



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575014 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201080034433. 9

代理人 雒运朴

(22) 申请日 2010. 08. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2009-180552 2009. 08. 03 JP

2009-180553 2009. 08. 03 JP

C08G 81/00 (2006. 01)

C08G 65/34 (2006. 01)

C08G 75/23 (2006. 01)

H01B 1/06 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

H01M 8/10 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/063077 2010. 08. 03

(56) 对比文件

CN 1723233 A, 2006. 01. 18, 权利要求 1-9.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/016444 JA 2011. 02. 10

审查员 孙兴春

(73) 专利权人 东洋纺织株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 市村俊介 岩原良平 北村幸太

山下全广

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

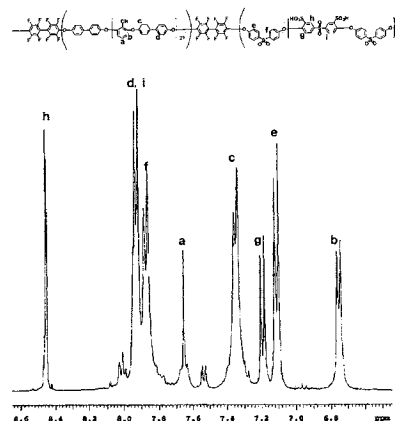
权利要求书3页 说明书45页 附图2页

(54) 发明名称

含磺酸基链段化嵌段共聚物聚合物及其用途

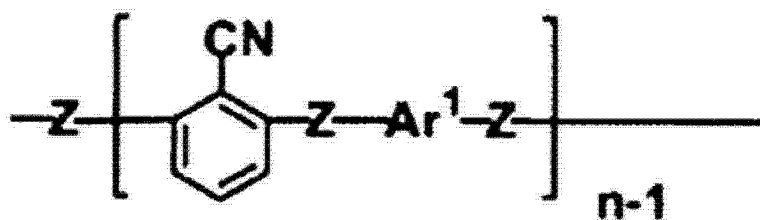
(57) 摘要

本发明提供与现有聚合物得到的质子交换膜相比不仅质子传导性、对热水的耐溶胀性优异、而且作为燃料电池使用时的耐久性进一步优良的燃料电池用质子交换膜,和构成该质子交换膜的含磺酸基链段化嵌段共聚物,使用了该质子交换膜的膜电极接合体,以及使用了该膜电极接合体的燃料电池。本发明是一种含磺酸基链段化嵌段共聚物,是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围、且在分子中具有一种以上的亲水性链段和一种以上的疏水性链段的二嵌段或多嵌段共聚物,具有化学式 1 所示的一种以上疏水性链段,所述的链段具有与下述化学式 2 所示的基团相键合的结构,亲水性链段为下述化学式 3 或 3-2 所示的一种以上结构。



1. 一种含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物,其特征在于,是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围、且在分子中具有一种以上的亲水性链段和一种以上的疏水性链段的二嵌段或多嵌段共聚聚合物,

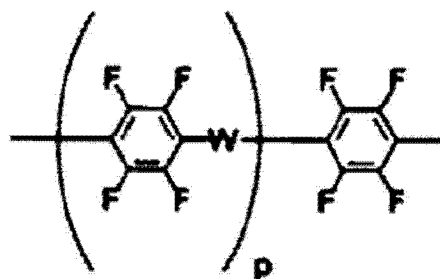
具有下述化学式 1 所示的一种以上疏水性链段,



(化学式 1)

式中, Z 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, Ar¹ 表示 2 价的芳香族基团, n 表示 8 ~ 50 的数,

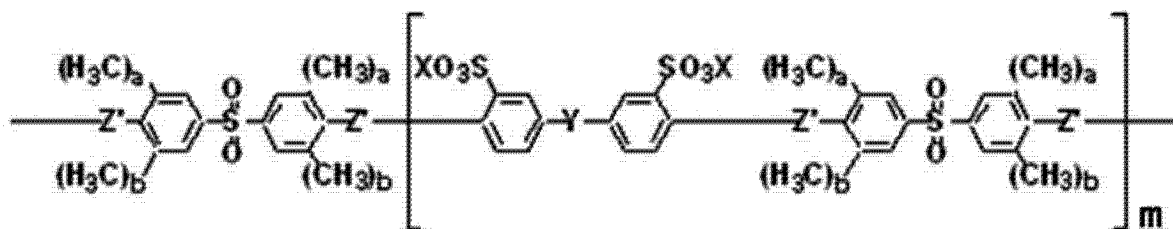
所述的链段具有与下述化学式 2 所示的基团键合的结构,



(化学式 2)

式中, p 表示 0 或 1, p 为 1 时, W 表示选自苯之间彼此的直接键合、砜基、羰基中的 1 种以上基团,

亲水性链段为下述化学式 3-1 所示的一种以上的结构,



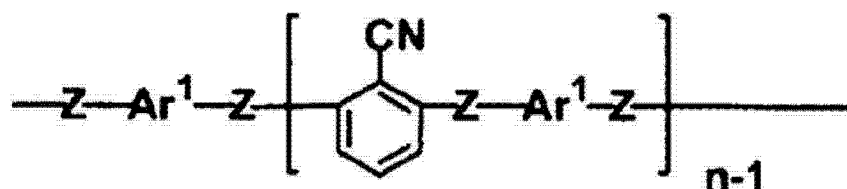
(化学式 3-1)

式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 3 ~ 30 的整数, a 表示 0 或 1, b 表示 0 或 1。

2. 根据权利要求 1 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物,其中, a 和 b 均为 0。

3. 一种含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物,其特征在于,是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围、且在分子中具有一种以上的亲水性链段和一种以上的疏水性链段的二嵌段或多嵌段共聚聚合物,

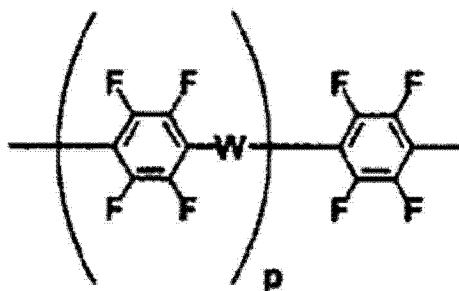
具有下述化学式 1 所示的一种以上的疏水性链段,



(化学式 1)

式中, Z 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, Ar¹ 表示 2 价的芳香族基团, n 表示 8 ~ 50 的数,

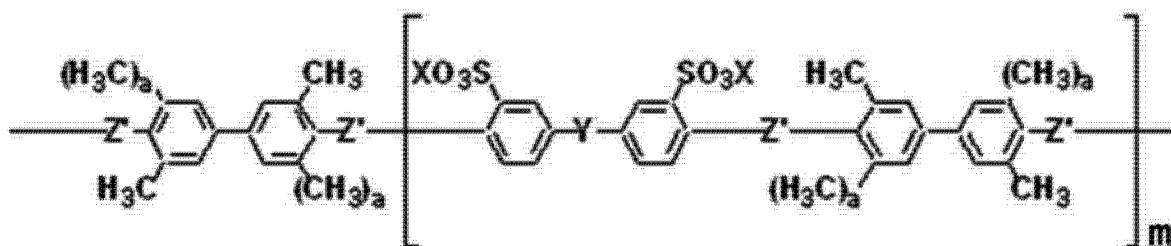
所述的链段具有与下述化学式 2 所示的基团相键合的结构,



(化学式 2)

式中, p 表示 0 或 1, p 为 1 时, W 表示选自苯之间彼此的直接键合、砜基、羰基中的 1 种以上基团,

亲水性链段为下述化学式 3-2 所示的一种以上结构,

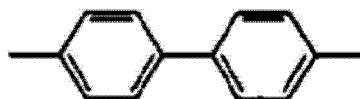


(化学式 3-2)

式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 3 ~ 30 的整数, a 表示 1 或 0。

4. 根据权利要求 3 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, a 为 1。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, Ar¹ 为下述化学式 4 所示的结构,



(化学式 4)

。

6. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, Z 和 Z' 中的至少 1 个为 O 原子。

7. 根据权利要求 6 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, Z 和 Z' 均为 O 原子。

8. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, W 为苯

环彼此的直接键合。

9. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, m 为 3 ~ 20 的范围。

10. 根据权利要求 9 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其中, 亲水性链段的数均分子量的平均值 A 和疏水性链段的数均分子量的平均值 B 均为 3000 ~ 12000 的范围, 且 A/B 为 0.7 ~ 1.3 的范围。

11. 一种燃料电池用质子交换膜, 由权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物形成。

12. 一种膜电极接合体, 使用了权利要求 11 所述的燃料电池用质子交换膜。

13. 一种燃料电池, 使用了权利要求 12 所述的膜电极接合体。

含磺酸基链段化嵌段共聚物聚合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及新型结构的含磺酸基链段化嵌段共聚物及其用途。进一步而言，涉及使用了该聚合物的燃料电池用质子交换膜、燃料电池。

背景技术

[0002] 将高分子膜用于质子交换膜的固体高分子型燃料电池 (PEFC)、直接甲醇型燃料电池 (DMFC) 具有可搬运性，能够小型化，因此在汽车、家庭用分散发电系统、便携机器用电源中的应用不断发展。目前，作为质子交换膜，广泛使用以美国杜邦公司制 Nafion (注册商标) 为代表的全氟碳磺酸聚合物膜。

[0003] 然而，这些膜在 100℃ 以上软化，因此限制运转温度为 80℃ 以下。如果进一步提高运转温度，则存在能量效率、装置的小型化、催化剂活性提高等各种优点，因此需要耐热性更高的质子交换膜。作为耐热性质子交换膜，已知将聚砜、聚醚酮等耐热性聚合物用发烟硫酸等磺化剂进行处理而得的磺化聚合物 (例如参照非专利文献 1)。然而，一般来说，采用磺化剂进行的磺化反应的控制是困难的。因此，存在磺化度过多或过少、发生聚合物的分解、不均匀磺化等问题。

[0004] 因此，研究了使用由具有磺酸基等酸性基团的单体聚合而成的聚合物作为质子交换膜。例如，专利文献 1 中，作为质子传导性聚合物，示出了 4,4'-二氯二苯基砜-3,3'-二磺酸钠和 4,4'-二氯二苯基砜与 4,4'-二苯酚反应而得的共聚聚合物。以该聚合物作为构成成分的质子交换膜中，前述使用磺化剂时的磺酸基的不均匀性少，磺酸基导入量和聚合物分子量的控制容易。然而，为了作为燃料电池而实用化，期望质子传导性等各种特性的改良。

[0005] 作为用于提高特性的尝试，研究了具有磺酸基的链段化嵌段共聚物。链段化嵌段共聚物中，期待通过亲水性链段相分离而形成亲水性区域，从而提高质子传导性。例如，专利文献 2 中，公开了磺化聚醚砜链段化嵌段共聚物。得到的该聚合物的方法之一是由易被磺化的链段和难以被磺化的链段构成的嵌段聚合物的磺化。然而，对于该方法而言，由于各链段中的苯环的电子密度的差而使磺化反应在局部进行，存在对各链段的聚合物结构有限制的缺点。另外，虽然结合有醚基的氧原子、烷基等供电子性基团的苯环容易磺化，但由于热、水解等也易于发生逆反应。因此，对于上述的聚合物，还存在聚合物中的磺酸基的稳定性低的问题。另外，作为该聚合物的用途可举出分离膜，但是关于作为燃料电池用质子交换膜的用途并没有公开。另外，专利文献 3 中，公开了由通过计算化学求出的电解质的重复单元的 HOMO 值选择的耐自由基性高的电解质，但并没有关于在燃料电池中作为质子交换膜使用时的耐久性的记载。用于燃料电池时，作为使质子交换膜劣化的要因，有自由基等化学性要因、热、溶胀～收缩等物理性要因，仅改善耐自由基性并不能满足用于燃料电池时的耐久性。

[0006] 另外，专利文献 4 中，公开了将使用将具有特定重复单元的链段化嵌段共聚物磺化而得的聚合物用作燃料电池的质子交换膜。然而，该聚合物也与专利文献 2 的聚合

物同样利用对磺化的反应性的差别,因此对疏水性链段的结构存在限制。

[0007] 作为其他磺化的链段化嵌段共聚聚合物的例子,可以举出专利文献 5 中记载的聚合物。专利文献 5 的聚合物的特征在于,主链在嵌段转移部中的配列与嵌段内部相同,但也正因如此对聚合物结构也有限制。

[0008] 进而,在专利文献 6 中也公开了使用了磺化聚醚砜链段化嵌段共聚聚合物的燃料电池用质子交换膜。

[0009] 然而,使用这些磺化嵌段共聚聚合物作为燃料电池的质子交换膜时,存在高温、高湿度下的稳定性尚不充分的缺点。如上所述通过磺化导入聚合物中的磺酸基缺乏稳定性,因此存在在作为燃料电池使用条件的高温、高湿度环境下易于脱离的缺点。进而,还存在在高温、高湿度下亲水性域大大溶胀、强度降低显著的缺点。这些缺点是由聚合物中的各链段的结构引起的,但对于以往的链段化嵌段共聚聚合物,结构受限,作为燃料电池用质子交换膜的材料并非最合适。

[0010] 另外,作为用于燃料电池用质子交换膜的聚合物,专利文献 7 或 8 中公开了重复单元中含有卤素的磺化聚醚砜链段化嵌段共聚聚合物。然而,这些聚合物中存在溶胀性高的聚合物,有时在用于燃料电池时的耐久性方面存在问题。另外,含有卤元素的单体多难以合成或昂贵,存在在聚合物合成方面困难的问题。进而,由于在聚合物中含有大量卤元素,因此焚烧时产生有害气体等,在废弃时 also 存在问题。

[0011] 作为用于燃料电池用质子交换膜的聚合物,专利文献 9 或非专利文献 2 中公开了在特定的链段的末端具有含氟等卤元素结构的结构构成的磺化聚醚砜链段化嵌段共聚聚合物。这些聚合物中,含卤元素的构成单元仅存在于不同的链段间的结合部分,因此具有分子中卤素量少的优点。然而,由于链段结构、尤其是实质上不具有磺酸基的疏水性链段的结构,存在溶胀性高的聚合物,有时在用于燃料电池时的耐久性方面存在问题。

[0012] 迄今为止,作为用于燃料电池用质子交换膜的聚合物,作为溶胀性少的磺化聚醚砜链段化嵌段共聚聚合物,我们发明了各链段为特定结构的磺化聚醚砜链段化嵌段共聚聚合物并进行了专利申请(参照专利文献 10)。在该申请中,公开了在疏水性链段中含有苯甲腈结构的聚合物。然而,对于上述申请中公开的聚合物而言,难以得到链段的链长长的聚合物,存在对于含有苯甲腈结构的聚合物特别困难的问题。

[0013] 进而,对于磺化嵌段共聚聚合物,我们对其链段结构特别进行了研究,结果发现,对于含有苯甲腈结构的疏水性链段,调节其链长,并且使用特定结构的基团作为链段间的连接基团而得的磺化嵌段聚合物在吸水时的面积方向的尺寸稳定性方面特别优异,从而进行了专利申请(参照专利文献 11)。在该申请中,公开了使用了由上述聚合物构成的质子交换膜的燃料电池比使用了该申请的范围外的结构的磺化嵌段共聚聚合物的质子交换膜的燃料电池耐久性更优异的内容。然而,对燃料电池高寿命化的要求强烈,需要进一步的耐久性。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1:美国专利申请公开第 2002/0091225 号说明书

[0017] 专利文献 2:日本特开昭 63-258930 号说明书

[0018] 专利文献 3:日本特开 2006-291046 号说明书

- [0019] 专利文献 4 : 日本特开 2001-250567 号说明书
 [0020] 专利文献 5 : 日本特开 2001-278978 号说明书
 [0021] 专利文献 6 : 日本特开 2003-31232 号说明书
 [0022] 专利文献 7 : 日本特开 2004-190003 号说明书
 [0023] 专利文献 8 : 日本特开 2007-515513 号说明书
 [0024] 专利文献 9 : 日本特开 2005-126684 号说明书
 [0025] 专利文献 10 : 日本特开 2006-176666 号说明书
 [0026] 专利文献 11 : 国际申请 PCT/JP2009/058665 号说明书
 [0027] 非专利文献
 [0028] 非专利文献 1 : F. Lufrano 及其他 3 人著, “Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Journal of Applied Polymer Science, (美国), John Wiley & Sons, Inc., 2000 年, 77 号, p. 1250-1257
 [0029] 非专利文献 2 : Hae-Seung Lee、Abhishek Roy、Ozma Lane、Stuart Dunn、James E. McGrath 著, “Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone) via low-temperature coupling reactions for proton exchange membrane fuel cells, Polymer, (美国), Elsevier Ltd., 2008 年, 49 号, p. 715-723

发明内容

[0030] 本发明的主要课题在于, 提供与由现有聚合物得到的质子交换膜相比不仅质子传导性、对热水的耐溶胀性优异、而且作为燃料电池使用时的耐久性也优良的燃料电池用质子交换膜, 以及构成该质子交换膜的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 使用了该质子交换膜的膜电极接合体以及使用了该膜电极接合体的燃料电池。

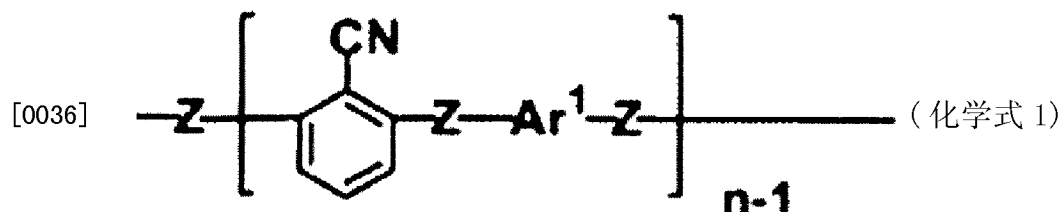
[0031] 本发明人等为了进一步提高耐久性而进行了深入研究, 结果发现亲水性链段的结构与作为燃料电池的质子交换膜的耐久性紧密相关。进而, 对构成亲水性链段的聚合物结构集中进行了研究, 结果发现, 在某特定范围的结构中, 能够与以往相比抑制燃料电池连续运转时的电压降低, 从而完成了本发明。

[0032] 即, 本申请第一发明是,

[0033] (1) 一种含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, 是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围、且在分子中具有一种以上的亲水性链段和一种以上的疏水性链段的二嵌段或多嵌段共聚聚合物,

[0034] 具有选自下述化学式 1 所示的组中的一种以上的疏水性链段,

[0035] 【化 5】

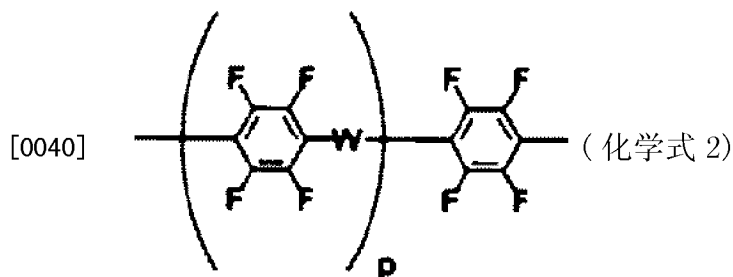


[0037] (式中, Z 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, Ar¹ 表示 2 价的芳香族基团, n

表示 2 ~ 100 的数。)

[0038] 上述的链段具有与下述化学式 2 所示的基团相结合的结构,

[0039] 【化 6】

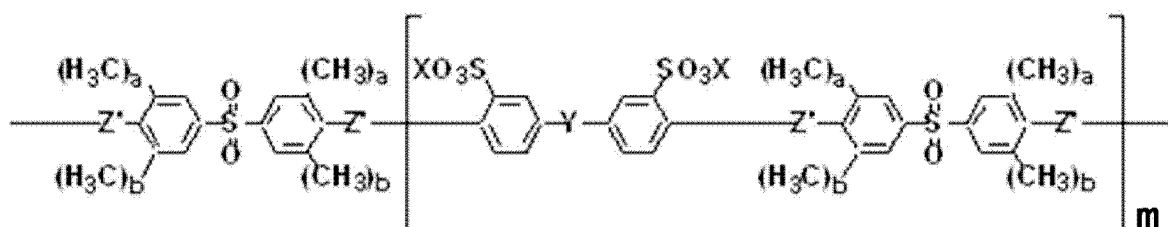


[0041] (式中, p 表示 0 或 1, p 为 1 时, W 表示选自苯之间彼此的直接键合、砜基、羰基中的 1 种以上基团。)

[0042] 亲水性链段为选自下述化学式 3-1 所示的一种以上的结构。

[0043] 【化 7】

[0044]



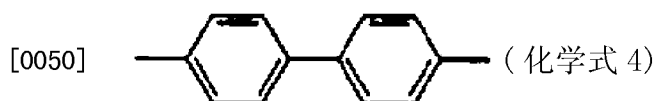
[0045] (化学式 3-1)

[0046] (式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 2 ~ 100 的整数, a 表示 0 或 1, b 表示 0 或 1。)

[0047] (2) (1) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, a 和 b 均为 0。

[0048] (3) (1) 或 (2) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, Ar¹ 为下述化学式 4 所示的结构。

[0049] 【化 8】

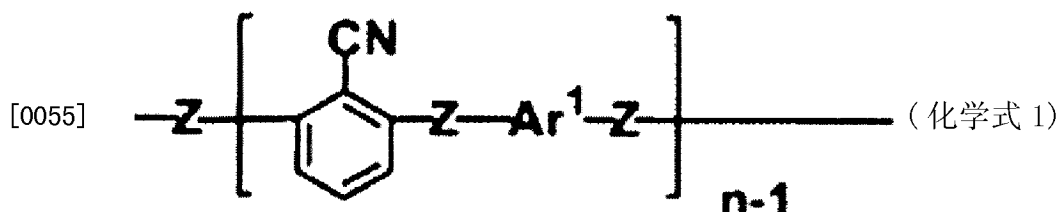


[0051] 另外, 本申请第 2 发明是,

[0052] (4) 一种含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, 是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围、且在分子中具有一种以上的亲水性链段和一种以上的疏水性链段的二嵌段或多嵌段共聚聚合物,

[0053] 具有下述化学式 1 所示的一种的以上疏水性链段,

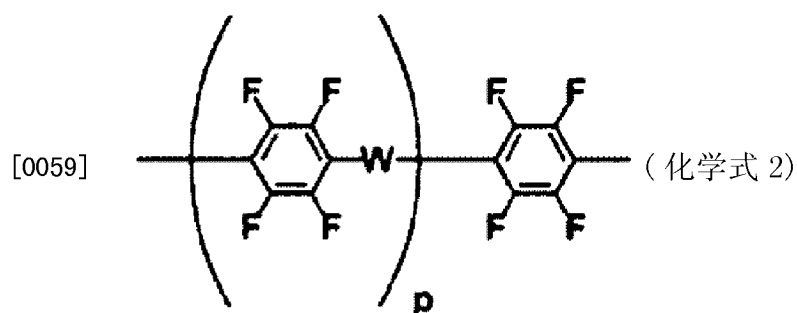
[0054] 【化 9】



[0056] (式中, Z 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, Ar^1 表示 2 价的芳香族基团, n 表示 2 ~ 100 的数)

[0057] 上述的链段具有与下述化学式 2 所示的基团相结合的结构,

[0058] 【化 10】

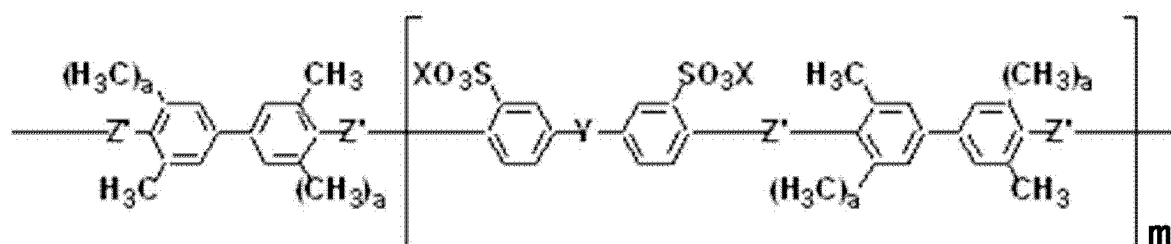


[0060] (式中, p 表示 0 或 1, p 为 1 时, W 表示选自苯之间彼此的直接键合、砜基、羰基中的 1 种以上基团。)

[0061] 亲水性链段为下述化学式 3-2 所示的一种以上结构

[0062] 【化 11】

[0063]



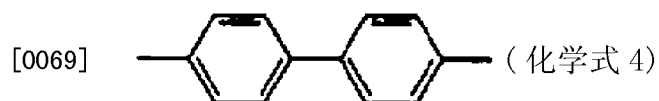
[0064] (化学式 3-2)

[0065] (式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 2 ~ 100 的整数, a 表示 0 或 1。)

[0066] (5) (4) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, a 为 1。

[0067] (6) (4) 或 (5) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, Ar^1 为下述化学式 4 所示的结构。

[0068] 【化 12】



[0070] (7) (1) ~ (6) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, Z 和 Z' 中的至少一个为 O 原子。

[0071] (8) (7) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, Z 和 Z' 中的至少一个为 O 原子。

[0072] (9) (1) ~ (8) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, W 为苯环彼此的直接键合。

[0073] (10) (1) ~ (9) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, n 为 8 ~ 50 的范围。

[0074] (11) (10) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, m 为 3 ~ 20 的范

围。

[0075] (12) (11) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 其特征在于, 亲水性链段的数均分子量的平均值 (A) 和疏水性链段的数均分子量的平均值 (B) 分别为 3000 ~ 12000 的范围, 且 A/B 为 0.7 ~ 1.3 的范围。

[0076] (13) 一种燃料电池用质子交换膜, 由 (1) ~ (12) 所述的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物形成。

[0077] (14) 一种膜电极接合体, 使用了 (13) 所述的燃料电池用质子交换膜。

[0078] (15) 一种燃料电池, 使用了 (14) 所述的膜电极接合体。

[0079] 发明的效果

[0080] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物, 与本发明以外的磺化嵌段共聚聚合物相比, 不仅对高温水的耐溶胀性优异, 而且在作为质子交换膜用于燃料电池时的耐久性、即抑制连续运转时的输出下降方面特别优异。

附图说明

[0081] 图 1 表示实施例 1 中得到的含磺酸基链段化嵌段聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图中的峰 a ~ i 归属于化学式中的质子 a ~ i。

[0082] 图 2 表示实施例 13 中得到的含磺酸基链段化嵌段聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图中的峰 a ~ g 归属于化学式中的质子 a ~ g。

具体实施方式

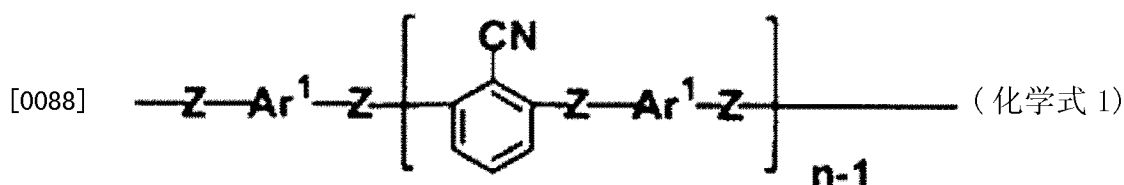
[0083] 本发明为具有特定聚合物结构的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物及其用途, 以下, 示出实施方式, 更详细地说明本发明。

[0084] 对于本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物的分子量而言, 是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂的 0.5g/dL 的溶液在 30℃测定的比浓对数粘度为 0.5 ~ 5.0dL/g 的范围。上述比浓对数粘度为 0.5g/dL 以下时, 缺乏成形性, 难以形成成膜等, 因而不优选。另外, 上述比浓对数粘度为 5.0g/dL 以上时, 溶液的粘度变得过高等, 对加工性产生不良影响, 因而不优选。上述比浓对数粘度的更优选范围为 1.0 ~ 4.0dL/g 的范围, 进一步的优选范围为 1.5 ~ 3.5dL/g 的范围。

[0085] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物是在分子中至少具有一种以上的亲水性链段、一种以上的疏水性链段和结合基团的二嵌段或多嵌段聚合物。多嵌段聚合物制成膜时的强度提高, 因而优选。上述亲水性链段和疏水性链段均可以经由上述结合基团相互结合。另外, 链段间的结合方式可以是同种链段结合, 也可以不同链段结合。例如, 可以亲水性链段和疏水性链段相互连接, 也可以各链段无规连接。但是, 由于亲水性链段的水溶性高, 因此, 仅由亲水性链段构成的聚合物在作为质子交换膜使用时可能引起溶出等问题。因此, 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物必须在分子中含有亲水性链段和疏水性链段。

[0086] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中的疏水性链段结构为了体现出热水浸渍时的耐溶胀性, 必须为选自下述化学式 1 所示的组中的一种以上结构。

[0087] 【化 13】

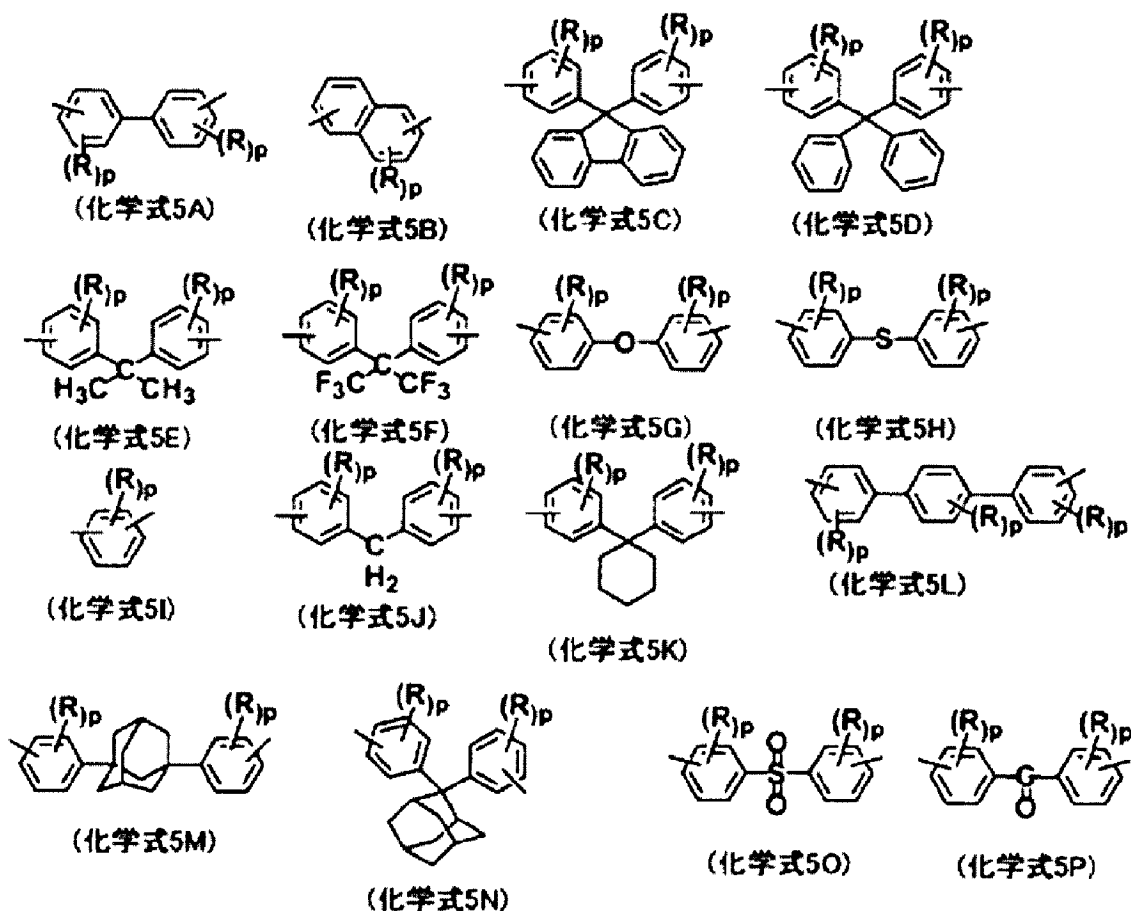


[0089] (式中, Z 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, Ar¹ 表示 2 价的芳香族基团, n 表示 2 ~ 100 的数。)

[0090] Ar¹ 只要是主要由芳香族性的基团构成的公知的任意 2 价芳香族基团即可, 作为优选例, 可举出选自下述化学式 5A ~ 5P 所示的组中的一种以上的 2 价芳香族基团。

[0091] 【化 14】

[0092]

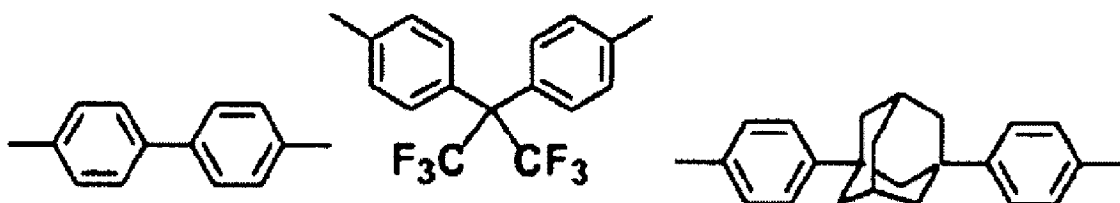


[0093] (式中, R 表示甲基, p 表示 0 ~ 2 的整数。)

[0094] p 为 1 或 2 的聚合物有时难以得到高分子量的聚合物, 因此优选 p 为 0。Ar¹ 在上述化学式 5A ~ 5P 中更优选化学式 5A、5C、5E、5F、5K、5M、5N 所示的结构, 进一步优选以下所示的化学式 5A'、5F' 所示的结构, 特别优选化学式 5A' 所示的结构。另外, Ar¹ 可以由选自上述化学式 5A ~ 5P 所示的结构中的 2 种以上的结构构成。这时, 为了显示更优良的特性, 优选至少具有下述化学式 5A'、5F'、5M' 中的任一结构, 更优选下述化学式 5A' 或者 5M'。如果为化学式 5A' 的结构, 则耐溶胀性和耐久性优异, 因而优选。如果为化学式 5M' 的结构, 则耐久性优异, 因而优选。

[0095] 【化 15】

[0096]



[0097] (化学式 5A')

(化学式 5F')

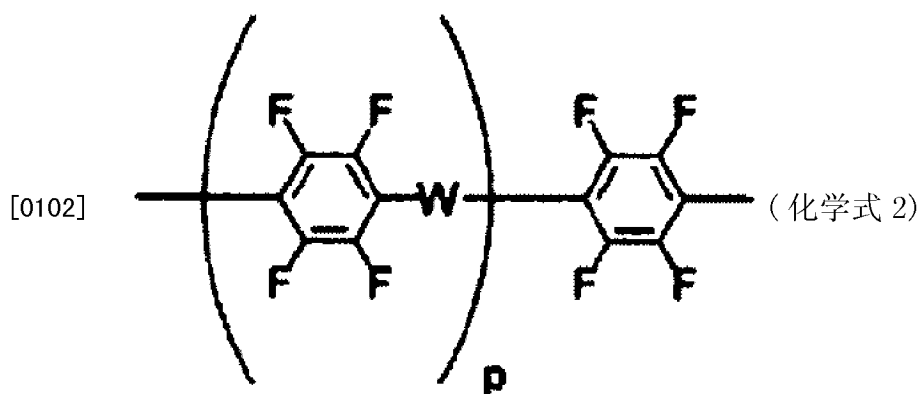
(化学式 5M')

[0098] 化学式 1 中,从原料获取、合成容易性出发,优选 Z 为 O 原子。但为 S 原子时,有时氧化性提高。

[0099] 化学式 1 中,n 表示 2 ~ 100 的数。虽然从各个链段来看 n 应该为整数,但在分子内或者分子间链段的分子量存在分布时,如果 n 取其平均值,则 n 不必为整数。在限定聚合物的结构时,以平均值表示在实质上是有效的。n 可以用 NMR 法、凝胶渗透色谱法等公知的任意方法求出。n 更优选为 5 ~ 70 的范围,n 进一步优选为 8 ~ 50 的范围,n 为 12 ~ 40 的范围时,制成质子交换膜时的质子传导性、耐久性进一步提高,因此特别优选。n 小于 10 时,有时溶胀性变得过大或耐久性降低。超过 70 时,难以控制分子量,有时难以合成设计结构的聚合物。

[0100] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中,链段通过下述化学式 2 所示的基团进行结合。

[0101] 【化 16】



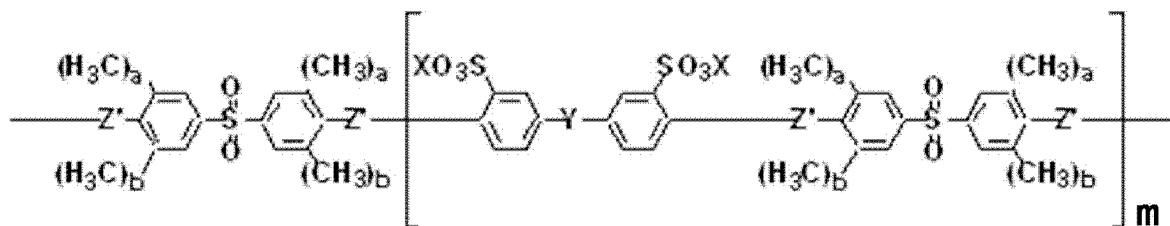
[0103] (式中,p 表示 0 或 1,p 为 1 时,W 表示选自苯之间彼此的直接键合、砜基、羰基中的 1 种以上基团。)

[0104] p 为 0 时,合成变得稍困难,因此优选 p 为 1。W 为苯环彼此的直接键合时,能够提高膜的特性、耐久性,因而优选。W 为砜基时,具有能够减少合成时的副反应的优点。

[0105] 本申请第一发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物的特征在于,亲水性链段为选自下述化学式 3-1 所示的组中的一种以上结构。

[0106] 【化 17】

[0107]



[0108] (化学式 3-1)

[0109] (式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 2 ~ 100 的整数, a 表示 0 或 1, b 表示 0 或 1。)

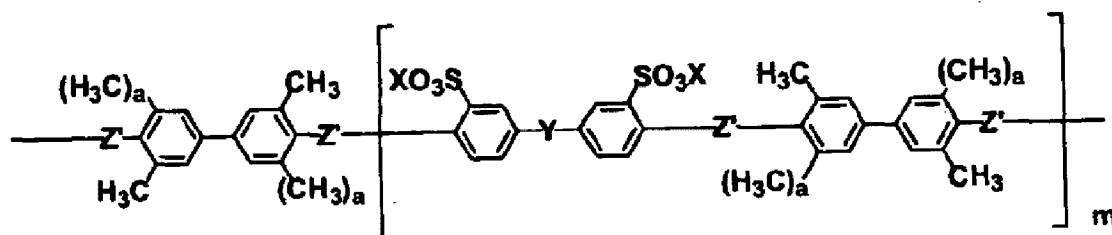
[0110] 化学式 3 中, 作为质子交换膜使用时, 如果 X 为 H, 则质子传导性提高, 因而优选。将聚合物加工、成形时, 如果 X 为 Na、K、Li 等 1 价的金属离子, 则聚合物的稳定性提高, 因而优选。此外, X 可以为单胺等有机阳离子。化学式 3 中, 从原料获得、合成的容易性出发, 优选 Z 为 O 原子。但是, 为 S 原子时, 有时耐氧化性提高。化学式 3 中, Y 为砜基时, 存在聚合物在溶剂中的溶解性提高的倾向, 因而优选。

[0111] 化学式 3-1 中, a 和 b 为 0 时, 合成变得容易, 因而优选。a 或者 b 为 1 时, 耐久性提高, 但有时原料的单体的反应性降低等合成变得困难。m 表示 2 ~ 100 的数。虽然从各个链段来看 m 应该为整数, 但在分子内或者分子间链段的分子量存在分布时, 如果 m 取其平均值, 则 m 不必为整数。在限定聚合物的结构时, 以平均值表示在实质上是有效的。m 可以用 NMR 法、凝胶渗透色谱法等公知的任意方法求出。m 优选为 3 ~ 60 的范围。m 为 3 以下时, 有时质子传导性降低。m 为 60 以上时, 有时难以合成。m 优选为 3 ~ 30 的范围, 如果为 3 ~ 25 的范围, 则耐久性进一步提高, 因而优选, 进一步优选为 3 ~ 20 的范围。

[0112] 本申请第二发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物的特征在于, 亲水性链段为选自下述化学式 3-2 所示的组中的一种以上结构。

[0113] 【化 18】

[0114]



[0115] (化学式 3-2)

[0116] (式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, Z' 各自独立地表示 O 或 S 原子中的任一者, m 表示 2 ~ 100 的整数, a 表示 1 或 0。)

[0117] 化学式 3 中, 作为质子交换膜使用时如果 X 为 H, 则质子传导性提高, 因而优选。将聚合物加工、成形时, 如果 X 为 Na、K、Li 等 1 价的金属离子, 则聚合物的稳定性提高, 因而优选。此外, X 可以为单胺等有机阳离子。化学式 3 中, 从原料获得、合成的容易性出发, 优选 Z 为 O 原子。但是, 为 S 原子时, 有时耐氧化性提高。化学式 3 中, Y 为砜基时, 存在聚合物在溶剂中的溶解性提高的倾向, 因而优选。

[0118] 化学式 3-2 中, a 为 1 时耐久性提高, 因而优选。m 表示 2 ~ 100 的数。虽然从各个链段来看 m 应该为整数, 但在分子内或者分子间链段的分子量存在分布时, 如果 m 取其平均值, 则 m 不必为整数。在限定聚合物的结构时, 以平均值表示在实质上是有效的。m 可以用 NMR 法、凝胶渗透色谱法等公知的任意方法求出。m 优选为 3 ~ 60 的范围。m 为 3 以下时, 有时质子传导性降低。m 为 60 以上时, 有时难以合成。m 优选为 5 ~ 30 的范围, 如果为 5 ~ 20 的范围, 则耐久性进一步提高, 因而优选, 进一步优选为 5 ~ 15 的范围。

[0119] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中, 亲水性链段的数均分子量的平均值

(A) 和疏水性链段的数均分子量的平均值 (B) 分别为 3000 ~ 12000 的范围、且 A/B 为 0.7 ~ 1.3 的范围时, 耐久性、质子传导性等特性优良, 因而优选。A/B 更优选为 0.8 ~ 1.2。各个链段的分子量可以采用基于 NMR 法、凝胶渗透色谱法的各低聚物的分子量测定等公知的任意方法求出。

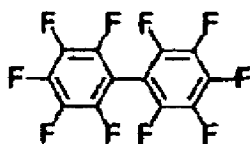
[0120] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物可以用公知的任意方法合成。可以通过用偶联剂将预合成的即将成为亲水性和疏水性链段的低聚物键合而合成。作为其例子, 可举出用十氟联苯等全氟芳香族化合物将羟基末端的低聚物进行键合的方法。这时, 优选使十氟联苯等全氟芳香族化合物与双方的低聚物的摩尔比均为 1 左右。

[0121] 另外, 也可以通过将预合成的即将成为亲水性和疏水性链段的低聚物中的任一个的末端基团用上述的十氟联苯等全氟芳香族化合物等反应性高的基团预先进行修饰, 再使另一低聚物反应进行合成。另外, 上述的反应中, 可以在合成低聚物后进行精制・离析后使用, 也可以直接使用合成低聚物的溶液, 还可以将精制・离析而得的低聚物以溶液的形式使用。进行精制・离析的低聚物可以是任一低聚物, 但形成疏水性链段的低聚物的合成容易。采用用反应性高的基团预先对预合成的即将成为亲水性和疏水性链段的低聚物中的任一个的末端基团进行修饰、再使另一低聚物反应的方法时, 优选经修饰的低聚物与另一低聚物以等摩尔进行反应, 但为了防止反应中的副反应导致的凝胶化, 优选使经修饰的低聚物稍过剩。过剩的程度因低聚物分子量、目标聚合物的分子量而异, 优选为 0.1 ~ 50 摩尔% 的范围, 更优选 0.5 ~ 10 摩尔% 的范围。另外, 优选用反应性高的基团修饰疏水性链段的末端。根据亲水性链段的结构, 有时修饰反应不会顺利进行。

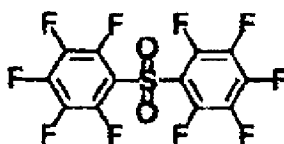
[0122] 作为上述将低聚物彼此键合或者修饰单个低聚物的末端的十氟联苯等全氟芳香族化合物, 可以使用下述化学式 6A ~ 6D 所示的结构化合物, 其中, 优选化学式 6A 和 6B 的化合物, 进一步优选化学式 6A 的化合物。

[0123] 【化 19】

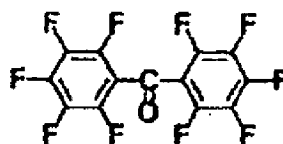
[0124]



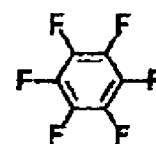
[0125] (化学式 6A)



(化学式 6B)



(化学式 6C)



(化学式 6D)

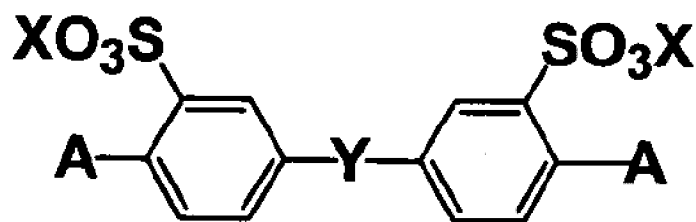
[0126] 以下, 对于本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物的合成法的例子进行说明, 但本发明的范围不限于此。

[0127] < 亲水性低聚物的合成 1 >

[0128] 本申请第一发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中的亲水性低聚物可以使下述化学式 7 所示的磺化单体与下述化学式 8-1 所示的双苯酚类或双硫酚类反应而合成。

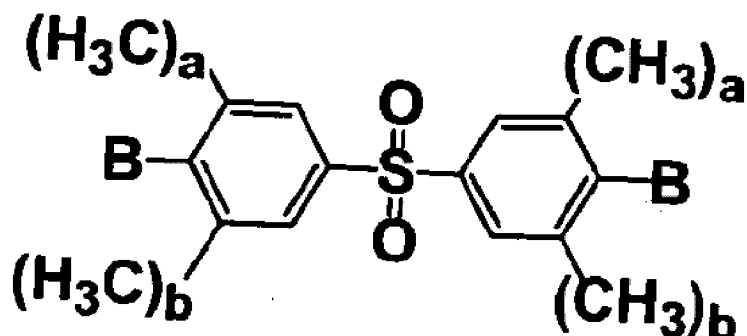
[0129] 【化 20】

[0130]



[0131] (化学式 7)

[0132]



[0133] (化学式 8-1)

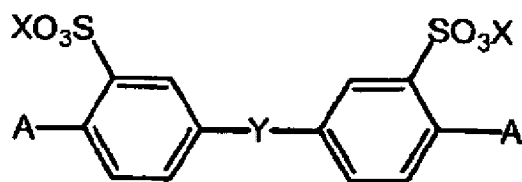
[0134] 化学式 7 中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砜基或羰基, A 表示卤元素。分别优选 X 为 Na 或 K, A 为 F 或 Cl, 为 F 时反应性高, 易于合成低聚物, 因而更优选。另外, 化学式 8-1 中, a 表示 0 或 1, b 表示 0 或 1, B 表示 OH 基或 SH 基和它们的衍生物。a 和 b 为 0 时, 聚合物的合成变得容易, 因而优选。a 或者 b 为 1 时, 虽然耐久性提高, 但有时作为单体的反应性降低等而聚合物合成变得困难。另外, B 优选为 OH 基或 SH 基, 更优选 OH 基。B 为 SH 基时, 有时耐久性提高。B 为 OH 基时, 有时原料获得容易。亲水性低聚物的合成中, 优选使化学式 8-1 的双苯酚类或各种双硫酚类过剩, 使低聚物的末端基团为 OH 基或 SH 基。低聚物的聚合度可以通过化学式 7 的单体和化学式 8-1 的双苯酚类或双硫酚类的摩尔比进行调整。

[0135] <亲水性低聚物的合成 2>

[0136] 本申请第二发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中的亲水性低聚物可以使下述化学式 7 所示的磺化单体与下述化学式 8-2 所示的双苯酚类或双硫酚类反应而合成。

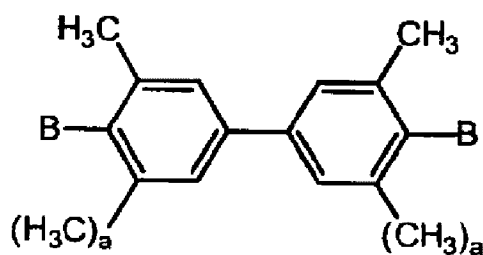
[0137] 【化 21】

[0138]



[0139] (化学式 7)

[0140]



[0141] (化学式 8-2)

[0142] 化学式 7 中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, Y 表示砷基或羰基, A 表示卤元素。优选 X 为 Na 或 K、A 为 F 或 Cl。另外, 化学式 8-2 中, a 表示 0 或 1, B 表示 OH 基或 SH 基和它们的衍生物。化学式 8-2 中, a 为 1 时, 耐久性提高, 因而优选。另外, B 优选为 OH 基或 SH 基, 更优选 OH 基。B 为 SH 基时, 有时耐久性提高。B 为 OH 基时, 有时原料获得容易。亲水性低聚物的合成中, 优选使化学式 8 的双苯酚类或各种双硫酚类过剩, 使低聚物的末端基团为 OH 基或 SH 基。低聚物的聚合度可以通过化学式 7 的单体和化学式 8-2 的双苯酚类或双硫酚类的摩尔比进行调整。

[0143] 化学式 7 的单体和化学式 8-1 或化学式 8-2 的双苯酚类或双硫酚类可以通过公知的任意方法进行反应, 但优选在碱性化合物的存在下通过芳香族亲核取代反应进行反应。反应可以在 0 ~ 350℃ 的范围进行, 但优选在 50 ~ 250℃ 的范围进行。低于 0℃ 时, 存在反应不能充分进行的倾向, 高于 350℃ 时, 也存在聚合物开始分解的倾向。反应也可以在没有溶剂下进行, 但优选在溶剂中进行。作为可以使用的溶剂, 可举出 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二苯基砷、环丁砷等, 但不限于此, 只要是在芳香族亲核取代反应中作为稳定的溶剂使用的溶剂即可。这些有机溶剂可以单独使用或以 2 种以上的混合物的形式使用。作为碱性化合物, 可举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等, 但只要是使芳香族双苯酚类、芳香族双硫酚类形成活性苯酚盐结构、苯硫酚盐结构的碱性化合物, 就不限于此, 都可以使用。但是, 如 X 为钾时使用碳酸钾等钾盐, X 为钠时使用碳酸钠等钠盐, 则低聚物分子量的计算变得容易。作为副产物生成的水可以与甲苯等共沸溶剂馏去而除去至体系外, 或者通过使用分子筛等吸水材料或与聚合溶剂一起馏去而除去。芳香族亲核取代反应在溶剂中进行时, 优选以得到的聚合物浓度为 5 ~ 50 重量% 的方式加入单体, 更优选为 20 ~ 40 重量% 的范围。少于 5 重量% 时, 存在聚合度难以提高的倾向。另一方面, 多于 50 重量% 时, 反应体系的粘性过高, 存在反应物的后处理变得困难的倾向。聚合溶液可以直接用于嵌段聚合物的合成, 也可以除去无机盐等的副产物而以溶液的形式使用, 还可以将聚合物离析・精制后使用。由于亲水性低聚物的离析困难的情况很多, 因此将聚合溶液直接以低聚物溶液的形式使用的方法, 在合成上容易。这时, 较好的是通过过滤、离心分离等而预先除去无机盐等副产物。

[0144] 从亲水性低聚物的溶液除去作为副产物的无机盐的方法可以使用过滤、离心沉降后的倾析、溶解于水中的透析、溶解于水中的盐析等, 可以使用公知的任意方法, 从制造效率、收率方面出发优选过滤。通过过滤、离心沉降而除去盐时, 可以通过将溶液滴加在亲水性链段的不良溶剂中来回收聚合物。另外, 透析时, 可以通过蒸发干固来回收聚合物, 盐析时, 可以通过过滤来回收聚合物。离析的亲水性低聚物优选通过采用不良溶剂进行清洗、再沉淀、透析等来进行精制, 但从作业效率和精制效率方面出发, 优选清洗。合成、精制时优选尽量预先除去使用的有机溶剂。有机溶剂的除去优选通过干燥进行, 更优选在 10 ~ 150℃

范围的温度下进行减压干燥。

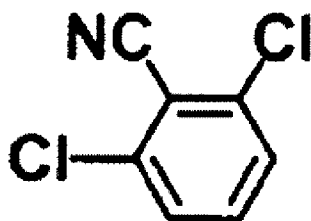
[0145] 亲水性低聚物的不良溶剂可以从任意的有机溶剂中进行选择,但优选与反应中使用的非质子性极性溶剂混和的有机溶剂。作为例子,具体可举出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二丁基酮、二丙基酮、二异丙基酮、环己酮等酮系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等醇系溶剂等,但不限于此,也可以使用其他合适的溶剂。

[0146] < 疏水性低聚物的合成 >

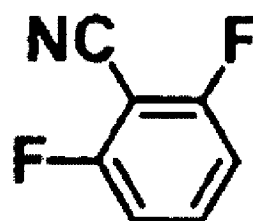
[0147] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物中的疏水性低聚物可以使下述化学式 9A 或 9B 所示的单体与各种双苯酚类或各种双硫酚类反应而得到。

[0148] 【化 22】

[0149]



(化学式 9A)



(化学式 9B)

[0151] 优选使各种双苯酚类或各种双硫酚类过剩,使低聚物的末端基团为 OH 基或 SH 基。低聚物的聚合度可以通过化学式 9A 或 9B 的单体和各种双苯酚类或双硫酚类的摩尔比进行调整。化学式 9A 或 9B 的单体和各种双苯酚类或各种双硫酚类可以通过公知的任意方法进行反应,但优选在碱性化合物的存在下通过芳香族亲核取代反应进行反应。反应可以在 0 ~ 350℃ 的范围进行,但优选在 50 ~ 250℃ 的范围进行。低于 0℃ 时,存在反应不能充分进行的倾向,高于 350℃ 时,也存在聚合物开始分解的倾向。反应也可以在没有溶剂下进行,但优选在溶剂中进行。作为可以使用的溶剂,可举出 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二苯基砷、环丁砷等非质子性极性溶剂,但不限于此,只要是可以在芳香族亲核取代反应中作为稳定的溶剂使用的溶剂即可。这些有机溶剂可以单独使用或以 2 种以上的混合物的形式使用。作为碱性化合物,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾等,但只要是使芳香族双苯酚类、芳香族双硫酚类形成活性苯酚盐结构、苯硫酚盐结构的碱性化合物,就可以不限于此地使用。作为副产物生成的水可以与甲苯等共沸溶剂馏去而除去至体系外,或者通过使用分子筛等吸水材料或与聚合溶剂一起馏去而除去。芳香族亲核取代反应在溶剂中进行时,优选以得到的聚合物浓度为 1 ~ 20 重量重量% 的方式加入单体,更优选为 5 ~ 15 重量% 的范围。少于 1 重量% 时,存在聚合度难以提高的倾向。另一方面,多于 20 重量% 时,根据聚合物结构的不同,有时析出而反应停止。

[0152] 化学式 5A 或 5B 的单体和各种双苯酚类或各种双硫酚类反应而得的 疏水性低聚物可以直接用于嵌段聚合物的合成,也可以使上述化学式 6A ~ 6D 的化合物与来源于各种双苯酚类或各种双硫酚类的末端基团反应。该反应可以将疏水性低聚物暂时离析后进行,也可以直接使用反应溶液,但从简便性方面出发,优选直接使用反应溶液。这时,可以通过倾析、过滤预先除去反应中副产生的无机盐等。

[0153] 使上述化学式 6A ~ 6D 的化合物与疏水性低聚物的来源于各种双苯酚类或各种双

硫酚类由来的末端基团反应时,优选使上述化学式 6A ~ 6D 的化合物过剩地进行反应。进一步优选在含有过剩的上述化学式 6A ~ 6D 的化合物的溶液中,每次少量加入上述疏水性低聚物而进行反应。疏水性低聚物以溶液的形式添加时,易于控制反应。如果一次大量添加、或者上述化学式 6A ~ 6D 的化合物不足,则有时反应溶液凝胶化。反应中使用的溶剂只要是各成分溶解的溶剂即可,作为优选例可举出例如 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二苯基砷、环丁砷等非质子性极性溶剂等,但不限于此。与各种双苯酚类或各种双硫酚类的反应物如果与空气中的二氧化碳接触,则末端基团由苯酚盐结构或苯硫酚盐结构转化为苯酚结构或苯硫酚结构,反应性会降低,因此优选避免与空气接触。进行离析时,优选加入苯酚或苯硫酚末端的 1 ~ 5 摩尔倍量的碳酸钾、碳酸钠等。反应温度优选为 50 ~ 150℃ 的范围,更优选 70 ~ 130℃ 的范围。

[0154] 从用化学式 6A ~ 6D 的化合物修饰了末端的疏水性低聚物的溶液除去作为副产物的无机盐、过剩的化学式 6A ~ 6D 的化合物的方法可以使用滴加入低聚物的不良溶剂中和清洗等公知的任意方法。作为低聚物的不良溶剂,可以选择水、任意的有机溶剂。除去无机盐时优选水。除去化学式 6A ~ 6D 的化合物时优选有机溶剂。优选用水和有机溶剂两者进行清洗,但作为最初滴加的对象可以为水和有机溶剂中的任一者。优选尽量预先除去使用的有机溶剂。有机溶剂的除去优选通过干燥进行,更优选在 10 ~ 150℃ 范围的温度下进行减压干燥。

[0155] 不良溶剂的有机溶剂可以从任意的有机溶剂中进行选择,但优选与反应中使用的非质子性极性溶剂混和的有机溶剂。作为例子,具体可举出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二丁基酮、二丙基酮、二异丙基酮、环己酮 等酮系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等醇系溶剂等,但不限于此,也可以使用其他合适的溶剂。

[0156] < 链段化嵌段共聚聚合物的合成 >

[0157] 链段化嵌段共聚聚合物可以通过使疏水性低聚物和亲水性低聚物反应而得到。疏水性低聚物和亲水性低聚物可以各自独立地使用选自结构、分子量、分子量分布和末端基团不同的低聚物中的 1 种以上低聚物。各低聚物的分子量可以用公知的任意方法求出,但优选将末端基团定量而求出数均分子量。末端基团的定量可以使用滴定法、比色法、标记法、NMR 法、元素分析等公知的任意方法,NMR 法简便且正确性优异,因而优选,更优选 ¹H-NMR 法。本发明中的疏水性低聚物的特征在于具有苯甲腈结构,但由于该结构而缺乏在溶剂中的溶解性。因此,在 NMR 测定时,不溶解于适当的氘代溶剂时,优选向溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮等疏水性低聚物溶解的通常溶剂而成的溶液中加入氘代二甲基亚砷等的氘代溶剂进行测定。

[0158] 亲水性低聚物中的磺酸基优选为碱金属盐,更优选为 Na 或 K。与磺酸基形成盐的离子由多种构成时,预先通过元素分析对组成进行分析可以求出正确的分子量。可以暂时用过剩的酸进行处理后,用金属盐、碱金属氢氧化物进行处理。亲水性低聚物优选在临近合成嵌段聚合物之前预先进行干燥而除去吸附的水分。干燥加热至 100℃ 以上即可,但更优选进行减压干燥。

[0159] 末端基团来源于双酚或者双硫酚的亲水性低聚物和用化学式 6A ~ 6D 的化合物进行了修饰的疏水性低聚物反应时,亲水性低聚物和疏水性低聚物的摩尔比优选为 0.9 ~ 1.1 的范围,更优选 0.95 ~ 1.05 的范围。为等摩尔时,虽然聚合度增大,但如果过大则有时

对其后的操作产生阻碍,因此优选通过适宜的摩尔比进行调整。另外,优选使在末端具有有用化学式 6A ~ 6D 的化合物进行了修饰的基团的低聚物过剩。在末端具有有用化学式 6A ~ 6D 的化合物进行了修饰的基团的低聚物的摩尔数极少时,有时发生凝胶化反应,因而不优选。

[0160] 末端基团均来源于双酚或者双硫酚的亲水性低聚物和疏水性低聚物反应时,可通过使化学式 6A ~ 6D 的化合物与两者反应而得到聚合物。这时,亲水性低聚物和疏水性低聚物的摩尔数可以调整为任意值。但优选使全部低聚物和化学式 6A ~ 6D 的化合物实质上为等摩尔,或者使化学式 6A ~ 6D 的化合物稍过剩。低聚物的摩尔数过剩时,有时发生凝胶化。

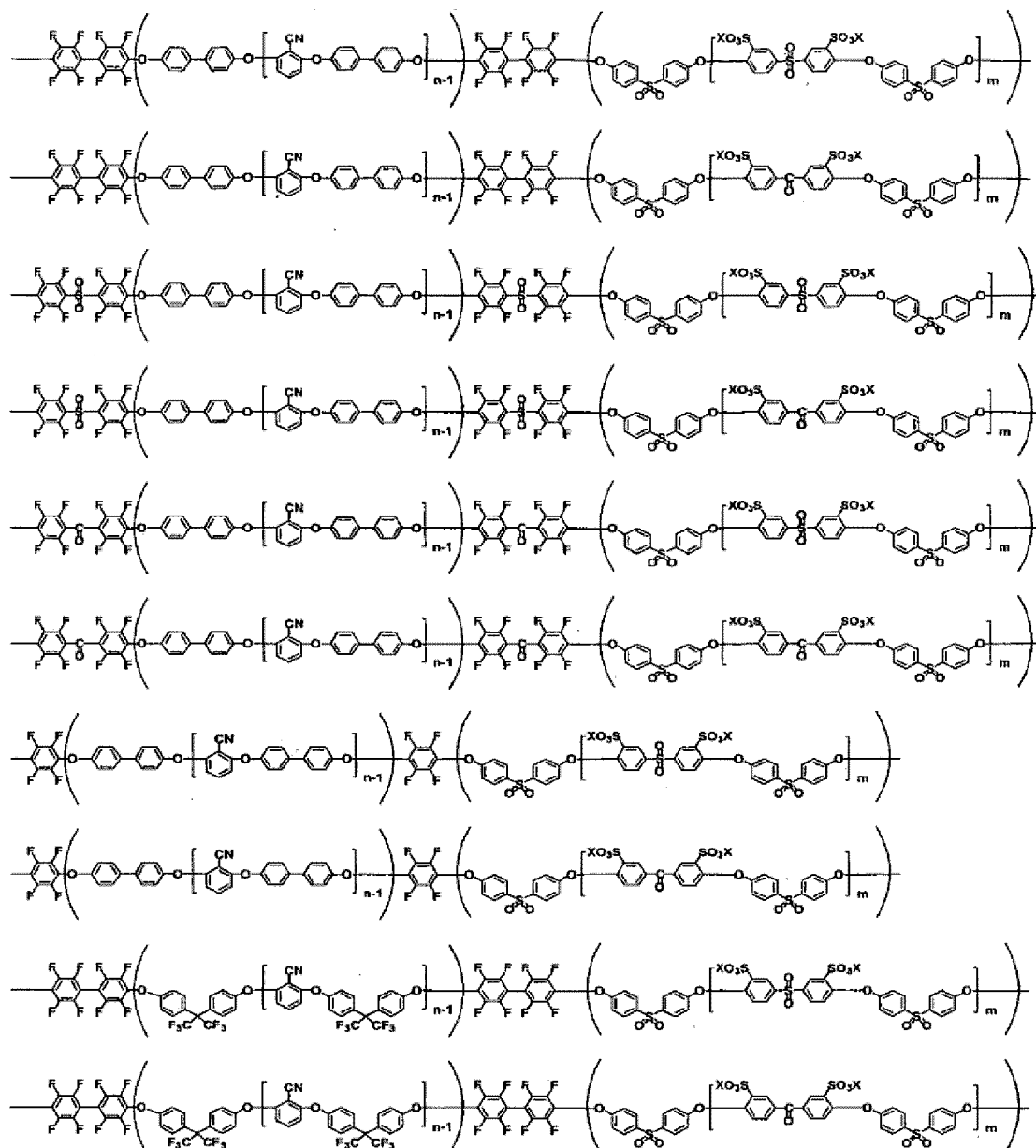
[0161] 亲水性低聚物和疏水性低聚物的反应优选通过在 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、二苯基砷、环丁砷等非质子性极性溶剂中,在低聚物的苯酚或苯硫酚末端的 1 ~ 5 摩尔倍量的碳酸钾、碳酸钠等碱性化合物的存在下,在 50 ~ 150℃ 的范围反应而进行,更优选 70 ~ 130℃ 的范围。聚合度可以如上所述地通过低聚物的摩尔比进行调整,也可以由反应溶液的粘度等判断终点,通过冷却、末端终止等而使聚合停止。反应优选在氮等非活性气体气流下进行。反应溶液中的固体成分浓度只要在 5 ~ 50 重量%的范围即可,如果疏水性低聚物不溶解则会成为反应性不良的原因,因此优选 5 ~ 20 重量%的范围。疏水性低聚物是否溶解可以通过由目视观察是否透明、或是否浑浊进行判断。

[0162] 将聚合物从反应溶液离析和精制可以通过公知的任意方法进行。例如,可以通过将反应溶液滴加入水、丙酮、甲醇等聚合物的不良溶剂中而使聚合物固化。其中水操作容易,能够除去无机盐,因而优选。另外,为了除去低聚物成分、亲水性高的成分,优选 60℃ ~ 100℃ 的热水、水和有机溶剂(丙酮等酮系溶剂,甲醇、乙醇、异丙醇等醇系溶剂)的混合溶剂等进行清洗。

[0163] 本申请第一发明的链段化嵌段共聚聚合物的优选结构的例子如下所示,但本发明的范围并不限于此。下述式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, n 和 m 各自独立地表示 2 ~ 100 的整数。

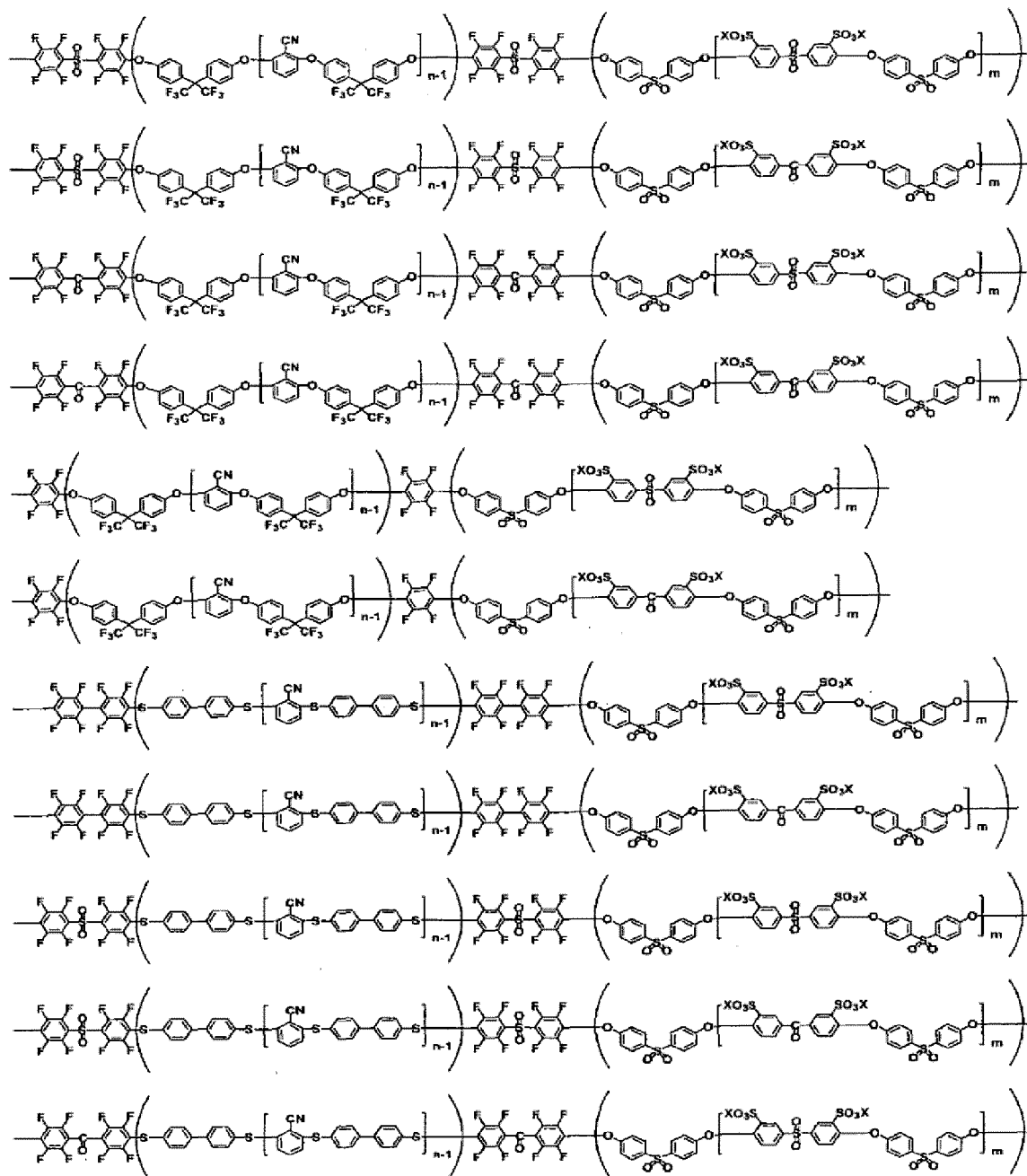
[0164] 【化 23】

[0165]



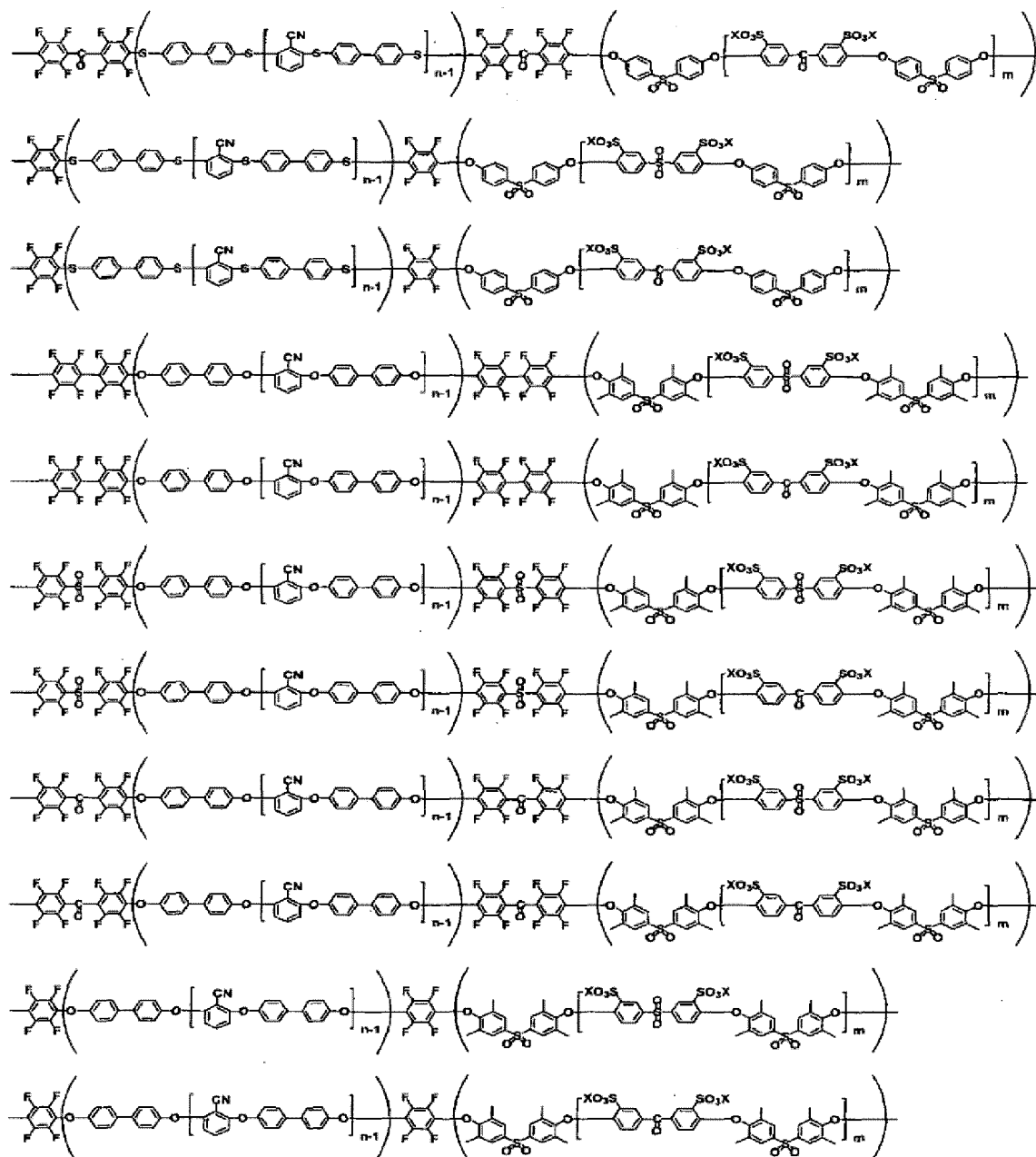
[0166] 【化 24】

[0167]



[0168] 【化 25】

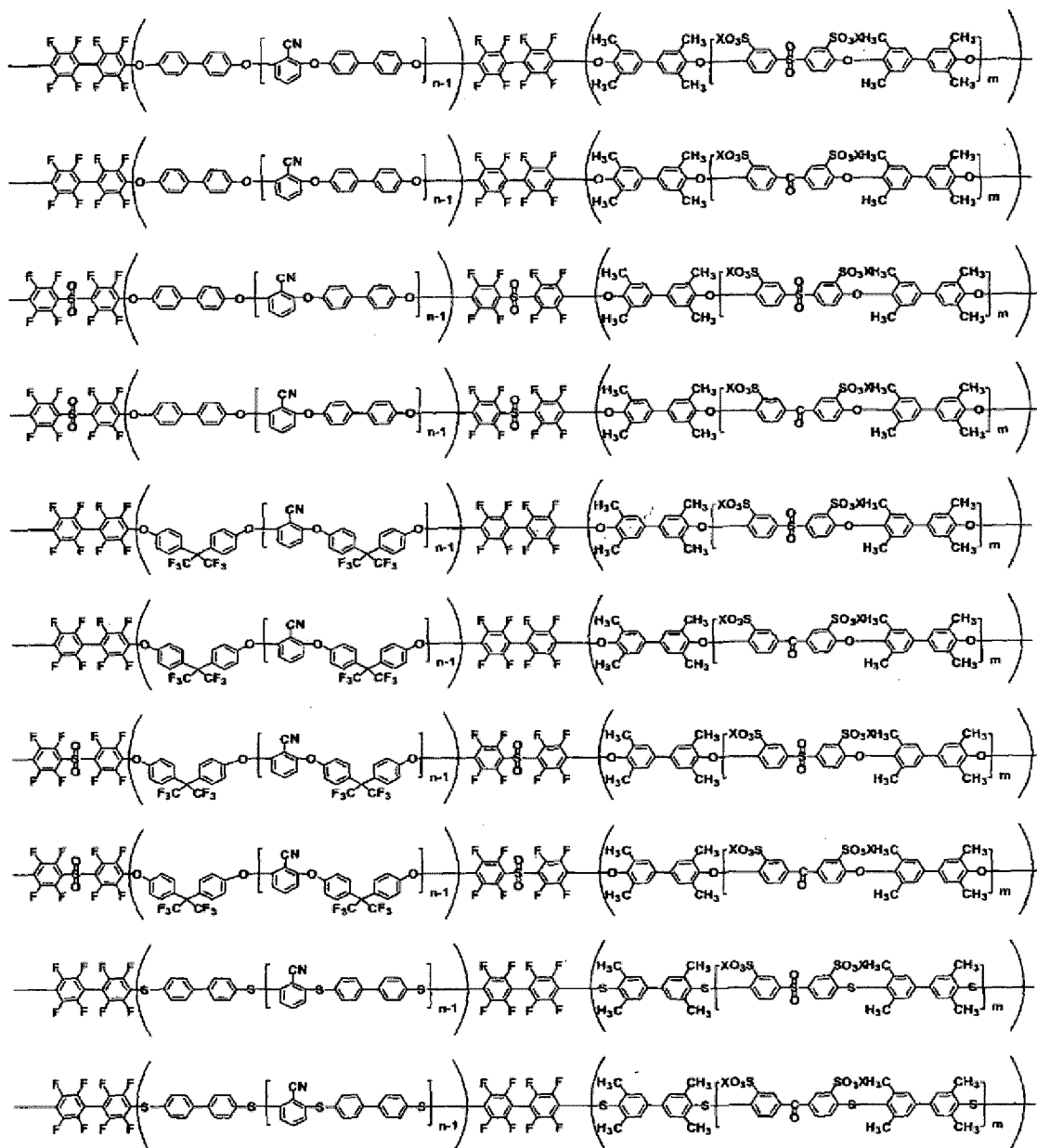
[0169]



[0170] 本申请第二发明的链段化嵌段共聚聚合物的优选结构的例子如下所示,但本发明的范围并不限于此。下述式中, X 表示 H 或 1 价的阳离子, n 和 m 各自独立地表示 2 ~ 100 的整数。

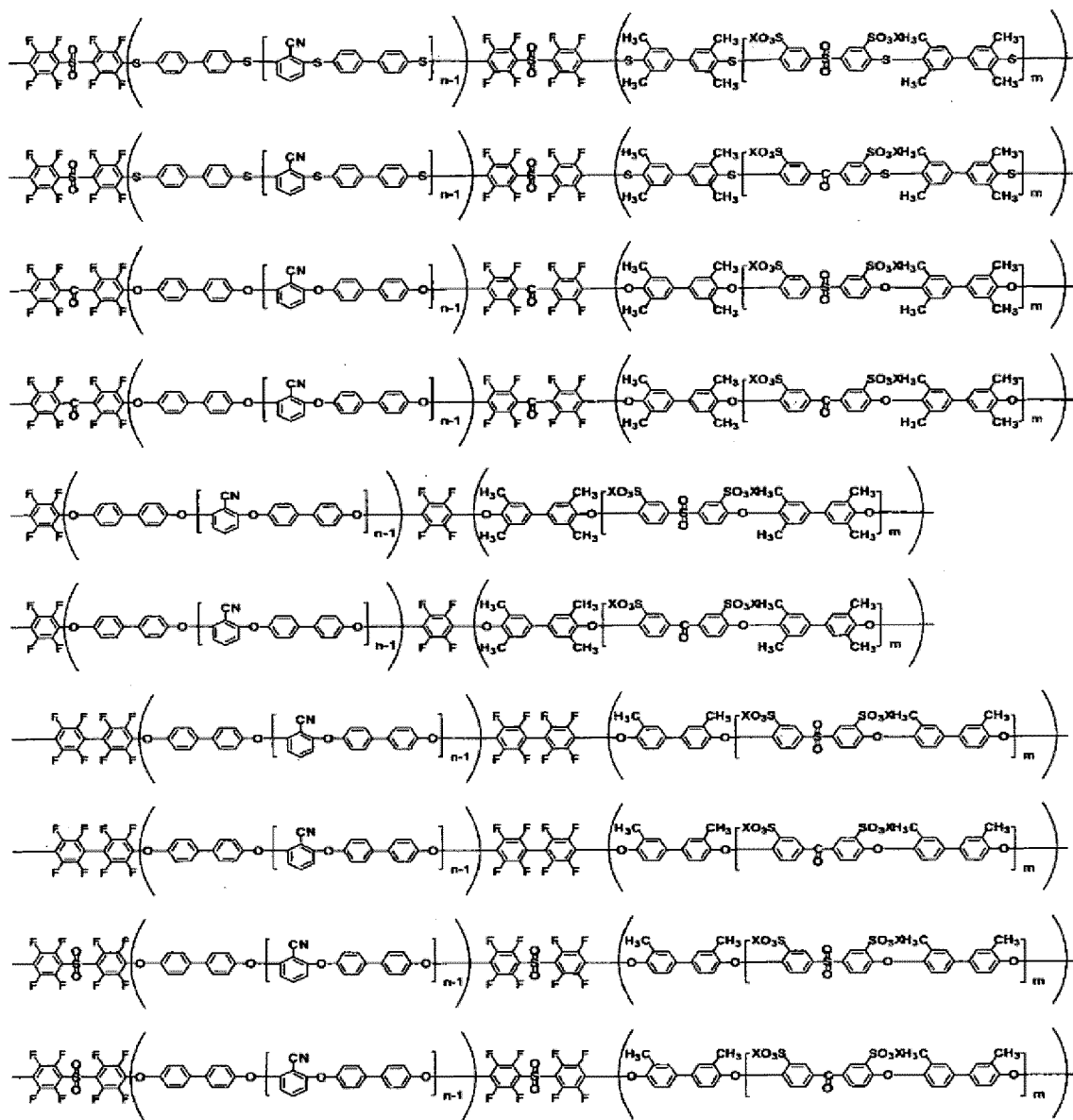
[0171] 【化 26】

[0172]



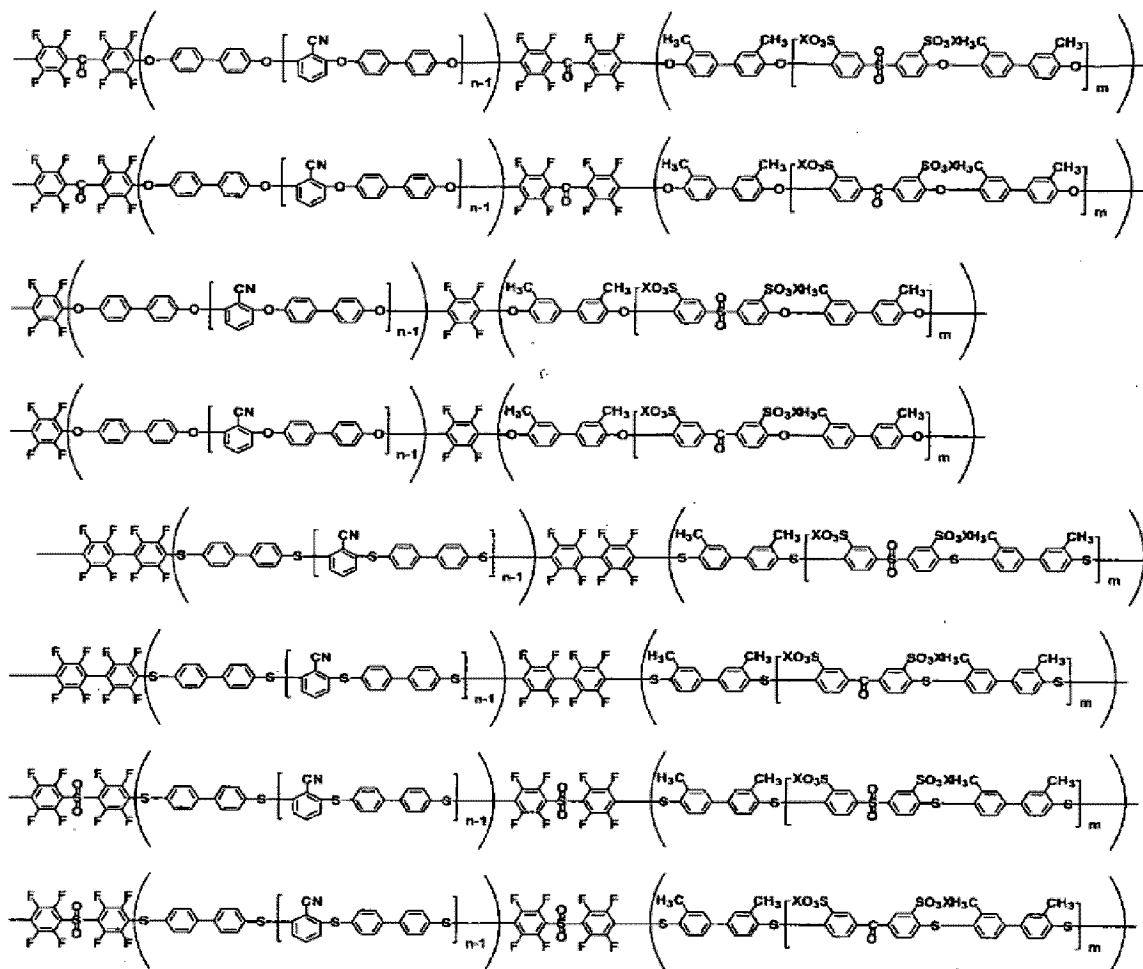
[0173] 【化 27】

[0174]



[0175] 【化 28】

[0176]



[0177] 本发明的链段化嵌段共聚聚合物的离子交换容量优选为 0.5 ~ 2.7meq/g。为 0.5meq/g 以下时,质子传导性变得过低,因而不优选。为 2.7meq/g 以上时,溶胀增大而耐久性降低,因而不优选。为 0.7 ~ 2.0meq/g 的范围时,对于质子传导性、耐溶胀性等而言具有更优选的特性。进而,为 0.7 ~ 1.6meq/g 的范围时,甲醇透过性小,因此特别适于直接甲醇型燃料电池用质子交换膜。

[0178] 本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物还可以与其他物质、化合物混合而作为组合物使用。作为混合的物质、化合物例子,可举出纤维状物质、磷钨酸、磷钼酸等杂多酸、低分子磺酸、膦酸、磷酸衍生物等酸性化合物、硅酸化合物、锆磷酸等。混合物的含量优选小于 50 质量%。如果为 50 质量%以上,则有损成形性的物理特性,因而不优选。作为混合的物质,在抑制溶胀性上优选纤维状物质,更优选钛酸钾纤维等无机纤维状物质。

[0179] 进而,还可以以与其他聚合物混合而成的组合物的形式使用。作为这些聚合物,例如可以使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯类、尼龙 6、尼龙 6•6、尼龙 6•10、尼龙 12 等聚酰胺类、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯类等丙烯酸酯系树脂、聚丙烯酸系树脂、聚甲基丙烯酸系树脂、包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、二烯系聚合物的各种聚烯烃、聚氨酯系树脂、乙纤维素、乙基纤维素等纤维素系树脂、聚芳酯、芳族聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚醚醚酮亚胺、聚酰胺亚胺、聚酰胺亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑等芳香族系聚合物、环氧树脂、酚醛树脂、酚醛清漆树脂、苯并噁嗪树脂等热固性树脂等。另外,这些聚合物可以具有磺酸基、膦酸基等质子酸基。

[0180] 作为这些组合物使用时,优选含有组合物总体的 50 质量%以上且小于 100 质量%的本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物。更优选 70 质量%以上且小于 100 质量%。特别是混合不含质子酸基的聚合物时,如果本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物的含量小于组合物总体的 50 质量%,则包含该组合物的质子交换膜的磺酸基浓度变低,存在无法得到良好的质子传导性的倾向,含有磺酸基的单元成为非连续相,存在进行传导的离子的迁移率降低的倾向。另外,混合具有质子酸基的聚合物时,如果本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物的含量小于组合物总体的 50 质量%,则面积溶胀率(溶胀导致的面积的增加量相对于溶胀前的膜的面积的比例)也增大,存在膜的耐久性变差的倾向。此外,根据需要,本发明的组合物可以含有例如抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、增粘剂、增塑剂、交联剂、粘度调整剂、防静电剂、抗菌剂、消泡剂、分散剂、阻聚剂等各种添加剂。

[0181] 本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物可以将溶解于适当的溶剂而成的溶液作为组合物使用。作为溶剂,可以从 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、二苯基砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺等非质子性极性溶剂中选择合适的溶剂,但不限于此。它们中,优选溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺等。这些溶剂可以在可能的范围混合多种使用。溶液中的化合物浓度优选为 0.1~50 质量%的范围,更优选 5~20 重量%的范围,进一步优选 5~15 重量%的范围。溶液中的化合物浓度小于 0.1 质量%时,存在难以得到良好的成形物的倾向,超过 50 质量%时,存在加工性变差的倾向。可以在溶液中进行进一步混合上述的化合物等而使用。

[0182] 这些本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物组合物中的聚合物的磺酸基,可为酸也可以为与阳离子的盐,从磺酸基的稳定性方面出发,优选为与阳离子的盐。为盐时,在成形后等根据需要可以通过酸处理而转化为酸。

[0183] 本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物及其组合物可以通过挤出、纺丝、压延或流延等任意方法制成纤维、膜等成型体。其中,优选由溶解于适当的溶剂而成的溶液进行成形。

[0184] 由溶液得到成型体的方法可以使用以往以来公知的方法进行。例如,可以通过加热、减压干燥、在能够与溶解化合物的溶剂混和的化合物不良溶剂中的浸渍等除去溶剂而得到成型体。溶剂为有机溶剂时,优选通过加热或减压干燥馏去溶剂。这时,还可以根据需要以与其他化合物复合的形式成形为纤维状、膜状、颗粒状、板状、棒状、管状、球状、嵌段状等各种形状。与溶解行为类似的化合物组合时,可以完成良好的成形,在这一点上优选。这样得到的成型体中的磺酸基可以包含与阳离子的盐的形式,也可以根据需要通过进行酸处理而转化为游离的磺酸基。

[0185] 由本发明的含磺酸基嵌段共聚物聚合物及其组合物还可以制作离子传导膜。离子传导膜可以不仅是本发明的含磺酸基共聚物聚合物,而是与多孔膜、无纺布、纤维、纸等支持体的复合膜。得到的离子传导膜可以作为燃料电池用的质子交换膜使用。

[0186] 作为成形离子传导膜的方法,最优选的是由溶液进行流延,从流延的溶液如上所述地除去溶剂,可以得到离子传导膜。对于溶剂的除去,从离子传导膜的均匀性出发优选通过干燥进行。另外,为了避免化合物、溶剂的分解、变质,还可以在减压下以尽可能低的温度进行干燥。另外,溶液的粘度高时,如果将基板、溶液加热而在高温下进行流延,则溶液的粘度降低而能够容易地进行流延。进行流延时的溶液的厚度没有特别限制,优选为 10~

1000 μm 。更优选 50 ~ 500 μm 。溶液的厚度比 10 μm 薄时,存在无法保持作为离子传导膜的形态的倾向,厚于 1000 μm 时,存在易形成不均匀的离子传导膜的倾向。控制溶液的流延厚的方法可以使用公知的方法。例如,可以使用涂布机、刮刀等形成一定的厚度,或者使用玻璃盘等使流延面积一定等,通过溶液的量、浓度来控制厚度。流延的溶液可以通过调整溶剂的除去速度而得到更均匀的膜。例如,加热时在最初的阶段为低温,可以降低蒸发速度。另外,浸渍于水等的不良溶剂时,可以将溶液在空气中、非活性气体中放置适当的时间等而调整化合物的凝固速度。

[0187] 本发明的质子交换膜根据目的可以制成任意的膜厚,但从质子传导性方面出发,优选尽可能薄。具体优选为 5 ~ 200 μm ,进一步优选 5 ~ 100 μm ,最优选 10 ~ 30 μm 。质子交换膜的厚度比 5 μm 薄时,质子交换膜的操作困难,存在在制作燃料电池时发生短路等的倾向,比 200 μm 厚时,质子交换膜的电阻值升高,存在燃料电池的发电性能降低的倾向。作为质子交换膜使用时,可以包括膜中的磺酸基成为金属盐的形式,也可以根据需要通过进行酸处理而转化为游离的磺酸基。这时,在硫酸、盐酸等的水溶液中在加热下或不加热而将得到的膜进行浸渍处理也是有效的。另外,质子交换膜的质子传导率优选为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上。质子传导率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上时,使用了该质子交换膜的燃料电池存在得到良好的输出的倾向,小于 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 时,存在燃料电池的输出降低的倾向。更优选为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-0} \text{S/cm}$ 的范围。另外,为了达到高耐久性,优选溶胀性尽可能小。溶胀性过大时,膜强度降低,因此有时耐久性降低,因而不优选。但是,过小时,有时无法得到必要的质子传导性,因而不优选。作为燃料电池的质子交换膜使用时,以用 80℃ 的热水进行了处理时的值为例表示溶胀性的优选范围时,优选吸水率(相对于聚合物干燥重量吸收的水的重量%)为 20 ~ 130 重量%,更优选 30 ~ 110 重量%,面积溶胀率(溶胀导致的面积的增加量相对于溶胀前的膜的面积的比例)优选为 0 ~ 15% 的范围,更优选 0 ~ 10% 的范围。溶胀性可以通过聚合物中的磺酸基量、亲水性链段的链长、疏水性链段的链长等而调整。增大磺酸基量可以增大吸水性,增大亲水性链段的链长可以进一步增大吸水性。通过减少磺酸基量、或减少疏水性链段的链长,可以减小面积溶胀率。另外,还可以通过由聚合物制造膜的工序条件(干燥温度、干燥速度、溶液浓度、溶剂组成)来控制膜的溶胀性。

[0188] 为了形成相分离结构,通常可以采用上述的方法进行制膜即可,但出于促进相分离的目的,也可以在聚合物溶液中加入水等不良溶剂进行制膜。

[0189] 另外,通过将上述的本发明的质子交换膜或膜等设置于电极,可以得到本发明的质子交换膜或膜等和电极的接合体。作为该接合体的制作方法,可以使用以往以来公知的方法进行,例如,由在电极表面涂布粘接剂而粘接质子交换膜和电极的方法或者对质子交换膜和电极进行加热加压的方法等。电极中的催化剂的粘结剂、电极和质子交换膜的粘接剂可以使用公知的质子传导性聚合物或其组合物,可以使用本发明的含磺酸基链段化嵌段聚合物或其组合物。

[0190] 使用上述质子交换膜或膜等和电极的接合体,还可以制作燃料电池。本发明的质子交换膜或膜等的耐热性、加工性、质子传导性优异,因此能够提供可以耐受高温下的运转、制作容易、具有良好输出的燃料电池。本发明的质子交换膜除了适于以氢为燃料的固体高分子形燃料电池(PEFC)以外,由于甲醇透过性小,因此还适于以甲醇为燃料的甲醇直接型燃料电池(DMFC)。另外,由于耐热性、阻挡性优异,因此还适于通过重整器从甲醇、汽油、

醚等烃取出氢而使用的类型的燃料电池。

[0191] 本发明的含磺酸基链段化嵌段共聚聚合物还可以作为燃料电池中的电极的催化剂的粘结剂使用。与以往的粘结剂相比,由于具有高耐久性和优良的质子传导性,可以得到优良的电极。作为粘合剂使用时,可以溶解或分散于适当的溶剂中使用。作为溶剂,可以使用 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、二苯基砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酰胺等非质子性极性溶剂;甲醇、乙醇等醇类;二甲基醚、乙二醇单甲基醚等醚类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮类以及这些有机溶剂和水的混合溶剂等。

[0192] 【实施例】

[0193] 以下,使用实施例具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。此外,各种测定如下进行。

[0194] <溶液粘度>

[0195] 将聚合物粉末以 0.5g/dL 的浓度溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮,在 30℃ 的恒温槽中使用乌氏型粘度计进行粘度测定,以比浓对数粘度 ($\ln[t_a/t_b]/c$) 进行评价 (t_a 表示试样溶液的落下秒数, t_b 表示仅溶剂的落下秒数, c 表示聚合物浓度)。

[0196] <离子交换容量>

[0197] 将干燥的质子交换膜 100mg 浸渍在 0.01N 的 NaOH 水溶液 50ml 中,在 25℃ 搅拌一晚。然后,用 0.05N 的 HCl 水溶液进行中和滴定。中和滴定使用平沼产业(株)制电位差滴定装置 COMTITE-980。离子交换当量以下述式进行计算而求出。

[0198] 离子交换容量 [meq/g] = (10-滴定量 [ml])/2

[0199] <质子传导性>

[0200] 在自制测定用探针(四氟乙烯制)上,在长条状膜试样的表面压放铂线(直径:0.2mm),在 80℃ 95% RH 的恒温·恒湿烘箱(株式会社 Nagano 科学机械制作所, LH-20-01)中保持试样,通过 SOLARTRON 公司 1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSER 测定铂线间的电阻。使极间距离进行变化而进行测定。以极间距离和由 C-C 图估算的电阻测定值为轴绘制坐标图,通过下式由绘图的斜率算出消除膜和铂线间的接触电阻的导电率。

[0201] 导电率 [S/cm] = 1/膜宽 [cm] × 膜厚 [cm] × 电阻极间斜率 [Ω /cm]

[0202] <NMR 测定>

[0203] 将聚合物(磺酸基为 Na 或者 K 盐)溶解在溶剂中,使用 VARIAN 公司制 UNITY-500,在室温进行 ^1H -NMR 测定,在 70℃ 进行 ^{13}C -NMR 测定。溶剂使用 N-甲基-2-吡咯烷酮和氘代二甲基亚砜的混合溶剂(85/15vol./vol.)。对于分别构成亲水性链段和疏水性链段的亲水性低聚物和疏水性低聚物,测定 ^1H -NMR 谱图,由来源于末端基团的峰和骨架部分的峰各自的积分比求出数均分子量。例如,以下述的合成例 1 的疏水性低聚物 A 进行例示,对于联苯结构中醚键的邻位的质子的峰,在 7.2ppm 检测出来源于末端基团(与全氟联苯键合处)的峰,在 7.3ppm 检测出骨架中的峰,因此由这些峰的积分比求出数均分子量。另外,无法用 NMR 法算出分子量时,根据情况使用采用凝胶渗透色谱法得到的分子量、或者由单体加料量计算出的分子量。

[0204] <溶胀性评价>

[0205] 将在 23℃ 50% RH 的室内放置 1 日的质子交换膜切割成 50mm 见方后,在 80℃ 的热水中浸渍 24 小时。浸渍后,立即测定膜的尺寸和重量。将膜在 120℃ 干燥 3 小时,测定干燥

重量。按照下式,算出吸水率和面积溶胀率。膜的尺寸测定结合于特定顶点的正交的 2 边的长度。

[0206] 吸水率 (%) = { 浸渍后的重量 (g) - 干燥重量 (g) } ÷ 干燥重量 (g) × 100

[0207] 面积溶胀率 (%) = { 浸渍后的边的长度 A(mm) × 浸渍后的边的长度 B(mm) } ÷ { 50 × 50 } × 100 - 100

[0208] < 质子交换膜的制作方法 >

[0209] 将聚合物 (磺酸基为盐型) 20.0g 溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (缩写:NMP) 180mL 中,进行加压过滤后,在厚度 190 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯制的膜上以 140 μm 的厚度连续流延,在 130℃加热 30 分钟进行干燥,将得到的膜与聚对苯二甲酸乙二酯制的膜一起卷绕。得到的膜在附着于聚对苯二甲酸乙二酯制的膜的状态下连续地浸渍在纯水中,然后连续地浸渍在 1mol/L 的硫酸水溶液中 30 分钟,将磺酸基转化为酸型,用纯水清洗,除去游离的硫酸,然后进行干燥,从聚对苯二甲酸乙二酯制的膜剥离,得到质子交换膜。

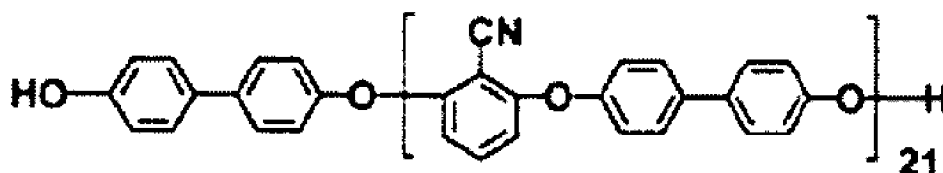
[0210] 关于亲水性和疏水性低聚物的合成,如下所示。

[0211] < 合成例 1:疏水性低聚物溶液 A >

[0212] 将 2,6-二氯苯甲腈 (缩写:DCBN) 70.29g (409mmol)、4,4'-联苯酚 (缩写:BP) 79.91g (428mmol)、碳酸钾 68.04g (492mmol)、NMP 1350mL、甲苯 150mL 加入安装有氮导入管、搅拌桨、迪安-斯脱克 (Dean-Stark) 分水器、温度计的 2000mL 带支管烧瓶中,边在油浴中搅拌边在氮气流下加热。在 140℃通过与甲苯的共沸进行脱水后,将甲苯全部馏去。然后,升温至 160℃,加热 5 小时。然后,放冷至室温,得到疏水性低聚物溶液 A。对于得到的溶液进行 ¹H-NMR 测定,结果求出数均分子量为 6150。疏水性低聚物 A 的化学结构如下所示。

[0213] 【化 29】

[0214]

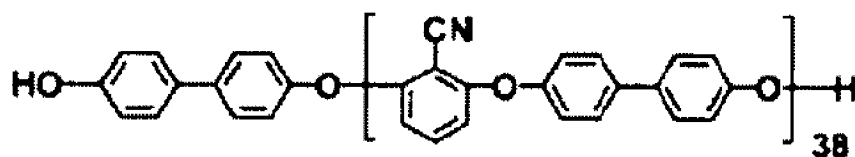


[0215] < 合成例 2:疏水性低聚物 B >

[0216] 使 DCBN 的量为 71.05g (413mmol),使 BP 的量为 78.95g (424mmol),使碳酸钾的量为 67.38g (488mmol),除此之外与其他合成例 1 同样地进行,得到疏水性低聚物 B 聚合溶液。将溶液每次少量地投入 5L 的纯水中使其固化后,用纯水浸渍而清洗 5 次,用丙酮浸渍而清洗 3 次。然后,滤得固体成分,在 120℃减压干燥 12 小时,得到疏水性低聚物 B。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 11100。疏水性低聚物 B 的化学结构如下所示。

[0217] 【化 30】

[0218]

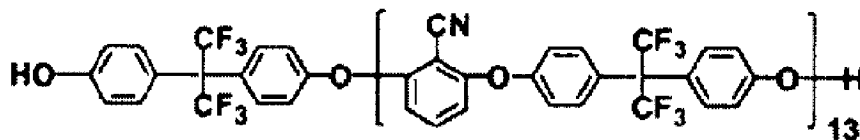


[0219] < 合成例 3:疏水性低聚物溶液 C >

[0220] 代替 BP 而使用 2,2-(4-羟基苯基)六氟丙烷 101.69g(302mmol),使 DCBN 的量为 48.31g(281mmol),使 K₂CO₃ 的量为 48.07g(348mmol),除此以外与合成例 1 同样地进行,得到疏水性低聚物溶液 C。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 5980。疏水性低聚物 C 的化学结构如下所示。

[0221] 【化 31】

[0222]

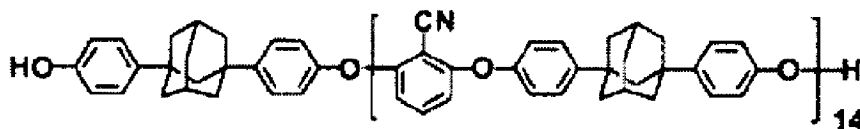


[0223] <合成例 4:疏水性低聚物溶液 D>

[0224] 代替 BP 而使用 1,3-双(4-羟基苯基)金刚烷 99.93g(312mmol),使 DCBN 的量为 50.07g(291mmol),使 K₂CO₃ 的量为 49.57g(359mmol),除此以外与合成例 1 同样地进行,得到疏水性低聚物溶液 D。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 6170。疏水性低聚物 D 的化学结构如下所示。

[0225] 【化 32】

[0226]

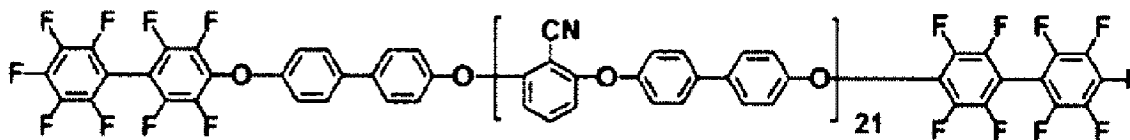


[0227] <合成例 5:疏水性低聚物 E>

[0228] 与合成例 1 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。在安装有氮气导入管、搅拌桨、冷却回流管、温度计的另一 2000mL 带支管烧瓶中加入 NMP200mL 和十氟联苯 39.00g(117mmol),在氮气流下边搅拌边在油浴中加热至 110℃。使用滴液漏斗,用 2 小时边搅拌边向其中投入 DCBN 和 BP 的反应溶液,投入结束后,进一步搅拌 3 小时。将反应溶液冷却至室温后,注入 3000mL 的丙酮中使低聚物固化。除去包含微细沉淀的上清,进一步用丙酮清洗 2 次后,用纯水清洗 3 次,除去 NMP 和无机盐。然后,滤除低聚物,在 120℃减压干燥 16 小时,得到疏水性低聚物 E。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 6820。疏水性低聚物 H 的化学结构如下所示。

[0229] 【化 33】

[0230]

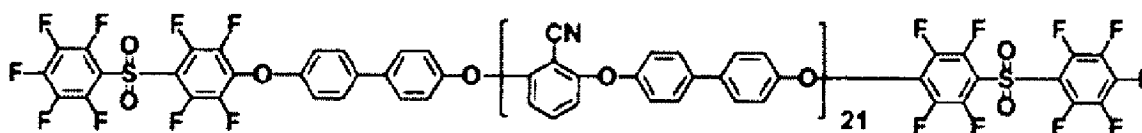


[0231] <合成例 6:疏水性低聚物 F>

[0232] 与合成例 1 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟二苯基砜 46.50g(117mmol),除此以外与合成例 5 同样地进行,得到疏水性低聚物 F。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 6990。疏水性低聚物 F 的化学结构如下所示。

[0233] 【化 34】

[0234]

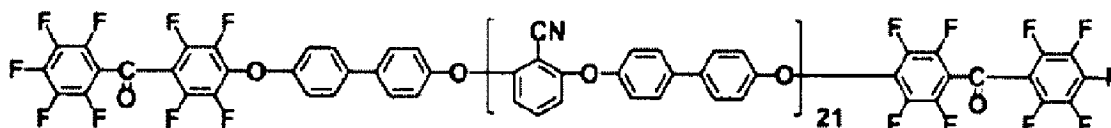


[0235] <合成例 7:疏水性低聚物 G>

[0236] 与合成例 1 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟二苯甲酮 42.27g(117mmol),除此以外与合成例 5 同样地进行,得到疏水性低聚物 G。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6810。疏水性低聚物 G 的化学结构如下所示。

[0237] 【化 35】

[0238]

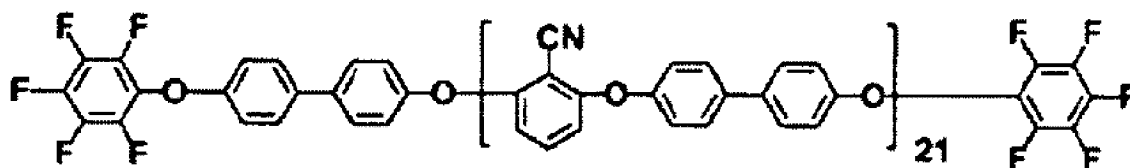


[0239] <合成例 8:疏水性低聚物 H>

[0240] 合成例 1 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟苯 21.72g(117mmol),除此以外与合成例 5 同样地进行,得到疏水性低聚物 H。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6530。疏水性低聚物 H 的化学结构如下所示。

[0241] 【化 36】

[0242]

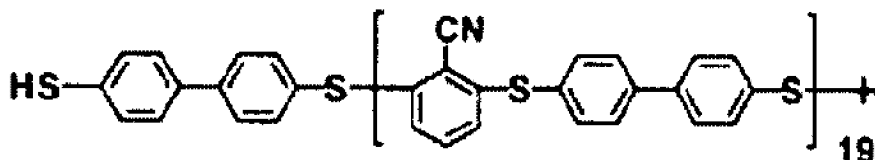


[0243] <合成例 9:疏水性低聚物溶液 I>

[0244] 使 DCBN 的量为 64.11g(373mmol),代替 BP 而使用 4,4'-二巯基联苯 85.89g(393mmol),使碳酸钾的量为 62.53g(452mmol),除此以外与合成例 1 同样地进行,得到疏水性低聚物溶液 I。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 5960。疏水性低聚物 I 的化学结构如下所示。

[0245] 【化 37】

[0246]



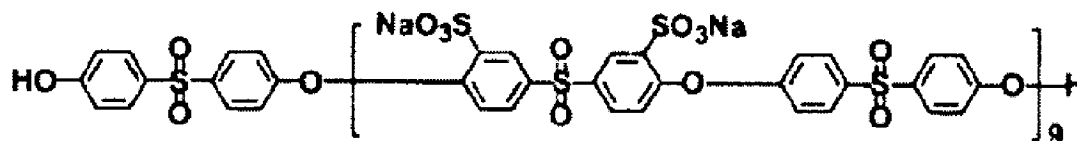
[0247] <合成例 10:亲水性低聚物溶液 a>

[0248] 将 4,4'-二氟二苯基砜-3,3'-二磺酸钠(缩写:S-DFDPS)280.8g(611mmol)、4,4'-二羟基二苯基砜(缩写:BS)169.9g(701mmol)、碳酸钾 107.9g(781mmol)、NMP1050mL、甲苯 150mL 加入安装有氮导入管、搅拌桨、迪安-斯脱克(Dean-Stark)分水器、温度计的 2000mL 带支管烧瓶中,边在油浴中搅拌边在氮气流下加热。在 140℃通过与甲苯的共沸进行脱水后,将甲苯全部馏去。然后,升温至 160℃,加热 8 小时。接着,边搅拌边冷却至室温,得到亲水性低聚物溶液 a。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6240。亲水性低聚物 a 的

化学结构如下所示。

[0249] 【化 38】

[0250]

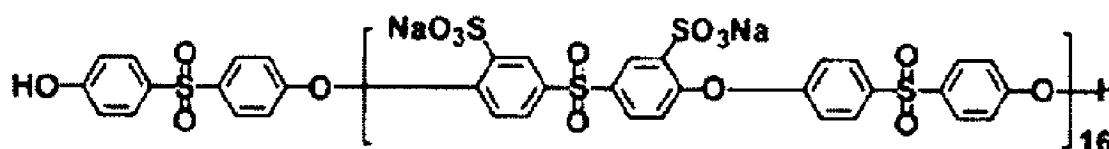


[0251] < 合成例 11 : 亲水性低聚物 b >

[0252] 使 S-DFDPS 的量为 284.8g (621mmol), 使 BS 的量为 165.2g (682mmol), 使 K₂CO₃ 的量为 104.93g (759mmol), 除此以外与合成例 10 同样地进行, 将得到的溶液用 25G2 玻璃滤器进行抽吸过滤, 得到黄色的透明溶液。将得到的滴加至 5L 的丙酮中使低聚物固化。低聚物进一步用丙酮清洗 3 次后, 滤出并进行减压干燥, 得到亲水性低聚物 b。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 10920。亲水性低聚物 b 的化学结构如下所示。

[0253] 【化 39】

[0254]

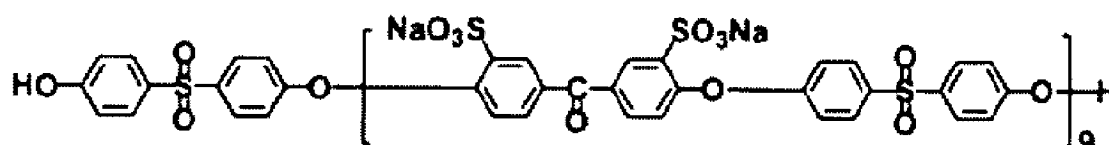


[0255] < 合成例 12 : 亲水性低聚物 c >

[0256] 代替 S-DFDPS 而使用 4,4'-二氟二苯甲酮-3,3'-二磺酸钠 271.3g (643mmol), 使 BS 的量为 178.7g (737mmol), 使碳酸钾的量为 113.47 (821mmol), 除此以外与合成例 11 同样地进行, 得到亲水性低聚物 c。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 5950。亲水性低聚物 c 的化学结构如下所示。

[0257] 【化 40】

[0258]

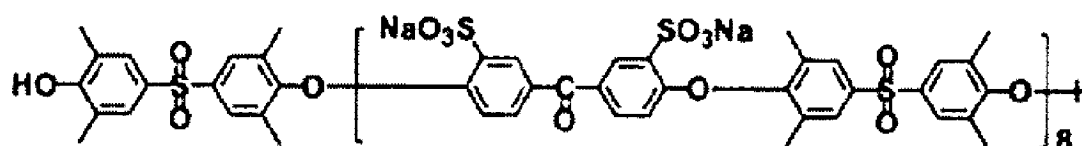


[0259] < 合成例 13 : 亲水性低聚物 d >

[0260] 代替 S-DFDPS 而使用 4,4'-二氟二苯甲酮-3,3'-二磺酸钠 247.8g (587mmol), 代替 BS 而使用 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基二苯基 砒 202.2g (660mmol), 使碳酸钾的量为 104.9 (758mmol), 除此以外与合成例 11 同样地进行, 得到亲水性低聚物 d。通过 ¹H-NMR 测定得到的数均分子量为 5850。亲水性低聚物 d 的化学结构如下所示。

[0261] 【化 41】

[0262]



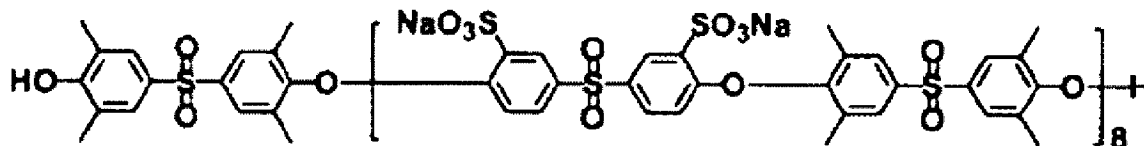
[0263] < 合成例 14 : 亲水性低聚物 e >

[0264] 使 S-DFDPS 的量为 256.9g (560mmol), 代替 BS 而使用 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二

羟基二苯基砜 193.2g (630mmol), 使碳酸钾的量为 100.2 (725mmol), 除此以外与合成例 11 同样地进行, 得到亲水性低聚物 e。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6070。亲水性低聚物 e 的化学结构如下所示。

[0265] 【化 42】

[0266]

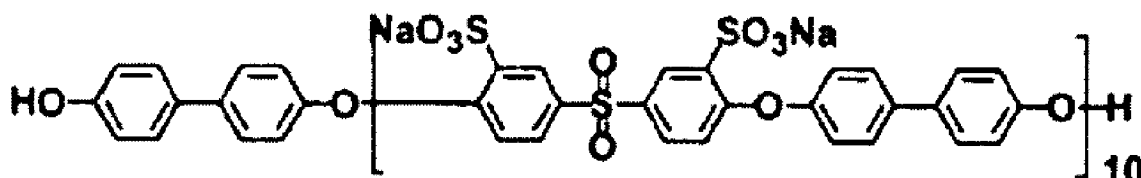


[0267] < 比较合成例 1 : 亲水性低聚物 f >

[0268] 使 S-DFDPS 的量为 311.0g (679mmol), 代替 BS 而使用 BP 139.0g (746mmol), 使碳酸钾的量为 118.6g (858mmol), 除此以外与合成例 10 同样地进行, 得到亲水性低聚物溶液 f。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6240。亲水性低聚物 f 的化学结构如下所示。

[0269] 【化 43】

[0270]

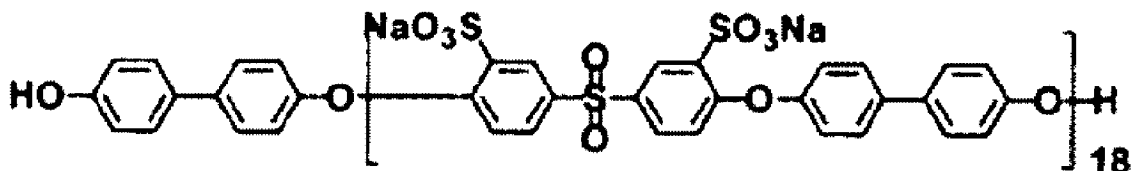


[0271] < 比较合成例 2 : 亲水性低聚物 g >

[0272] 使 S-DFDPS 的量为 315.9g (687mmol), 代替 BS 而使用 BP 135.1g (725mmol), 使碳酸钾的量为 115.3g (834mmol), 除此以外与合成例 11 同样地进行, 得到亲水性低聚物 g。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 11020。亲水性低聚物 g 的化学结构如下所示。

[0273] 【化 44】

[0274]



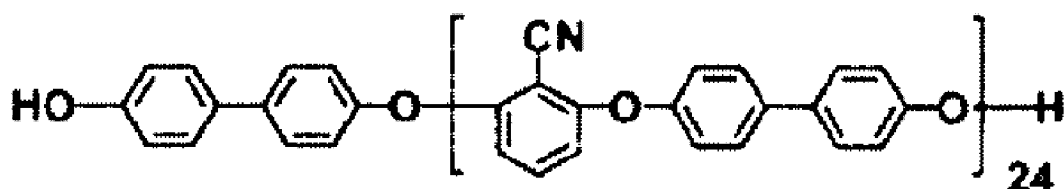
[0275] 应说明的是, 上述的亲水性低聚物的合成例和比较合成例中, 聚合物中的磺酸基的一部分视为形成钾盐, 但以全部为钠盐的形式进行分子量的计算等。

[0276] < 合成例 15 : 疏水性低聚物溶液 L >

[0277] 将 2,6-二氯苯甲腈 (缩写: DCBN) 70.50g (410mmol)、4,4'-联苯酚 (缩写: BP) 79.50g (427mmol)、碳酸钾 67.86g (491mmol)、NMP 1350mL、甲苯 150mL 加入安装有氮导入管、搅拌桨、迪安-斯脱克 (Dean-Stark) 分水器、温度计的 2000mL 带支管烧瓶中, 边在油浴中搅拌边在氮气流下加热。在 140℃ 通过与甲苯的共沸进行脱水后, 将甲苯全部馏去。然后, 升温至 160℃, 加热 5 小时。然后, 放冷至室温, 得到疏水性低聚物溶液 L。对得到的溶液进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定, 结果求出数均分子量为 7050。疏水性低聚物 L 的化学结构如下所示。

[0278] 【化 45】

[0279]

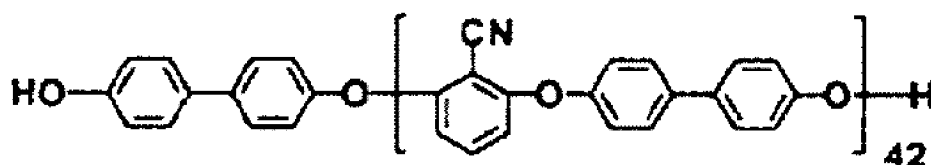


[0280] <合成例 16:疏水性低聚物 M>

[0281] 使 DCBN 的量为 71.15g (414mmol), 使 BP 的量为 78.85g (423mmol), 使碳酸钾的量为 67.31g (487mmol), 除此以外与合成例 15 同样地进行, 得到疏水性低聚物 M 聚合溶液。将溶液每次少量地投入 5L 的纯水中使其固化后, 用纯水浸渍而清洗 5 次, 用丙酮浸渍而清洗 3 次。然后, 滤除固体成分, 在 120℃减压干燥 12 小时, 得到疏水性低聚物 M。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12150。疏水性低聚物 M 的化学结构如下所示。

[0282] 【化 46】

[0283]

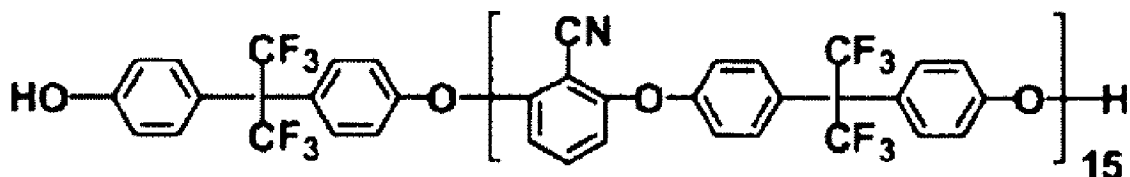


[0284] <合成例 17:疏水性低聚物溶液 N>

[0285] 代替 BP 而使用 2,2-(4-羟基苯基)六氟丙烷 101.38g (302mmol), 使 DCBN 的量为 48.62g (283mmol), 使 K_2CO_3 的量为 47.92g (347mmol), 除此以外与合成例 15 同样地进行, 得到疏水性低聚物溶液 N。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6890。疏水性低聚物 N 的化学结构如下所示。

[0286] 【化 47】

[0287]

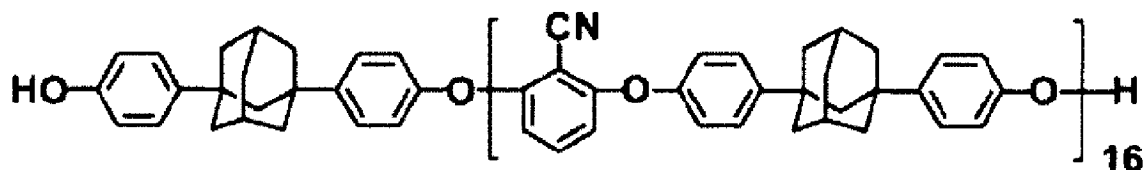


[0288] <合成例 18:疏水性低聚物溶液 O>

[0289] 代替 BP 而使用 1,3-双(4-羟基苯基)金刚烷 99.65g (311mmol), 使 DCBN 的量为 50.35g (293mmol), 使 K_2CO_3 的量为 49.43g (358mmol), 除此以外与合成例 15 同样地进行, 得到疏水性低聚物溶液 O。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 7030。疏水性低聚物 O 的化学结构如下所示。

[0290] 【化 48】

[0291]



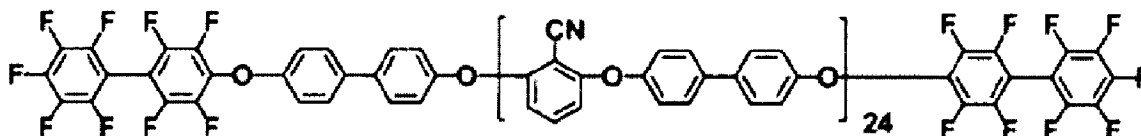
[0292] <合成例 19:疏水性低聚物 P>

[0293] 与合成例 15 同样地进行, 得到低聚物聚合溶液。在安装有氮气导入管、搅

拌浆、冷却回流管、温度计的另一 2000mL 带支管烧瓶中加入 NMP200mL 和十氟联苯 34.23g(103mmol),在氮气流下边搅拌边在油浴中加热至 110℃。使用滴液漏斗,用 2 小时边搅拌边向其中投入 DCBN 和 BP 的反应溶液,投入结束后,进一步搅拌 3 小时。将反应溶液冷却至室温后,注入 3000mL 的丙酮中使低聚物固化。除去包含微细沉淀的上清,进一步用丙酮清洗 2 次后,用纯水清洗 3 次,除去 NMP 和无机盐。然后,滤出低聚物,在 120℃减压干燥 16 小时,得到疏水性低聚物 P。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 7690。疏水性低聚物 P 的化学结构如下所示。

[0294] 【化 49】

[0295]

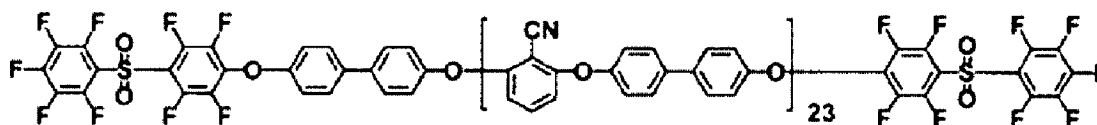


[0296] < 合成例 20 :疏水性低聚物 Q>

[0297] 使 BP 的量为 79.56g(427mmol),使 DCBN 的量为 70.44g(409mmol),使 K_2CO_3 的量为 67.91g(491mmol),除此以外与合成例 1 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟二苯基砜 42.54g(107mmol),除此以外与合成例 19 同样地进行,得到疏水性低聚物 Q。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 7440。疏水性低聚物 Q 的化学结构如下所示。

[0298] 【化 50】

[0299]

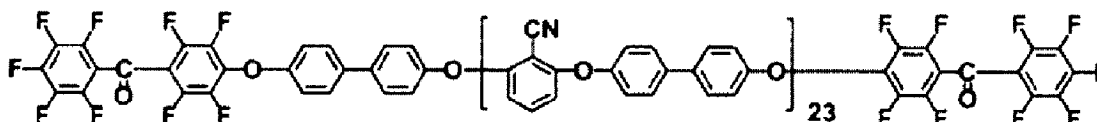


[0300] < 合成例 21 :疏水性低聚物 R>

[0301] 使 BP 的量为 79.56g(427mmol),使 DCBN 的量为 70.44g(409mmol),使 K_2CO_3 的量为 67.91g(491mmol),除此以外与合成例 19 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟二苯甲酮 38.67g(107mmol),除此以外与合成例 19 同样地进行,得到疏水性低聚物 R。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 7420。疏水性低聚物 R 的化学结构如下所示。

[0302] 【化 51】

[0303]

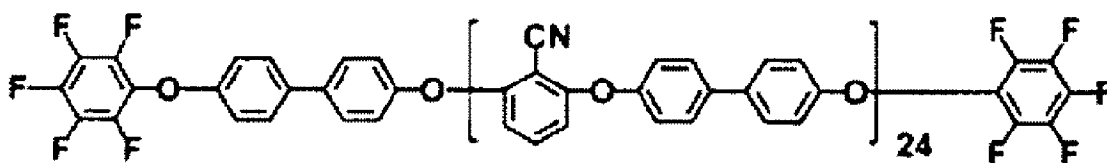


[0304] < 合成例 22 :疏水性低聚物 S>

[0305] 与合成例 15 同样地进行,得到低聚物聚合溶液。代替十氟联苯而使用全氟苯 19.05g(103mmol),除此以外与合成例 19 同样地进行,得到疏水性低聚物 H。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 7320。疏水性低聚物 S 的化学结构如下所示。

[0306] 【化 52】

[0307]

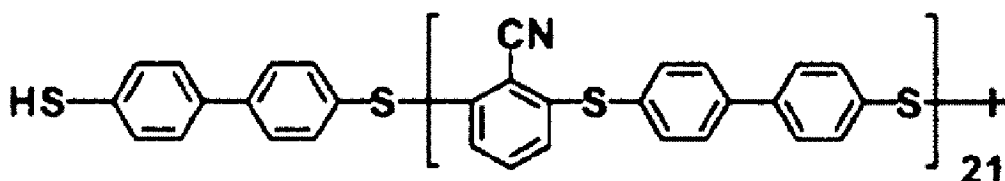


[0308] <合成例 23:疏水性低聚物溶液 T>

[0309] 使 DCBN 的量为 64.38g(374mmol), 代替 BP 而使用 4,4'-二巯基联苯 85.62g(392mmol), 使碳酸钾的量为 62.32g(491mmol), 除此以外与合成例 15 同样地进行, 得到疏水性低聚物溶液 T。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6900。疏水性低聚物 T 的化学结构如下所示。

[0310] 【化 53】

[0311]

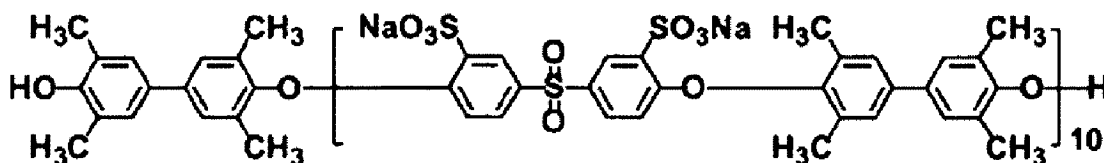


[0312] <合成例 24:亲水性低聚物溶液 i>

[0313] 将 4,4'-二氯二苯基砵-3,3'-二磺酸钠 (缩写:S-DCDPS) 305.1g(621mmol)、3,3',5,5'-四甲基联苯-4,4'-二醇 (缩写:TMBP) 165.5g(683mmol)、碳酸钾 108.5g(785mmol)、NMP1150mL、甲苯 150mL 加入安装有氮导入管、搅拌桨、Dean-Stark 分水器、温度计的 2000mL 带支管烧瓶中, 边在油浴中搅拌边在氮气流下加热。在 140°C 通过与甲苯的共沸进行脱水后, 将甲苯全部馏去。然后, 升温至 210°C , 加热 15 小时。边搅拌边冷却至室温, 得到亲水性低聚物溶液 i。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6890。亲水性低聚物 i 的化学结构如下所示。

[0314] 【化 54】

[0315]

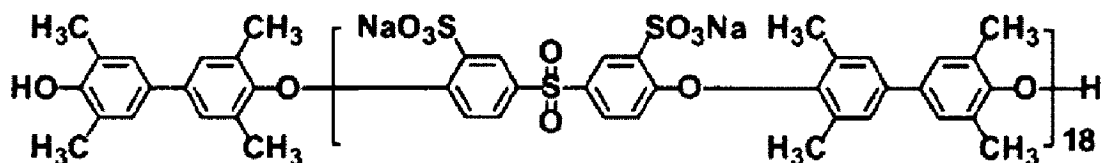


[0316] <合成例 25:亲水性低聚物 j>

[0317] 使 S-DCDPS 的量为 309.48g(630mmol), 使 TMBP 的量为 161.17g(665mmol), 使 K_2CO_3 的量为 105.72g(765mmol), 除此以外与合成例 24 同样地进行, 将得到的溶液用 25G2 玻璃滤器进行抽吸过滤, 得到透明溶液。将得到的溶液滴加至 5L 的丙酮中使低聚物固化。低聚物进一步用丙酮清洗 3 次后, 滤出并进行减压干燥, 得到亲水性低聚物 j。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12100。亲水性低聚物 j 的化学结构如下所示。

[0318] 【化 55】

[0319]

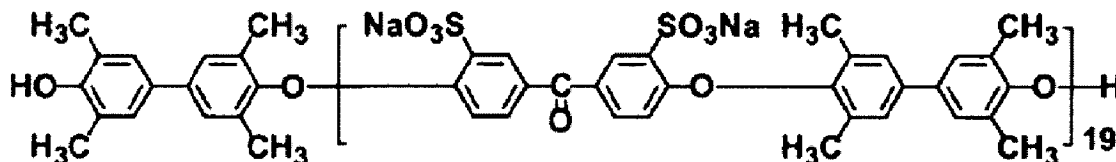


[0320] <合成例 26:亲水性低聚物 k>

[0321] 代替 S-DCDPS 而使用 4,4'-二氟二苯甲酮-3,3'-二磺酸钠 280.6g(664mmol),使 TMBP 的量为 169.5g(699mmol),使碳酸钾的量为 111.15(804mmol),除此以外与合成例 25 同样地进行,得到亲水性低聚物 k。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12140。亲水性低聚物 k 的化学结构如下所示。

[0322] 【化 56】

[0323]

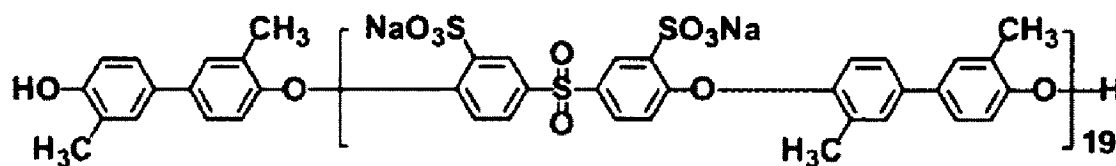


[0324] <合成例 27:亲水性低聚物 l>

[0325] 使 S-DCDPS 的量为 323.24g(658mmol),代替 TMBP 而使用 3,3'-二甲基-4,4'-二羟基联苯 148.4g(693mmol),使碳酸钾的量为 110.09(797mmol),除此以外与合成例 25 同样地进行,得到亲水性低聚物 d。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12200。亲水性低聚物 l 的化学结构如下所示。

[0326] 【化 57】

[0327]

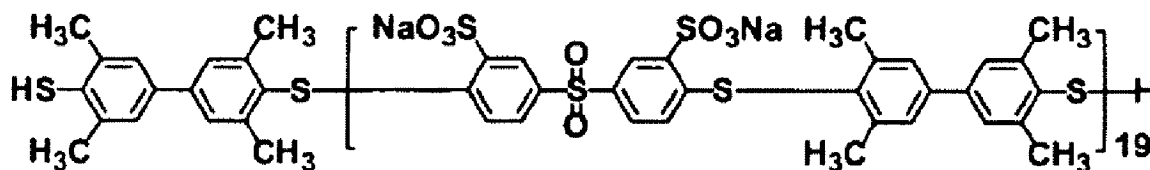


[0328] <合成例 28:亲水性低聚物 m>

[0329] 使 S-DCDPS 的量为 295.24g(601mmol),代替 TMBP 而使用 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二巯基联苯 174.6g(636mmol),使碳酸钾的量为 101.12(732mmol),除此以外与合成例 25 同样地进行,得到亲水性低聚物 m。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12000。亲水性低聚物 m 的化学结构如下所示。

[0330] 【化 58】

[0331]

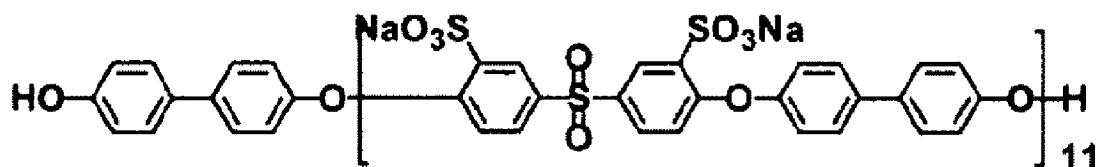


[0332] <比较合成例 3:亲水性低聚物 n>

[0333] 使 S-DCDPS 的量为 334.05g(680mmol),代替 TMBP 而使用 BP138.2g(742mmol),使碳酸钾的量为 117.95g(853mmol),除此以外与合成例 24 同样地进行,得到亲水性低聚物溶液 n。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 6820。亲水性低聚物 n 的化学结构如下所示。

[0334] 【化 59】

[0335]

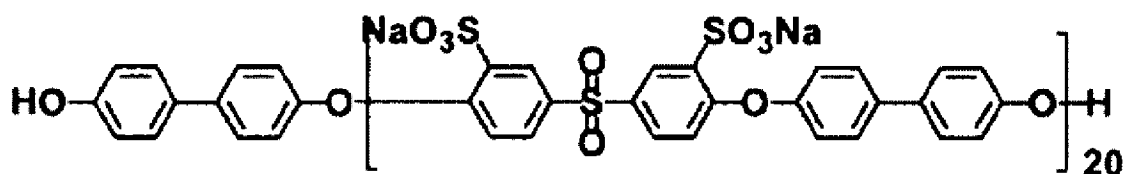


[0336] < 比较合成例 4:亲水性低聚物 o>

[0337] 使 S-DCDPS 的量为 337.98g (688mmol), 代替 TMBP 而使用 BP134.6g (723mmol), 使碳酸钾的量为 114.85g (831mmol), 除此以外与合成例 25 同样地进行, 得到亲水性低聚物 o。通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的数均分子量为 12300。亲水性低聚物 o 的化学结构如下所示。

[0338] 【化 60】

[0339]



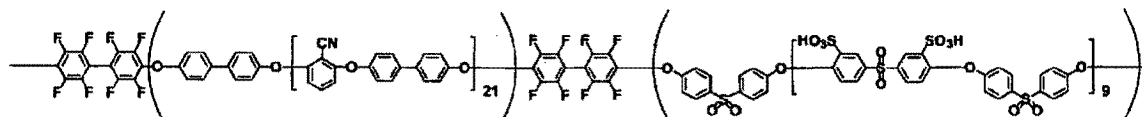
[0340] 应说明的是, 上述的亲水性低聚物的合成例和比较合成例中, 聚合物中的磺酸基的一部分视为形成钾盐, 但以全部为钠盐的形式进行分子量的计算等。

[0341] < 实施例 1>

[0342] 将亲水性低聚物溶液 a 75.67g、疏水性低聚物溶液 A 124.34g 加入安装有氮导入管、搅拌桨、Dean-Stark 分水器、温度计的 500mL 带支管烧瓶中, 混合, 在氮气流下在室温搅拌 1 小时。然后, 加入碳酸钾 0.64g、十氟联苯 1.35g、NMP 110mL, 进一步在室温下搅拌 1 小时后, 加热至 110°C , 反应 8 小时。然后, 冷却至室温, 滴加至 2L 的纯水中使聚合物固化。用纯水清洗 3 次后, 在浸渍于纯水中的状态下在 80°C 进行 16 小时处理, 然后除去纯水进行热水清洗。然后, 再次重复进行热水清洗。进一步除去水, 将得到的聚合物在 600mL 的异丙醇和 300mL 的水的混合溶剂中在室温浸渍 16 小时, 取出聚合物进行清洗。再次进行相同的操作。然后, 通过过滤滤出聚合物, 在 120°C 减压干燥 12 小时, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.4dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 A。构成质子交换膜 A 的聚合物的化学结构如下所示。

[0343] 【化 61】

[0344]

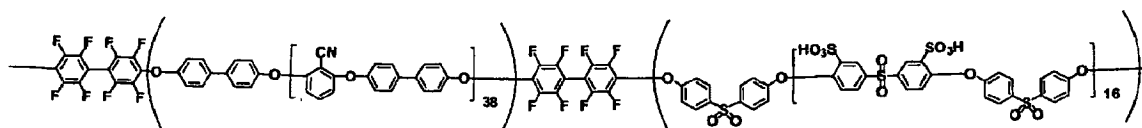


[0345] < 实施例 2>

[0346] 将亲水性低聚物 b 20.00g、疏水性低聚物 B 10.00g 加入安装有氮导入管、搅拌桨、Dean-Stark 分水器、温度计的 500mL 带支管烧瓶中, 加入 NMP 280mL, 在氮气流下在 50°C 搅拌 7 小时。然后, 加入碳酸钠 0.55g、十氟联苯 1.15g, 在室温搅拌 1 小时后, 实施与实施例 1 同样的操作。得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.5dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 B。构成质子交换膜 B 的聚合物的化学结构如下所示。

[0347] 【化 62】

[0348]

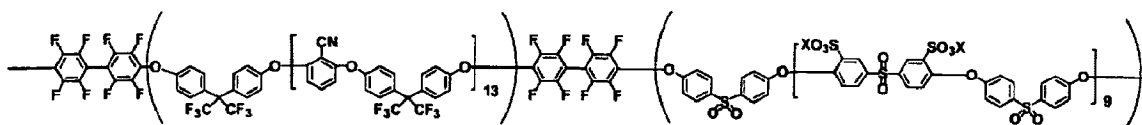


[0349] < 实施例 3>

[0350] 使用亲水性低聚物溶液 a 75.67g、疏水性低聚物溶液 C 113.90g、碳酸钾 0.76g、十氟联苯 1.60g、NMP120mL, 与实施例 1 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.8dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 C。构成质子交换膜 C 的聚合物的化学结构如下所示。

[0351] 【化 63】

[0352]

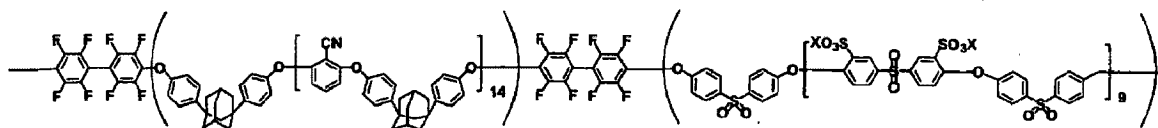


[0353] < 实施例 4>

[0354] 使用亲水性低聚物溶液 a 75.67g、疏水性低聚物溶液 D 109.46g、碳酸钾 0.74g、十氟联苯 1.56g、NMP120mL, 与实施例 1 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.7dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 D。构成质子交换膜 D 的聚合物的化学结构如下所示。

[0355] 【化 64】

[0356]

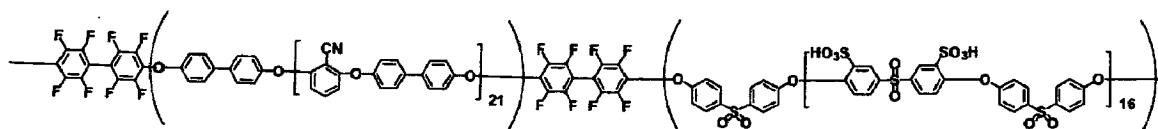


[0357] < 实施例 5>

[0358] 使用亲水性低聚物 b 20.00g、疏水性低聚物 E 12.43g、碳酸钾 0.29g、NMP290mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.3dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 E。构成质子交换膜 E 的聚合物的化学结构如下所示。

[0359] 【化 65】

[0360]

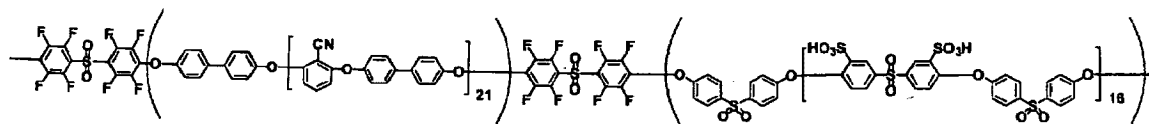


[0361] < 实施例 6>

[0362] 使用亲水性低聚物 b 20.00g、疏水性低聚物 F 12.67g、碳酸钾 0.29g、NMP290mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.5dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 F。质子交换膜 F 的聚合物的化学结构如下所示。

[0363] 【化 66】

[0364]

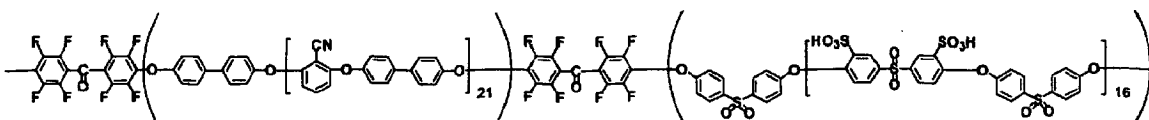


[0365] < 实施例 7>

[0366] 使用亲水性低聚物 b 20.00g、疏水性低聚物 G 12.54g、碳酸钾 0.29g、NMP290mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.2dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 G。构成质子交换膜 G 的聚合物的化学结构如下所示。

[0367] 【化 67】

[0368]

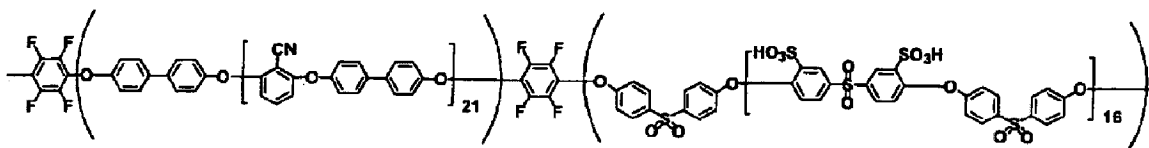


[0369] < 实施例 8>

[0370] 使用亲水性低聚物 b 20.00g、疏水性低聚物 H 11.89g、碳酸钾 0.29g、NMP290mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.3dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 H。构成质子交换膜 H 的聚合物的化学结构如下所示。

[0371] 【化 68】

[0372]

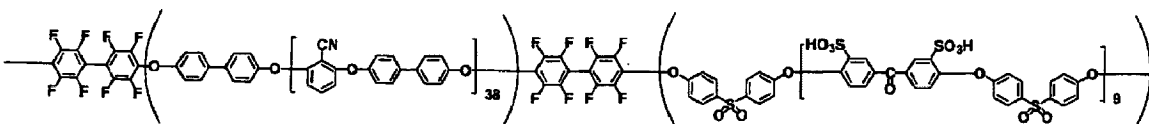


[0373] < 实施例 9>

[0374] 使用亲水性低聚物 c 20.00g、疏水性低聚物 B 11.11g、碳酸钾 0.82g、十氟联苯 1.73g、NMP300mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.9dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 I。构成质子交换膜 I 的聚合物的化学结构如下所示。

[0375] 【化 69】

[0376]

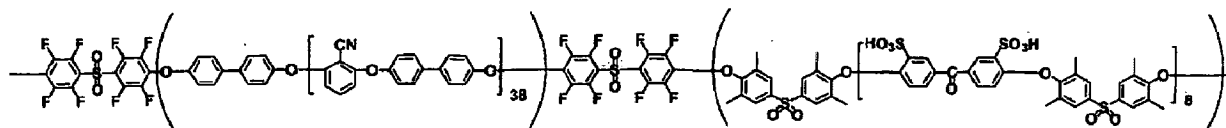


[0377] < 实施例 10>

[0378] 使用亲水性低聚物 d 20.00g、疏水性低聚物 B 10.53g、碳酸钾 0.82g、全氟二苯基砜 2.05g、NMP290mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.6dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 J。构成质子交换膜 J 的聚合物的化学结构如下所示。

[0379] 【化 70】

[0380]

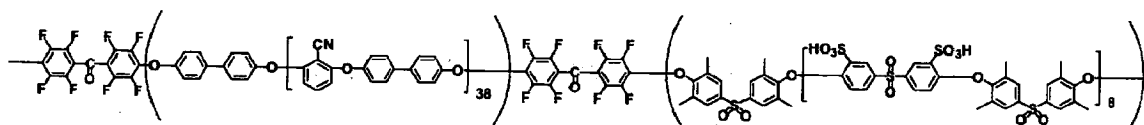


[0381] < 实施例 11>

[0382] 使用亲水性低聚物 e 20.00g、疏水性低聚物 B 8.33g、碳酸钾 0.74g、全氟二苯甲酮 1.67g、NMP270mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.3dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 K。构成质子交换膜 K 的聚合物的化学结构如下所示。

[0383] 【化 71】

[0384]

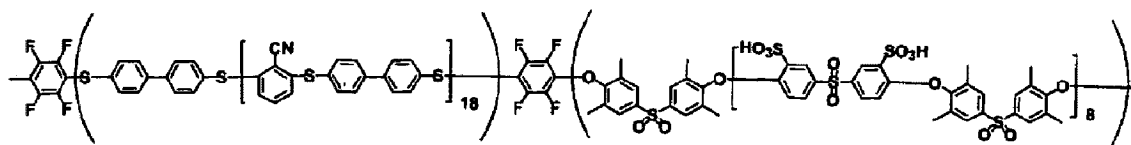


[0385] < 实施例 12>

[0386] 使用亲水性低聚物 e 20.00g、疏水性低聚物溶液 I 110.71g、碳酸钾 0.75g、全氟苯 0.88g、NMP180mL, 与实施例 1 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.9dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 L。构成质子交换膜 L 的聚合物的化学结构如下所示。

[0387] 【化 72】

[0388]

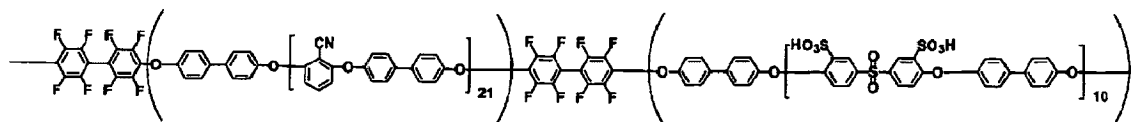


[0389] < 比较例 1>

[0390] 使用亲水性低聚物溶液 f76.67g、疏水性低聚物溶液 A 163.20g、碳酸钾 0.69g、十氟联苯 1.45g、NMP100mL, 与实施例 1 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.8dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 m。构成质子交换膜 m 的聚合物的化学结构如下所示。

[0391] 【化 73】

[0392]

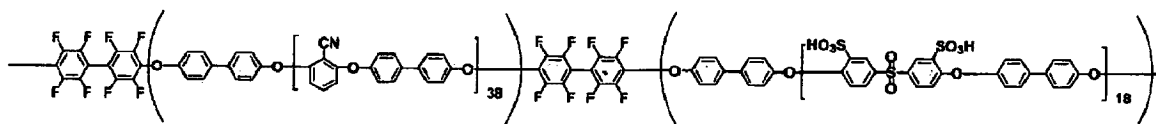


[0393] < 比较例 2>

[0394] 使用亲水性低聚物 g 20.00g、疏水性低聚物 B 13.33g、碳酸钾 0.63g、十氟联苯 1.32g、NMP310mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.7dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 n。构成质子交换膜 n 的聚合物的化学结构如下所示。

[0395] 【化 74】

[0396]

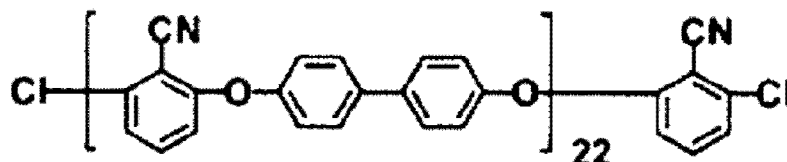


[0397] < 比较例 3>

[0398] 改变使用的原料、投料量,除此以外与上述合成例同样地进行,分别合成下述结构的疏水性低聚物 J 和亲水性低聚物 h。

[0399] 【化 75】

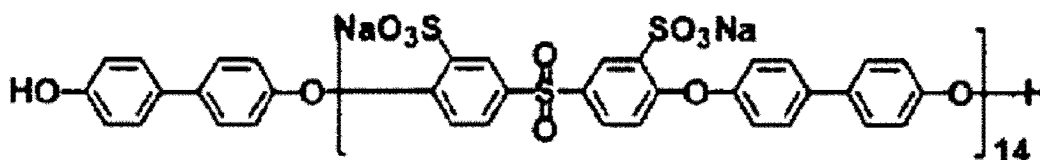
[0400]



[0401] (疏水性低聚物 J)

数均分子量 6140)

[0402]



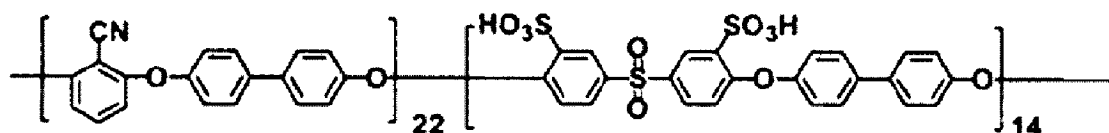
[0403] (亲水性低聚物 h)

数均分子量 8680)

[0404] 使用亲水性低聚物 J 20.00g、疏水性低聚物 h 14.25g、碳酸钠 0.37g、NMP310mL,使反应温度为 160℃,使反应时间为 60 小时,除此之外与实施例 1 同样地进行,得到的聚合物的比浓对数粘度为 1.6dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 o。构成质子交换膜 o 的聚合物的化学结构如下所示。

[0405] 【化 76】

[0406]

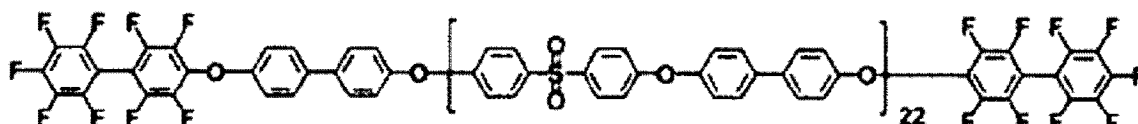


[0407] < 比较例 4>

[0408] 改变使用的原料、投料量,除此以外与上述合成例同样地进行,合成下述结构的疏水性低聚物 K。

[0409] 【化 77】

[0410]



[0411] (疏水性低聚物 K)

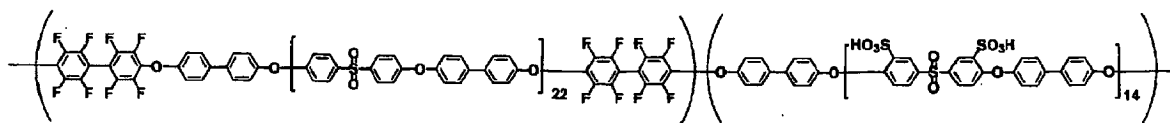
数均分子量 6810)

[0412] 使用亲水性低聚物 h 20.00g、疏水性低聚物 K 15.74g、碳酸钠 0.37g、NMP320mL,与实施例 1 同样地进行,得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.0dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 p。构成质子交换膜 p 的聚合物的化学结构如下

所示。

[0413] 【化 78】

[0414]



[0415] 实施例和比较例中得到的质子交换膜的评价结果示于表 1。

[0416] 【表 1】

[0417]

	质子交换膜	低聚物/ 数均分子量		膜厚 (μm)	离子交换 容量 (meq/g)	质子传导 性 (S/cm)	溶胀性	
		亲水性	疏水性				吸水率 ($\text{wt}\%$)	面积溶胀 ($\%$)
实施例 1	A	a/6240	A/6150	13	1.74	0.35	60	6
实施例 2	B	b/10920	B/11100	11	1.73	0.39	62	7
实施例 3	C	a/6240	C/5980	12	1.74	0.34	70	6
实施例 4	D	a/6240	D/6170	10	1.75	0.35	68	6
实施例 5	E	b/10920	E/6820	11	1.73	0.39	69	7
实施例 6	F	b/10920	F/6990	11	1.72	0.38	70	7
实施例 7	G	b/10920	G/6810	12	1.74	0.39	68	8
实施例 8	H	b/10920	H/6530	13	1.70	0.38	68	7
实施例 9	I	c/5950	B/11100	12	1.75	0.35	70	6
实施例 10	J	d/5850	B/11100	11	1.71	0.36	65	6
实施例 11	K	e/6070	B/11100	12	1.72	0.35	66	6
实施例 12	L	e/6070	I/5960	11	1.75	0.35	67	7
比较例 1	m	f/6240	A/6150	13	1.76	0.25	85	9
比较例 2	n	g/11020	B/11100	10	1.78	0.27	88	10
比较例 3	o	h/8680	J/6140	11	1.77	0.26	85	36
比较例 4	p	h/8680	K/6810	13	1.76	0.25	151	28

[0418] < 实施例 25 : 使用了实施例 1 的质子交换膜的以氢为燃料的燃料电池 (PEFC) 的发电评价 >

[0419] 在杜邦公司制 20% Nafion (商品名) 溶液中加入市售的 40% Pt 催化剂担载碳 (田中贵金属工业公司燃料电池用催化剂 TEC10V40E) 和少量的超纯水及异丙醇后, 搅拌至均匀, 制备催化剂糊剂。将该催化剂糊剂均匀地涂布在东丽制的碳纸 TGPH-060 上并进行干燥, 使得铂的附着量为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$, 制作带电极催化剂层的气体扩散层。在上述的带电极催化剂层的气体扩散层之间, 以电极催化剂层与膜接触的方式夹持高分子电解质膜, 通过热压法在 200°C 、 8MPa 加压 3 分钟并进行加热, 从而制成膜电极接合体。将该接合体组装入 Electrochem 公司制的评价用燃料电池单元 FC25-02SP 中, 以单元温度 80°C 、对阳极和阴极分别供给在 72°C 进行了加湿的氢和空气, 评价发电特性。将刚开始后电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 时的输出电压作为初期输出。另外, 作为耐久性评价, 以 1 小时中 5 次的比例测定开电路电压, 并以上述条件进行连续运转。使用了实施例 1 的质子交换膜 A 的 PEFC 发电评价中的初期电压为 0.69V , 经过 3000 小时后的开电路电压降低为 3%。

[0420] < 实施例 26 : 使用了实施例 9 的质子交换膜的以氢为燃料的燃料电池 (PEFC) 的发电评价 >

[0421] 质子交换膜使用实施例 9 中得到的质子交换膜 I, 除此以外与实施例 25 同样地进行耐久性评价。初期电压为 0.69V , 经过 3000 小时后的开电路电压降低为 2%。

[0422] < 比较例 9>

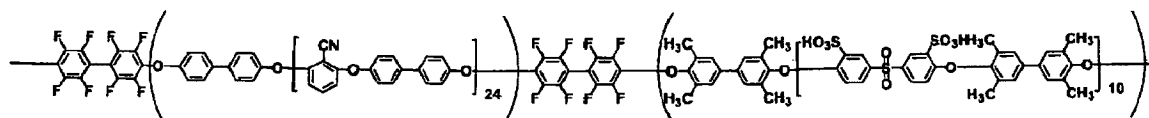
[0423] 使用比较例 1 的质子交换膜,与实施例 25 同样地进行 PEFC 发电评价,结果初期电压为 0.70V,但经过 3000 小时后的开电路电压降低为 9%,与实施例 25、实施例 26 相比较差。

[0424] < 实施例 13>

[0425] 将亲水性低聚物溶液 i 75.77g、疏水性低聚物溶液 L 137.52g 加入安装有氮导入管、搅拌桨、Dean-Stark 分水器、温度计的 500mL 带支管烧瓶中,混合,在氮气流下在室温搅拌 1 小时。然后,加入碳酸钾 0.70g、十氟联苯 1.48g、NMP105mL,进一步在室温下搅拌 1 小时后,加热至 110℃,反应 8 小时。然后,冷却至室温,滴加至 2L 的纯水中使聚合物固化。用纯水清洗 3 次后,在浸渍于纯水中的状态下在 80℃进行 16 小时处理,然后除去纯水进行热水清洗。然后,再次重复进行热水清洗。进一步除去水,将得到的聚合物在 600mL 的异丙醇和 300mL 的纯水的混合溶剂中在室温浸渍 16 小时,取出聚合物进行清洗。再次进行相同的操作。然后,通过过滤滤出聚合物,在 120℃减压干燥 12 小时,得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.7dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 Q。构成质子交换膜 Q 的聚合物的化学结构如下所示。

[0426] 【化 79】

[0427]

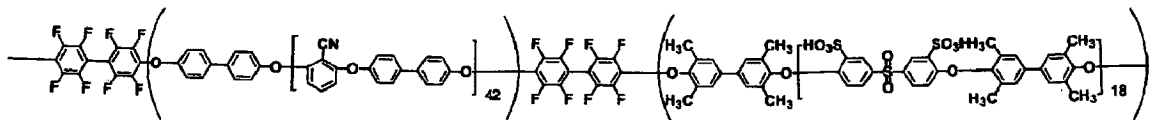


[0428] < 实施例 14>

[0429] 将亲水性低聚物 j 20.00g、疏水性低聚物 M 11.11g 加入安装有氮导入管、搅拌桨、Dean-Stark 分水器、温度计的 500mL 带支管烧瓶中,加入 NMP290mL,在氮气流下在 50℃搅拌 7 小时。然后,加入碳酸钠 0.41g、十氟联苯 0.86g,在室温搅拌 1 小时后,实施与实施例 13 同样的操作。得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.6dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 R。构成质子交换膜 R 的聚合物的化学结构如下所示。

[0430] 【化 80】

[0431]

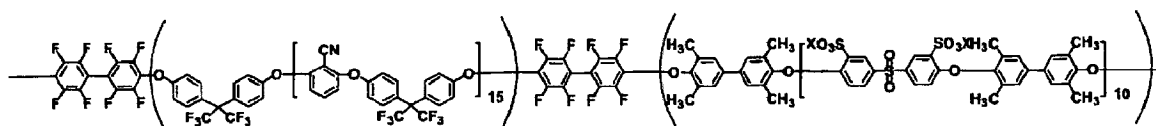


[0432] < 实施例 15>

[0433] 使用亲水性低聚物溶液 i 75.77g、疏水性低聚物溶液 N 126.01g、碳酸钾 0.71g、十氟联苯 1.49g、NMP115mL,与实施例 13 同样地进行,得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.9dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 S。构成质子交换膜 S 的聚合物的化学结构如下所示。

[0434] 【化 81】

[0435]

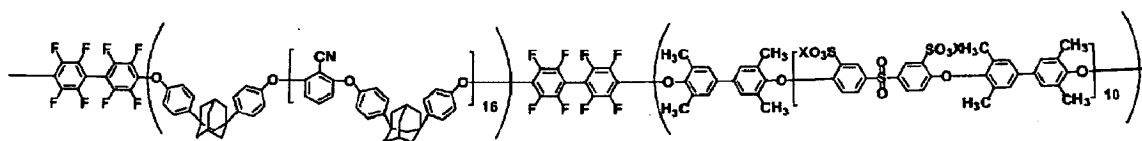


[0436] < 实施例 16 >

[0437] 使用亲水性低聚物溶液 i 75.77g、疏水性低聚物溶液 O 126.85g、碳酸钾 0.70g、十氟联苯 1.48g、NMP115mL, 与实施例 13 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.5dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 T。构成质子交换膜 T 的聚合物的化学结构如下所示。

[0438] 【化 82】

[0439]

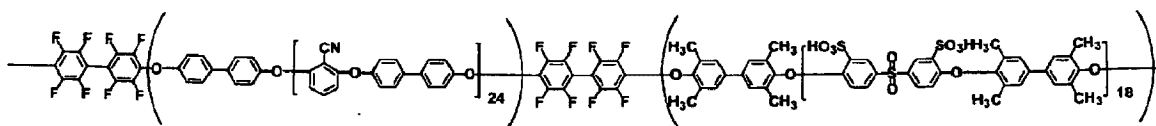


[0440] < 实施例 17 >

[0441] 使用亲水性低聚物 j 20.00g、疏水性低聚物 P 12.63g、碳酸钾 0.26g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.8dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 U。构成质子交换膜 U 的聚合物的化学结构如下所示。

[0442] 【化 83】

[0443]

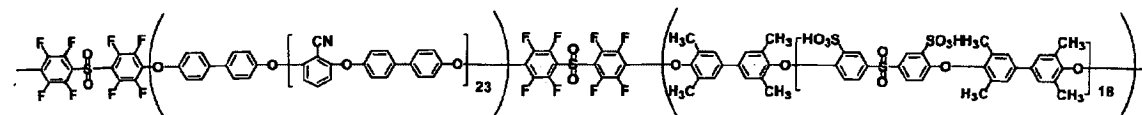


[0444] < 实施例 18 >

[0445] 使用亲水性低聚物 j 20.00g、疏水性低聚物 Q 12.37g、碳酸钾 0.26g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 3.1dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 V。构成质子交换膜 V 的聚合物的化学结构如下所示。

[0446] 【化 84】

[0447]

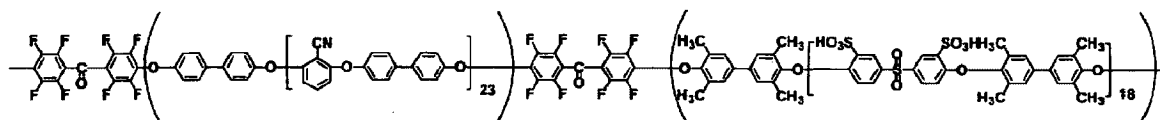


[0448] < 实施例 19 >

[0449] 使用亲水性低聚物 j 20.00g、疏水性低聚物 R 12.25g、碳酸钾 0.26g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.4dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 W。构成质子交换膜 W 的聚合物的化学结构如下所示。

[0450] 【化 85】

[0451]

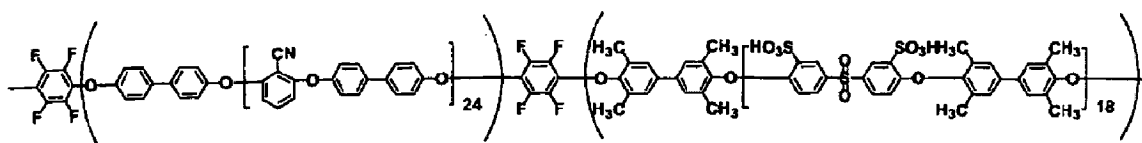


[0452] < 实施例 20 >

[0453] 使用亲水性低聚物 j 20.00g、疏水性低聚物 S 12.14g、碳酸钾 0.26g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.2dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 X。构成质子交换膜 X 的聚合物的化学结构如下所示。

[0454] 【化 86】

[0455]

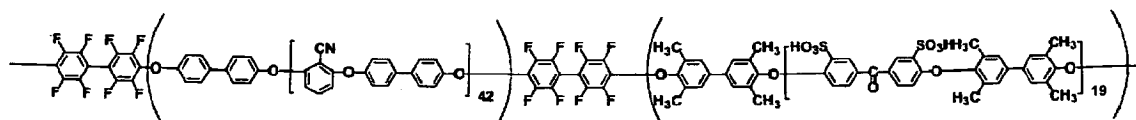


[0456] < 实施例 21 >

[0457] 使用亲水性低聚物 k 20.00g、疏水性低聚物 M 12.50g、碳酸钾 0.43g、十氟联苯 0.89g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.8dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 Y。构成质子交换膜 Y 的聚合物的化学结构如下所示。

[0458] 【化 87】

[0459]

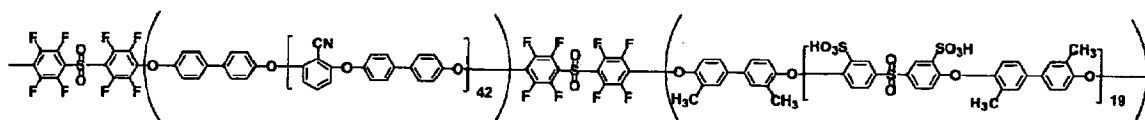


[0460] < 实施例 22 >

[0461] 使用亲水性低聚物 l 20.00g、疏水性低聚物 M 12.50g、碳酸钾 0.42g、全氟二苯基砜 1.06g、NMP300mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.3dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 Z。构成质子交换膜 Z 的聚合物的化学结构如下所示。

[0462] 【化 88】

[0463]

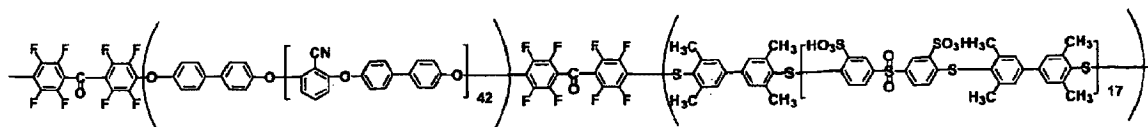


[0464] < 实施例 23 >

[0465] 使用亲水性低聚物 m 20.00g、疏水性低聚物 M 10.53g、碳酸钾 0.40g、全氟二苯基砜 0.91g、NMP290mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.6dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 AA。构成质子交换膜 AA 的聚合物的化学结构如下所示。

[0466] 【化 89】

[0467]

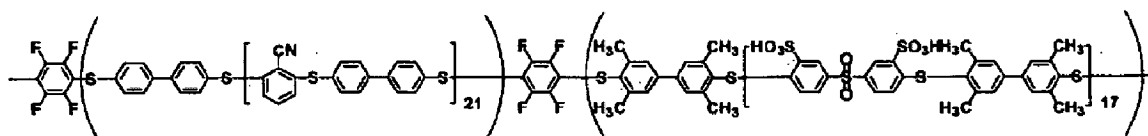


[0468] < 实施例 24>

[0469] 使用亲水性低聚物 m 20.00g、疏水性低聚物溶液 T 134.13g、碳酸钾 0.51g、全氟苯 0.59g、NMP175mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.2dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 BB。构成质子交换膜 BB 的聚合物的化学结构如下所示。

[0470] 【化 90】

[0471]

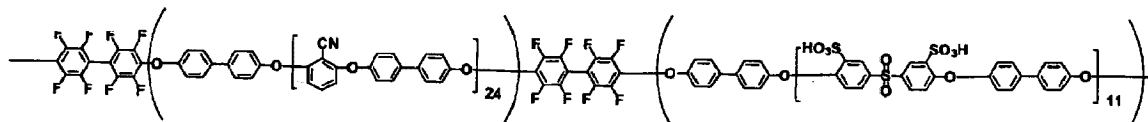


[0472] < 比较例 5>

[0473] 使用亲水性低聚物溶液 n 76.65g、疏水性低聚物溶液 L 174.19g、碳酸钾 0.77g、十氟联苯 1.61g、NMP95mL, 与实施例 13 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.4dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 cc。构成质子交换膜 cc 的聚合物的化学结构如下所示。

[0474] 【化 91】

[0475]

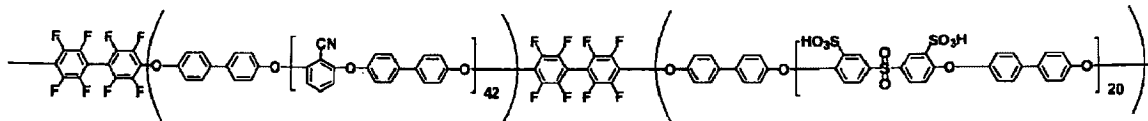


[0476] < 比较例 6>

[0477] 使用亲水性低聚物 o 20.00g、疏水性低聚物 M 14.29g、碳酸钾 0.45g、十氟联苯 0.94g、NMP315mL, 与实施例 14 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 2.8dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 dd。构成质子交换膜 dd 的聚合物的化学结构如下所示。

[0478] 【化 92】

[0479]

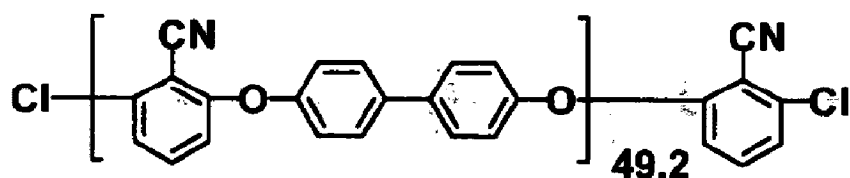


[0480] < 比较例 7>

[0481] 改变使用的原料、投料量, 除此以外与上述合成例同样地进行, 分别合成下述结构的疏水性低聚物 U 和亲水性低聚物 p。

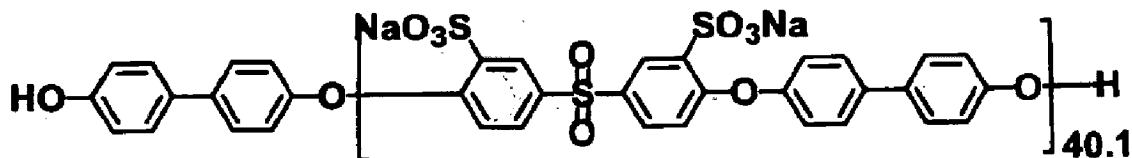
[0482] 【化 93】

[0483]



[0484] (疏水性低聚物 J 数均分子量 14210)

[0485]

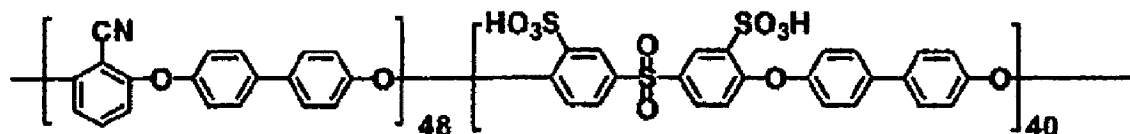


[0486] (亲水性低聚物 h 数均分子量 24100)

[0487] 使用亲水性低聚物 p 44.06g、疏水性低聚物 U 23.89g、碳酸钠 0.47g、NMP380mL, 使反应温度为 160℃, 使反应时间为 60 小时, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 1.5dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 ee。构成质子交换膜 ee 的聚合物的化学结构如下所示。

[0488] 【化 94】

[0489]

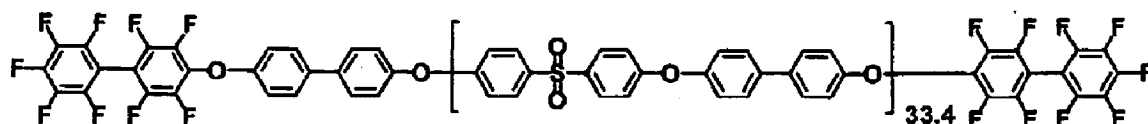


[0490] < 比较例 8>

[0491] 改变使用的原料、投料量, 除此以外与上述合成例同样地进行, 合成下述结构的疏水性低聚物 V。

[0492] 【化 95】

[0493]

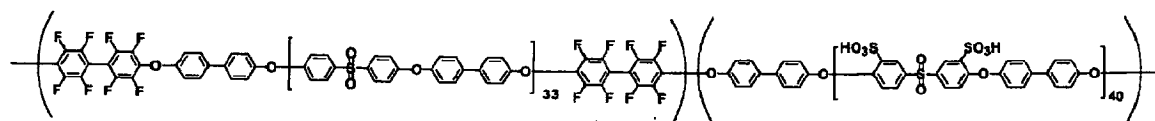


[0494] (疏水性低聚物 V 数均分子量 14170)

[0495] 使用亲水性低聚物 p 44.06g、疏水性低聚物 V 23.87g、碳酸钠 0.47g、NMP380mL, 与实施例 2 同样地进行, 得到的聚合物的比浓对数粘度为 1.2dL/g。通过上述质子交换膜的制作方法将得到的聚合物制成质子交换膜 ff。构成质子交换膜 ff 的聚合物的化学结构如下所示。

[0496] 【化 96】

[0497]



[0498] 实施例和比较例中得到的质子交换膜的评价结果示于表 2。

[0499] 【表 2】

[0500]

	质子交换膜	低聚物/ 数均分子量		膜厚 (μm)	离子交换 容量 (meq/g)	质子传导 性 (S/cm)	溶胀性	
		亲水性	疏水性				吸水率 (wt%)	面积溶胀 (%)
实施例 13	Q	i/6890	L/7050	12	1.64	0.25	60	5
实施例 14	R	j/12100	M/12150	12	1.67	0.24	62	6
实施例 15	S	i/6890	N/6890	11	1.66	0.26	70	6
实施例 16	T	i/6890	O/7030	10	1.64	0.26	68	6
实施例 17	U	j/12100	P/7690	11	1.63	0.25	69	7
实施例 18	V	j/12100	Q/7440	12	1.67	0.24	70	6
实施例 19	W	j/12100	R/7420	11	1.68	0.25	68	6
实施例 20	X	j/12100	S/7320	12	1.70	0.25	68	6
实施例 21	Y	k/12140	M/12150	12	1.65	0.24	70	7
实施例 22	Z	l/12220	M/12150	11	1.66	0.26	65	7
实施例 23	AA	m/12000	M/12150	11	1.67	0.25	66	6
实施例 24	BB	m/12000	T/6900	12	1.68	0.24	67	6
比较例 5	cc	n/6820	L/7050	12	1.61	0.21	83	9
比较例 6	dd	o/12300	M/12150	11	1.62	0.22	85	10
比较例 7	ee	p/24100	U/14210	10	1.84	0.23	94	34
比较例 8	ff	p/24100	V/14170	12	1.71	0.21	140	24

[0501] < 实施例 27 : 使用了实施例 13 的质子交换膜的以氢为燃料的燃料电池 (PEFC) 的发电评价 >

[0502] 在杜邦公司制 20% Nafion (商品名) 溶液中加入市售的 40% Pt 催化剂担载碳 (田中贵金属工业公司燃料电池用催化剂 TEC10V40E) 和少量的超纯水及异丙醇后, 搅拌至均匀, 制备催化剂糊剂。将该催化剂糊剂均匀地涂布在东丽制的碳纸 TGPH-060 上并进行干燥, 使得铂的附着量为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$, 制作带电极催化剂层的气体扩散层。在上述的带电极催化剂层的气体扩散层之间, 以电极催化剂层与膜接触的方式夹持高分子电解质膜, 通过热压法在 200°C 、8MPa 加压 3 分钟并进行加热, 从而制成膜电极接合体。将该接合体组装入 Electrochem 公司制的评价用燃料电池单元 FC25-02SP 中, 以单元温度 80°C 、对阳极和阴极分别供给在 70°C 进行了加湿的氢和空气, 评价发电特性。将刚开始后电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 时的输出电压作为初期输出。另外, 作为耐久性评价, 以 1 小时中 5 次的比例测定开电路电压, 并以上述条件进行连续运转。使用了实施例 1 的质子交换膜 A 的 PEFC 发电评价中的初期电压为 0.69V, 经过 3000 小时后的开电路电压降低为 2%。

[0503] < 比较例 10 >

[0504] 使用比较例 1 的质子交换膜与实施例 27 同样地进行 PEFC 发电评价, 结果初期电压为 0.70V, 但经过 3000 小时后的开电路电压降低为 10%, 比实施例 13 差。

[0505] 【产业上的可利用性】

[0506] 如上所述可知, 本发明的质子交换膜不但显示出与结构不同的比较例的质子交换膜同等以上的质子传导性, 而且为面积溶胀更小、尺寸稳定性优良的质子交换膜, 进而, 用于燃料电池的质子交换膜时, 长期运转时的输出降低得以抑制。这可以认为是由构成本发明的质子交换膜的聚合物的亲水性链段结构所引起的。本发明的含磺酸基链段化嵌段聚合物能够用作可以显示出高输出和高耐久性的燃料电池用质子交换膜, 对产业的发展大有贡献。

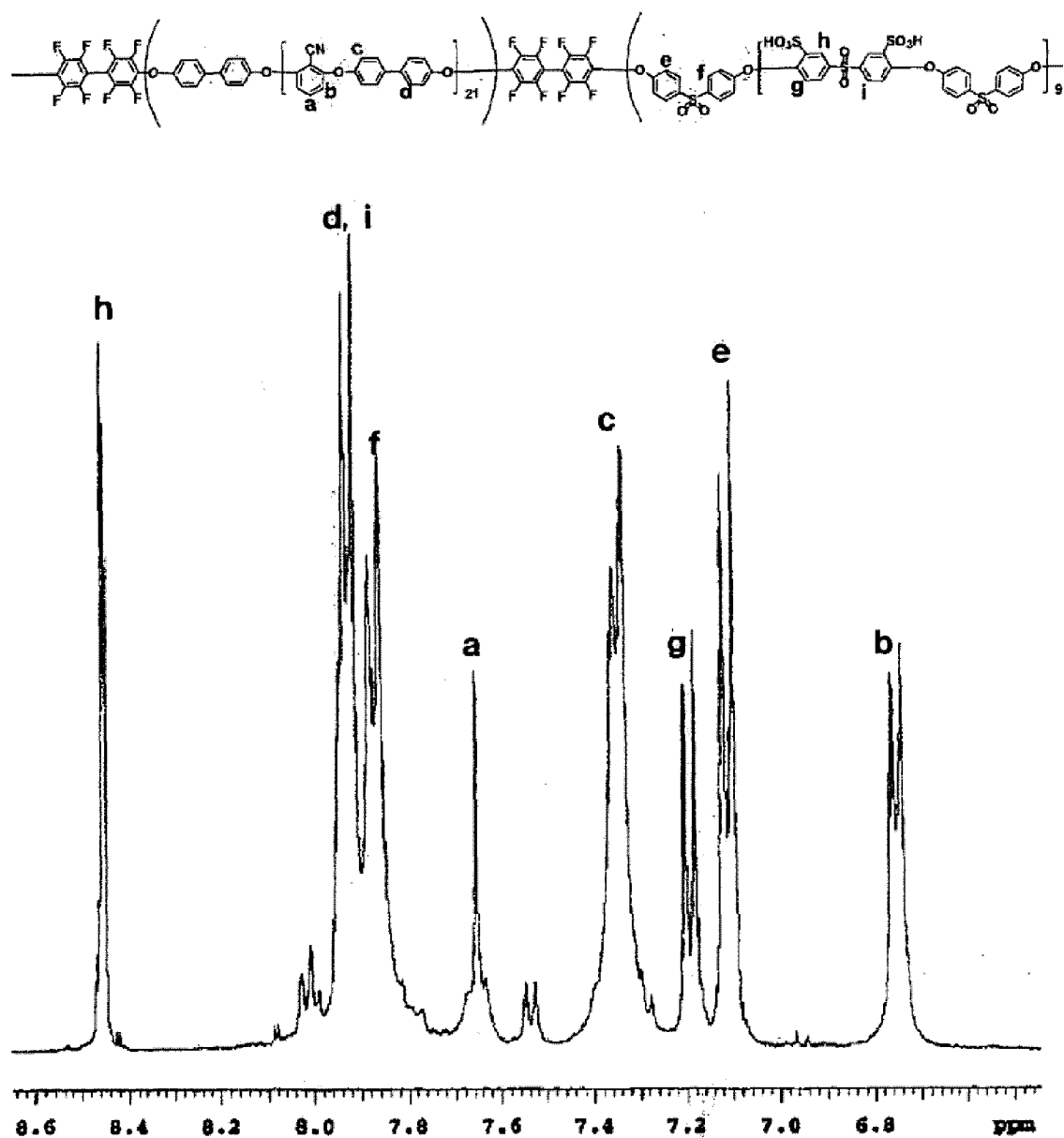


图 1

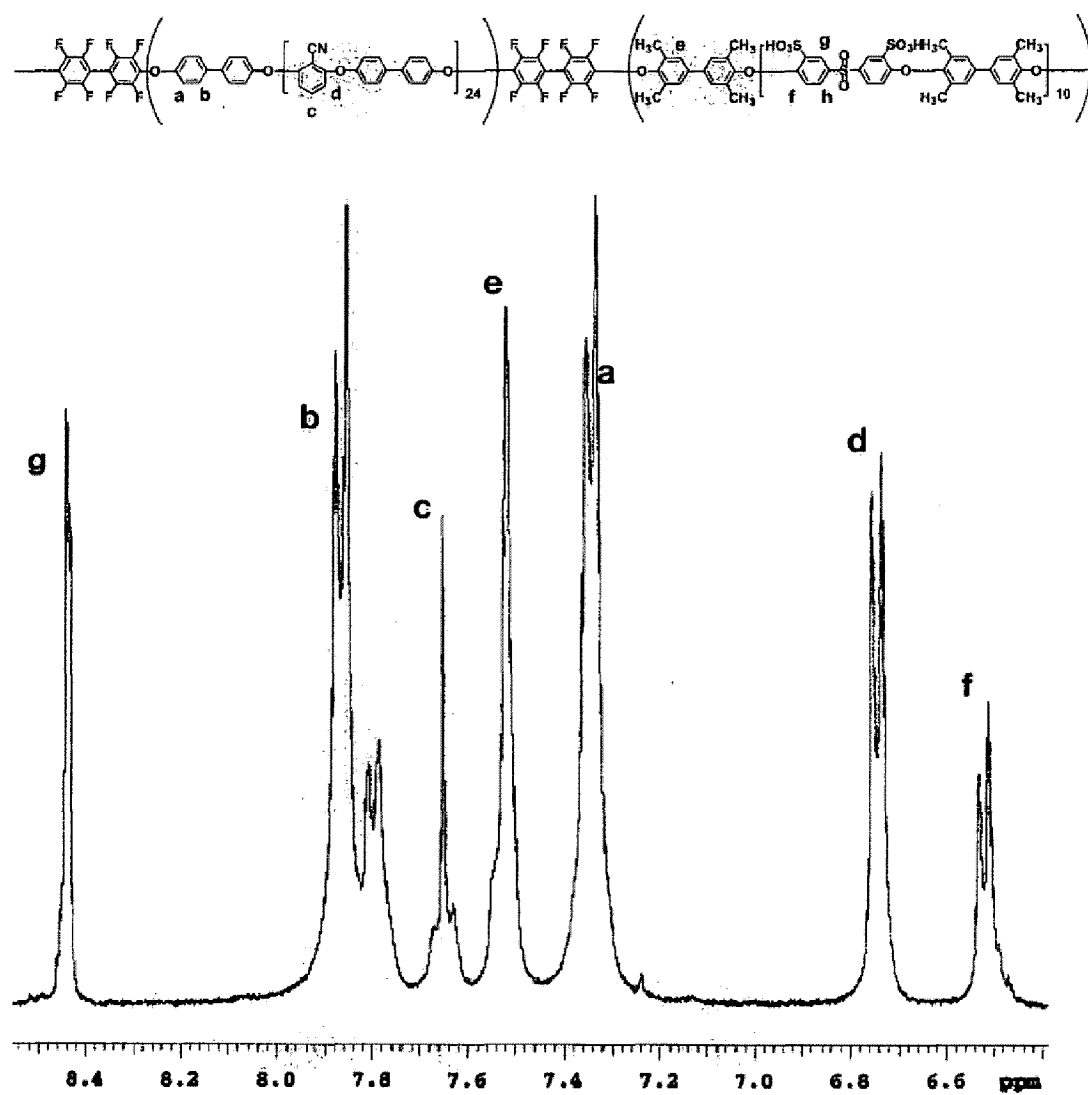


图 2