

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F214/22

[12] 发明专利申请公开说明书

C07C317/18 C07C317/44

C07C311/48 C08L 27/16

/(C08F214/22 216: 14)

[21] 申请号 99803535.1

[43]公开日 2001 年 4 月 18 日

[11]公开号 CN 1292005A

[22]申请日 1999.3.3 [21]申请号 99803535.1

[30]优先权

[32]1998.3.3 [33]US [31]60/076,578

[86]国际申请 PCT/US99/04574 1999.3.3

[87]国际公布 WO99/45048 英 1999.9.10

[85]进入国家阶段日期 2000.9.1

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 A·E·菲林 C·M·多伊勒

M·G·勒洛夫斯 W·B·法恩哈姆

P·G·贝基尔里安

H·A·K·布劳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

权利要求书 5 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 基本上被氟化的离聚物

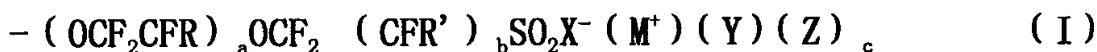
[57]摘要

本发明涉及基本氟化但不全氟化的离聚物,并涉及具有侧基的离子和非离子单体,该侧基含有氟磺酰甲基化物或氟磺酰亚胺衍生物及其一价金属盐,还涉及所述离聚物在电化学领域的用途,比如电池、燃料电池、电解池、离子交换膜、传感器、电致变色窗、电化学电容器和改性电极。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 含有 VF₂ 单体单元并还含有 2~50% (mol) 带侧基单体单元的离子聚合物 (离聚物), 该侧基包括如下式表示的基团:



其中

R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基;

a=0、1 或 2;

b=0~6;

M⁺ 是 H⁺ 或一价金属阳离子;

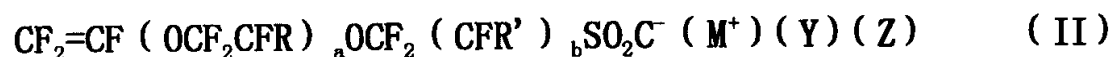
X 是 C 或 N, 而且要求当 X 是 C 时, c=1, 而 X 是 N 时, c=0; 当 c=1 时, Y 和 Z 是吸电子基, 选自如下基团: CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³, 和由它们形成的环烯基团。其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R³ 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

Y 和 Z 相同或不同;

或者当 c=0 时, Y 可以用通式 -SO₂R_f' 表示的吸电子基, 这里 R_f' 是通式 -(R_f'')_mSO₂N⁻(M⁺)SO₂)_mR_f' 表示的基团, 这里 m=0 或 1, 而 R_f' 是 -C_nF_{2n}-, 而 R_f' 是 -C_nF_{2n+1}-, 其中 n=1~10, 该基团任选地被一个或多个醚氧原子取代。

2. 由如下通式 (II) 表示的烯类不饱和组合物



其中

R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基;

a=0、1 或 2;

b=0~6;

M⁺ 是 H⁺ 或一价金属阳离子;

Y 和 Z 是吸电子基, 选自如下基团: CN、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³, 和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任

选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R^3 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

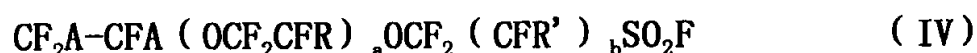
Y 和 Z 相同或不同.

- 5 3. 制造甲基化物离聚物的方法, 该方法包括, 在 0~150℃ 的温度下, 在惰性有机液体中将含有 VF₂ 单体单元和 2~50% (mol) 如下式 (III) 表示的单体单元的共聚物与用通式 CH₂YZ 表示的亚甲基化合物得到的负碳离子合并形成反应混合物:



- 10 其中, R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基, a=0、1 或 2, 而 b=0~6; 其中 Y 和 Z 是选自 CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基, R³ 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基, 而 Y 和 Z 相同或不同; 所述反应混合物一直反应到得到所希望的转化率为止, 并除去大部分所述有机液体.

- 20 4. 制造甲基化物组合物的方法, 该方法包括, 在 0~100℃ 的温度下, 在惰性有机液体中, 将如下式 (IV) 表示的组合物与用通式 CH₂YZ 表示的亚甲基化合物衍生的负碳离子合并形成反应混合物:



- 25 其中, A 是 Br 或 Cl, R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或 1~10 个碳原子的全氟化烷基, a=0、1 或 2, 而 b=0~6; 其中 Y 和 Z 是选自 CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基, R³ 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基, 而 Y 和 Z 相同或不同; 所述反应混合物一直反应到得到所希望的转化率为止, 并除去大部分所述有机液体.

- 30 5. 制造离聚物的方法, 该方法包括, 在水性反应介质中, 将 VF₂ 与下式代表的离子单体合并, 形成反应混合物:



其中

R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基,

a=0、1 或 2,

5 b=0~6;

M⁺是 H⁺或一价金属阳离子;

X 是 C 或 N, 条件是, 当 X 是 C 时, c=1, 当 X 是 N 时, c=0; 当 c=1 时, Y 和 Z 是选自 CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选
10 被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R³ 是甲基或乙基;

Y 和 Z 相同或不同;

或者当 c=0 时, Y 可以是如通式-SO₂R_f' 表示的吸电子基, 这里 R_f' 是通式-(R_f'', SO₂N⁻(M⁺)SO₂)_mR_f'', 表示的基团, 这里 m=0 或 1, 而 R_f' 是
15 是-C_nF_{2n}-, 而 R_f'', 是-C_nF_{2n+1}, 其中 n=1~10, 该基团任选被一个或多个醚氧原子取代;

加入游离基引发剂;

使所述反应混合物反应, 形成熔点 150℃ 或更高的离聚物。

6. 如权利要求 1 的离聚物或如权利要求 2 的组合物, 其中 M⁺是碱
20 金属阳离子。

7. 如权利要求 3、4 或 5 的方法, 其中 M⁺是碱金属阳离子。

8. 如权利要求 6 的离聚物或组合物, 其中 M⁺是锂阳离子。

9. 如权利要求 7 的方法, 其中 M⁺是锂阳离子。

10. 如权利要求 1 的离聚物或权利要求 2 的组合物, 其中当 c=1 时,
25 Y 和 Z 是-CN 或-CO₂C₂H₅, 而当 c=0 时, Y 是-SO₂CF₃ 或 Y 是-SO₂C₂F₅。

11. 如权利要求 3 或 4 的方法, 其中 Y 和 Z 是-CN 或-CO₂C₂H₅。

12. 如权利要求 5 的方法, 其中当 c=1 时, Y 和 Z 是-CN 或-CO₂CH₃,
而 c=0 时, Y 是-SO₂CF₃ 或 Y 是-SO₂C₂F₅。

13. 如权利要求 5 的离聚物或组合物, 其中 R 是三氟甲基, R' 是 F,
30 a=1, b=1。

14. 如权利要求 7 的方法, 其中 R 是三氟甲基, R' 是 F, a=1, b=1。

15. 如权利要求 1 的离聚物, 其特征在于, 其熔点等于或高于

150℃.

16. 包括权利要求 1 的离聚物和渗透入其中的液体的导电组合物。

17. 如权利要求 1 的离聚物, 其中离子单体单元的含量是 3~12% (mol).

5 18. 呈膜形或片形的如权利要求 1 的离聚物。

19. 如权利要求 1 的离聚物, 还包括最多 30% (mol) 的一种或几种其它的单体单元, 它们选自四氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、六氟丙烯、三氯乙烯、氟乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、通式为 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ 的全氟烷基乙烯基醚, 这里 $R_f=\text{CF}_3$ 、 C_2F_5 或 C_3F_7 。

10 20. 如权利要求 19 的离聚物, 其中其它单体单元选自四氟乙烯、六氟丙烯、乙烯和全氟烷基乙烯基醚。

21. 如权利要求 1 的离聚物, 它还包括与之掺混的非离子聚合物。

22. 如权利要求 21 的离聚物, 其中非离子聚合物选自聚四氟乙烯及其与六氟丙烯或与全氟烷基乙烯基醚的共聚物、聚偏二氯乙烯均聚物及其与六氟丙烯的共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚环氧乙烷和聚氯乙烯。

23. 如权利要求 1 的离聚物, 它还包括与其混合的无机颗粒。

24. 如权利要求 23 的离聚物, 其中无机颗粒是平均颗粒尺寸小于 $1.0\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒, 在混合物中二氧化硅颗粒的含量最多占总重量的 50%。

25. 如权利要求 16 的导电组合物, 其中的液体是质子液体。

26. 如权利要求 25 的导电组合物, 其中的液体选自水或甲醇。

27. 如权利要求 16 的导电组合物, 其中的液体是质子惰性液体。

28. 如权利要求 15 的导电组合物, 其中的液体选自有机碳酸酯及其混合物。

29. 如权利要求 28 的导电组合物, 其中的液体是碳酸亚乙酯和至少一种选自碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯液体的混合物。

30. 如权利要求 16 的导电组合物, 其形式选自膜、片和凝胶。

31. 如权利要求 30 的导电组合物, 它还含有微孔电绝缘聚合物膜或片, 在其微孔中渗透有凝胶。

32. 包括至少一种电极活性材料和权利要求 16 的导电组合物的电

极。

33. 如权利要求 32 的电极, 其中 R 是三氟甲基, $a=1$, M^+ 是锂离子, 在离聚物中离子侧基的摩尔含量是 3 ~ 12% (mol), 所述液体选自有机碳酸酯及其混合物。

5 34. 如权利要求 32 的电极, 它还包括碳黑, 其中离聚物对电极活性材料的重量比是 0.05 ~ 0.8, 而碳黑对电极活性材料的重量比是 0.01 ~ 0.2。

10 35. 一种电化学电池, 包括正电极、负电极、置于正电极和负电极之间的隔离体, 以及将电池与外负荷或电源相连的装置, 其中隔离体、阴极和阳极中至少一种包括权利要求 1 的离子聚合物。

36. 如权利要求 35 的电化学电池, 它还包括一种选自有机碳酸酯及其混合物的液体, 所述液体渗透入离聚物中。

说明书

基本上被氟化的离聚物

发明领域

- 5 本发明涉及基本上被氟化，但没有被全氟化的离聚物，以及相关的有含氟磺酰甲基化物或氟磺酰亚胺衍生物侧基及其一价金属盐的离子或非离子单体，以及所述离聚物在电化学方面的应用，如电池、燃料电池、电解池、离子交换膜、传感器、电致变色窗、电化学电容器和改性电极等领域。本发明的某些组合物也可以用作强酸催化剂。

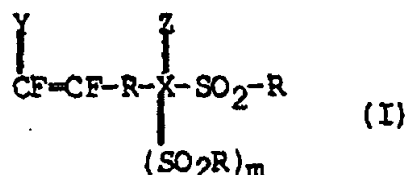
10 发明背景

在先有技术中，偏氟乙烯（VF2）与乙烯基烷氧基磺酰卤的共聚物是已知的。

- 在 Ezzell 等人的美国专利 4, 940, 525 中公开了含有一个其它键的 VF2 与乙烯基乙氧基磺酰氟的共聚物。介绍了一种四氟乙烯（TFE）与乙烯基乙氧基共聚单体的乳液聚合方法。

Connolly 等人的美国专利 3, 282, 875 公开了 VF2 与全氟磺酰氟乙氧基丙基乙烯基醚（PSEPVE）和六氟丙烯（HFP）的三元共聚物。这些专利概括地介绍的乳液聚合方法，据说可用于乙烯基醚和任何烯类不饱和和共聚单体的共聚，最适合于含氟单体。

- 20 在此引作参考的 DesMarteau 的美国专利 5, 463, 005 公开了如下通式取代的全氟化的烯烃



其中，

- 25 X=C 或 N, Z=H、K、Na 或第 I 族或第 II 族的金属, R=一个或多个氟碳基团, 包括氟碳醚和/或磺酰基和/或全氟无氧酸基, Y=全氟烷基或 F, 而 m=0 或 1. DesMarteau 还公开了由 (I) 式的钠盐形式与四氟乙烯进行水

M^+ 是 H^+ 或一价金属阳离子;

X 是 C 或 N , 而且要求当 X 是 C 时, $c = 1$, 而 X 是 N 时, $c = 0$;
当 $c = 1$ 时, Y 和 Z 是吸电子基, 选自如下基团: CN 、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $P(O)(OR^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $P(O)R^3_2$ 、 $C(O)R_fC(O)R^3$, 和由它们形成的环烯基团。

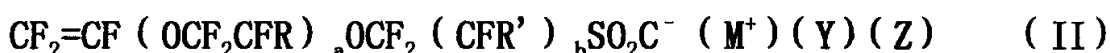
其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R^3 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

10 Y 和 Z 相同或不同;

或者当 $c=0$ 时, Y 可以用通式 $-SO_2R'_f$ 表示的吸电子基, 这里 R'_f 是通式 $-(R''_fSO_2N^-(M^+)SO_2)_mR''_f$ 表示的基团, 这里 $m=0$ 或 1, 而 R''_f 是 $-C_nF_{2n}-$, 而 R''_f 是 $-C_nF_{2n+1}-$, 其中 $n=1 \sim 10$, 该基团任选被一个或多个醚氧原子取代。

15 本发明还提供由下式表示的烯类不饱和组合物



其中

R 和 R' 独立地选自 F 、 Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基;

20 $a=0$ 、1 或 2;

$b=0 \sim 6$;

M^+ 是 H^+ 或一价金属阳离子;

Y 和 Z 是吸电子基, 选自如下基团: CN 、 SO_2R^3 、 $P(O)(OR^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $P(O)R^3_2$ 、 $C(O)R_fC(O)R^3$, 和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R^3 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

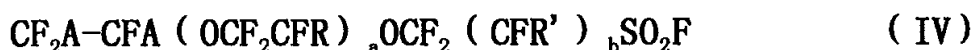
Y 和 Z 相同或不同;

30 本发明还提供一种制造甲基化物离聚物的方法, 该方法包括, 在 0~150℃ 的温度下, 在惰性有机溶剂中将含有 VF_2 单体单元和 2~50% (mol) 如下式 (III) 表示的单体单元的共聚物与用通式 CH_2YZ 表示的亚甲基化合物衍生的负碳离子合并形成反应混合物:



其中, R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基, a=0、1 或 2, 而 b=0~6; 其中 Y 和 Z 是选自 CN、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f\text{C}(\text{O})$ 5 R^3 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基, R^3 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基, 而 Y 和 Z 相同或不同; 使所述反应混合物一直反应到所希望的转化率为止, 并除去大部分所述有机液体。

10 本发明还提供一种制造甲基化物组合物的方法, 该方法包括, 在 0~100℃ 的温度下, 在惰性有机溶剂中, 将如下式 (IV) 表示的组合物与用通式 CH_2YZ 表示的亚甲基化合物衍生的碳负离子合并形成反应混合物:



15 其中, A 是 Br 或 Cl, R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或 1~10 个碳原子的全氟化烷基, a=0、1 或 2, 而 b=0~6; 其中 Y 和 Z 是选自 CN、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基, R^3 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个 20 碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基, 而 Y 和 Z 相同或不同; 使所述反应混合物一直反应到得到所希望的转化率为止, 并除去大部分所述有机液体。

本发明进一步提供一种形成离聚物的方法, 该方法包括, 在水性反应介质中, 将 VF₂ 与下式代表的离子单体合并, 形成反应混合物:



其中

R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基,

a=0、1 或 2,

30 b=0~6;

M⁺ 是 H⁺ 或一价金属阳离子;

X 是 C 或 N, 条件是, 当 X 是 C 时, c=1, 当 X 是 N 时, c=0; 当 c=1



时, Y 和 Z 是选自 CN 、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团, 其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R^3 是甲基或乙基;

5 Y 和 Z 相同或不同;

或者当 $c=0$ 时, Y 可以是如通式 $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ 表示的吸电子基, 这里 R_f' 是通式 $-(\text{R}_f''\text{SO}_2\text{N}^-(\text{M}^+)\text{SO}_2)_m\text{R}_f'''$ 表示的基团, 这里 $m=0$ 或 1 , 而 R_f'' 是 $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$, 而 R_f''' 是 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, 其中 $n=1 \sim 10$, 该基团任选地被一个或多个醚氧原子取代。

10 加入游离基引发剂;

让所述反应混合物进行反应，形成熔点 150℃ 或更高的离聚物。

本发明进一步提供离子导电组合物，该组合物包括本发明的聚合物和渗入其中的液体。

15 本发明进一步提供电极,该电极包括至少一种电极活性材料、与其混合的本发明离聚物以及渗入其中的液体。

本发明进一步包括电化学电池，它包括正电极、负电极、位于正电极和负电极之间的分隔体，以及使该电池与外接负载或电源相连的装置，其中由分隔体、阳极和阴极组成的至少一组，含有离子导电的本发明组合物。

20 本发明的详细说明

对于本发明的目的而言，术语“磺酰甲基化物”指的是一种官能团，其中由离子方式键合的碳原子也键合到至少一个氟烷基磺酰基上，而术语“磺酰亚胺”指的是一种官能团，其中由离子方式键合的氮原子也键合到至少一个氟烷基磺酰基上。

25 令人惊异的是，本发明的导电组合物容易以低成本的连续或半连续制造工艺，熔融加工为在组装电池中使用的电极和分隔体。以前适合在电化学电池中使用的离聚物基组合物都不知道会显示出熔融加工性。

本发明的离聚物含有衍生自 VF2 的单体单元和 2~50% (mol), 优选 2~20% (mol), 更优选 3~12% (mol) 的具有侧基的离子单体单元, 该侧基包括下式表示的基团:

$$-(\text{OCF}_2\text{CFR})_a\text{OCF}_2(\text{CFR}')_b\text{SO}_2\text{X}^-(\text{M}^+)(\text{Y})(\text{Z})_c$$

其中

R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基;

a=0、1 或 2;

b=0~6;

5 M⁺ 是 H⁺ 或一价金属阳离子;

X 是 C 或 N, 而且要求当 X 是 C 时, c=1, 而 X 是 N 时, c=0; 当 c=1 时, Y 和 Z 是吸电子基, 选自如下基团: CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_fC(O)R³, 和由它们形成的环烯基团。其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基;

R³ 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

Y 和 Z 相同或不同;

或者当 c=0 时, Y 可以用通式-SO₂R_f' 表示的吸电子基, 这里 R_f' 是通式-(R_f''SO₂N⁻(M⁺)SO₂)_mR_f''' 表示的基团, 这里 m=0 或 1, R_f''' 是-C_nF_{2n}-, 而 R_f''' 是-C_nF_{2n+1}, 其中 n=1~10, 该基团任选被一个或多个醚氧原子取代。

优选 a=0 或 1, R=CF₃, R'=F, b=1, 而当 X 是 C 时, Y 和 Z 是 CN 或 CO₂R³, 这里 R³ 是 C₂H₅, 而当 X 是 N 时, Y 优选是 SO₂R_f, 这里 R_f 是 CF₃ 或 C₂F₅, 而 M⁺ 是 H⁺, 或碱金属阳离子。M⁺ 最优选是锂离子。本发明离聚物的熔点最优选为 150℃ 或更高, 是按照标准 ASTM D 4591, 用差式扫描量热计测量的吸热峰测定的。

可以按照所引用的文献中 Connolly 所公开的方法, 通过通式 (II) 化合物与 VF₂ 的共聚来形成本发明的甲基化物离聚物。然而, 优选使用本发明的方法制造甲基化物离聚物, 其中在准备步骤中形成 VF₂ 与磺酰氟单体 (III) 的共聚物。

可以按照所引用的文献中 Connolly 等人公开的方法进行通式 (III) 化合物与 VF₂ 的聚合。优选如下所述, 通过反应混合物中预乳化液体共聚单体而进行聚合。从这种方式聚合的非离子聚合物形成的离聚物, 就其整体共聚单体含量来看, 令人意外地表现出约 150℃ 或更高的高熔点, 此熔点是按照标准 ASTM D 4591 用差式扫描量热计测量的吸热峰测定的。

但在制造此甲基化物离聚物的方法中，随后将形成的非离子磺酰氟共聚物，在 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，优选在 $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 的温度下，在惰性有机液体中，与源于 CH_2YZ 表示的负碳离子接触，其中 Y 和 Z 是选自 CN 、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 的吸电子基和由它们形成的环烯基团，其中 R_f 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟烷基；

R³ 是任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~6 个碳原子的烷基, 或任选进一步取代的芳基;

Y 和 Z 是 CN 或 CO_2R^3 、其中 R^3 是 C_2H_5 ，用来从 CHYZ 产生活性物的
10 碱优选是碱金属氢化物，最优选是氢化锂。

让混合物反应，直至磺酰氯完全转化，一般优选在 20~70℃ 的温度下反应 15~20hr。

如在上面所述, CH_2YZ 最优选在惰性有机液体中与 VF_2 和通式 (III) 化合物的共聚物以及氯化锂合并, 其比例为每克当量磺酰氟 1 克当量 CH_2YZ 和 2 克当量氯化锂。

适当的惰性有机液体包括含氧溶剂，如二烷基醚、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、环丁砜、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和乙腈。优选的溶剂在反应完成时容易除去。优选二甲氧基乙烷。

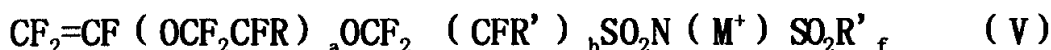
20 如果需要的话, 可以通过用水萃取或渗析的方法除去本发明甲基化方法中形成的共生金属氟化物。

在实施本发明时发现，在形成离聚物时，其中形成离子物的液体介质会经常与离子物形成高度稳定的溶剂化物，使其难于用寻常的手段，如干燥或蒸馏完全除去此液体。优选通过加入另一种金属离子络合剂来
25 除去残留的液体，比如用有机碳酸酯、环丁砜、磷酸烷基酯或二甲氧基乙烷，一般在无水流体，如甲苯中和在适度的高温下，它们会置换残留的液体。

从不饱和烯烃结构 (III) 开始, 然后如先有技术中已知的方式进行溴化以保护双键, 进行如上所述的类似共聚物进行的反应, 再用锌粉处理得到可聚合的双键, 如此可以形成本发明离聚物的甲基化物链节的单体形式。

为了形成本发明的酰亚胺离聚物，将 VF2 与下式的单体组合物共

聚,



R 和 R' 独立地选自 F、Cl 或任选被一个或多个醚氧原子取代的 1~10 个碳原子的全氟化烷基;

5 a=0、1 或 2;

 b=0~6;

M⁺ 是 H⁺ 或一价金属阳离子, R_f' 是通式 -(R_f'''SO₂N⁻(M⁺)SO₂)_mR_f'''' 表示的基团, 这里 m=0 或 1, 而 R_f''' 是 -C_nF_{2n}-, 而 R_f'''' 是 -C_nF_{2n+1}-, 其中 n=1~10, 该基团任选地被一个或多个醚氧原子取代。

10 优选 a=0 或 1, R=CF₃, R'=F, b=1, R₅ 是 CF₃ 或 C₂F₅, M⁺ 是碱金属阳离子, 最优选是锂阳离子。

可以按照所引用的文献中 Xue 的方法合成烯烃单体 (V)。可以按照所引用的文献中 Connolly 等人的方法进行聚合。

15 在实施本发明时发现, 形成离聚物的方法可以对形成的离聚物的熔点有很大影响。熔点是重要的, 因为熔点较高的离聚物在锂电池之类的应用中会提供较高的使用温度。

20 先有技术公开过按照所引用的文献中 DesMarteau 或 Xue 的方法进行甲基化物或酰亚胺单体与四氟乙烯 (TFE) 共聚的水乳液方法。反应动力学确定, DesMarteau 方法必将导致酰亚胺或甲基化物单体的有限的、近乎随机地进入。在先有技术中已知但不大常用的方法是在全氟化溶剂中进行聚合。

25 由于在反应动力学上很本质的差别, 在与 VF₂ 共聚时共聚单体的进入速度和分布, 都取决于水相聚合介质中共聚单体的可利用程度。令人十分意外地发现, 当这里的甲基化合物和酰亚胺离聚物与 VF₂ 以引用的文献中, 如 Connolly 等人公开的先有技术水相乳液聚合法进行共聚时, 会逐渐形成富离子区和贫离子区。这会导致形成的离聚物表现出比先进行 VF₂ 与 (III) 的共聚, 然后使用同样方法再形成离聚物而具有同样总组成的离聚物有更高的熔点。

30 提供所需高熔点离聚物, 同时又避免所不希望的与离子物聚合有关副反应的缺陷的另一种措施是, 在水相中进行 VF₂ 与 (III) 的共聚, 其中液-液界面比用 Connolly 的方法有实质性地增大, 如在下面将叙述的, 在此方法中, 在很高剪切的混合条件下, 水、表面活性剂和单体被

出于改善离子导电性率的目的，通过化学试剂影响离聚物中的离子离解和迁移，可以在这些导电组合物中加入各种化学试剂。这样的化学试剂包括（但不限于）阳离子络合剂，如冠醚和氮杂醚，以及阴离子络合剂，如 BR_3 化合物，这里 R 是芳基、氟取代的烷基或芳基。

5 本发明的离聚物与先有技术的离聚物相比，提供了几种意外的优点。先有技术中已知 VF₂ 的聚合物和共聚物表现出电化学稳定性，这使其成为锂电池选用的结构材料。与含有氟磺酸盐的先有技术离聚物相比，本发明的离聚物含有氟磺酰甲基化物或酰亚胺盐，在有机溶剂中它们都显示出高度的离解作用，借此提供由它们形成的具有意外高
10 导电性的导电组合物。本发明的优选导电组合物含有本发明离聚物的锂盐形式和质子惰性溶剂，最优选有机碳酸酯和内酯，特别适合于锂电池的应用。

还有一个附加的效果，意外地发现，本发明的离聚物对有机溶剂表现出比所引用的文献中 DesMarteau 所述与 TFE 形成的离聚物有更高的
15 亲合性和相相容性。本发明的离聚物对有机溶剂的较高亲合性一方面使熔融加工或浇注成膜成为其适用的工艺，另一方面可在本发明优选的导电组合物中较多地渗透优选的有机碳酸酯，导致更高的导电性。

在实施本发明时发现，某些含有至少 50 % VF₂，更优选至少 80 % VF₂ 的本发明离聚物组合物可以被渗入其中的溶剂所塑化，相应引起膜片机械强度下降。在某些应用中，可能希望增强膜片的溶剂溶胀性能。改善
20 机械性能的可行措施包括：1）借助于先有技术已知的手段，在聚合物中加入不易受溶剂影响的非离子第三单体；2）借助于已知的手段形成聚合物与不易受溶剂影响的非离子聚合物的掺混物；3）借助于已知的手段，将本发明的离聚物与惰性填料掺混；4）掺混不同的离子共聚物
25 组合物。

在本发明的一个优选实施方案中，涉及到使用组成不均匀的含有 -SO₂F- 共聚物，作为离聚物形式的前体。借此得到增加导电性和增强机械强度相结合的特性。

可以加入到这些离聚组合物中的适当的第三单体包括，四氟乙烯、
30 三氟氯乙烯、乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、氟乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、通式为 $CF_2=CFOR_f$ 的全氟烷基乙烯基醚，这里 $R_f=CF_3$ 、 C_2F_5 或 C_3F_7 。优选的三单体包括四氟乙烯、六氟丙烯、乙烯和全氟烷基乙烯基醚。聚

合物中三单体的含量优选最高可达 30% (mol)。

适合与本发明离聚物掺混的聚合物包括聚四氟乙烯及其与六氟丙烯或全氟烷基乙烯基醚的共聚物、聚偏氟乙烯均聚物及其与六氟丙烯的共聚物，以及聚环氧乙烷。优选的组合物包含 25~50% (重量) 的 PVF2 均聚物与本发明 VF2 离聚物的掺混物。借助于先有技术中的普通手段，如在 DMAC 或碳酸亚丙酯之类的共同稀释剂中混合掺混在一起，然后浇注成膜。

适当的惰性填料包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 或 CaF_2 。希望是直径小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 的高表面积颗粒，如商品名为 Cab-o-sil®TS-530 二氧化硅的优级 SiO_2 。填料的优选加入量最高可达 50% (重量)。

本发明的优选电极包括一种或多种颗粒状的电极活性材料混合物、本发明的离聚物、至少一种电导性添加剂和至少一种有机碳酸酯。可以使用的阳极活性材料的例子包括 (但不限于) 碳 (石墨、焦炭类、新碳 (mesocarbon) 微珠、碳纤维、多并苯等) 和锂嵌入碳、金属锂氮化物，如 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、金属锂和锂合金，如锂和铝、锡、镁、汞、锰、铁、镉、镉和锌的合金、与惰性金属框架形成阳极复合物的合金，比如与锡-铁-碳或锡-锰-碳三元化合物、金属氧化物或金属锂氧化物，如氧化锡、氧化铁、氧化钛、氧化钽、氧化铌、氧化钨，以及电阴离子或阳离子掺杂的导电聚合物，如聚苯胺。优选使用石墨碳，如大阪气体化学公司的 MCMB 2528 的锂嵌入阴极。

可以使用的阴极活性材料包括 (但不限于) 过渡金属氧化物，如尖晶石 LiMn_2O_4 、层状 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、氧化铁或锂化氧化铁如 LiFeO_2 或氧化钒，如 LiV_2O_5 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiNiVO_4 、 LiCoVO_4 或处于非化学计量、无规结构、无定形状态或过度锂化或锂化不足状态的上述化合物 (如有金属空位、氧空位或缺陷等)、掺杂了少量其它二价或三价金属阳离子，如 Fe^{2+} 、 Ti^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 等的上述化合物、硫化物，如固体硫、有机二硫化物或金属硫化物，如 TiS_2 或 MoS_2 、导电聚合物，如聚苯胺及其衍生物、聚吡咯衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚噻吩衍生物或它们的共聚物，或它们与上述化合物中任何一种的混合物。此活性材料的颗粒度应该为大约 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 。优选过渡金属氧化物，如 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 。非常优选的导电助剂是碳黑、优选比利时布鲁塞尔 MMM 碳

公司生产的超级 P 炭黑，含量为 1~10%。在成品电极中锂离聚物的体积含量优选为 4~40%。

一般通过将全部聚合物组分分散或溶解在共同的溶剂中，并与电极活性颗粒，碳黑颗粒混合在一起来制造本发明的电极。对于阴极，优选的电极活性材料是 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ，这里 $0 < x < 1$ ，而对于阳极，优选的电极活性材料是石墨化的新碳微珠。比如，将本发明的离聚物分散或溶解在碳酸亚丙酯和环戊酮的混合物中，接着加入电极活性材料和炭黑颗粒，然后在基底上沉淀一层薄膜并干燥，就可以制备出本发明优选的锂电池电极。优选将电极的各个组分混合在一起送入挤出机，在这里它们混合形成均匀的熔融体，并挤出成膜。

得到的优选电极将包括电极活性材料、导电炭黑和本发明的离聚物，这里离聚物与电极活性材料的重量比优选为 0.05~0.8，而炭黑与电极活性材料的重量比优选为 0.01~0.2。离聚物对电极活性材料的重量比最优选为 0.1~0.25，而炭黑对电极活性材料的重量比最优选为 0.02~0.1。随后此电极可以从溶液浇注到适当的支撑物，如玻璃板、惰性聚合物载体织物或电流集极金属箔上，并用先有技术已知的技术成形为薄膜。然后将如此制造的电极薄膜通过层压加入到多层电化学电池结构中。

可以使用先有技术中已知的各种技术，比如在控制条件下浸渍到溶液中或曝露在溶剂蒸汽中进行渗透，将电池溶剂单独地加入到电池组件薄膜中或加入到电池的层叠室中。适合于在锂电池中使用，与本发明离聚物一起形成导电组合物的优选溶剂包括偶极质子惰性溶剂，如线形或环状碳酸酯、酯、内酯、酰胺、亚砷、砷、磺酰胺和醚。优选的溶剂是环碳酸酯或内酯，如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙酯、 γ -丁内酯、含有线形碳酸酯，如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯的氟、氯取代的环状碳酸酯和氟、氯取代的线形碳酸酯的混合物。特别优选的是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、有线形碳酸酯，如碳酸二乙酯和/或碳酸甲乙酯的 γ -丁内酯的混合物，更优选的是碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物，其中碳酸二乙酯和碳酸亚丙酯的重量比为 50:50~80:20。

这些溶剂可以任选地与附加的流动性盐结合，流动盐是比如锂盐 LiPF_6 、 LiPF_xR_f ，这里 $\text{R}_f = \text{CF}_3$ 、 CF_2CF_3 或其它全氟吸电子基、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、

LiClO₄、LiSO₃Rf, 这里 Rf=CF₃、CF₂CF₃, 或其它全氟吸电子基、LiN(SO₂R1)(SO₂R2)、这里 R1 和 R2 是 CF₃、CF₂CF₃, 或者其它吸电子基, 且 R1 不一定要和 R2 相同、LiC(SO₂R3)(SO₂R4)(SO₂R5) 这里 R3、R4 和 R5 是 CF₃、CF₂CF₃, 或其它吸电子基, 而且 R3、R4 和 R5 不一定相同; 以及
5 上述盐的混合物。优选 LiPF₆ 或 LiN(SO₂CF₂CF₃)₂。

在本发明电池的一个优选实施方案中, 由一个或多个以本发明的阳极、阴极和分隔器组件形成的膜形层合电化学池组装成的电池, 在加入选自有机碳酸酯及其混合物的液体前, 所有这些组件都要严格地干燥, 碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合物是最优选的。

10 在一个本发明电池的更优选的实施方案中, 由阳极、分隔器和阴极组成的各膜层是在熔融态各自混合, 并在 90~130℃ 的温度下挤塑成膜形。这些层各自已经含有优选的电池溶剂, 如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯混合物, 然后将它们层合在一起, 形成电池, 它们无须再进行干燥或提取之类步骤的后处理。

15 为了改善其组件的粘接性, 或提供改进由其制造的零件的结构整体性的目的, 需要将附加的聚合物或溶剂加入到本发明的电极组合物中。一种特别优选的添加材料是 PVF₂ 均聚物, 可以简单地通过将聚合物溶解于与制造电极用的相同溶剂中, 或者如上所述在混合或挤塑的过程中将该聚合物与其它组分一起熔融混合等方法将其加入。

20 实施例

实施例 1

如 DesMarteau (美国专利 5, 463, 005 (1995)) 和 Xue (Clemson, Clemson 大学的理学博士毕业论文 (1996)) 所述的方法制备磺酰胺
CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂NHSO₂CF₃, 再在室温下于水溶液中与 1
25 当量的氢氧化锂搅拌将其转化为其锂盐。在蒸发掉水以后, 将 500mL 去离子水中的干燥锂盐 (29.1g, 0.05mmol) 加入到 1L 的垂直搅拌高压釜中。闭合高压釜, 两次用氮气升压到 100psi 并放空, 冷却到大约 5℃, 抽真空。加入偏氟乙烯 (50.0g, 0.78mol), 将搅拌 (750rpm) 的内容物加热至 60℃。以 10min 的间隔加入过硫酸钾溶液 (0.08g 在 20mL 水
30 中)。大约 8hr 以后, 放掉残留压力, 将水溶液蒸发至干, 得到白色固体, 用氟核磁共振谱鉴定证实其是含有 CH₂CF₂ 和 CF₂CF(OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂NLiSO₂CF₃) 单元的共聚物。

实施例 2

用 Waddell 在美国专利 5, 514, 493 (1996) 的实施例 4 中叙述的方法, 将如 DesMarteau 在美国专利 5, 463, 005 (1995) 中所述方法制备的磺酰氟 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 转化为甲基锂盐 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{C}(\text{Li})(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. 在 80~90 下, 在醋酸酐中用锌粉处理此化合物, 得到烯烃甲基化物单体 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{C}(\text{Li})(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. 将在 500mL 去离子水中的此单体 (35.6g, 0.05mol) 加入到 1L 垂直搅拌高压釜中. 闭合高压釜, 两次用氮气升压到 100psi 并放空, 冷却到大约 5℃, 抽真空. 加入偏二氟乙

10 烯 (50.0g, 0.78mol), 将搅拌 (750rpm) 的内容物加热至 60℃. 以 10min 的间隔加入过硫酸钾溶液 (0.08g 在 20mL 水中). 大约 8hr 以后, 放掉残留压力, 将水溶液蒸发至干, 得到白色固体, 用氟核磁共振谱鉴定证实其是含有 CH_2CF_2 和 $\text{CF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{C}(\text{Li})(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ 单元的共聚物.

实施例 3

按照如下方法合成 VF2 和 PSEPVE 的共聚物. 使用 Microfluidics 公司的微量流态化器, 将 150gPSEPVE 液体与 35g 全氟辛酸铵在 600mL 蒸馏水中的溶液合并, 将其悬浮在水乳液中. 然后加入蒸馏水将悬浮液的总体积稀释到 1L. 将如此形成的悬浮液与另外 1500mL 蒸馏水一起加

20 入到用氮气吹扫的装有搅拌器的 4L 平放高压釜中. 将反应器抽真空, 再用偏二氟乙烯三次加压到 0 psig, 然后加热至 60℃, 用偏二氟乙烯加压到 300psig, 在 200rpm 下搅拌. 在 5min 的期间内加入过硫酸钾水溶液 (0.6%, 50mL). 反应器压力保持在 300 psi 直至加入引发剂后又加入了 220g 的 VF2. 停止搅拌, 冷却并放空. 将得到的乳白色分散液冷

25 冻, 解冻使产物凝聚, 用尼龙布将其过滤, 用水反复洗涤除去表面活性剂. 空气干燥后, 在 100℃ 的氮气吹扫真空烘箱中干燥屑状聚合物 24hr. 得到 364g 产物. ^{19}F NMR 数据 (丙酮): +45.2 (s), -78.0~-80.0 (m's), -90.0~-95 (m's), -108~-116 (一系列 m), -122.0~-127.5 (m's), -143.0 (bd s), 符合 PSEPVE% (mol) = 9.5%. TGA (10°/min, N_2):

30 直至 375℃ 没有失重. DSC (20°/min): 在 162℃ 有最大宽熔融转变值 (23 J/g); $T_g = -20^\circ\text{C}$.

在 100mL 的烧瓶中加入丙二腈 (0.63g, 9.5mmol) 和二甲氧基乙烷

(10mL). 分次加入氢化钠 (0.228g, 9.5mmol). 在室温下搅拌混合物大约15min, 直至气体完全逸出. 将相当于4.73meq. SO_2F 的5g VF2/PSEPVE 共聚物悬浮在二甲氧基乙烷 (50mL) 中, 用一部分上述的丙二腈阴离子溶液处理. 将混合物搅拌 18hr, 在此时间内, ^{19}F NMR 显示 SO_2F 基团已经完全转化为 $\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2$ 基团: $-78.0 \sim -82.0$ (m, 与 SO_3 形式明显不同的线条形状, $a=7.00$), $-92.0 \sim -96.6$, 在 -92.7 具有主强单峰, 在 -93.1 和 -96.6 具有次强单峰 (结合的 $a=16.868$), $-109 \sim -113$ (m) 和在 -115.0 及 -117.3 是“缺陷”的 VF2 峰, CF_2SO_2 在 -117.9 , (合并的 $a=5.206$), $-123 \sim -128$ (bd m, $a=1.543$), -145.8 (m, $a=1.011$). 积分与 9.8% (mol) 的功能性共聚单体的二氟基甲基化钠形式一致.

用无水甲苯 (50mL) 处理反应混合物并过滤, 高真空除去残留溶剂以后, 得到 5.70g 粉红色固体. ^1H NMR (丙酮- d_6) 证实, 相当于一个二甲氧基乙烷分子/聚合物结合的 Na 离子.

使用如下的操作程序将钠离子交换成锂离子. 在含有 4.5g LiCl 的 100mL 水中悬浮 4.0g 该共聚物钠式试样, 搅拌 1hr. 倾析掉水层, 然后用另一份 LiCl 水溶液置换, 加入甲醇 (40mL) 进一步改性. 18hr 以后, 倾析掉上层相, 用另一份 LiCl 水溶液置换, 搅拌混合物并过滤. 用蒸馏水洗涤固体, 直至流出液中检测不到氯离子. 将红色的固体进行空气干燥, 然后用甲苯共沸干燥. 在聚合物的甲苯悬浮液中加入碳酸亚乙酯 (0.44g, 5mmol 溶解在 5mL 甲苯中), 连续蒸馏直至流出液中证实不再有水. 在氮气下过滤收集得到的固体, 然后放在高真空下 3hr, 得到 4.0g 固体. 红外光谱 (薄膜) 显示了在 2205cm^{-1} 处的带, 确定为 CN 伸展.

^1H NMR 与一个碳酸亚乙酯分子/聚合物结合的 Li 离子相一致. ICP 显示 Li 对 Na 的离子交换基本完成. DSC: 峰熔融温度 $=160.6^\circ\text{C}$ (15.8J/g).

实施例 4

在本实施例中, 进行小分子的反应, 作为形成氟基取代的甲基化物离聚物的类似反应. 用二甲氧基乙烷 (4mL) 中的丙二腈 (0.314g, 4.75mmol) 溶液缓慢处理二甲氧基乙烷 (30mL)、九氟丁烷磺酰氟 (1.43g, 4.75mmol) 和氢化钠 (0.228g, 9.5mmol) 的混合物. 随着气体放出温度升至 35°C . 将混合物搅拌 18hr, 通过玻璃纤维纸过滤, 蒸发得到 1.63g 黄色固体. 在尽可能少量的四氢呋喃中溶解, 加入乙醚形成固体, 将粗

产物重结晶。将混合物冷却到 -25°C ，过滤得到 0.59g 固体。IR: 在表示 CN 伸展带的 2219cm^{-1} 和 2195cm^{-1} 处为强带。 ^{19}F NMR (THF- d_8) 显示: -80.93 (m, $a=27.3$), -113.6 (m, $a=17.6$), -120.7 (m, $a=18.8$), -125.8 (m, $a=18.7$), 符合 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{Na}$ 。

5 实施例 5

本实施例中，将 VF2/PSEPVE 共聚物转化为二氟基甲基化锂衍生物。在 300mL 的烧瓶中加入 VF2/PSEPVE 共聚物 (5.00g, 4.73 SO_2F 当量) 和二甲氧基乙烷 (100mL)。加入氯化锂 (0.075g, 9.5eq)，搅拌混合物同时加入二甲氧基乙烷 (5mL) 中溶液形式的丙二腈 (0.313g, 4.75mmol)。如在实施例 3 中所述进行 ^{19}F NMR (DMSO- d_6) 谱鉴定，表明 SO_2F 完全转化。

让大部分试样沉降，除去上层清液。加入 100mL 无水甲苯，过滤收集固体。在高真空下除去残留的溶剂，得到 5.54g 红色固体。 ^1H NMR (DMSO- d_6): 在 3.45 和 3.25 处有二甲氧基乙烷信号，在 3.15~2.7 和 2.4~2.18 处有 VF2 信号。DSC: 峰值熔融温度= 163.3°C (14.5J/g)。

实施例 6

在一个氮气吹扫的真空气氛套盒中，在 100°C 的热板上将 1.0g 实施例 3 的锂形聚合物与 2.5g 碳酸亚丙酯 (PC, E. M. 工业公司, Selectipur) 混合，直至得到透明深红色凝胶。使用型号#3912 的 Carver 液压单元压机，在套盒中用 3klb 的压力在 120°C 的温度下熔融压榨此凝胶，得到 4.0mil 的淡粉色厚膜。用剃刀切下 $1.0 \times 1.5\text{cm}$ 截面的此膜，组装成四点探针导电池。按照 Doyle 等人在 WO 98/20573 中的方法测定离子电导率。在环境条件下此膜的电导率等于 $7.75 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

在室温下将此膜的第二份试样浸入过量的 1:1 (体积) 碳酸亚乙酯 (EC, E. M. 工业公司, Selectipur) 和 γ -丁内酯 (GBL, E. M. 工业公司, Selectipur) 的混合物中 30min。在此期间结束时，取出膜试样，渗干，测定其重量和离子电导率。此膜被高度溶胀，当被溶剂渗透时仍然保持强度和弹性。膜的重量增加为 766%，离子电导率为 $1.67 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。

将膜的第三份试样浸入过量的 1.0M 的 LiPF_6 (E. M. 工业公司) 在 1:1 (体积) EC/GBL 的溶液中 30min。在此期间结束时，取出膜试样，渗干，测定其重量和离子电导率。渗透后，此膜总重量增加很少，其电导

率为 $3.14 \times 10^{-3} \text{S/cm}$.

实施例 7~16

在这些实施例中，使用如下的试剂。丙烯腈，购自 EM 科学公司 (Gibbstown, New Jersey)，在 P_2O_5 上回流至少 12hr，在干燥氮气下收集，将其储存在活化的 $4\text{\AA}$ 分子筛中，只在干燥箱中使用。氯化钾，
5 购自 Aldrich 化学公司，在铂碟上以火焰熔融，并立即放入干燥箱的室中，以后研磨和放入干燥箱内。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ，购自 TCI 美国公司 (Portland, Oregon)，用 60°C 的油浴温度，水冷升华指状装置，在 10^{-3}Torr 下升华两次。锌粉购自 Aldrich ($<10\mu\text{m}$, 98+%)，按照标准程序用 HCl 活化。
10

按照美国专利 5, 463, 005 (1995) 的公开方法合成 PSEPVE。将其进行真空蒸馏。 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 购自 TCI, Portland, Oregon，按照 Qiu 和 Burton 叙述的方法 (见 J. Fluorine Chem., 60 (1993) 93~100) 被转化为 $\text{NaSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{Na}$ ，然后与氯反应，得到 $\text{ClSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{Cl}$ 。
15 $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ 购自 TCI，按照 Hu 和 DesMarteau 的方法 (Inorg. Chem. 32 (1993) 5007) 转化为 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{Cl}$ 。

实施例 7

用冰浴将 248.0g (0.556mol) 蒸馏的 PSEPVE 冷却到 0°C 。在氮气气氛下，用滴液漏斗在 6hr 的时间内滴加 30mL (0.582mol) 溴。保持
20 有橙色的过量溴 30min。用 100mL 的 5% NaHCO_3 溶液洗涤反应混合物。产物转变为乳白色。在用 100mL 水洗涤两次后，用硫酸钠干燥透明的产物过夜。通过熔融玻璃过滤除去干燥剂。在 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 的温度下和 10^{-3}Torr 下蒸馏无色透明的液体。加入 1.5g P_2O_5 ，将其进行第二次真空蒸馏，温度 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 真空度 10^{-3}Torr ，产量 312.1g。

在充满氮气的干燥箱内，在 500mL 的园底烧瓶内放入 15.4g (104mmol) 由 TCI 公司 (Portland, Oregon) 得到的 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 。加入 200mL 无水丙烯腈，再加入 29.6g (509.7mmol) 无水 KF。加入 69.43g (114.6mmol) 如上所述制备的干燥溴化 PSEPVE。搅拌反应混合物并缓慢加热，使之适度回流 40hr。在干燥箱内通过纸质过滤器过滤反应混合
30 物。除去所有挥发份，在真空下于 115°C 干燥白色残渣 12hr，得到 70.9g 产品。

将此材料溶解于 100mL 无水二甲基甲酰胺中。在滤液中加入 7.05g

(108mmol) 锌粉, 在室温下将混合物搅拌 1hr. 过滤混合物, 再用 25mL 无水二甲基甲酰胺洗涤残渣.

将烧瓶拿到干燥箱外, 在真空下除去大部分挥发级份. 在 115℃ 的真空下加热残渣 16hr. 此材料含有微量二甲基甲酰胺. 在 CD_3CN 中的 ^{19}F NMR 表明, 产物是

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{K})\text{SO}_2\text{CF}_3$ (8F, $-77.8 \sim -79.3\text{ppm}$; 2F, -83.7ppm ; 1F, -112.65ppm ; 2F, -116.0ppm ; 1F, -121.0ppm ; 1F, -135.7ppm ; 1F, -144.2ppm).

实施例 8

在实施例 7 的产物中加入 150mL 浓盐酸和 150mL 去离子水, 形成棕色的油状混合物, 将其搅拌 5min, 然后用每份 100mL 的新鲜乙醚萃取 4 次. 合并各份乙醚, 用每份 100mL 的新鲜去离子水洗涤 3 次. 在真空下蒸发掉乙醚, 将残留的 100mL 油状物转移到 100mL 的园底烧瓶中. 将棕色的粗产物进行两次短路蒸馏, 得到 50.6g 酸性产物 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{SO}_2\text{CF}_3$.

实施例 9

将 34.08g (59.26mmol) 如实施例 8 中合成的酸性产物溶解于 25mL 去离子水中. 加入 121.1mL 的 0.489N 氢氧化锂溶液. 真空下除去全部水, 残渣在 100℃ 下干燥 24hr. 得到 34.09g 的产物, 即 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$, 在 D_2O 中的 ^{19}F NMR (8F, $-77.8 \sim -79.5\text{ppm}$; 2F, -86.0ppm ; 1F, -115.5ppm ; 2F, -117.3ppm ; 1F, -123.4ppm ; 1F, -137.7ppm ; 1F, -146.1ppm); 元素分析: N (实际 2.45%, 理论 2.41%); F (实际 49.43%, 理论 52.31%); Li (实际 1.15%, 理论 1.19%); S (实际 10.83%, 理论 11.03%).

实施例 10

在 250mL 园底烧瓶中放入 30.0g (94.2mmol) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{Cl}$. 加入 125mL 无水乙腈和 55.1g (948mmol) 熔融 KF. 在室温下搅拌反应混合物 42hr. 除去全部挥发份, 在 80℃ 下加热残渣 18hr. 在 -196°C 收集的挥发级份中加入 78.6g (4.62mol) 无水氨. 在惰性氨气气氛下, 将反应混合物温热到室温, 让过量的氨蒸发过夜. 在真空和 45℃ 下加热残渣 5hr.

然后用 150mL 乙腈处理残渣, 在干燥箱内通过纸质过滤器过滤, 再用 100mL 乙腈洗涤固体. 在真空下除去溶剂, 在 70℃ 的温度和 10^{-3} Torr

下处理残渣，得到 19.38g 产物。

在干燥箱内，将 32.9g (54.3mmol) 如实施例 7 中制备的被溴保护的 PSEPVE 溶解在 250mL 无水乙腈中，加入 14.8g (49.5mmol) 如上所述制备的 $C_4F_9SO_2NH_2$ ，再加入 15.92g (274mmol) 熔融 KF。在 80℃ 下保持反应混合物 96hr。将反应混合物冷却到室温并过滤。在过滤液中加入 5.45g (83.3mmol) 锌粉，在室温下搅拌反应混合物 45min。将反应混合物加热至 60℃ 达 15hr。过滤除去过量的 Zn 和 $ZnBr_2$ ，真空下除去溶剂。用 150mL 6N 的盐酸处理黄色的残渣，用 4 份各 150mL 的乙醚萃取产物。用 100mL 的水洗涤合并的有机层，蒸发掉溶剂，经短路蒸馏后得到 22.3g 产物，经 ^{19}F NMR 证实是 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(H)SO_2C_4F_9$ 。

实施例 11

在干燥箱内，将 200mL 无水乙腈与无水 KF (28.1g, 484mmol) 一起加入到 $ClSO_2(CF_2)_4SO_2Cl$ (23.1g, 57.9mmol) 中。在室温下搅拌混合物。氟的 NMR 显示，在 17hr 后完全形成了二磺酰氟。将保持在惰性气氛下的反应烧瓶装上回流和加料漏斗。将反应混合物加热至 80℃，用 5.81g (100mmol) KF 处理。在 6.5hr 的期间内，从加料漏斗中，向搅拌的悬浮液中加入溶解于 45mL 无水乙腈中的 4.33g (29.1mmol) $CF_3SO_2NH_2$ 。搅拌反应混合物，加热至总加热时间达 71hr。过滤反应混合物，用无水乙腈洗涤残渣。在真空下蒸发合并的过滤液，在 90℃ 下加热淡褐色的残渣 18hr。得到 14.95g 产物，经在 CD_3CN 中 ^{19}F NMR 分析证实是 $CF_3SO_2N(K)SO_2(CF_2)_4SO_2F$: 44.9ppm (SO_2F , s, 1F), -80.6ppm (CF_3SO_2 , s, 3F), -108.2ppm (CF_2SO_2 , s, 2F), -114.2ppm (CF_2SO_2 , s, 2F), -120.7ppm ($CF_2CF_2SO_2$, s, 4F)。

将大约 55g 无水氨冷凝在 14.95g (28.1mmol) 如此制备的 $CF_3SO_2N(K)SO_2(CF_2)_4SO_2F$ 中。用氨气将烧瓶加压到 1atm，在 5hr 时间内让反应混合物温热至室温。让过量的氨逸出。在真空下干燥淡褐色的残渣，加热至 60℃ 18hr。在干燥箱内，将产物溶解于 150mL 无水乙腈中并过滤。真空下从过滤液中除去全部挥发级份，得到 12.7g 产物 $CF_3SO_2N(K)SO_2(CF_2)_4SO_2NH_2$ ，在 90℃ 下将其干燥 12hr。

在干燥箱内，将 20.2g (33.3mmol) 如实施例 7 中所述制备的溴保护 PSEPVE 与 125mL 无水乙腈一起加入到 12.7g (24.0mmol) 如上所述制备的 $CF_3SO_2N(K)SO_2(CF_2)_4SO_2NH_2$ 中。加入 7.02g (121mmol) 熔融 KF

开始反应。将反应混合物加热至 80℃ 达 76hr。通过纸质过滤器过滤反应混合物，得到产物

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{K})\text{SO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{N}(\text{K})\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFBrCF}_2\text{Br}$ 。
该产物容易如实施例 7 进行脱溴。

5 实施例 12

按照实施例 1 的方法，在 1L 的高压釜中加入 12.8g (22.0mmol) 实施例 9 的离子锂组合物在 400mL 去离子水中的溶液。将溶液冷却和脱气，在反应器中加入 15g (0.234mol) 偏二氟乙烯。将溶液加热至 60℃ (反应器内压力: 116.1psig; rpm: 750)，随后 10min 内加入 20mL 0.201g 过硫酸钾在 50g 去离子水中的溶液。16hr 后将反应器压力减至 0 psig。冷冻干燥分离聚合物，得到 24.9g 共聚物， ^{19}F NMR 显示的特征是 PSEPVE 酰亚胺含量 10.8% (mol)。DSC 显示 $T_m=163^\circ\text{C}$ (第二次加热)。元素分析: H (实际 1.96%，理论 1.49%)，N (实际 1.25%，理论 1.26%)，F (实际 51.04%，理论 55.68%)，S (实际 5.40%，理论 5.78%)。

15 ^1H NMR (丙酮-d6): 在 3.85ppm 的 CH_2

^{19}F NMR (丙酮-d6): -77.2 ~ -79.2ppm (m)，-91.2 ~ -130.0ppm (一系列 m)，-144.6 (1F, 侧链 CF)。

实施例 13

在室温下将 0.865g 实施例 12 的离聚物和 70mL 丙酮搅拌 12hr，然后倒入 10cm 的 PFA 碟中。让溶剂缓慢蒸发得到共聚物膜，将其从碟上揭下。在 100℃ 的真空烘箱中加热此膜片 12hr，其后变得有些脆。膜的厚度是 120 μm 。

实施例 14

按照实施例 12 的操作程序，只是使用的离子共聚单体是 12.801g 从实施例 9 得到的 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，偏氟乙烯的量是 29g。冷冻干燥分离 VF2 共聚物。在 110℃ 干燥此材料 22hr，得到 40.7g 离聚物，如 ^{19}F NMR 证实，含 4.7% (mol) 锂酰亚胺。DSC (二次加热) 显示 $T_m=164.5$ 。元素分析: H (实际 2.06%，理论 2.16%)，N (实际 1.78%，理论 0.74%)，Li (实际 0.32%，理论 0.37%)。 ^1H NMR (丙酮-d6): 3.60ppm 的 CH_2 。 ^{19}F NMR (丙酮-d6): -77.2 ~ -79.2ppm (m)，-91.2 ~ -130.0ppm (一系列 m)，-144.6 (侧链 CF)。

实施例 15

在 70mL 丙酮中溶解 1.122g 实施例 14 的离聚物，回流加热 12hr。在溶液冷却到室温后，倒到 PFA 碟上，让溶剂缓慢蒸发。透明的薄膜容易从 PFA 碟上揭下，在 100℃ 的真空烘箱中干燥 12hr。厚度 190 μm。

实施例 16

5 在 100mL 的烧瓶中加入 4.73mmol 如实施例 7 的溴保护 PSEPVE、二甲氧基乙烷 (20mL) 和氢化锂 (0.075g, 9.5meq)。将混合物冷却到大约 -20℃，然后搅拌，同时加入丙二腈，成为二甲氧基乙烷的溶液。18hr 以后，过滤混合物并蒸发。按照实施例 7 的方法，在反应混合物中加入锌粉，使烯键再生。

10 实施例 17

在 120℃ 下，用刮铲将粉末状的 0.5g 实施例 14 的离聚物与 0.5g 含有 VF2 单体单元和 9.5% (mol) 的如共同未决申请 98/23244 中所述方法制备的锂磺酸盐型 PSEPVE 的离聚物，以及 2.0g 1:1 (体积) 的碳酸亚乙酯和 γ-丁内酯 (这两种试剂都是 EM 工业公司 Selectipur 级) 混合物混合。在密封的玻璃瓶中，在氮气下将如此形成的混合物加热至 15 100℃ 多个小时，直至得到均匀透明的混合物。

然后将此混合物冷却形成凝胶。从玻璃瓶中取出大约 0.5g 凝胶，放在两片 Kapton® 聚酰胺膜 (Du Pont 公司) 之间，把此组合件放在型号 #3912 的 Carver 液压单元预热到 105℃ 的板之间，在 1000 lb 的柱塞力下加压。如此得到的膜是透明而均匀的，厚度 4.2 ~ 4.7mil。20

一旦冷却到室温，用刀子从此热压膜上切下 1.0 × 1.5cm 的膜试样，然后在上述的四点探针测试仪进行测试。以刚制备的膜组合物为基础看，溶剂增重一般为 200%。电导率为 $8.27 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

从熔融压紧的膜上切下直径 18mm 的圆形试样片，如下所述用作电25 池的隔离膜。

为了形成阴极，称量如下的材料，在干燥氮气气氛下，在套箱内的 50mL 广口玻璃瓶中用手混合：

0.625g (2.5wt%) Atochem 公司的聚偏氟乙烯 Kynar Flex®2801
1.75g (7.0wt%) 实施例 14 的离聚物
30 15.5g (62wt%) EM 工业公司的 LiCoO₂
1.625g (6.5wt%) MMM 碳公司的 Super P 炭黑
5.5g (22wt%) 碳酸亚乙酯和 γ-丁内酯 (GBL) 的混合物 (体积 1:1)

都是 EM 工业公司的 Selectipur 级

将如此形成的混合物送入 CSI-Max (型号 CS-194) 挤塑机的进料喉部, 挤塑条件如下:

转子温度	110℃
加热头温度	110℃
转子和加热头之间间隙	0.13cm
转子转速	192rpm

- 5 通过直径 0.32cm 的圆形模挤塑此熔融混合材料, 收集到用干燥氮气吹扫的广口玻璃瓶中。

在氮气吹扫的套盒内, 在 110℃ 和 20klb 柱塞压力下于 Carver 压印板之间将 1.0g 挤塑物熔融加压, 然后冷却、释压, 形成厚度 5mil 的膜。将由此形成的膜冲切成 12mm 直径的园片。

- 10 通过在密封的玻璃广口瓶中在 2~4mL 溶液中浸渍 2hr, 将如上所述制备的隔离膜和阴极膜各自在 1.0M LiPF₆ 于 1:1 的 EC/GBL 中形成的电解液中曝露 2hr。

- 15 将如此处理的阴极膜和隔离膜组装成 2325 型纽扣电池, 以 3 层 4mil 厚的金属锂作为阴极。在室温下, 在电压限 4.2V 和 2.8V 之间, 以 C/5 的速度将此纽扣电池进行充放电循环。在第一次充电期间, LiCoO₂ 阴极的容量是 157.2mAh/g, 而第一次放电的容量是 149.7mAh/g, 给出可逆程度 95.2%。第十次放电的容量是 147.1mAh/g, 至其初始容量 80% 时, 此纽扣电池已经近 100 次循环。