I 的所述含氟单体。

2. 如权利要求 1 的方法,其中所述碱是氢氧化物。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法,其中 R^1 是 $-\text{O}-\text{R}^2-$,其中 R^2 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基或全氟醚基,和其中 X 是 F。

4. 如权利要求 1 或 2 的方法,其中 R^1 是 $-\text{O}-\text{R}^3-$,其中 R^3 是包括 1 ~ 15 个碳原子的全氟烷基,和其中 X 是 F。

5. 如权利要求 1 的方法,其中所述预乳状液另外包括如式 (III) 的一种或多种氟代乙烯基醚共聚单体:



其中 R_f 和 R'_f 独立地选自 2 ~ 6 个碳原子的直链和支链的全氟亚烷基,其中 m 是 0 ~ 10,其中 n 是 0 ~ 10,其中 n 与 m 的和至少是 1,和其中 R''_f 是 1 ~ 6 个碳原子的全氟烷基。

6. 一种根据权利要求 1 的方法制造的含氟聚合物胶乳,所述含氟聚合物胶乳没有加入乳化剂。

7. 一种源于根据权利要求 1 的方法制造的含氟聚合物胶乳的含氟聚合物,所述含氟聚合物没有加入乳化剂。

8. 一种聚合物电解质膜,包括如权利要求 7 的已经水解的含氟聚合物。

功能化含氟单体的水乳浊液聚合

发明领域

[0001] 本发明涉及某些功能化含氟单体的水乳浊液聚合,以形成磺酸功能化的聚合物,其用于制造燃料电池或其他此类电解池中的聚合物膜。尤其是,本发明涉及制备含氟聚合物的方法,所述含氟聚合物为氟化烯烃,比如四氟乙烯和含氟单体的共聚物。

背景技术

[0002] 某些带有磺酸官能团的含氟聚合物用于制造电解池比如燃料电池的聚合物电解质膜。例子包括 NAFION (DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware), 其为四氟乙烯 (TFE) 和根据式 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-OCF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 的共聚单体的共聚物,按磺酸形式出售,即 SO_2F 端基水解为 SO_3H 。在作为乳化剂的全氟辛酸铵 (APFO) 的存在下,通过水乳浊液聚合制备这种含氟聚合物是已知的。

[0003] 美国专利 3,635,926 据称公开坚韧的,稳定的四氟乙烯单体和氟代乙烯基醚单体的共聚物,其可以通过所述单体的水相聚合生产,所通过的方法需要在水溶性的引发剂,乳化剂和气态的链转移剂的存在下进行反应。

[0004] 国际专利申请 WO 94/03503 据称公开包括具有侧基聚合链的氟代有机聚合物材料,所述侧基包括离子交换团,以在电化学的器件中用作离子交换膜。该申请据称公开使用优选为全氟烷基盐的乳化剂,通过水乳浊液聚合制备氟代有机聚合物材料。

[0005] 日本 Kokai 的专利申请 62-288617 据称公开生产具有磺酸类型官能团的全氟化碳聚合物的方法。该方法的特征在于,在含氟乳化剂存在下在水介质中进行乳化液体单体之后,进行乳液共聚。在第 6 页该参考文献教导使用全氟羧酸类乳化剂。

[0006] 美国专利 5,608,022 据称公开生产含有官能团的全氟化碳共聚物的方法,其包括加入至少一种水溶性的有机链转移剂预乳化含有官能团的全氟化碳单体,和与四氟乙烯 (TFE) 一起聚合。该参考文献教导使用分散剂,如第 6 栏,第 10 ~ 30 行。

[0007] 美国专利 5,804,650 据称公开通过乳液聚合 VdF 单体与活性的乳化剂制备偏二氟乙烯共聚物。得到的聚合物乳液适用于例如,油漆。该参考文献教导活性的乳化剂存在的量为单体组合的 0.001 ~ 0.1mol% (‘650, 第 8 栏,第 58 ~ 60 行,和第 17 栏,第 54 ~ 56 行)。该参考文献也教导相对于乳液中水的重量活性的乳化剂存在的量为 0.0001 ~ 10wt%。(‘650, 第 4 栏第 52 行,和第 13 栏,第 10 ~ 17 行)和教导相对于乳液中水的重量,活性的乳化剂加入的量为不应大于 10wt%。(第 22 栏,第 12 ~ 15 行)。对比例 6 中,公开四氟乙烯 (TFE)。

发明内容

[0008] 简要地,本发明提供水乳浊液聚合两种或多种含氟单体的方法,包括步骤:1) 不加入乳化剂,通过混合根据式 I:



[0010] 的含氟单体和 0.001 ~ 0.9 摩尔当量的碱形成水性预乳状液,其中 R^1 是包括 1 ~

15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基,和其中 X 是 F、Cl 或 Br ;和 2) 在不加入乳化剂的情况下,使预乳状液与一种或多种全氟共聚单体反应,以形成包括含氟聚合物的含氟聚合物乳液,其中超过 1mol % 的单体单元衍生于如式 I 的所述含氟单体。通常碱为氢氧化物。

[0011] 通常含氟聚合物胶乳包括含氟聚合物,其中超过 5mol % 的单体单元衍生于根据式 I 的含氟单体,更通常超过 10mol %。

[0012] 另一个方面中,本发明提供根据本发明的方法不加入乳化剂而制造的含氟聚合物胶乳。

[0013] 另一个方面中,本发明提供含氟聚合物,其来源于根据本发明的方法不加入乳化剂而制造的含氟聚合物胶乳。

[0014] 另一个方面中,本发明提供包括含氟聚合物的聚合物电解质膜,所述含氟聚合物根据本发明的方法不加入乳化剂而制造。

[0015] 在现有技术没有记载,并通过本发明提供的是不加入乳化剂水乳浊液聚合两种或多种全氟单体,以形成用作聚合物电解质的含氟聚合物的方法。

[0016] 本发明中: " 加入乳化剂" 表示有效量的除了由碱和如下式的含氟单体形成的那些之外的含氟非调聚剂的乳化剂: $F_2C = CF-R-SO_2X$, 其中 R 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基,和其中 X 是 F, Cl 或 Br, 通常表示有效量的除由碱和如下式的含氟单体反应形成的那些之外的任何乳化剂 $F_2C = CF-R-SO_2X$; 和

[0017] 关于乳化剂" 有效量" 表示对于没有由碱和式 $F_2C = CF-R-SO_2X$ 的含氟单体反应形成的乳化剂的水乳浊液聚合,能充分提供足够乳化的量,其中 R 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基,其中 X 是 F, Cl 或 Br, 通常更可表示任何物质的量。

[0018] 本发明的优点是提供没有加入乳化剂的含氟聚合物离聚物,其用于燃料电池或其他的电解池。

[0019] 详细说明

[0020] 本发明提供两种或多种含氟单体水乳浊液聚合的方法,包括步骤: 1) 不加入乳化剂,通过混合根据式 I: $F_2C = CF-R^1-SO_2X$ (I) 的含氟单体和 0.001 ~ 0.9 摩尔当量的碱形成水性预乳状液,其中 R^1 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基,和其中 X 是 F、Cl 或 Br ;和 2) 反应不加入乳化剂的具有一种或多种全氟共聚单体的预乳状液,以形成包括含氟聚合物的含氟聚合物乳液,其中超过 1mol % 的单体单元衍生于根据式 I 的所述含氟单体。

[0021] 如式 I 的含氟单体中 X 是 F, Cl 或 Br。X 通常是 F 或 Cl,最通常是 F。

[0022] 如式 I 的含氟单体中, R^1 是包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基。 R^1 通常是 $-O-R^2-$, 其中 R^2 包括 1 ~ 15 个碳原子和 0 ~ 4 个氧原子是支链或无支链的或全氟烷基或全氟醚基。 R^1 更通常是 $-O-R^3-$, 其中 R^3 是包括 1 ~ 15 个碳原子的全氟烷基。 R^1 的例子包括:

[0023] $-(CF_2)_n-$, 其中 n 是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 或 15

[0024] $(CF_2CF(CF_3)-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4 或 5

- [0025] $(-\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4, 或 5
- [0026] $(-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n-\text{CF}_2-$ 其中 n 是 1, 2, 3 或 4
- [0027] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4, 5, 6 或 7
- [0028] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4, 或 5
- [0029] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2 或 3
- [0030] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4, 或 5
- [0031] $(-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n$ 其中 n 是 1, 2 或 3
- [0032] $(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2, 3, 4 或 5
- [0033] $(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$ 其中 n 是 1, 2 或 3
- [0034] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 其中 n 是 1, 2, 3 或 4
- [0035] $(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, 其中 n 是 1, 2 或 3
- [0036] $(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, 其中 n 是 1, 2, 3 或 4
- [0037] $(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, 其中 n 是 1, 2 或 3
- [0038] $-\text{O}-(\text{CF}_2)_n-$ 其中 n 是 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 或 14
- [0039] R^1 通常 是 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 或 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 和 最 通 常 是 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 。

[0040] 如式 I 的含氟单体可通过任何合适的方法合成, 包括 2002 年 12 月 17 日提交的美国专利申请 10/322, 226 公开的方法。

[0041] 为在水中制备稳定的预乳状液 I, $\text{SO}_2\text{F}-$ 共聚单体与水与碱彻底地混合在一起。 $\text{SO}_2\text{F}-$ 共聚单体与水的重量比为 0.1 : 1 ~ 1 : 0.01, 通常 0.2 : 1 ~ 1 : 0.1。可以使用任何适当的碱, 包括碱金属氢氧化物比如 KOH, 和碱土金属氢氧化物, 第 III 族金属的氢氧化物或 NH_4OH 。

[0042] 另外可以使用如碳酸酯的碱式无机盐。可以使用氢氧化烷基季铵但是由于他们的链转移活性限制他们的应用, 尤其是较大链的烷基化合物 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}$)。通常使用第 I 族金属的氢氧化物或 LiOH 或 NH_4OH 。

[0043] 被加入预乳状液中的碱的量相对于如 I 的含氟单体为 0.001 ~ 0.9 摩尔当量, 通常 0.01 ~ 0.5 摩尔当量, 更通常 0.02 ~ 0.3 摩尔当量。预乳状液应为稳定的并应该致使形成具有希望性能的聚合物, 比如熔融处理性能等。

[0044] 可用任何适当的方法混合水性预乳状液, 包括使用均质器 (如从 Microfluidics 的 Microfluidizer™), 高速搅拌器, 胶体磨混合器, 或超声波仪。搅拌时间通常 1 ~ 60 分钟, 更通常 1 ~ 20 分钟。预乳化含有 $\text{SO}_2\text{F}-$ 的氟化的液体共聚单体通常得到平均液滴尺寸小于 20 μm 预乳状液更通常小于 10 μm 。使用高速搅拌器可得到平均液滴尺寸 0.5 ~ 10 μm 的预乳状液。其他的仪器比如 Microfluidizers 可得到粒度小于 1 μm 的预乳状液。

[0045] 通常水性预乳状液具有至少 1 小时的贮放时间 (沉降时间), 更通常至少 3 小时。贮放时间定义为乳液中 10wt% 的单体液滴沉下或析出需要的时间。通过增加 pH 可以增加该水乳浊液液体的贮放时间, pH 典型值为 5 ~ 7。

[0046] 液体共聚单体的预乳化可以在不同于聚合釜的单独的釜中进行, 聚合开始之前在聚合反应器本身中进行, 或在到聚合釜的单体供应管道中进行。在聚合期间, 乳化的液体与水的重量比通常是 1 : 1 ~ 1 : 100, 更通常 1 : 2 ~ 1 : 50, 最通常 1 : 2 ~ 1 : 20。

[0047] 可以在其中连续地进行水乳浊液聚合,例如在优化的压力和温度条件下,液体共聚用单体及其他单体,水缓冲剂和催化剂的水乳浊液连续地进料到搅拌的反应器,同时连续地除去得到的乳液。可供选择的方法是分批或半分批聚合,其通过将成分进料入搅拌的反应器,使得他们在规定温度反应规定长度的时间,或通过将成分充入反应器并将单体和乳化的液体氟化单体进料入该反应器以维持恒压直到形成所需量的聚合物。可以在用于气态的氟化单体乳液聚合的标准或常规的釜中进行聚合。

[0048] 一种实施方式中,使用气态的共聚用单体的时候,部分预乳状液预充入反应容器,引发之后,连续地进料气态的单体(s)和剩余的预乳状液。使用气态的共聚用单体的另外的实施方式中,所有量的预乳化 $\text{SO}_2\text{F}-$ 共聚单体置于该釜,仅气态的单体连续地进料。

[0049] 可以使用适合于自由基聚合的任何引发剂或引发剂体系,包括过硫酸铵(APS)或氧化还原系统比如 APS/ 二亚硫酸盐和高锰酸钾。使用在水中的溶解度不够或不溶解的引发剂的时候,它们通常与液体氟化单体的水乳浊液混合。油溶引发剂的例子包括取代的过氧化二苯酰和异丙基苯过氧化氢,包括二全氟丙酰过氧化物。通常引发剂的浓度为 0.01wt% ~ 3wt%,更通常 0.05wt% ~ 2wt%。

[0050] 聚合体系可任选地包含助剂比如缓冲剂,复合物形成剂或链转移剂。可以在任何适当的 pH 进行聚合。pH 通常不是关键的,其取决于使用的引发剂体系。在聚合期间为避免 $\text{SO}_2\text{F}-$ 转化为盐的形式, pH 通常 ≤ 7 ,更通常 ≤ 6 。

[0051] 可以使用任何适当的温度和压力条件。聚合温度通常为 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 。聚合压力通常是 $3 \sim 30$ 巴。通常反应釜是无氧的。

[0052] 通常,得到的聚合物乳胶的固体含量为 $10 \sim 50\%$,没有较多的凝聚。

[0053] 可以使用任何适当的全氟共聚单体。通常共聚用单体是烯属不饱和的。通常共聚单体没有另外的官能团。通常共聚单体选自如式 II 的物种:

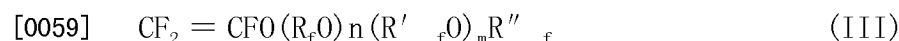


[0055] 其中 R^4 是 F 或包括 $1 \sim 15$ 个碳原子和 $0 \sim 2$ 个氧原子的支链或无支链的全氟烷基,全氟烷氧基或全氟醚基。更通常,共聚单体选自四氟乙烯(TFE),六氟丙烯(HFP)和全氟(甲基乙烯基醚)。最通常,共聚单体是四氟乙烯(TFE)。

[0056] 另外的共聚物可包括非全氟的或含有 H 的氟代烯烃,比如偏二氟乙烯(VDF),三氟乙烯,乙烯和丙烯。最后的共聚物中这些共聚单体的量通常小于 $40\text{mol}\%$,更通常小于 $20\text{mol}\%$ 。

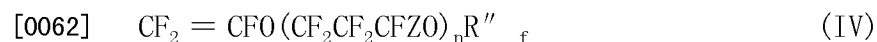
[0057] 除以上的气态单体之外,可以将另外的液体氟化共聚单体加入聚合反应。另外的液体氟化共聚单体可以在碱的存在下,和含 $\text{SO}_2\text{F}-$ 的单体一起预乳化,或它们可以分别地预乳化。

[0058] 一种实施方式中,所用的液体氟化单体是氟代乙烯醚,通常是全氟乙烯醚。氟代乙烯基醚可为相当于式 (III) 的全氟乙烯基醚:

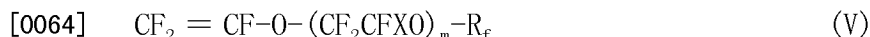


[0060] 其中 R_f 和 R'_f 是不同的 $2 \sim 6$ 个碳原子的直链或支链的全氟亚烷基, m 和 n 独立地是 $0 \sim 10$, n 和 m 的和至少为 1, R''_f 是 $1 \sim 6$ 个碳原子的全氟烷基。

[0061] 式 (III) 的氟代乙烯基醚的例子包括式 (IV) 的化合物:

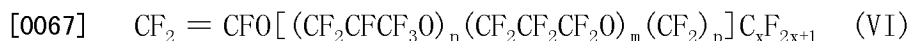


[0063] 其中 R''_f 具有 1 ~ 6 个碳原子的基团, $n = 1 \sim 5$, $Z = F$ 或 CF_3 。式 (IV) 的化合物的例子包括其中 R''_f 是 C_3F_7 , $n = 1$, $Z = F$ 或 CF_3 和 $CF_3-O-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-O-CF=CF_2$ (沸点 $85^\circ C$) 的那些。式 (III) 包括的其他有用的氟代乙烯基醚为式 (V):



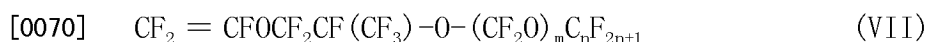
[0065] 其中 m 表示 1 ~ 5 的整数, X 是 F 或 CF_3 , R_f 是 $C1 \sim C5$ 全氟烷基。式 V 的单体例子包括其中 X 是 CF_3 和 R_f 是全氟代正丙基和其中 m 是 1 (沸点 $103^\circ C$) 或 m 是 2 (沸点 $160^\circ C$) 的那些。

[0066] 用于本发明另外的全氟代乙烯基醚单体包括下式的化合物



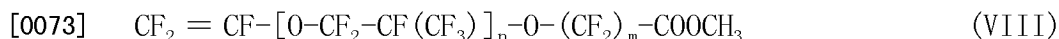
[0068] 其中 m 和 $n = 1 \sim 10$, $P = 0 \sim 3$ 和 $x = 1 \sim 5$ 。优选其中 $n = 1$, $m = 1$, $P = 0$ 和 $X = 1$ 的化合物。

[0069] 全氟代乙烯基醚更进一步的例子包括相当于式 (VII) 的醚:



[0071] 其中 $n = 1$, $m = 03$ 和其中优选 $m = 0$ 。最后共聚物中这些液体共聚单体的量通常小于 $40mol\%$, 更通常小于 $20mol\%$, 最通常小于 $15mol\%$ 。

[0072] 可以加入聚合反应的另外的液体氟化共聚单体包括具有以下结构式的那些:



[0074] 其中, $n = 0 \sim 3$, $m = 0 \sim 6$ 。

[0075] 液体酯可以和 SO_2F- 单体一起预乳化。通常 (VIII) 的量为 $0 \sim 10mol\%$, 更通常 $0 \sim 5mol\%$ 。

[0076] 存在于反应混合物中的单体的比使得得到的含氟聚合物包括超过 1% 的来源于式 I 的含氟单体的单体单元, 通常超过 5%, 更通常超过 10%, 更通常超过 13%。

[0077] 得到的聚合物是无定形的或半结晶的材料, 通常熔点低于 $300^\circ C$ 的半结晶。

[0078] 为调节得到聚合物的分子量, 可以使用任何适当的链转移剂, 通常气态烃链转移剂。

[0079] 通常, 聚合反应产生包括如本发明的含氟聚合物的含氟聚合物胶乳。含氟聚合物胶乳和含氟聚合物没有加入乳化剂。

[0080] 根据本发明的含氟聚合物可以通过任何适当的方法形成聚合物电解质膜, 包括浇铸, 模塑, 挤出等。通常, 成形前, 通常通过与水接触, 和通常加入比如 $LiOH$ 的碱水解聚合物, 将 SO_2F 转化为 SO_3^- 。通常, 由含氟聚合物的乳胶或悬浮体浇铸然后干燥的, 退火或都进行制备膜通常, 乳胶或悬浮体是水的可另外含有醇比如丙醇或其他的助溶剂。通常膜厚度小于 90 微米, 更通常小于 60 微米, 更通常小于 30 微米。

[0081] 通常, 主要含有 SO_2F 而不是 SO_3^- 的共聚物更容易熔融处理即挤出或热压成各种形状, 即薄膜或膜。这些制品可以进一步水解以产生离子交换膜。对于具有增加的 SO_3^- 基团含量的共聚物, 溶液处理即浇铸成薄膜或膜更适当。

[0082] 本发明用于制造用于燃料电池或其他的电解池的聚合物电解质膜。

[0083] 通过下列实施例进一步说明本发明的目的优点, 但是这些实施例所述的特别的材料和量及其他的条件和细节, 不应该解释为过度地限制本发明。

实施例

[0084] 除非另作说明,所有的试剂得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee,或通过已知的方法合成。

[0085] 试验方法根据 ISO 12086 测量熔体流动指数 (MFI),在 165℃ /5Kg 负载的条件下,使用标准化 2.1mm 直径和 8mm 长度的挤压冲模。

[0086] 根据 ISO/DIS 13321,使用 Malvern Zetasizer 1000HAS,通过动态光散射测量粒度。测量之前乳胶用 0.001mol/L 的 KCl 稀释。测量温度为 20℃。报告 Z- 平均值。

[0087] 通过 FTIR (使用 Nicolet Omnic5.1) 测量 SO₂F- 共聚单体的结合。使用转变技术在热压薄膜 (100 ~ 200 μm 厚) 上进行测量。以 mol% 的 MV4S- 含量 R 通过用测量的 1004cm⁻¹ 处的峰高除 2365cm⁻¹ 处的峰高乘以 0.0632 确定 ($R = \frac{\text{峰高}1004\text{cm}^{-1}}{\text{峰高}2365\text{cm}^{-1}} \cdot 0.0632$)。

[0088] 通过使用具有 3.2mm MAS 探针的 VarianTM 的 INOVA 400WB 固体 ¹⁹F-NMR 校准。

[0089] 实施例 1

[0090] 使用 ULTRA-TURRAXTM Model T 25 分散器 (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), 高剪切 (24,000rpm) 2 分钟,将 390g (1.03 摩尔) CF₂=CF-O-(CF₂)₄-SO₂F (MV4S, M. W. 378.11) 预乳化入 270g 的水,并加入 13.5g (0.322 摩尔) LiOH·H₂O (M. W. 41.97)。白色乳状分散体平均粒度为 1.5 μm,贮存期限 > 3 小时。配备叶轮搅拌器体系的 53 升聚合反应釜充有 23kg 去离子水。釜加热达到 60℃,然后该预乳状液充入无氧的聚合反应釜。在 60℃ 下,该釜进一步充入 630g 气态的四氟乙烯 (TFE) 到 6 巴的绝对反应压力。在 60℃ 和 240rpm 的搅拌器速度下,通过添加 15g 二亚硫酸钠和 40g 过氧化二硫酸铵引发聚合反应。

[0091] 在反应的过程中,反应温度维持在 60℃。通过进料另外的 TFE 入气相维持反应压力在绝对的 6.0 巴。按如上所述的同样的方式和比例制备第二份 MV4S 预乳状液,使用 4,600g (12.17 摩尔) MV4S, 160g (3.81 摩尔) LiOH·H₂O 和 3,200g 水。在反应的过程中连续地将第二预乳状液部分注入液相。

[0092] 252 分钟聚合时间,进料 6150g TFE 后,关闭单体阀,中断单体进料。继续聚合反应,40 分钟内使气相单体的压力降低到 2 巴。此时,从反应器开口排放,并用氮气吹洗。

[0093] 从而得到固体含量 29.2%, pH 值为 3 的聚合物分散体 38.4kg。使用动态光散射测量该乳胶的平均粒度是 139nm。冷冻凝聚的聚合物,在 300℃ 压成 100 ~ 200 μm 厚的膜。对膜的 FTIR 测量显示结合 14.1mol% 的 MV4S。MFI (265℃, 5kg) = 0.3g/10 分钟。

[0094] 实施例 2

[0095] 使用 ULTRA-TURRAXTM Model T 25 分散器 (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), 高剪切 (24,000rpm) 2 分钟,将 152g (0.402 摩尔) CF₂=CF-O-(CF₂)₄-SO₂F (MV4S, M. W. 378.11) 预乳化入 170g 的水,并加入 4g (0.095 摩尔) LiOH·H₂O (M. W. 41.97)。配备叶轮搅拌器体系 (320rpm) 的 7 升聚合反应釜充有 3kg 去离子水。釜加热达到 60℃,然后该预乳状液充入无氧的聚合反应釜,该釜进一步充入 170g 气态的四氟乙烯 (TFE) 到 8 巴的绝对反应压力。通过添加 15g 二亚硫酸钠和 4g 过氧化二硫酸铵引发聚合反应。在反应的过程中,反应温度维持在 60℃。通过进料另外的 TFE 入气相维持反应压力在绝对的 8.0 巴。如上所述制备第二份 MV4S 预乳状液部分,使用 430g (1.14 摩尔) MV4S, 8g (0.191 摩尔) LiOH·H₂O 和 830g 水,并连续进料。

[0096] 331 分钟的聚合时间和进料 800g TFE 后,关闭单体阀,中断单体进料。继续聚合反

应,使单体的压力降低到 3 巴。此时,从反应器开口排放,并用氮气吹洗。

[0097] 从而得到固体含量 33.9% pH 值为 3 的聚合物分散体 4.3kg。分散体由直径 99nm 的乳胶粒子组成。冷冻凝聚聚合物,并用水洗四次,在 130℃干燥 15 小时。IR 光谱显示 88.4mol% 的 TFE 和 11.6mol% 的 MV4S 的组成。 1063cm^{-1} 处的 SO_3^- 吸收峰的峰高除以 1467cm^{-1} 除的 SO_2F 吸收的峰高为 0.012;表明聚合物中仅存在少量的 SO_3^- 基团。

[0098] 对比例 3C

[0099] 使用 ULTRA-TURRAX™ Model T 25 分散器 (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany),高剪切 (24,000rpm)5 分钟,将 900g (2.38 摩尔) $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S, M. W. 378.11) 预乳化入 560g 的水,并加入 16g30% 的全氟辛酸铵的盐溶液。(3MTM FLUORAD™ FX1006, 3M Company, St. Paul, Minnesota)。配备叶轮搅拌器体系的 53 升聚合反应充有 22.9Kg 去离子水中的 g 铵-草酸-1-水合物和 7g 草酸-2-水合物,和 269g30% 全氟辛酸铵盐溶液 (3MTM FLUORAD™ FX1006, 3M Company, St. Paul, Minnesota)。无氧的釜加热到 50℃ 搅拌体系调整到 240rpm。用四氟乙烯 (TFE) 吹扫该釜之后,将预乳状液充入反应釜。

[0100] 该釜进一步充入 705g 气态的四氟乙烯 (TFE) 到 6 巴的绝对反应压力。通过添加 140g1% 的高锰酸钾溶液引发聚合反应。在反应的过程中,反应温度维持在 50℃。通过进料另外的 TFE 入气相,将反应压力维持在绝对的 6.0 巴。如上所述同样的方式制备第二 MV4S 预乳状液,使用 4,170g (11.02) MV4S, 73g30% 全氟辛酸铵盐溶液 (3MTM FLUORAD™ FX1006, 3M Company, St. Paul, Minnesota) 和 2500g 水。在反应的过程中连续地将第二预乳状液部分注入液相。

[0101] 330 分钟的聚合时间,进料 5575g TFE 后,关闭单体阀,中断单体进料。继续反应,40 分钟内使气相单体的压力降低到 3.4 巴。此时,从反应器开口排放,并用氮气吹洗。

[0102] 从而得到固体含量 27.5% pH 值 3 的 37.1kg 聚合物分散体。分散体由直径 70nm 的胶乳粒子组成。冷冻凝聚聚合物,用水洗四次,在 130℃干燥 15 小时。固态 ^{19}F -NMR 波谱显示聚合物包括 85.3mol% 的 TFE 和 14.7mol% 的 MV4S。 SO_3^- 吸收峰和 SO_2F 吸收峰的峰高比为 0.007。MFI (365℃, 2.16Kg) = 0.2g/分钟。

[0103] 对本领域技术人员不离开本发明的范围和原则的各种修改和变更是明显的,很清楚本发明不过度地限于在上文的说明性的实施方式。