

(21) 申請案號：104143989

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 28 日

(51) Int. Cl. :

C08F232/08 (2006.01)

B01J41/14 (2006.01)

(71) 申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72) 發明人：王邱董 WANG, CHIU TUNG (TW)；蔡麗端 TSAI, LI DUAN (TW)；蔡政修 TSAI, CHENG HSIU (TW)；蘇秋琿 SU, CHIU HUN (TW)；陳銘洲 CHEN, MING CHOU (TW)

(74) 代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 39 頁

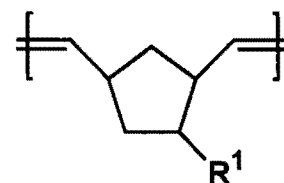
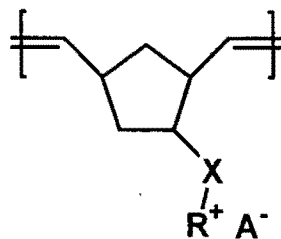
(54) 名稱

聚合物及其製備方法

POLYMER AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

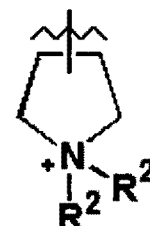
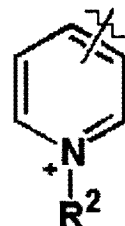
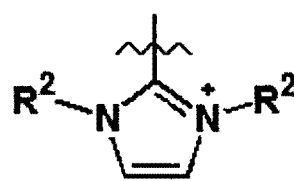
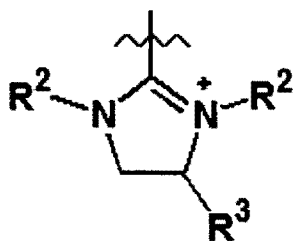
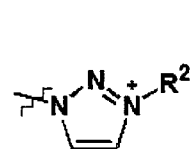
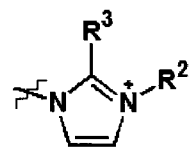
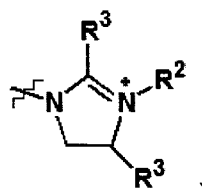
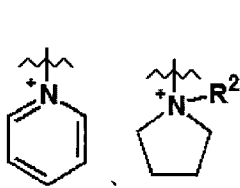
(57) 摘要

本發明提供一種聚合物及其製備方法。該聚合物包含一第一重複單元、及一第二重複單元，其

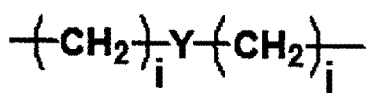


中該第一重複單元係

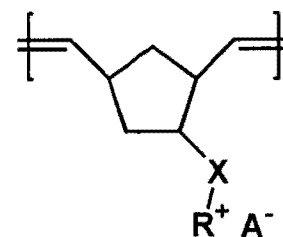
；該第二重複單元係

，其中 R⁺ 係

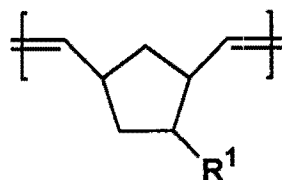
、或

；A⁻ 係 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、H₂PO₄⁻、H₂PO₃⁻、或 H₂PO₂⁻；X 係，i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數，Y 係為 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH-；R¹ 係獨立為 C₁₋₈ 的烷基；以及，R² 及 R³ 係獨立為氫、或 C₁₋₈ 的烷基。

A polymer and a method for preparing the same are provided. The polymer includes a first repeating

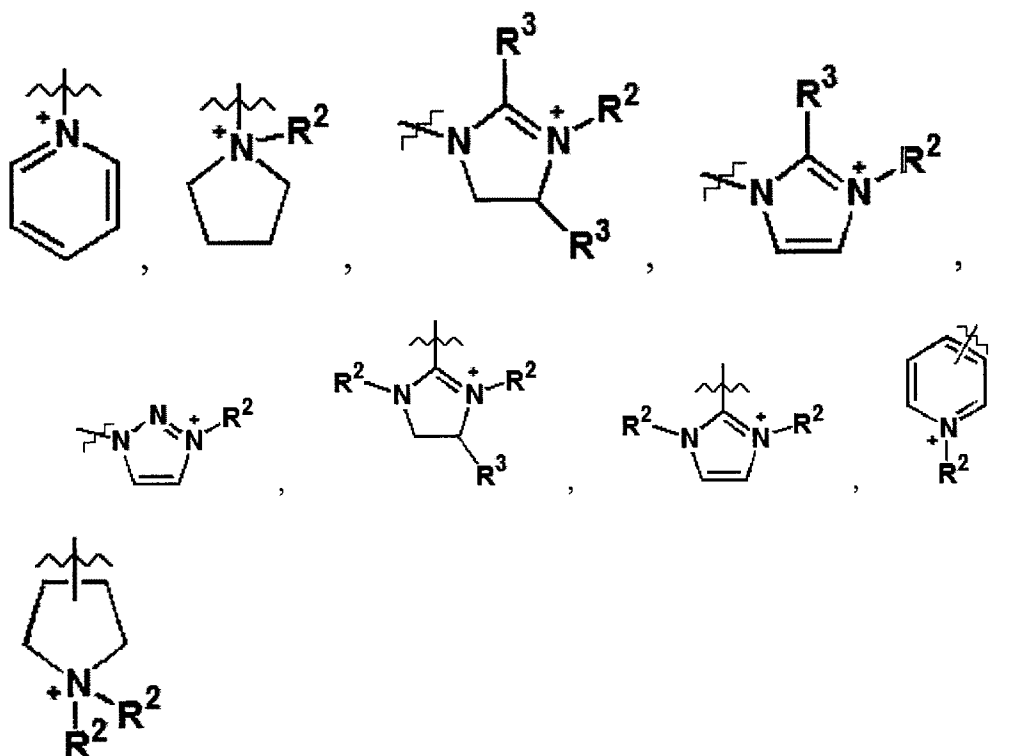


unit, and a second repeating unit. In particular, the first repeating unit is

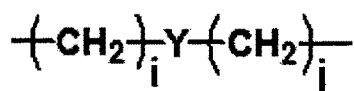


second repeating unit is

, wherein R⁺ is



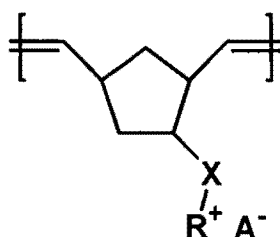
or ; A⁻ is F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, HCO₃⁻, HSO₄⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, H₂PO₄⁻, H₂PO₃⁻, or H₂PO₂⁻; X is



, i and j are independently 0, or an integer from 1 to 4; Y is -O-, -S-, -CH₂-, or -

NH-; R¹ is independently C₁₋₈ alkyl group; and, R² and R³ are hydrogen, or independently C₁₋₈ alkyl group.

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：104143989

※ 申請日：104.12.28

※ IPC 分類：C08F 232/08 (2006.01)

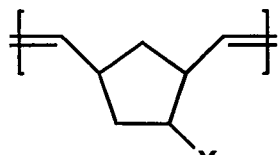
B01J 41/14 (2006.01)

【發明名稱】 聚合物及其製備方法

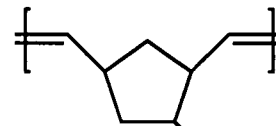
Polymer and method for preparing the same

【中文】

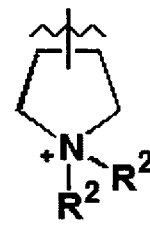
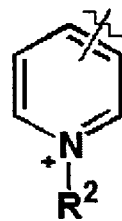
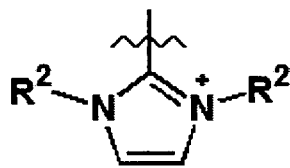
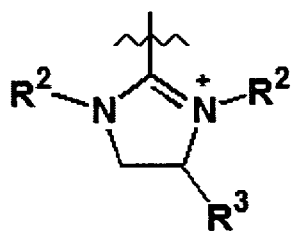
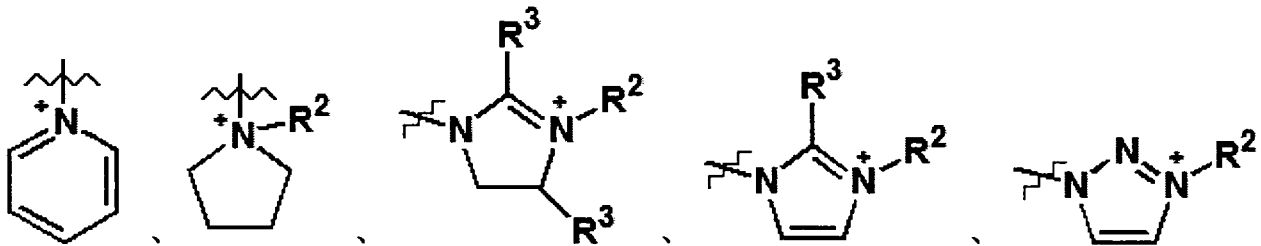
本發明提供一種聚合物及其製備方法。該聚合物包含一第一重複單元、及一第二重複單元，其中該第一重複單元係



$R^+ A^-$ ；該第二重複單元係



，其中 R^+ 係



、或

； A^- 係 F^- 、

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、

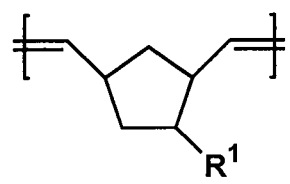
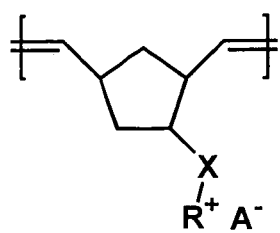
或 $H_2PO_2^-$ ； X 係 $\left(CH_2 \right)_i - Y - \left(CH_2 \right)_j$ ， i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整

數， Y 係為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、或 $-NH-$ ； R^1 係獨立為 C_{1-8} 的烷基；

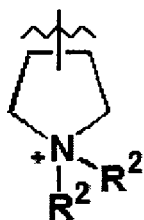
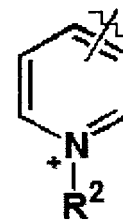
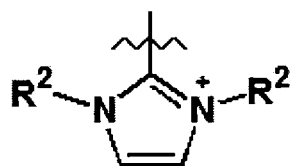
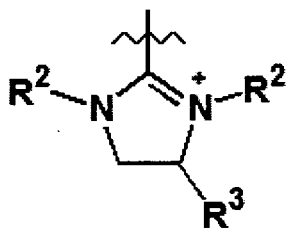
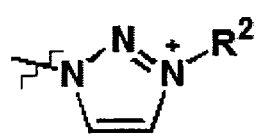
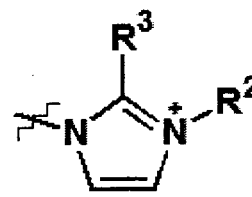
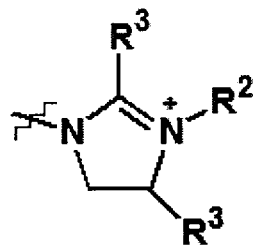
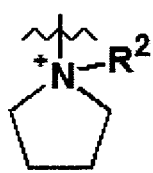
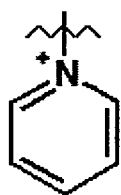
以及， R^2 及 R^3 係獨立為氫、或 C_{1-8} 的烷基。

【英文】

A polymer and a method for preparing the same are provided. The polymer includes a first repeating unit, and a second repeating unit. In particular, the first repeating unit is



wherein R^+ is



or ; A^- is F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , HCO_3^- , HSO_4^- , SbF_6^- , BF_4^- ,

$H_2PO_4^-$, $H_2PO_3^-$, or $H_2PO_2^-$; X is $-(CH_2)_i-Y-(CH_2)_j-$, i and j are

independently 0, or an integer from 1 to 4; Y is $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$,

or $-NH-$; R^1 is independently C_{1-8} alkyl group; and, R^2 and R^3 are

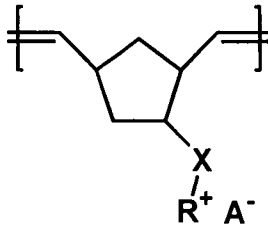
hydrogen, or independently C_{1-8} alkyl group.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 聚合物及其製備方法

Polymer and method for preparing the same

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種聚合物及其製備方法。

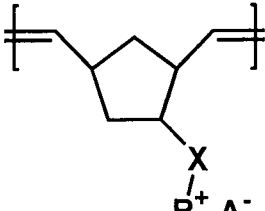
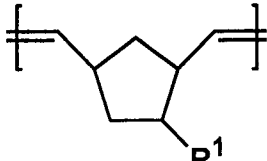
【先前技術】

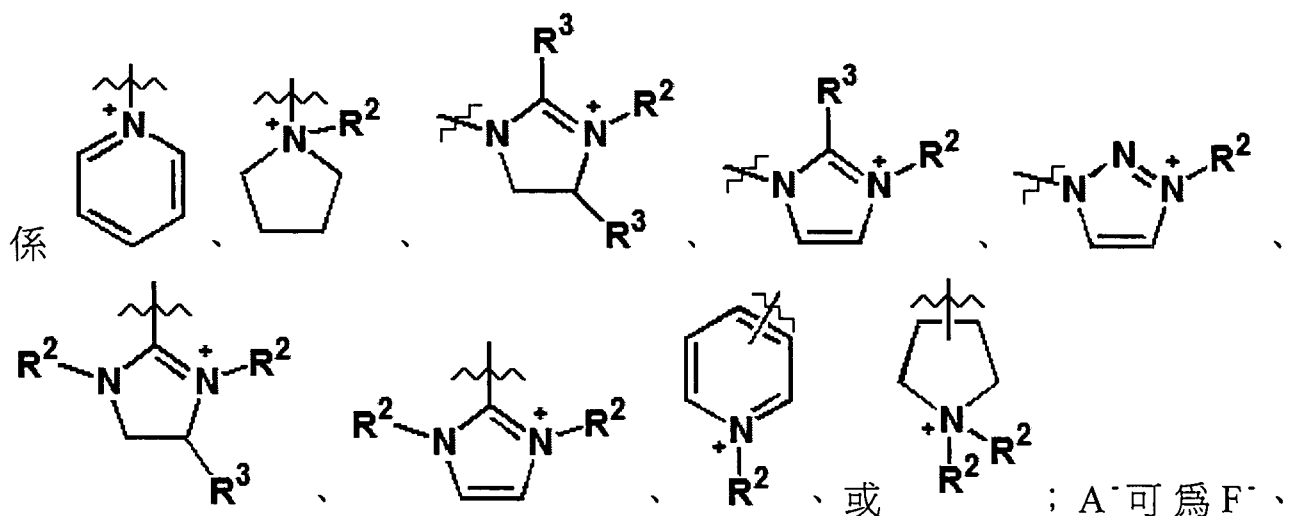
【0002】 離子交換膜目前被廣泛應用於電透析提純、燃料電池、以及其它電鍍及食品工業中。

【0003】 離子交換膜具有與構成膜本體的聚合物材料連接的帶負電荷或正電荷的基團，可在電勢或化學勢下輸送陽離子或陰離子。陽離子交換膜具有固定的負電荷和移動的正電荷離子。同樣地，陰離子交換膜則具有固定的帶正電荷的基團和移動的帶負電荷的陰離子。離子交換膜的性質受固定的離子基團的數量、類型和分佈控制。然而，傳統作為陰離子交換膜的高分子材料，由於溶解度、機械強度、及溶劑選擇性較差，並不適用於離子交換膜燃料電池中。

【發明內容】

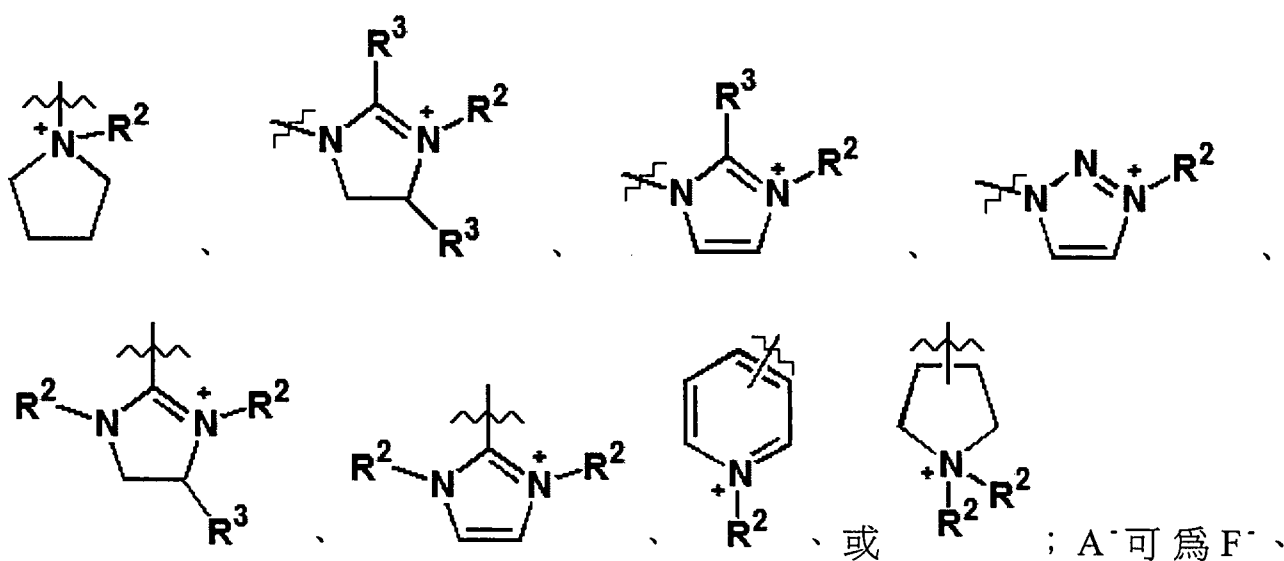
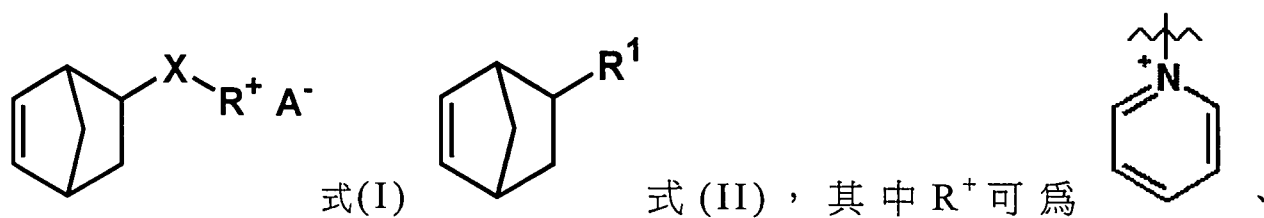
【0004】 根據本發明一實施例，本發明提供一種聚合物，包含一第一重複單元、及一第二重複單元，其中該第一重複單

元係  ; 該第二重複單元係  , 其中 R⁺



；A⁻可為F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、H₂PO₄⁻、H₂PO₃⁻、或H₂PO₂⁻；X係 $\text{-(CH}_2\text{)}_i\text{-Y-(CH}_2\text{)}_j\text{-}$ ，i及j可為獨立為0、或1-6的整數，Y可為-O-、-S-、-CH₂-、或-NH-；R¹可為獨立為C₁₋₈的烷基；以及，R²及R³可為獨立為氫、或C₁₋₈的烷基。

【0005】 根據本發明其他實施例，本發明提供上述聚合物的製備方法，包含：對一組成物進行聚合反應。其中，該組成物包含具有式(I)的第一單體、以及具有式(II)的第二單體



Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 H_2PO_4^- 、 H_2PO_3^- 、

或 H_2PO_2^- ；X 可為 $\text{-(CH}_2\text{)}_i\text{-Y-(CH}_2\text{)}_j\text{-}$ ，i 及 j 可獨立為 0、或 1-6 的整數，Y 可為 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH-；R¹ 可獨立為 C₁₋₈ 的烷基；以及，R² 及 R³ 可獨立為氫、或 C₁₋₈ 的烷基。

【0006】 為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【圖式簡單說明】

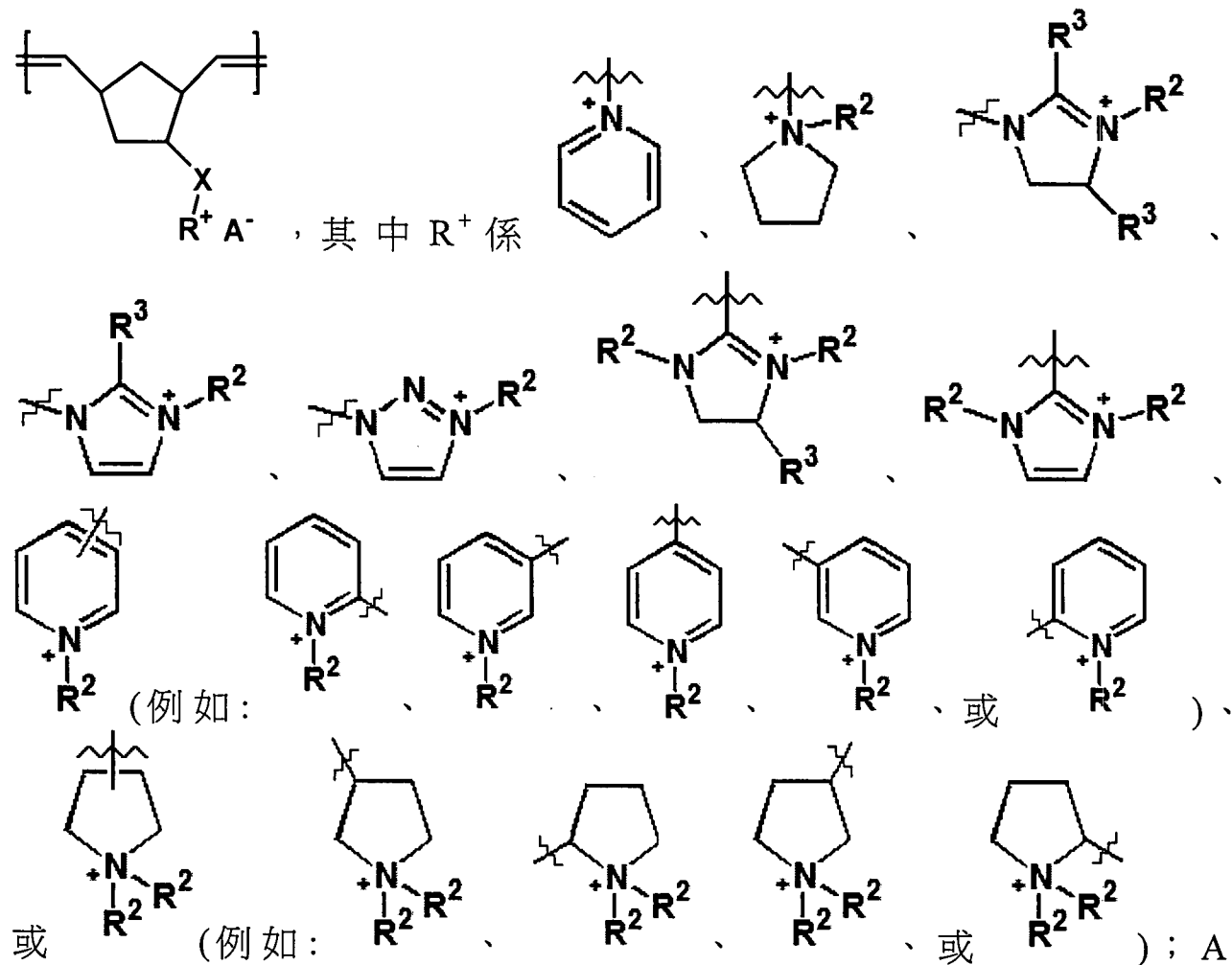
【0007】 無。

【實施方式】

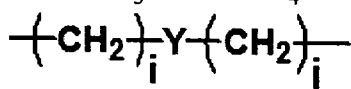
【0008】 以下所揭示提供許多不同之實施例，例如提供不同揭示之特徵。所述之部分特定範例係在以下揭示，以簡化本發明。當然，這些實施例僅為範例，而不用以限制本發明。本發明所述之「一」表示為「至少一」。

【0009】 本發明提供一種聚合物及其製備方法。本發明所述聚合物可為一含陽離子基團(例如高穩定性環狀共軛陽離子基團)及非離子基團(例如長鏈烷基)的聚合物。在聚合物的設計上，為增加聚合物的導電性，本發明所述聚合物導入具有陽離子基團的重複單元。此外，為避免聚合物因為具有陽離子基團的重複單元導致在溶劑中的可溶性下降，本發明所述聚合物進一步導入具有非離子基團的重複單元。根據本發明實施例，本發明所述的聚合物除了在溶劑中具有較高的溶解度外，亦具有改善的機械強度以及增加的溶劑選擇性。

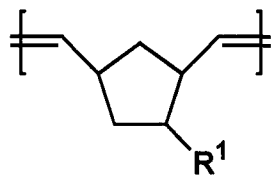
【0010】 根據本發明一實施例，本發明所述聚合物包含一第一重複單元、及一第二重複單元。該第一重複單元可為

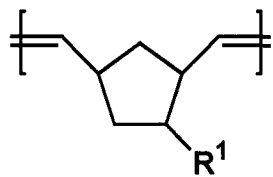


可為 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 H_2PO_4^- 、 H_2PO_3^- 、或 H_2PO_2^- ；X 係

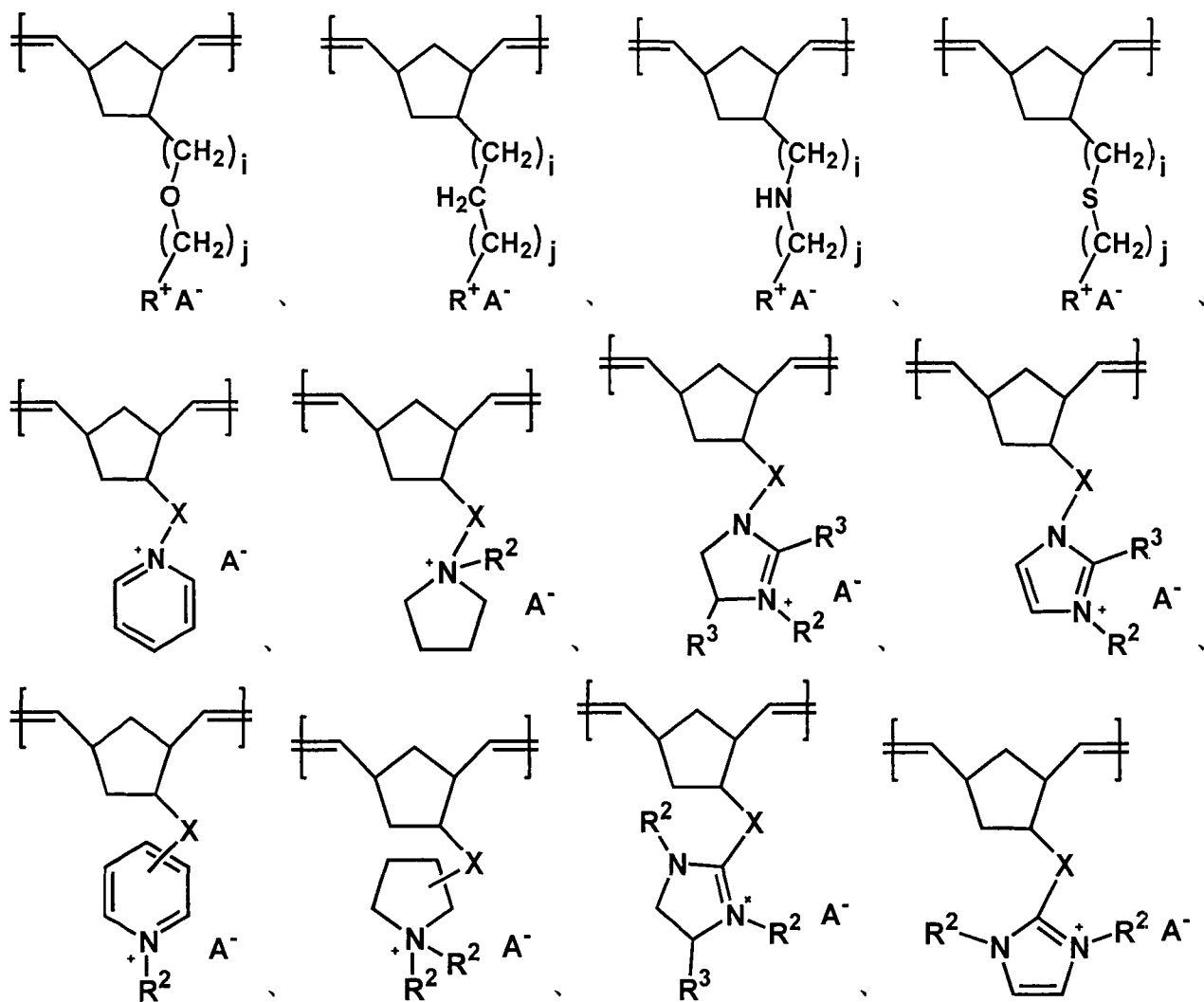


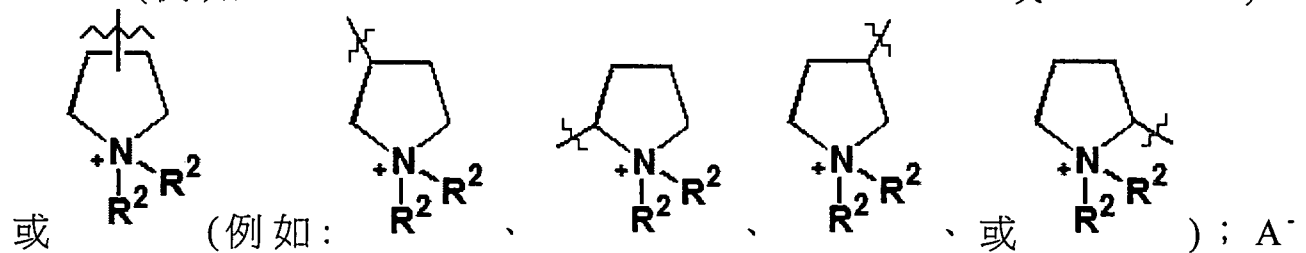
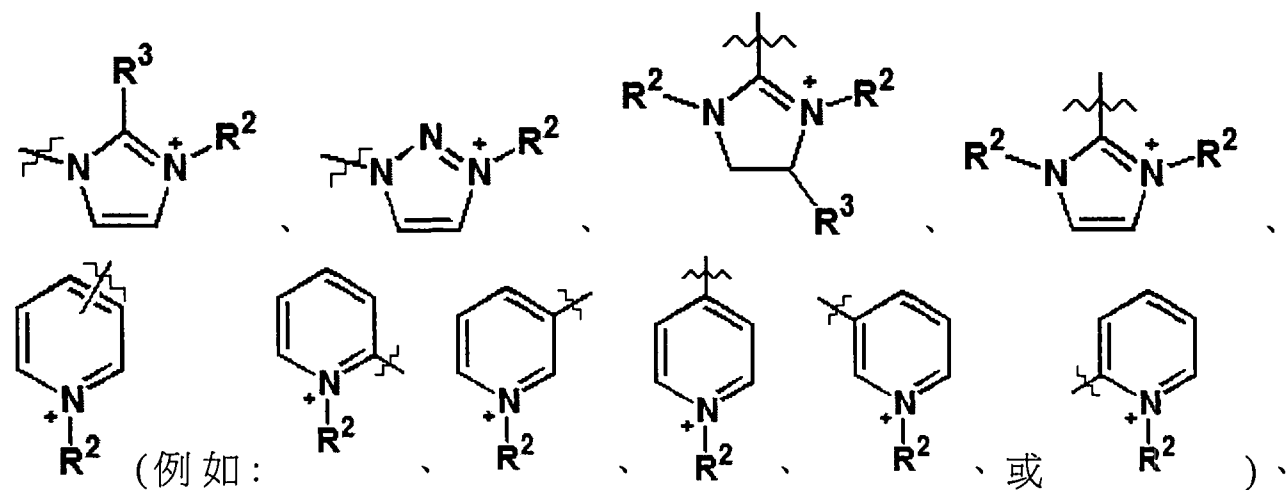
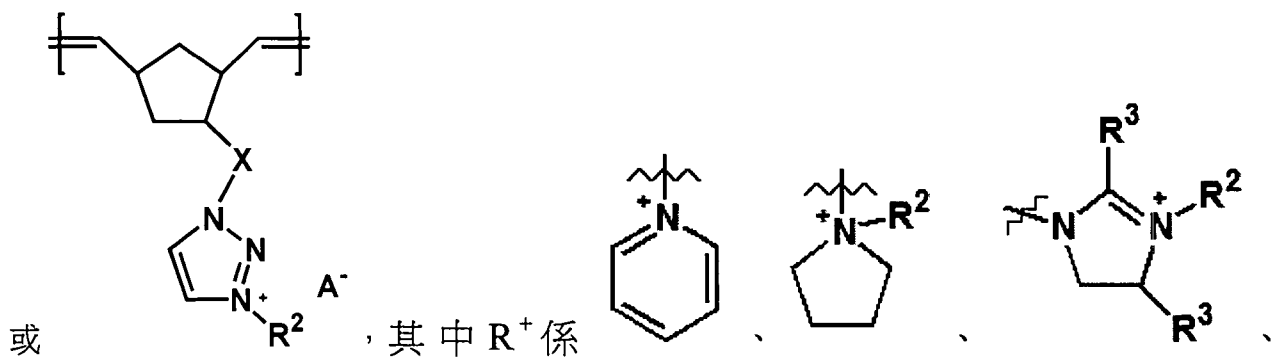
i 及 j 可為獨立為 0、或 1-6 的整數，Y 可為 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH-；以及， R^2 及 R^3 可為獨立為氫、或 C_{1-8} 的烷基 (例如：甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、叔丁基 (tert-butyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、環己基 (cyclohexyl)、環戊基 (cyclopentyl)、庚基 (heptyl)、或辛基 (octyl))。此外，該第二重



複單元可為 ，其中 R^1 係獨立為 C_{1-8} 的烷基 (例如：甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、叔丁基 (tert-butyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、環己基 (cyclohexyl)、環戊基 (cyclopentyl)、庚基 (heptyl)、或辛基 (octyl))。

【0011】 根據本發明實施例，該第一重複單元可例如為

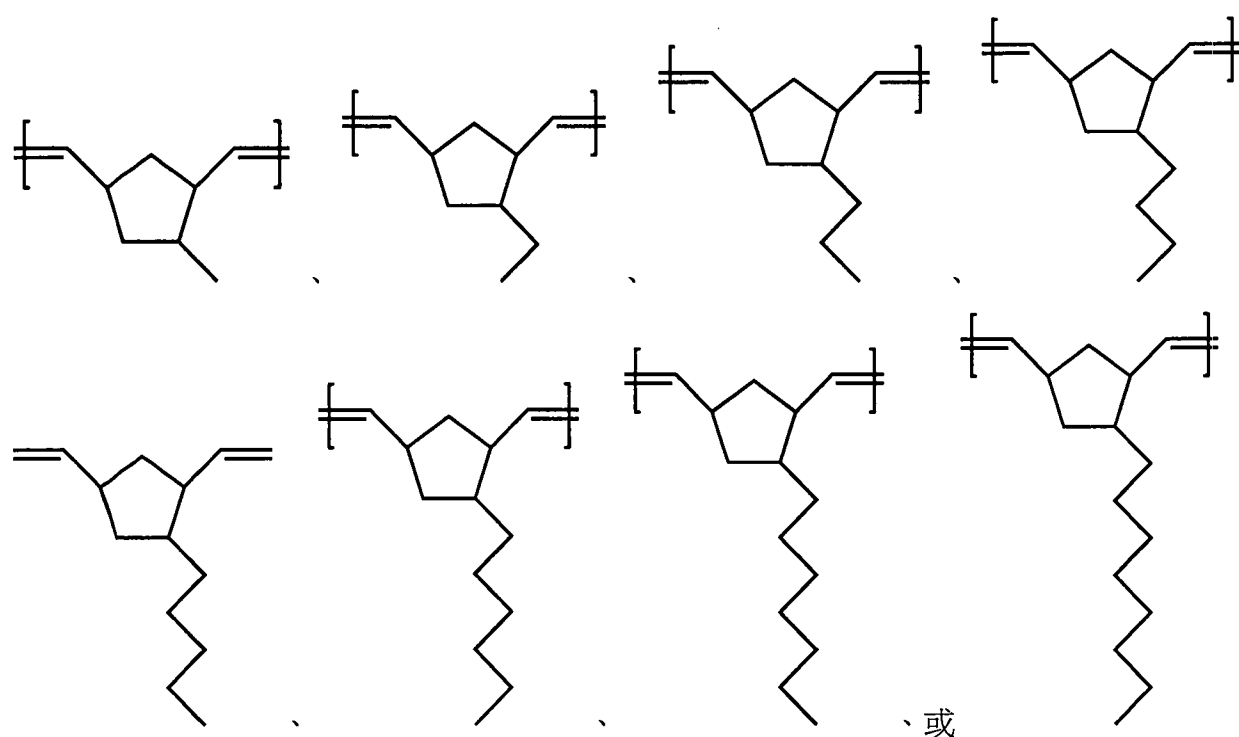




可為 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、H₂PO₄⁻、H₂PO₃⁻、或 H₂PO₂⁻ ; X 係 $\text{-(CH}_2\text{)}_i\text{-Y-(CH}_2\text{)}_j\text{-}$; Y 可為 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH- ; i 及 j 可獨立為 0、或 1-6 的整數 ; 以及, R² 及 R³ 可獨立為氫、或 C₁₋₈ 的烷基。

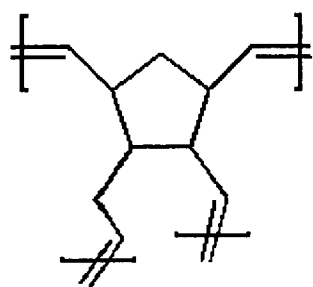
【0012】 根據本發明實施例, 本發明所述聚合物的分子量 (例如數目平均分子量) 可介於約 100,000 至 250,000 之間。

【0013】 根據本發明實施例, 該第二重複單元可例如為





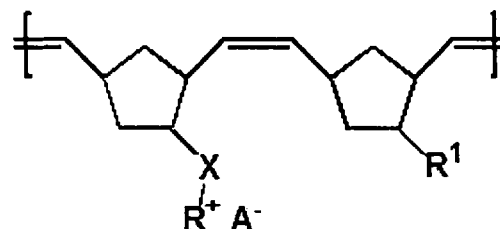
【0014】 根據本發明實施例，該聚合物的該第一重複單元與該第二重複單元的數量比例可依所需的聚合物性質來加以調整。舉例來說，為增加聚合物的導電性及陰離子的交換能力，可增加聚合物中第一重複單元的數量。另一方面，為增加聚合物的溶解度、機械強度、以及溶劑選擇性，可增加聚合物中第二重複單元的數量。該第一重複單元與該第二重複單元的數量比例可介於約1:99至99:1之間，例如介於約10:90至90:10之間、介於約20:80至80:20之間、或介於30:70至70:30之間。

【0015】 根據本發明實施例，本發明所述之聚合物可更包含一第三重複單元，其中該第三重複單元可為

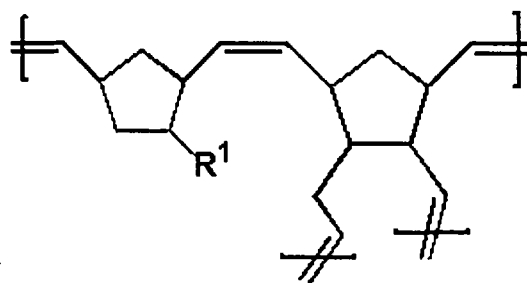


。該第一重複單元、第二重複單元、或該第三

重複單元係以  此部份與其他第一重複單元、第二重複單元、或該第三重複單元的  部份相連。此外，該第一重複單元、第二重複單元、或該第三重複單元係以無規方式重複。舉

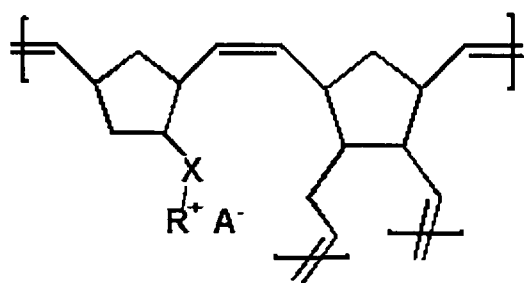


例來說，本發明所述聚合物包含具有



結構之基團、具有

結構之基團、或是



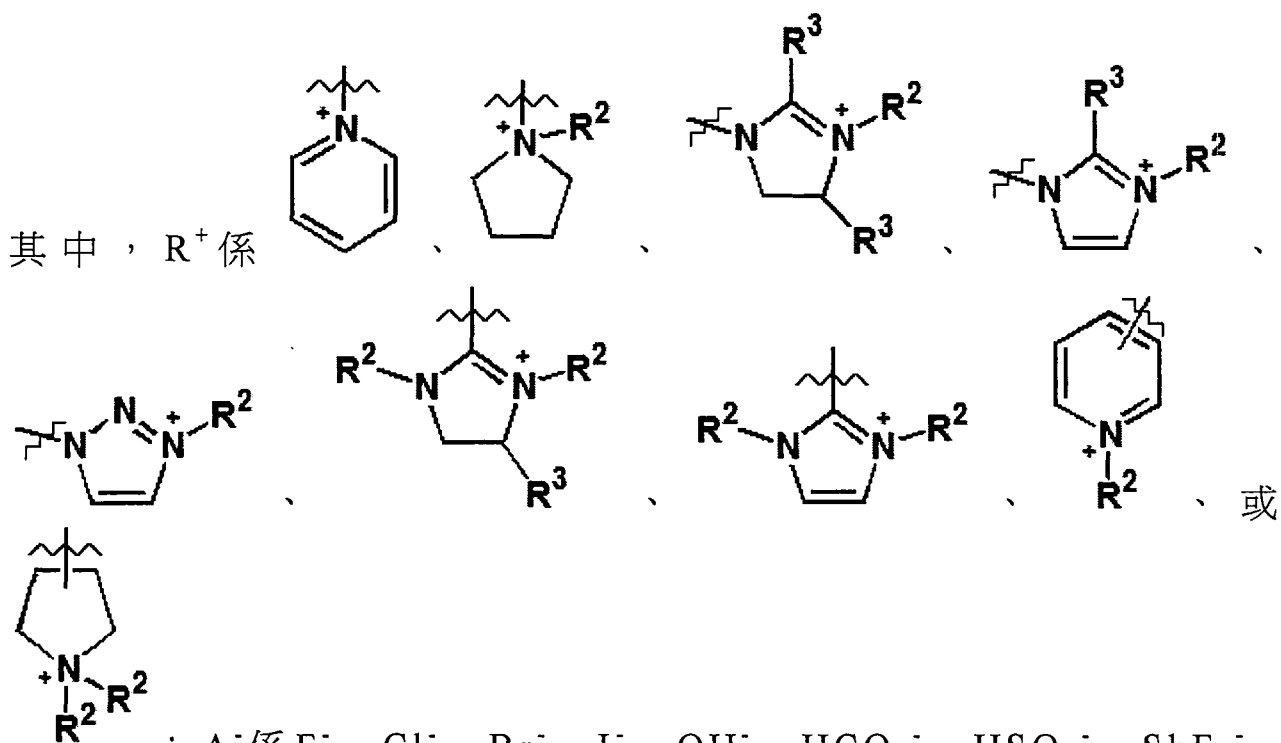
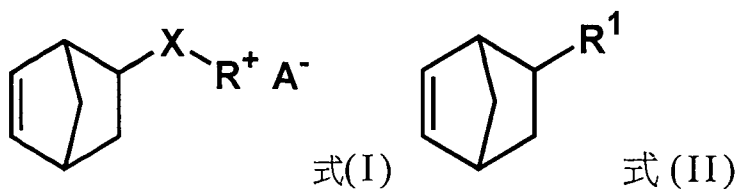
具有

結構之基團。根據本發明實施

例，該聚合物第三重複單元的數量與該第一重複單元及第二重複單元的數量總合之比可介於約 0.1:100 至 5:100 之間，例如：可介於約 0.5:100 至 4:100 之間、或介於約 0.5:100 至 3:100 之間。導入該第三重複單元至該聚合物中，可使該聚合物藉由結構中之雙鍵可再行交聯反應，使其交聯度上升，進而提升其機械強度。此外，當第三重複單元的數量過高時，會導致該聚合物交聯程度過大，而使得高分子分子量過高，無法回溶於後續加工用之溶劑。

【0016】 根據本發明實施例，本發明亦提供上述聚合物的

製備方法。該聚合物的製備方法包含對一組成物進行聚合反應，例如為開環移位聚合 (ring opening metathesis polymerization、ROMP) 反應。該組成物可包含具有式(I)的第一單體以及具有式(II)的第二單體

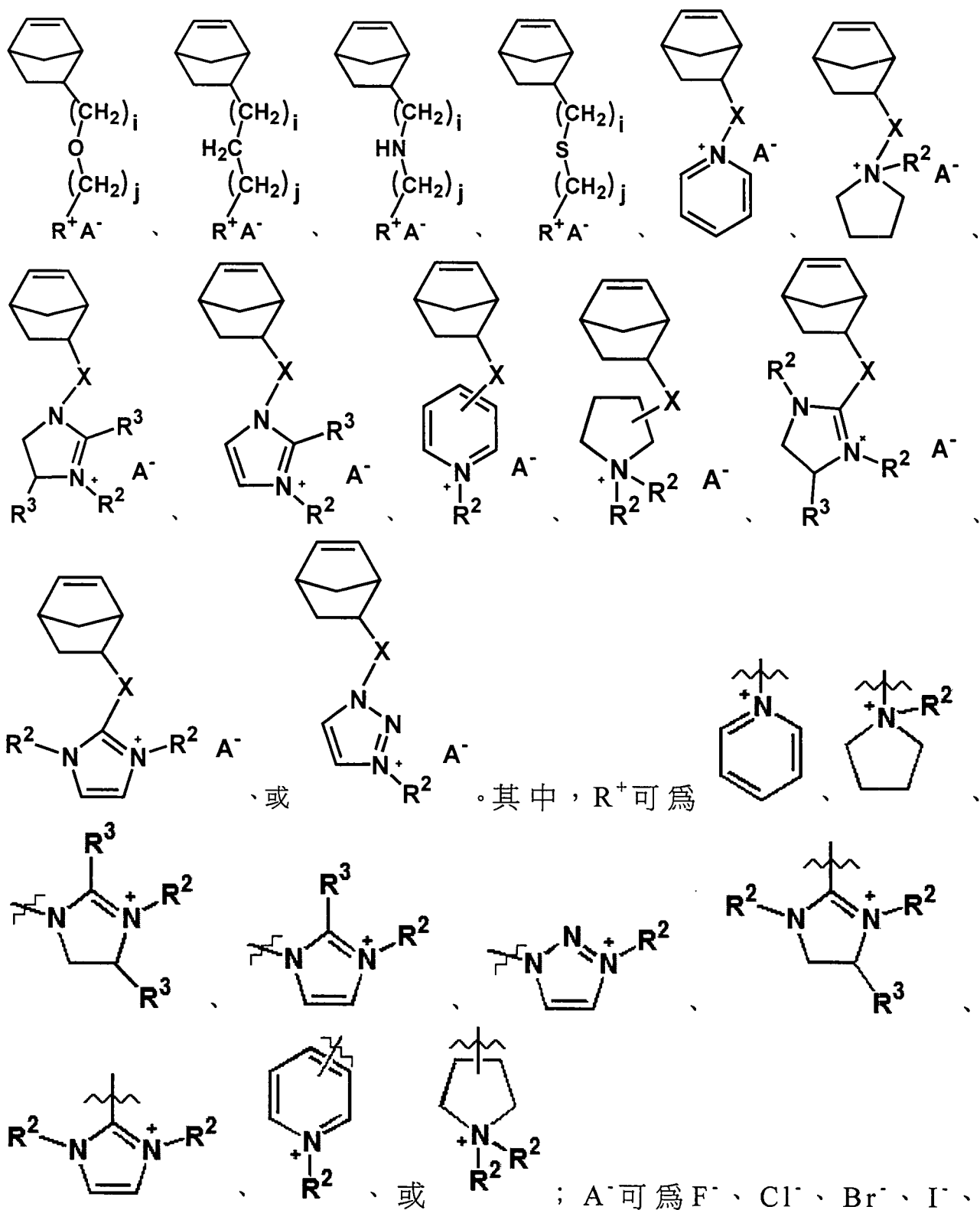


； A^- 係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、或 $H_2PO_2^-$ ； X 係

$$\text{-(CH}_2\text{)}_i\text{-Y-(CH}_2\text{)}_j\text{-}$$

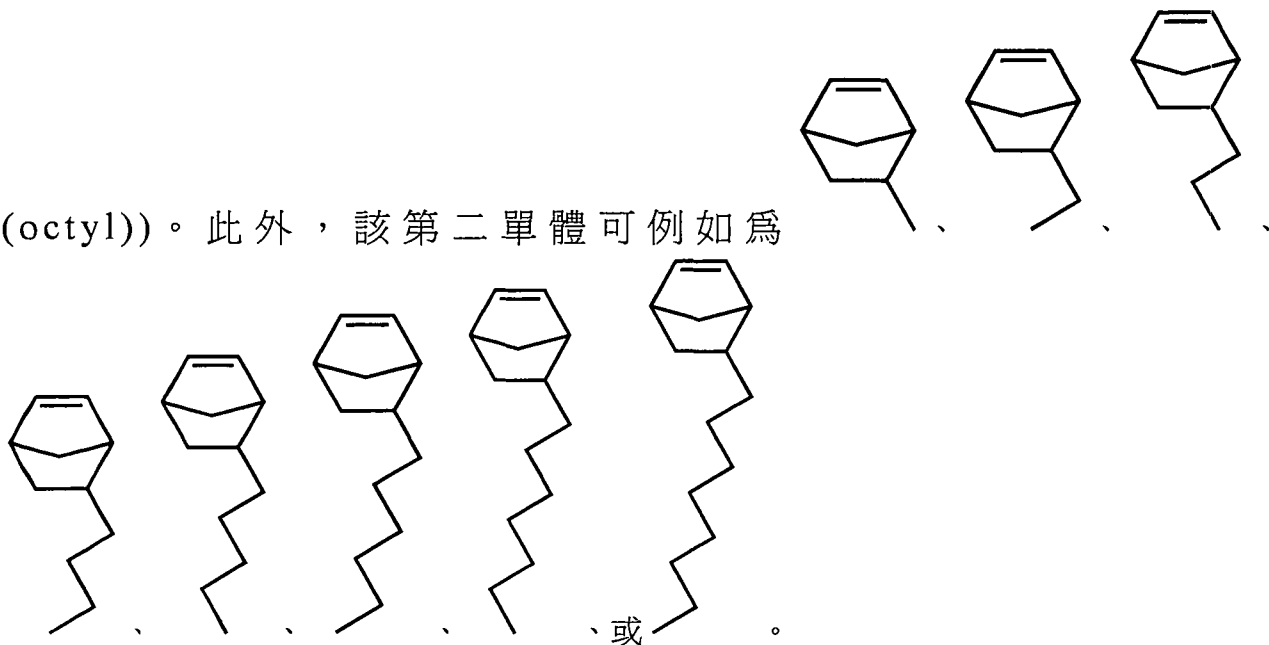
， i 及 j 係獨立為0、或1-6的整數， Y 係 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、或 $-NH-$ ； R^1 係獨立為 C_{1-8} 的烷基；以及， R^2 及 R^3 係獨立為氫、或 C_{1-8} 的烷基。此外，在進行聚合反應時，亦可添加催化劑，例如第一代或第二代格拉布斯(Grubb's)催化劑。

【0017】 根據本發明實施例，該第一單體可例如為



(isopropyl) 、正丁基 (n-butyl) 、仲丁基 (sec-butyl) 、異丁基 (isobutyl) 、叔丁基 (tert-butyl) 、戊基 (pentyl) 、己基 (hexyl) 、環己基 (cyclohexyl) 、環戊基 (cyclopentyl) 、庚基 (heptyl) 、或辛基

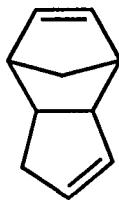
(octyl)) 。此外，該第二單體可例如為



【0018】 根據本發明實施例，該第一單體與該第二單體的莫耳比可介於約 1:99 至 99:1 之間，例如介於約 10:90 至 90:10 之間、介於約 20:80 至 80:20 之間、或介於約 30:70 至 70:30 之間。

【0019】 此外，根據本申請案實施例，上述組成物更包含

一第三單體，其中該第三單體可為

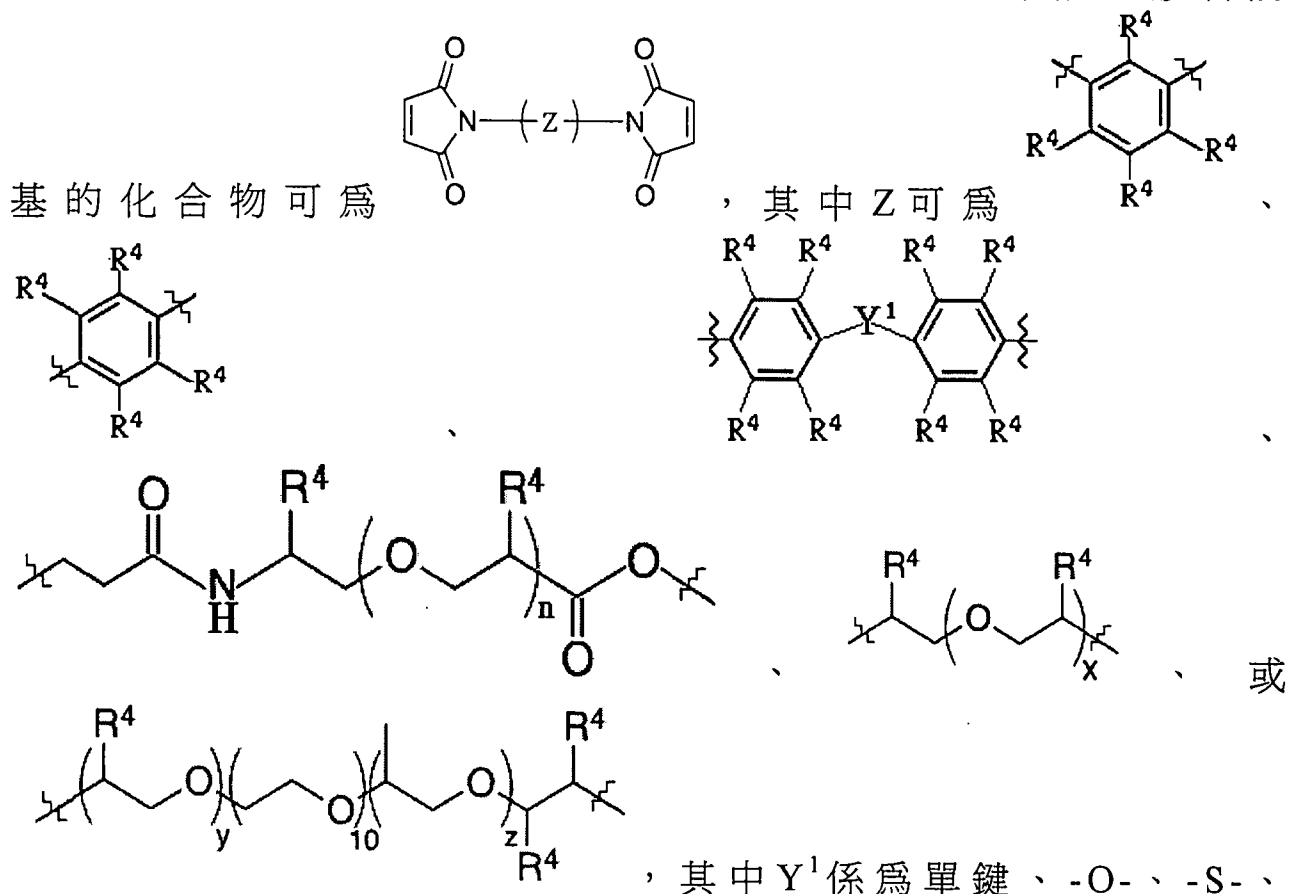


，且該第三單體與該第一單體及第二單體之總合的莫耳比係介於約 0.1:100 至 5:100 之間，例如：可介於約 0.5:100 至 4:100 之間、或介於約 0.5:100 至 3:100 之間。

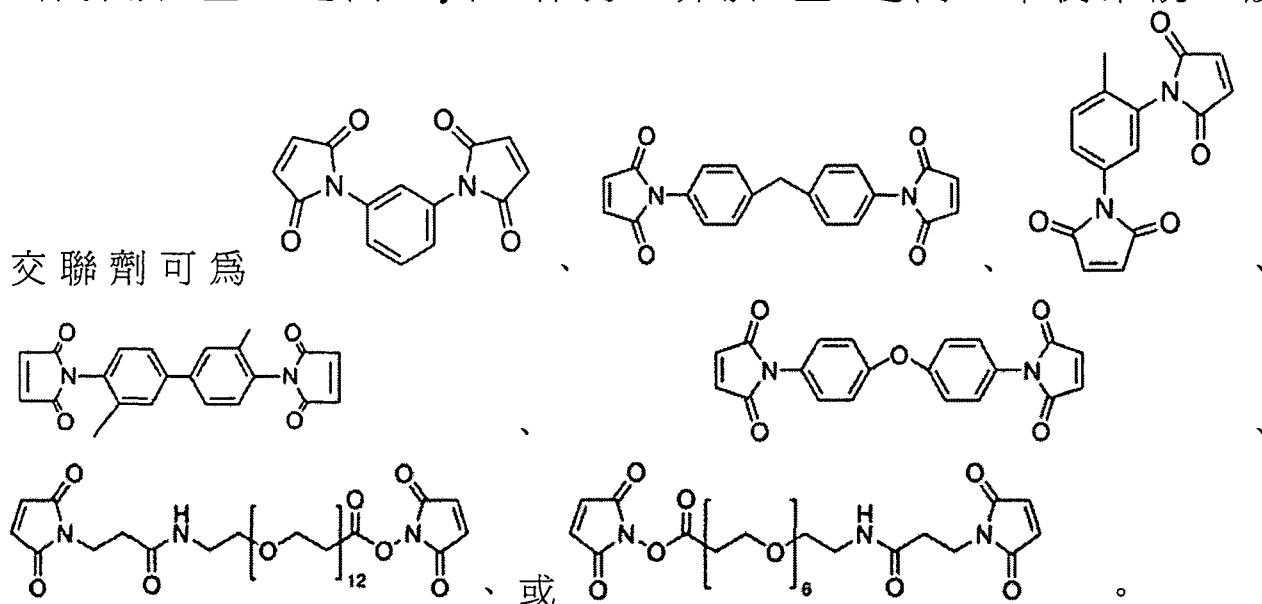
【0020】 根據本發明實施例，本發明所述聚合物可進一步應用於製備一離子交換膜。該離子交換膜的製備方法可包含以下步驟：首先提供一組成物，該組成物包含上述聚合物以及一

交聯劑。此外，該組成物亦可包含一溶劑，使得該組成物的固含量介於約5wt%至50 wt%之間。在該組成物中，該交聯劑可具有一重量百分比介於約1wt%至30wt%之間(例如：介於約5wt%至30wt%之間、或介於約5wt%至25wt%之間)，以該聚合物的總重為基準。接著，對該組成物進行混合及分散，將該組成物塗佈於一基材(如玻璃基板)上形成一塗層薄膜，於高溫下進行烘烤以除去大部分的溶劑後，再於高溫烘箱內烘烤，除去剩餘之殘存溶劑。最後，將所得膜層依序以氫氧化鉀水溶液與去離子水分別於室溫下浸泡1-3小時。烘乾後，得到本發明所述之離子交換膜。

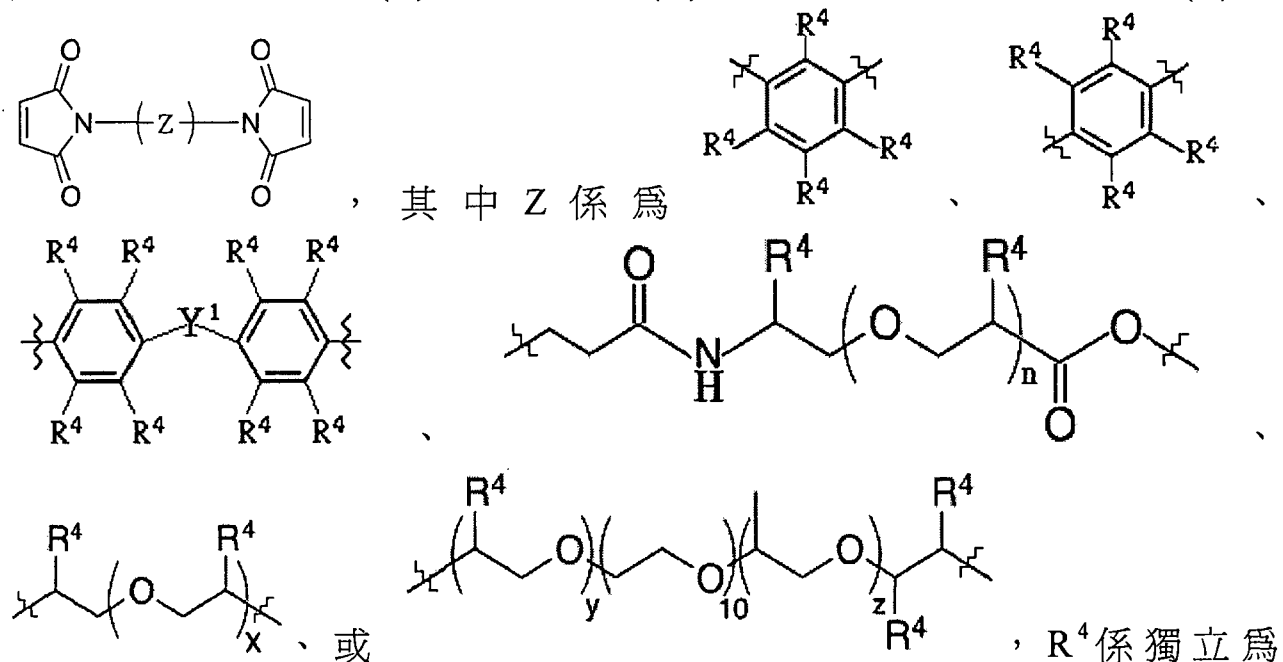
【0021】 上述交聯劑可為具有至少二個馬來醯亞胺官能基的化合物。舉例來說，該交聯劑可為具有二個馬來醯亞胺官能基的化合物。根據本發明實施例，該具有二個馬來醯亞胺官能



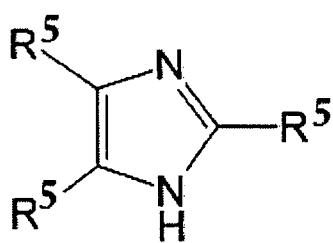
-CH₂-、或-NH-，R⁴係獨立為氫、或C₁₋₄的烷基；以及，n ≥ 1、x係介於1至12之間、y和z係獨立介於1至5之間。舉例來說，該



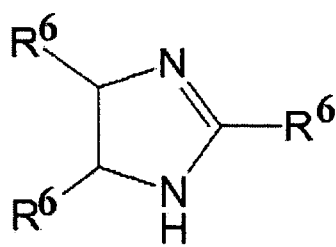
【0022】此外，根據本發明實施例，上述交聯劑亦可為具有至少二個馬來醯亞胺官能基的高分子型交聯劑。該高分子型交聯劑係起始物(a)與起始物(b)之反應產物，起始物(a)係



氫、或C₁₋₄的烷基；以及，n ≥ 1、x係介於1至12之間、y和z係獨立介於1至5之間；以及，該起始物(b)係具有式(III)或式(IV)所示之化合物

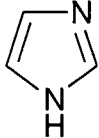
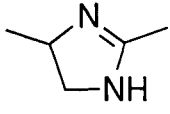


式(III)



式(IV)

，其中 R^5 係為氫、或 C_{1-4} 的烷基，以及 R^6 係為氫、或 C_{1-4} 的烷基。該起

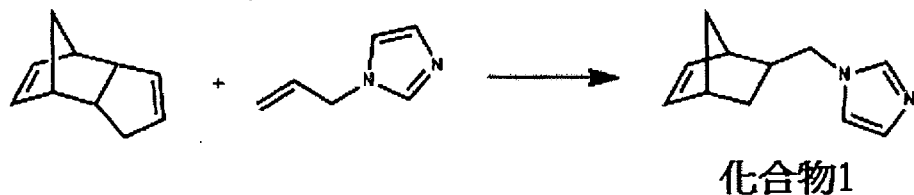
始物(b)可例如為 、或 。該高分子型交聯劑可與該聚合物形成具化學交聯的互穿結構，強化該離子交換膜的機械強度及尺寸安定性。

【0023】 以下藉由下列實施例來說明本發明所述之聚合物的製備方式，用以進一步闡明本發明之技術特徵。

【0024】 具有陽離子基團之單體的製備

【0025】 製備例 1

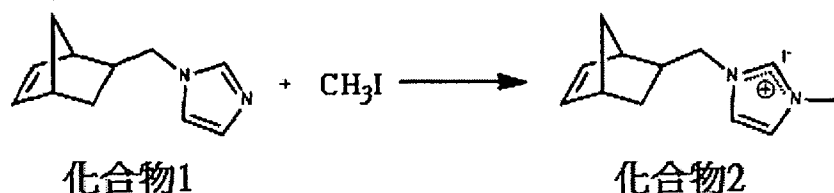
【0026】 將 10mL 之雙環戊二烯 (dicyclopentadiene)(0.074 mmol) 及 20.15mL 之 1-烯丙基咪唑 (1-allylimidazole)(0.186 mmol) 加入一高壓反應瓶中。於 180°C 下攪拌八小時後，以減壓分餾純化及管柱層析法純化(以乙酸乙酯(EA)及己烷(hexane)作為沖提液(乙酸乙酯：己烷 = 9：1))，得到化合物 1(無色透明黏稠液體)。上述反應之反應式如下所示：



【0027】 利用核磁共振光譜分析化合物 1，所得之光譜資訊如下： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.46 (d, $J = 15.3$, 1H), 6.98 (m, 2H), 6.12 (m, 2H), 3.79 (m, 2H), 2.66 (m, 3H), 1.89 (m, 1H),

1.33 (m, 2H), 0.62 (m, 1H)。

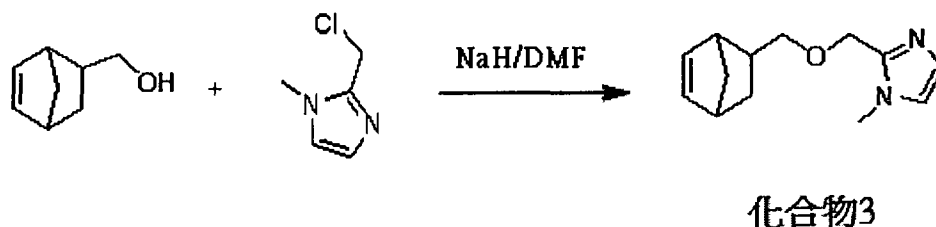
【0028】 接著，將0.5g之化合物1 (2.87 mmol)及0.268 mL之碘甲烷(methyl iodide) (4.30 mmol)加入一反應瓶中。於室溫下攪拌八小時後，抽乾多餘的碘甲烷，得到化合物2(黃色黏稠液體)。上述反應之反應式如下所示：



【0029】 利用核磁共振光譜分析化合物2，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.03 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 7.42 (m, 2H), 6.21 (m, 2H), 4.19 (m, 5H), 2.74 (m, 3H), 1.99 (m, 1H), 1.41 (m, 2H), 0.67 (m, 1H)。

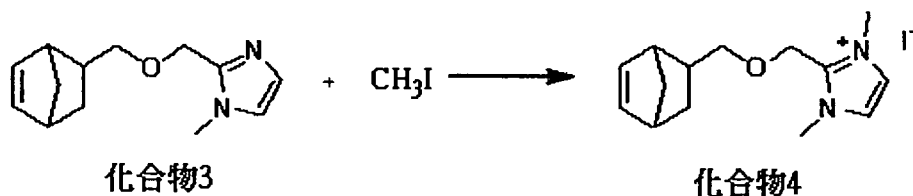
【0030】 製備例 2

【0031】 將15mL之二甲基甲醯胺(dimethylformamide、DMF)加入一反應瓶中。於0℃下，將1.7g之氫化鈉(NaH)(0.00427 mol)加入反應瓶中。接著，於0℃下加入2.122g之5-降冰片烯-2-甲醇(5-Norbornene-2-methanol) (0.0171 mol)於反應瓶中。充分攪拌後，再加2g之1-甲基-2-氯甲基咪唑(0.0154 mol)。攪拌12小時後，加入水進行中合反應後再以二氯甲烷進行萃取。移除溶劑後，經由減壓分餾純化得到化合物3。上述反應之反應式如下所示：



【0032】 利用核磁共振光譜分析化合物3，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.90 (s, 2H), 6.10-5.76 (m, 2H), 4.59-4.81 (m, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.51-3.00(m, 2H), 2.86-2.69(m, 2H), 2.33(m, 1H), 1.84-1.66 (m, 1H), 1.41-1.10(m, 2H), 0.47-0.43(m, 1H)。

【0033】 接著，將2g之化合物3 (9 mmol)溶於二氯甲烷中。接著，加入1 mL之碘甲烷(methyl iodide) (17 mmol)。於室溫下攪拌12小時後，抽乾多餘的碘甲烷及溶劑，得到化合物4(黃色黏稠液體)。上述反應之反應式如下所示：

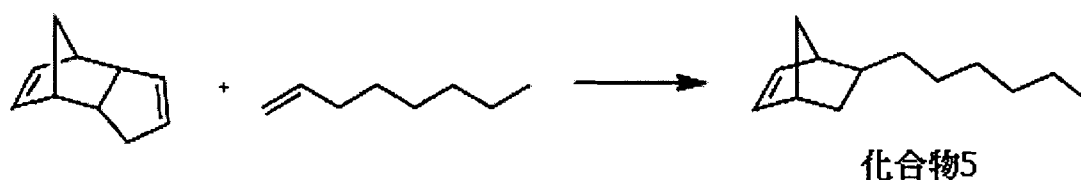


【0034】 利用核磁共振光譜分析化合物4，所得之光譜資訊如下：¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (s, 2H), 6.18-5.84(m, 2H), 4.90(s, 2H), 3.98(s, 6H), 3.68-3.20(m, 2H), 2.35(m, 1H), 1.86-1.78(m, 1H), 1.46-1.14(m, 4H), 0.52-0.51(m, 1H)。

【0035】 具有非離子基團之單體的製備

【0036】 製備例3

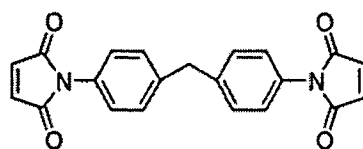
【0037】 將13.4mL之雙環戊二烯(dicyclopentadiene)(0.1 mmol)及36mL之1-辛烯(1-octene)(0.23 mmol)加入一高壓反應瓶中。於240°C下攪拌12小時後，以中性氧化鋁過濾掉黃色懸浮物。接著，以減壓分餾進行純化，得到化合物5(無色透明黏稠液體)。上述反應之反應式如下所示：



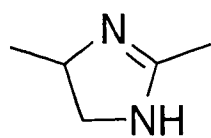
【0038】 利用核磁共振光譜分析化合物5，所得之光譜資訊如下： ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.08 (m, 1H, endo), 6.04 (m, 1H, exo), 5.90 (m, 1H, endo), 2.67-2.77 (m, 2H), 2.48 (m, 1H, exo), 1.97 (m, 1H, endo), 1.80 (m, 1H, endo), 1.14-1.38 (m, 11H), 0.82-0.90(m, 3H), 0.43-0.50(m, 1H, endo)。

【0039】 交聯劑之製備

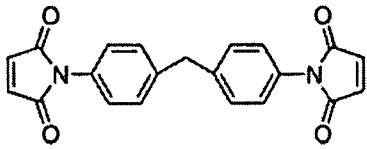
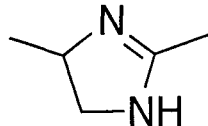
【0040】 製備例4



【0041】 將 2.73g 之



加入一反應瓶中，並加入 97g 二甲基乙醯胺 (DMAc) 中。充分攪拌後，在 100-150 $^{\circ}\text{C}$ 下反應 5-10 小時，得到高子型交

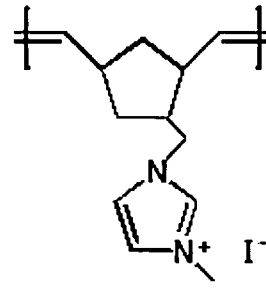
聯劑 (1)。( 與  莫耳比例為 2:1)。

【0042】 聚合物之製備

【0043】 實施例 1

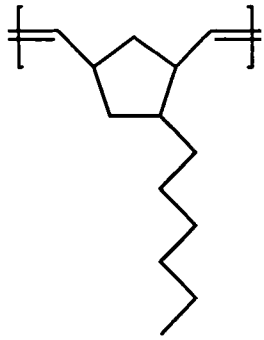
【0044】 在氮氣環境下，將 3.08g 之化合物 2 (9.74 mmole) 與 0.19g 之化合物 5 (1.08 mmole) 置於一反應瓶中，並加入 30 mL 之二氯甲烷加以溶解。接著，在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下將 Grubb's 溶液 (9.2mg、溶於 6mL 之二氯甲烷中) 慢慢加入反應瓶中。攪拌 4 小時後，將所得溶液慢慢加入 250 mL 的乙醚中。攪拌約 30 分鐘後，將溶液

移除，並以100mL的丙酮進行清洗，並將固體進行減壓乾燥，

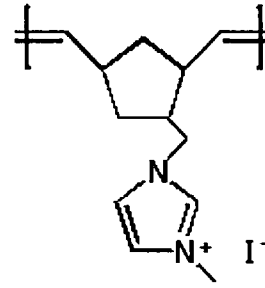


得到聚合物(1) (具有重複單元

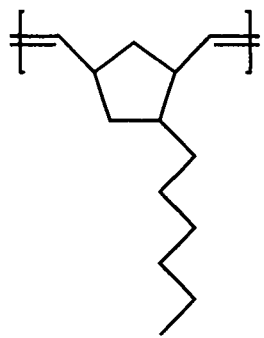
及重複單元



，其中重複單元



及重複單元

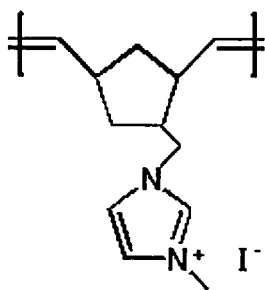


的數量比例約為9:1)。經量測後，該聚合物(1)之

數目平均分子量(Mn)約為110000、分子量分佈值(PDI)約為1.4。

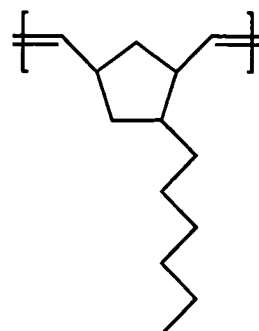
【0045】 實施例2

【0046】 如實施例1所述的方式進行，除了將化合物2及化合物5的莫耳比由約9:1調整為約8:2，得到聚合物(2) (其中重複



單元

及重複單元

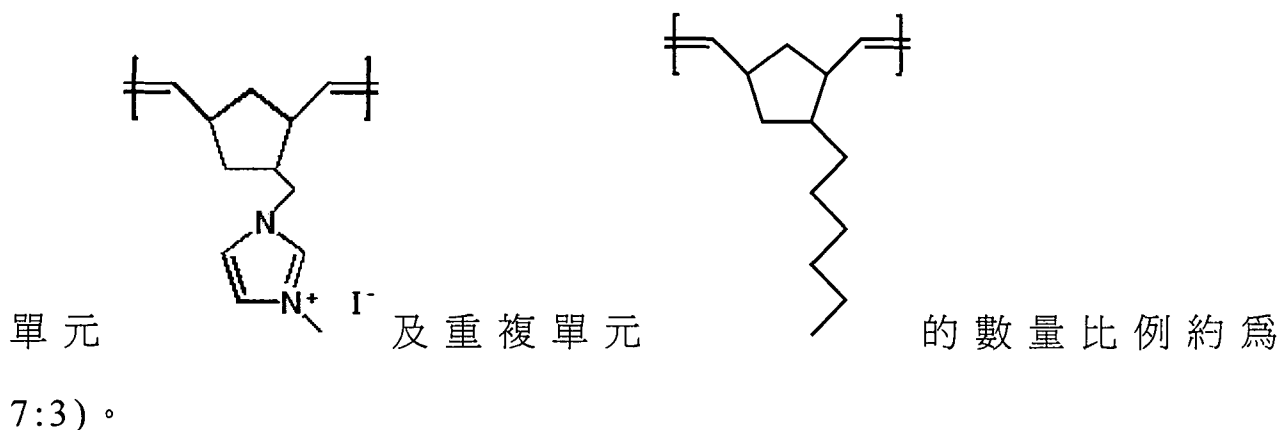


的數量比例約為

8:2)。

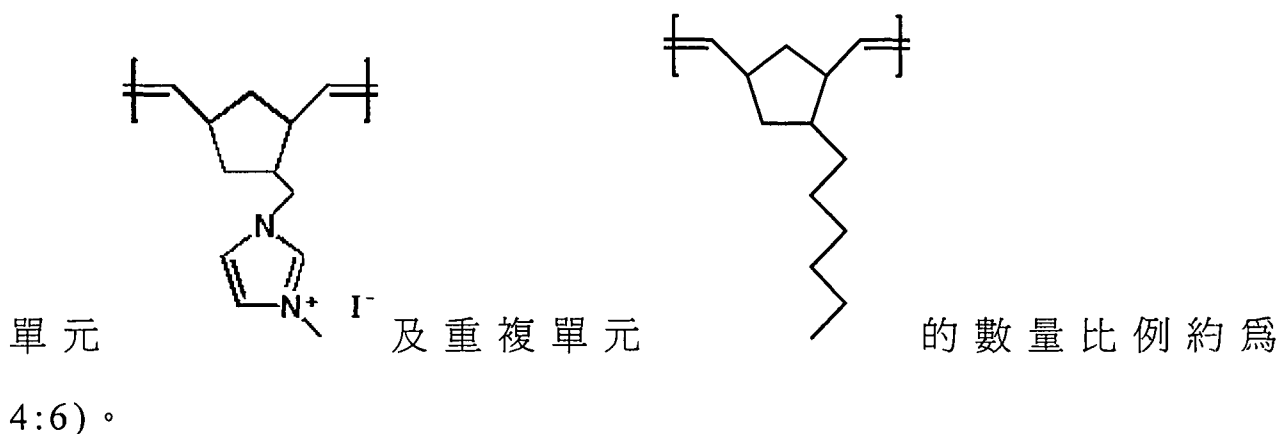
【0047】 實施例3

【0048】 如實施例1所述的方式進行，除了將化合物2及化合物5的莫耳比由約9:1調整為約7:3，得到聚合物(3) (其中重複



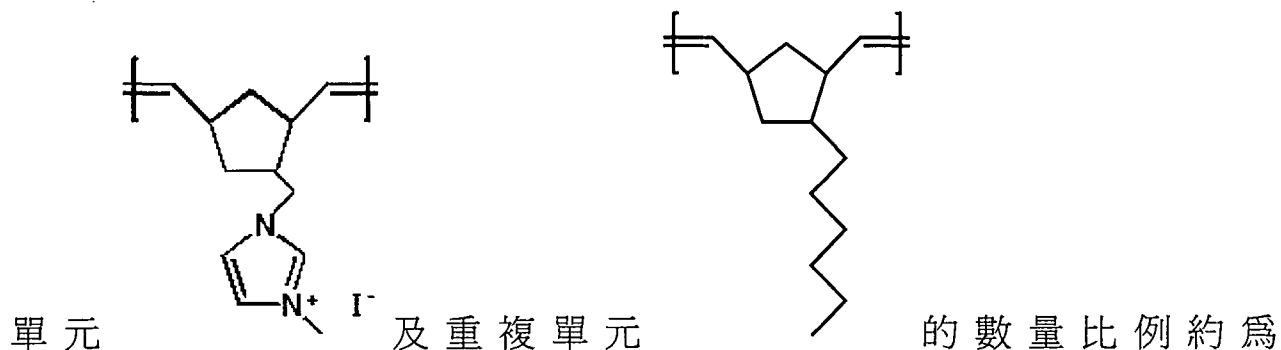
【0049】 實施例4

【0050】 如實施例1所述的方式進行，除了將化合物2及化合物5的莫耳比由約9:1調整為約4:6，得到聚合物(4) (其中重複



【0051】 實施例5

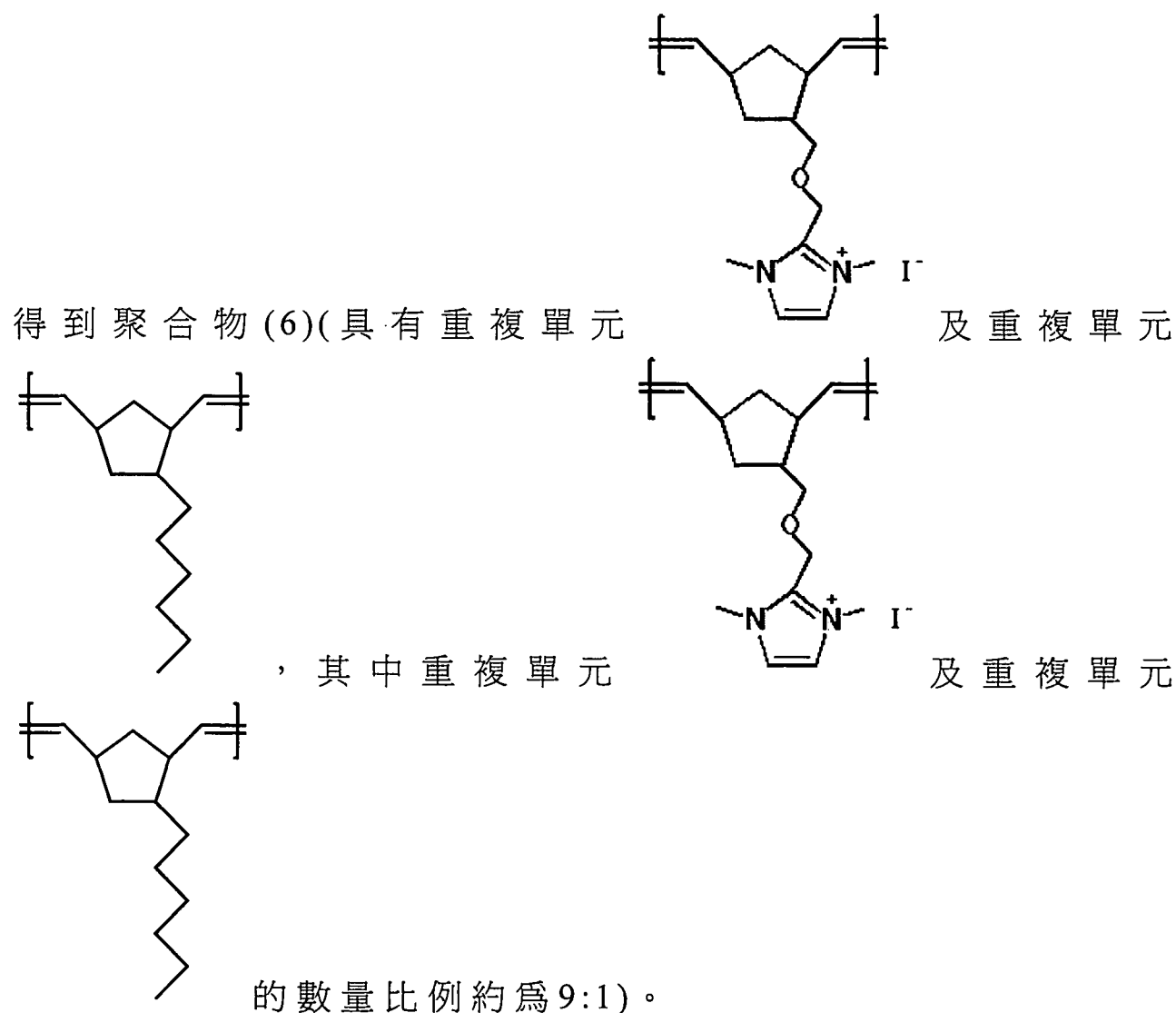
【0052】 如實施例1所述的方式進行，除了將化合物2及化合物5的莫耳比由約9:1調整為約2:8，得到聚合物(5) (其中重複



2:8)。

【0053】 實施例 6

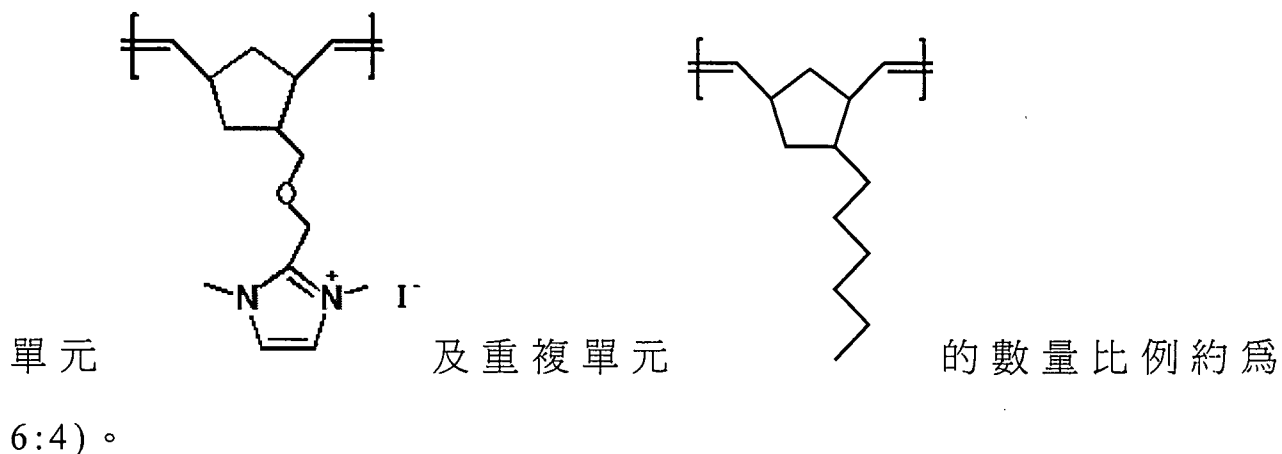
【0054】 在氮氣環境下，將 3.53g 之化合物 4 (9.74 mmole) 與 0.19g 之化合物 5 (1.08 mmole) 置於一反應瓶中，並加入 30 mL 之二氯甲烷加以溶解。接著，在 30°C 下將 Grubb's 溶液 (9.2mg、溶於 6mL 之二氯甲烷中) 慢慢加入反應瓶中。攪拌 4 小時後，將所得溶液慢慢加入 250 mL 的乙醚中。攪拌約 30 分鐘後，將溶液移除，並以 100mL 的丙酮進行清洗，並將固體進行減壓乾燥，



【0055】 實施例 7

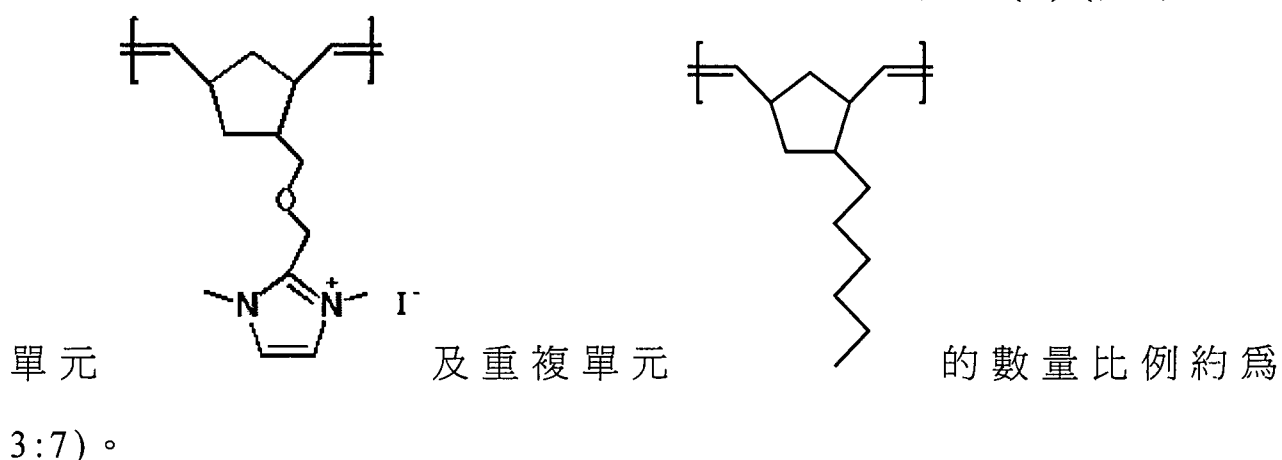
【0056】 如實施例 6 所述的方式進行，除了將化合物 4 及化

合物 5 的莫耳比由約 9:1 調整為約 6:4，得到聚合物 (7) (其中重複



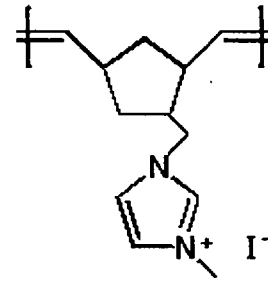
【0057】 實施例 8

【0058】 如實施例 6 所述的方式進行，除了將化合物 4 及化合物 5 的莫耳比由約 9:1 調整為約 3:7，得到聚合物 (8) (其中重複



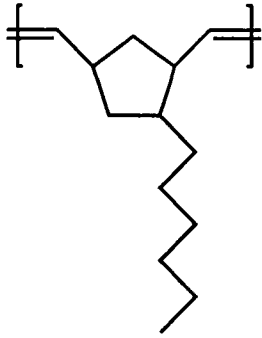
【0059】 實施例 9

【0060】 在氮氣系統下，將 3.08g 之化合物 2 (9.74 mmole)、0.19g 之化合物 5 (1.08 mmole)、以及 12mg 之雙環戊二烯 (dicyclopentadiene) (0.097 mmole) 置於一反應瓶中，並加入 30 mL 之二氯甲烷加以溶解。接著，在 30°C 下將 Grubb's 溶液 (9.2mg、溶於 6mL 之二氯甲烷中) 慢慢加入反應瓶中。攪拌 4 小時後，將所得溶液慢慢加入 250 mL 的乙醚中。攪拌約 30 分鐘後，將溶液移除，並以 100mL 的丙酮進行清洗，並將固體進行



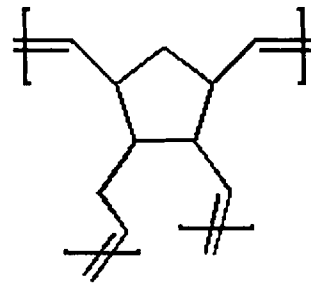
減壓乾燥，得到聚合物(9)(具有重複單元

、重複單

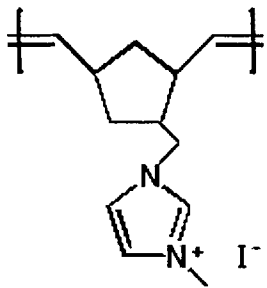


元

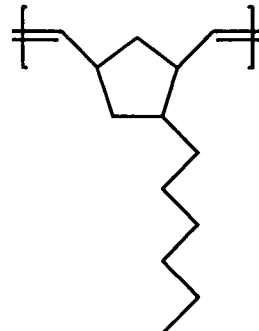
、以及重複單元



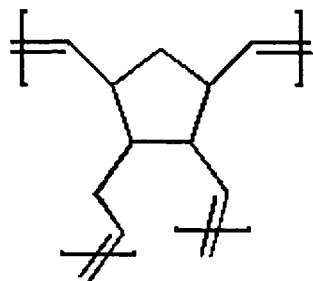
，其中重複單元



、重複單元



、及重複單元



的數量比例約為9:1:0.09)。

【0061】 陰離子交換膜之製備

【0062】 實施例10

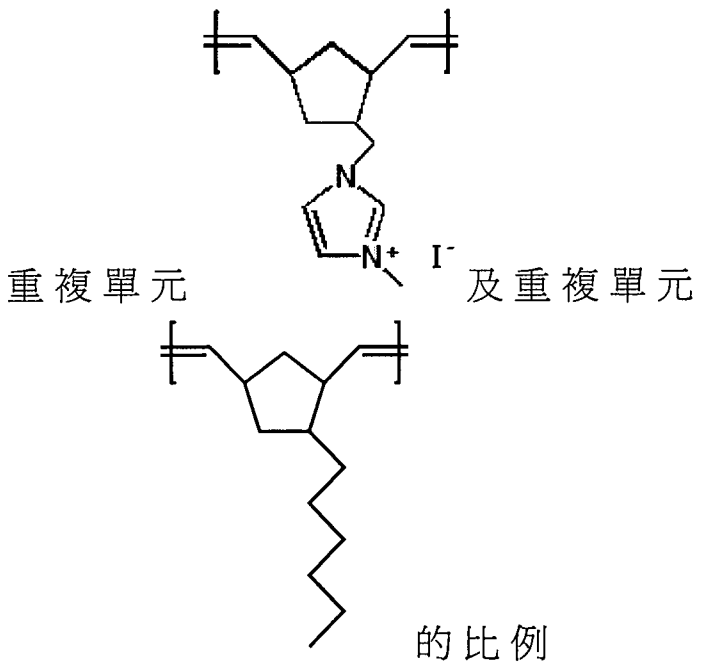
【0063】 將100重量份之聚合物(1)(由實施例1所製備)加入一反應瓶中，並加入667重量份之二甲基乙醯胺(dimethylacetamide、DMAc)加以溶解。接著，將10重量份之高分子交聯劑(1)(由製備例4所製備)加入反應瓶中。接著，以高速均質機進行混合分散，並進行除泡，得到一溶液。接著，將

該溶液以旋轉塗佈方式塗佈於一玻璃基板上，形成一塗層。接著，於40~150℃下進行烘烤以除去大部分的溶劑。接著，再於120~200℃下烘烤1~6小時，以除去剩餘之殘存溶劑。接著，將所得膜層依序以氫氧化鉀水溶液與去離子水各分別於室溫下處理1.5小時，去除殘餘溶劑。最後，得到陰離子交換膜(1)。量測該陰離子交換膜之離子導電度，結果如表1所示。

【0064】 實施例11-14

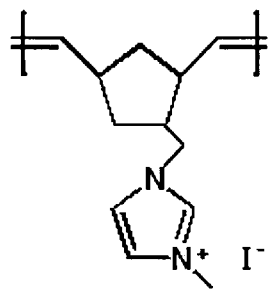
【0065】 實施例11-14如實施例10所述的方式進行，除了分別將聚合物(1)以聚合物(2)-(5)取代，得到陰離子交換膜(2)-(5)。接著，量測該陰離子交換膜(2)-(5)之離子導電度、尺寸變化率、及抗張強度，結果如表1所示。

【0066】 表1

		離子導電度 (S/cm)
陰離子交換膜(1)	9:1	0.13
陰離子交換膜(2)	8:2	--
陰離子交換膜(3)	7:3	0.06
陰離子交換膜(4)	4:6	0.05

陰離子交換膜(5)	2:8	0.005
-----------	-----	-------

【0067】 由表1可知，本發明所述陰離子交換膜，隨著離子性



重複單元()比例的增加，所得之陰離子交換膜也隨之具較高之離子導電度。

【0068】 實施例15

【0069】 實施例15如實施例12所述的方式進行，除了將所使用的高分子交聯劑(1)由10重量份降低至7重量份，得到陰離子交換膜(6)。接著，量測該陰離子交換膜(6)之抗拉強度、及破裂強度，結果如表2所示。抗拉強度及破裂強度測試方法係參照ASTM D882。

【0070】 實施例16

【0071】 實施例16如實施例12所述的方式進行，除了將所使用的高分子交聯劑(1)由10重量份增加至20重量份，得到陰離子交換膜(7)。接著，量測該陰離子交換膜(7)之抗拉強度、及破裂強度，結果如表2所示。

【0072】 實施例17

【0073】 實施例17如實施例12所述的方式進行，除了將所使用的高分子交聯劑(1)由10重量份增加至25重量份，得到陰離子交換膜(8)。接著，量測該陰離子交換膜(8)之抗拉強度、及破裂強度，結果如表2所示。

【0074】

	高分子型交聯劑 (重量份)	抗拉強度 (MPa)	破裂強度 (MPa)
陰離子交換膜(3)	10	25.59	36.57
陰離子交換膜(6)	7	32.51	44.35
陰離子交換膜(7)	20	30.19	45.77
陰離子交換膜(8)	25	35.22	47.32

【0075】 表 2

【0076】 由表2可知，隨著高分子型交聯劑導入量的增加，膜材的機械強度(抗張強度、yield stress)與破裂強度(break stress)亦隨之提昇。因此，基於表1及表2可得知，本發明所述之離子交換膜具有良好的離子傳導能力與機械強度。

【0077】 實施例 18

【0078】 將100重量份之聚合物(6)(由實施例6所製備)加入一反應瓶中，並加入667重量份之二甲基乙醯胺(dimethylacetamide、DMAc)加以溶解。接著，將10重量份之高分子交聯劑(1)(由製備例4所製備)加入反應瓶中。接著，以高速均質機進行混合分散，並進行除泡，得到一溶液。接著，將該溶液以旋轉塗佈方式塗佈於一玻璃基板上，形成一塗層。接著，於40~150°C下進行烘烤以除去大部分的溶劑。接著，再於120~200°C下烘烤1~6小時，以除去剩餘之殘存溶劑。接著，將所得膜層依序以氫氧化鉀水溶液與去離子水個分別於室溫下處理1.5小時，去除殘餘溶劑。最後，得到陰離子交換膜(9)。量測該陰離子交換膜之離子導電度、及尺寸變化率，結果如表3所示。

【0079】 實施例 19-20

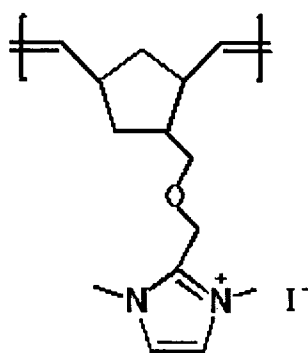
【0080】 實施例 19-20如實施例 18所述的方式進行，除了分別將聚合物(6)以聚合物(7)及(8)取代，得到陰離子交換膜(10)及(11)。接著，量測該陰離子交換膜(10)及(11)之離子導電度、及尺寸變化率，結果如表3所示。

【0081】

	離子導電度 (S/cm)	尺寸變化率(%) (在25°C下進行量測)		尺寸變化率(%) (在80°C下進行量測)	
		面積	厚度	面積	厚度
		陰離子交換膜(9)	0.09	20	9
陰離子交換膜(10)	0.02	0	13	0	4
陰離子交換膜(11)	0.004	15	6	4.5	21

【0082】 表 3

【0083】 由表3可得知，本發明所述陰離子交換膜，隨著離



子性重複單元()比例的增加，所得之陰離子交換膜也隨之具較高之離子導電度。此外，本發明所述之陰離子交換膜亦具有不錯的尺寸安定性。

【0084】 基於上述，本發明所述聚合物除了具有穩定的陽離子基團來增加聚合物的離子傳導能力外，亦在聚合物的設計上導入非離子基團，以提高聚合物的溶解度、機械強度、以及溶

劑選擇性。

【0085】 雖然本發明的實施例及其優點已揭露如上，但應該瞭解的是，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動、替代與潤飾。此外，本發明之保護範圍並未侷限於說明書內所述特定實施例中的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，任何所屬技術領域中具有通常知識者可從本發明揭示內容中理解現行或未來所發展出的製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟，只要可以在此處所述實施例中實施大抵相同功能或獲得大抵相同結果皆可根據本發明使用。因此，本發明之保護範圍包括上述製程、機器、製造、物質組成、裝置、方法及步驟。另外，每一申請專利範圍構成個別的實施例，且本發明之保護範圍也包括各個申請專利範圍及實施例的組合。

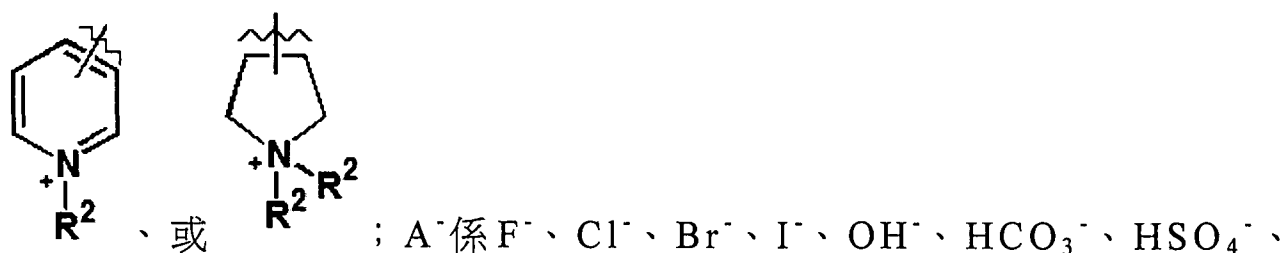
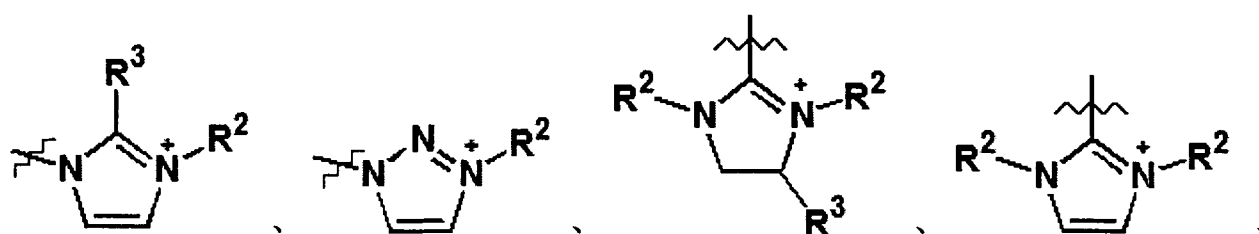
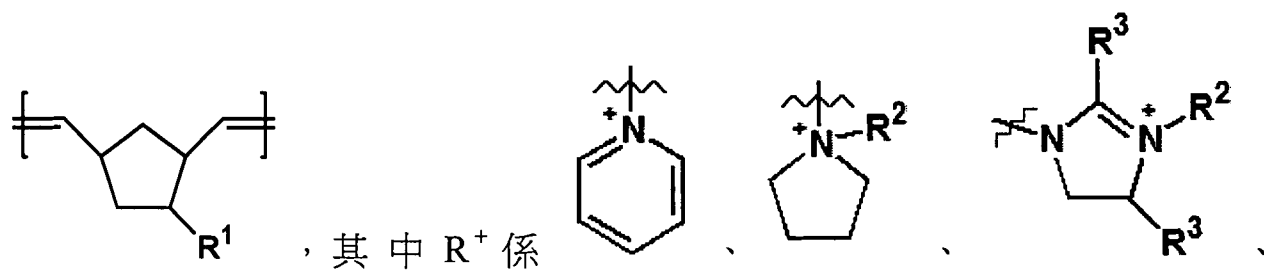
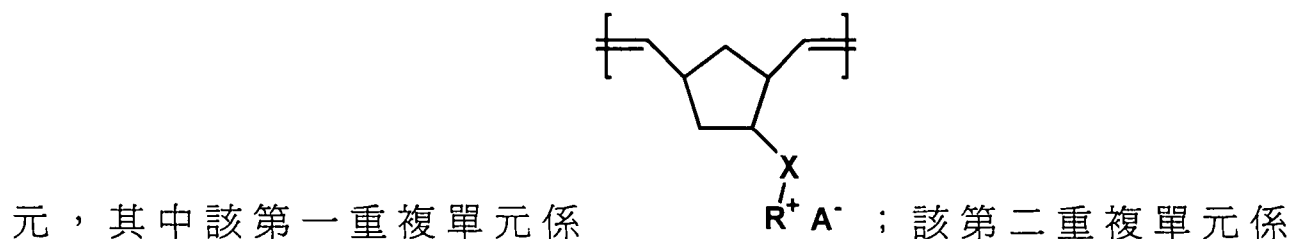
【符號說明】

【0086】

無。

申請專利範圍

1. 一種聚合物，包含一第一重複單元、及一第二重複單元



SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、或 $H_2PO_2^-$ ；X 係 $(-CH_2)_i Y (-CH_2)_j$ ，

i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數，Y 係 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH-；

R^1 係獨立為 C₁₋₈ 的烷基；以及， R^2 及 R^3 係獨立為氫、或 C₁₋₈ 的烷

基。

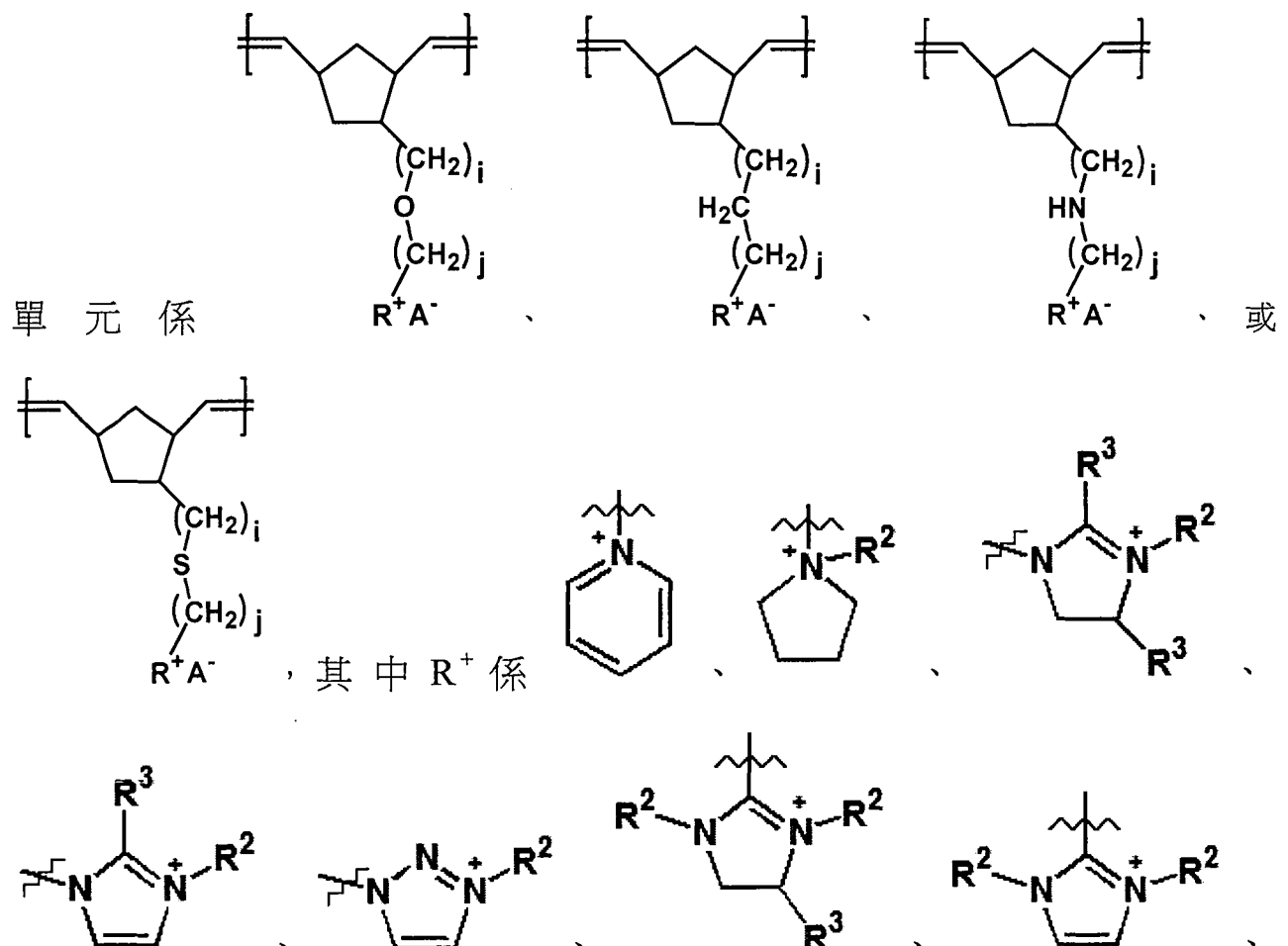
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中該第一重複單元與該第二重複單元的比係介於 1:99 至 99:1 之間。

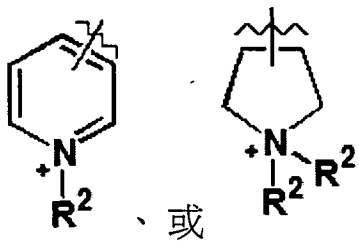
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中 R^1 係甲基

(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、叔丁基(tert-butyl)、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、環己基(cyclohexyl)、環戊基(cyclopentyl)、庚基(heptyl)、或辛基(octyl)。

4. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物，其中 R^2 及 R^3 係獨立為氫、甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、叔丁基(tert-butyl)、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、環己基(cyclohexyl)、環戊基(cyclopentyl)、庚基(heptyl)、或辛基(octyl)。

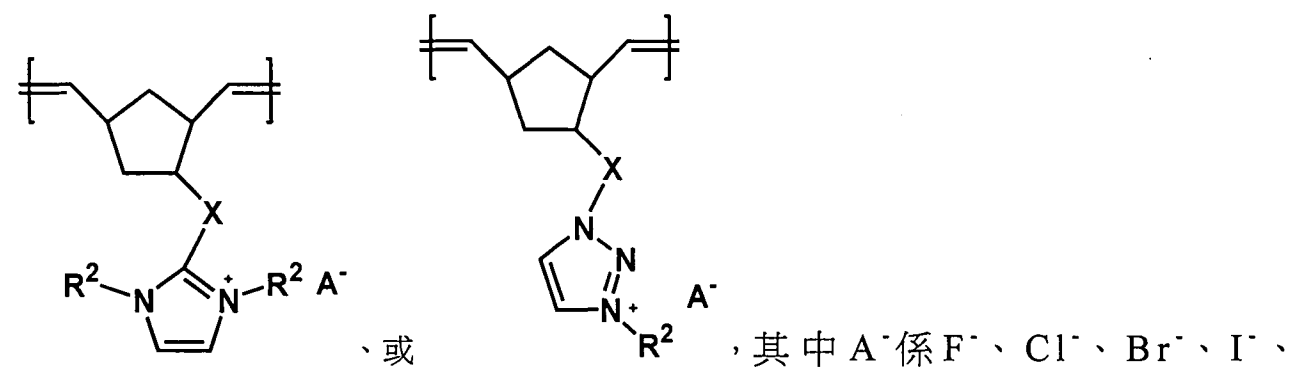
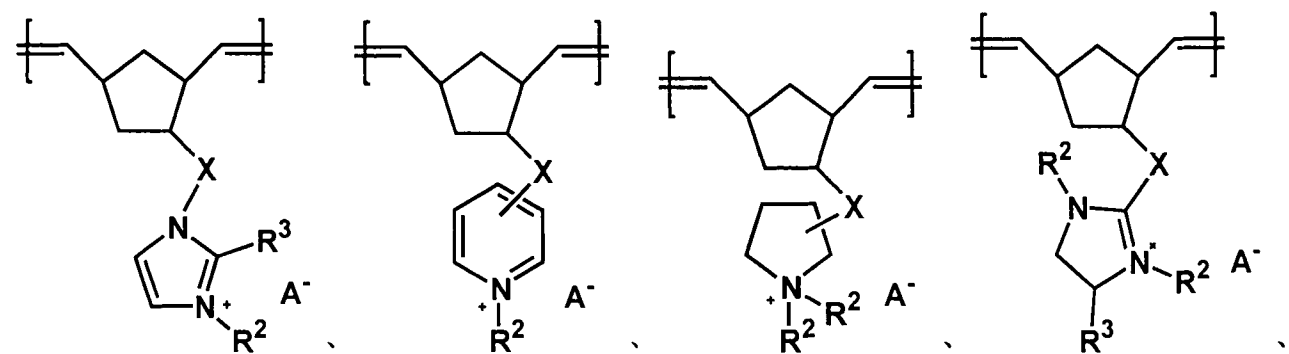
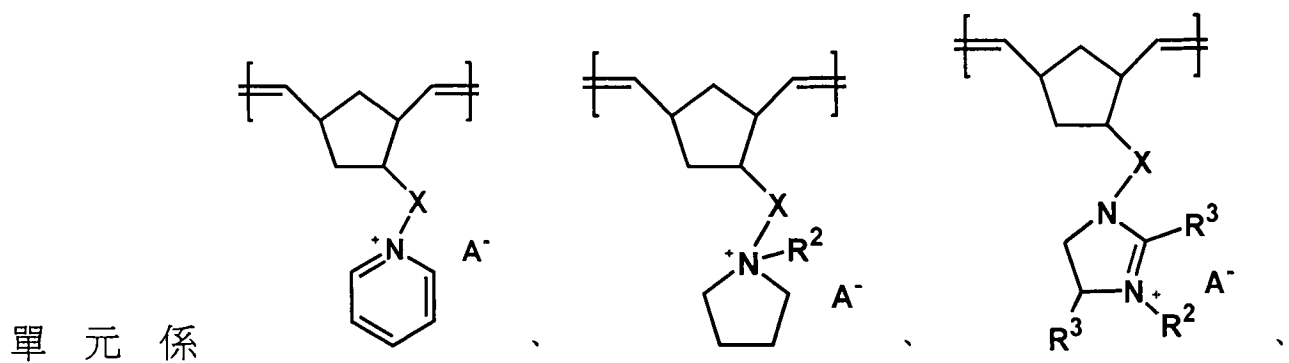
5. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物，其中該第一重複





、或 A^- 係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、或 $H_2PO_2^-$ ； i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數；以及， R^2 及 R^3 係獨立為氫、或 C_{1-8} 的烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中該第一重複

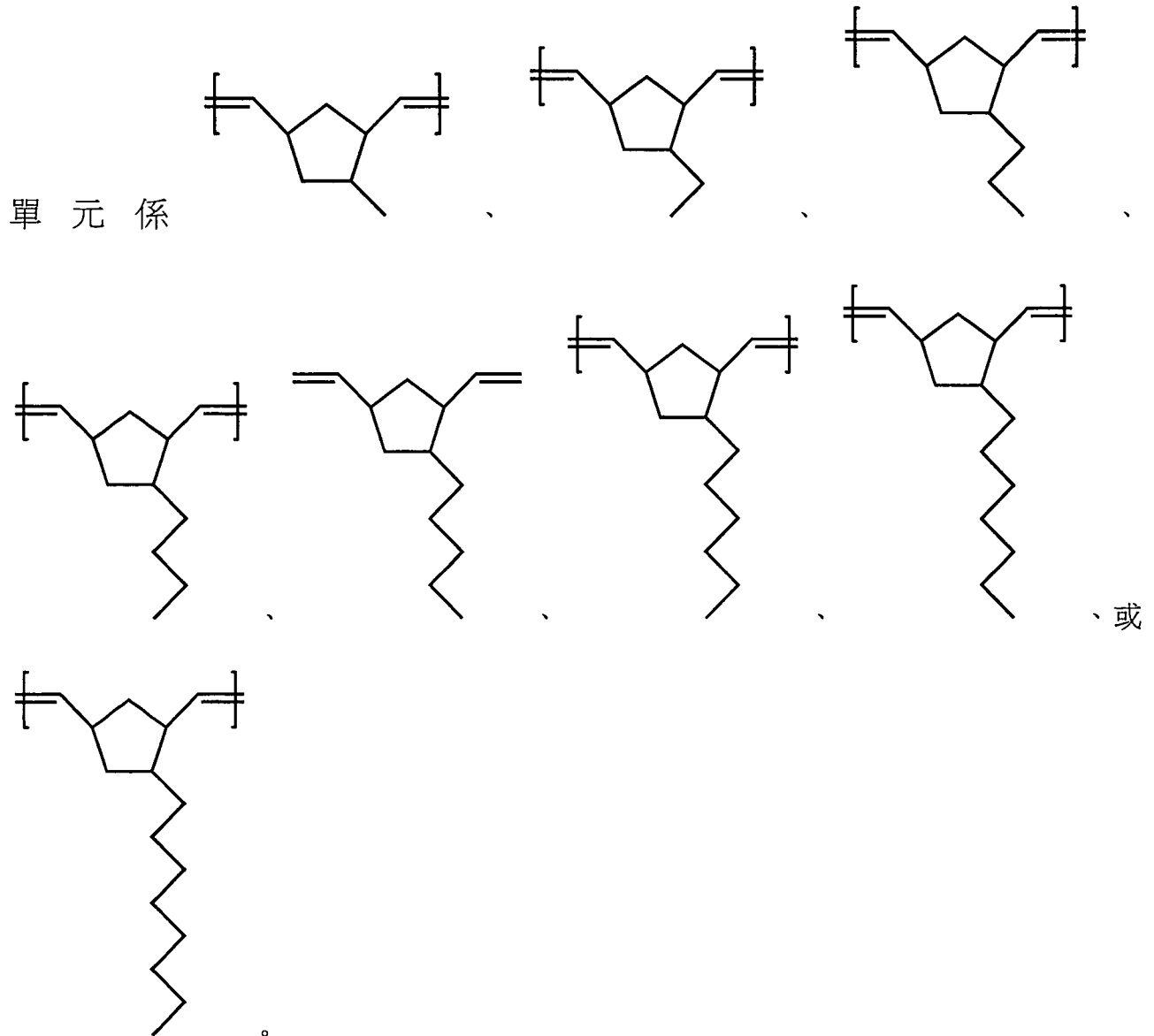


其中 A^- 係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、或 $H_2PO_2^-$ ；

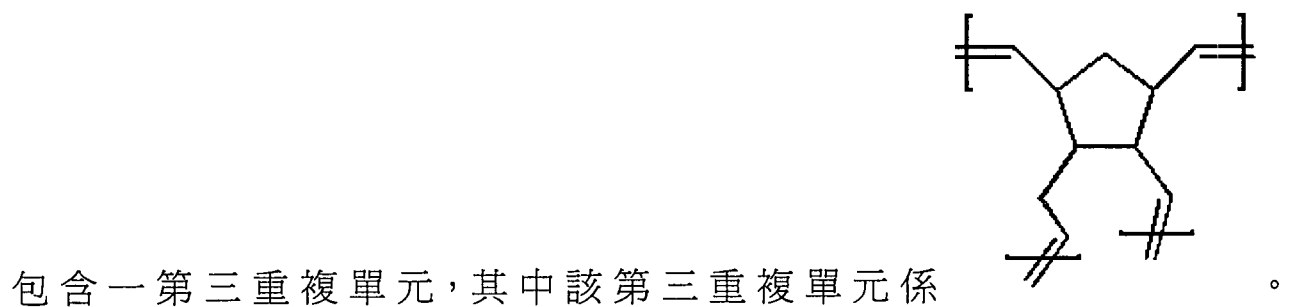
X 係 $(CH_2)_i Y (CH_2)_j$ ， i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數， Y 係為 $-O-$ 、

-S-、-CH₂-、或-NH-；以及，R²及R³係獨立為氫、或C₁₋₈的烷基。

7. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物，其中該第二重複



8. 如申請專利範圍第1項所述之聚合物，其中該聚合物更

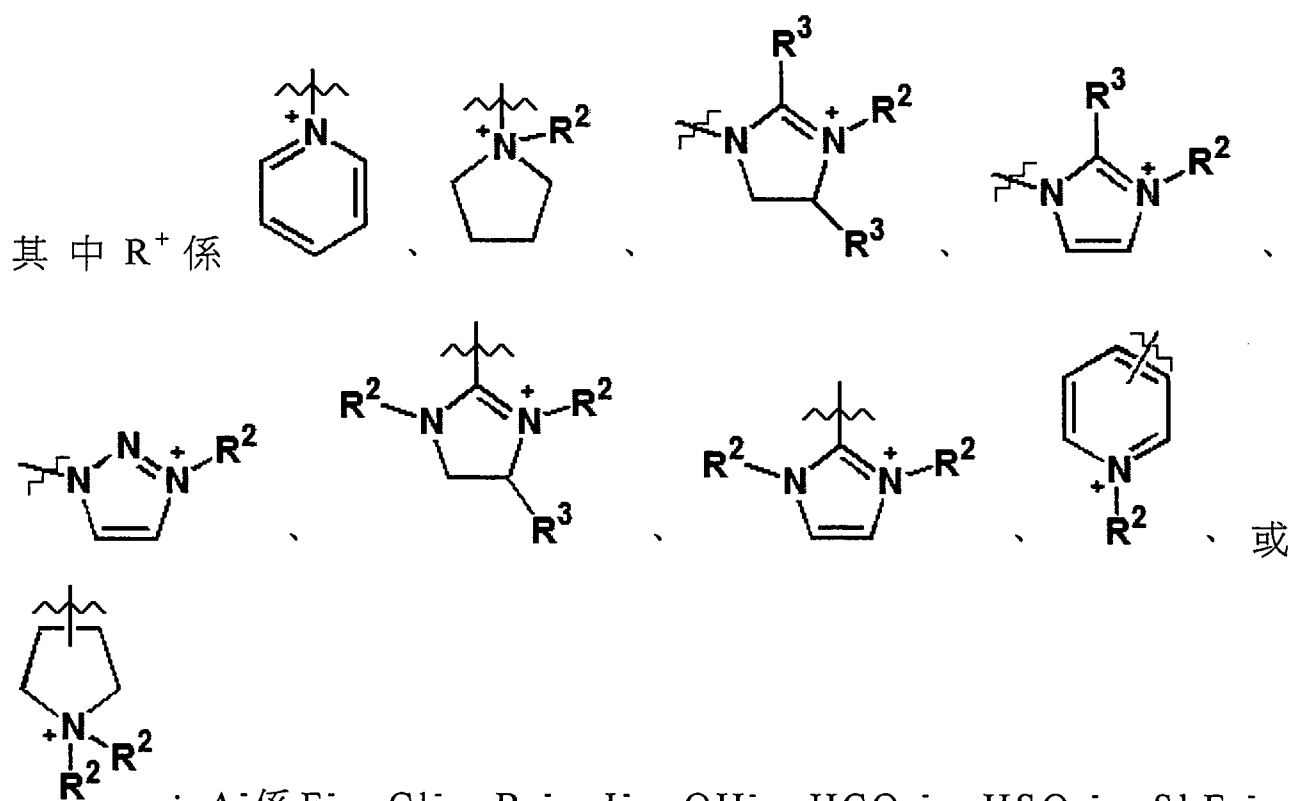
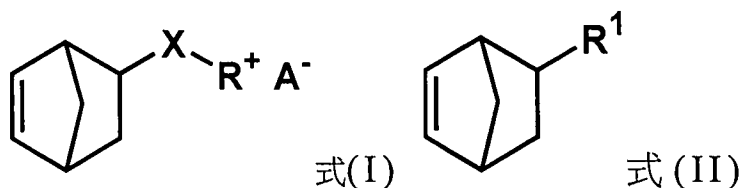


9. 如申請專利範圍第8項所述之聚合物，其中該第三重複

單元與該第一重複單元及第二重複單元之總合的比係介於0.1:100至5:100之間。

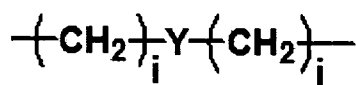
10. 一種聚合物的製備方法，包含：

對一組成物進行聚合反應，其中該組成物包含具有式(I)的第一單體、以及具有式(II)的第二單體



； A⁻ 係 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻、SbF₆⁻、

BF₄⁻、H₂PO₄⁻、H₂PO₃⁻、或 H₂PO₂⁻； X 係



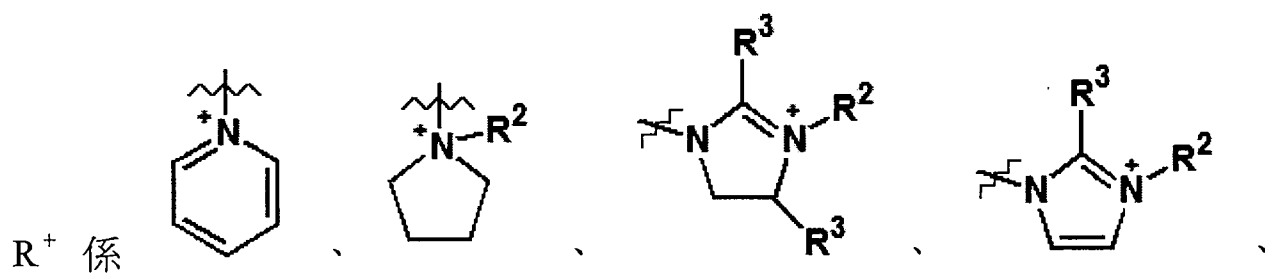
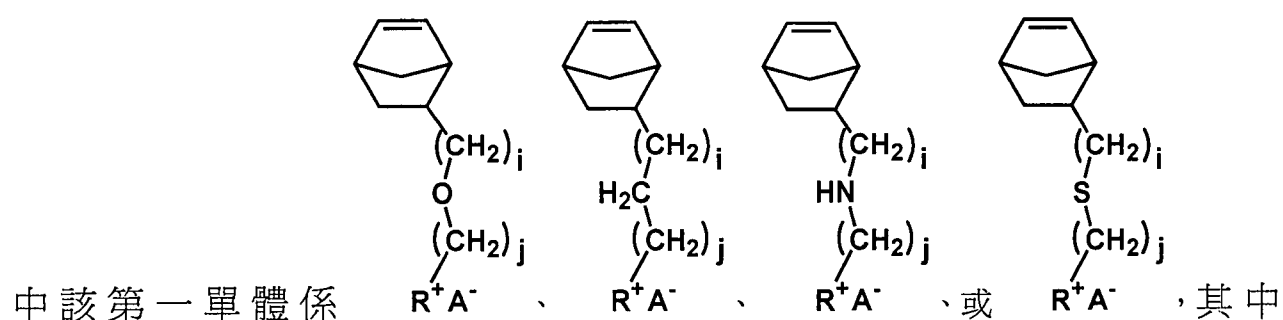
， i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數， Y 係 -O-、-S-、-CH₂-、或 -NH-； R¹ 係獨立為 C₁₋₈ 的烷基；以及， R² 及 R³ 係獨立為氫、或 C₁₋₈ 的烷基。

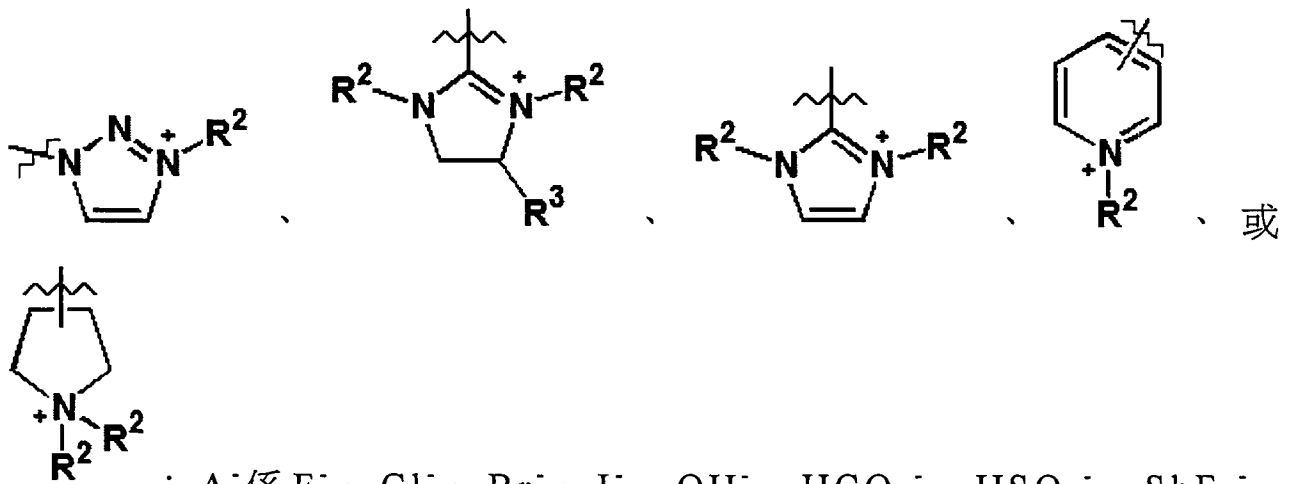
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之聚合物的製備方法，其中該第一單體與該第二單體的莫耳比係介於 1:99 至 99:1 之間。

12. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中 R^1 係甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、叔丁基 (tert-butyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、環己基 (cyclohexyl)、環戊基 (cyclopentyl)、庚基 (heptyl)、或辛基 (octyl)。

13. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其中 R^2 及 R^3 係獨立為氫、甲基 (methyl)、乙基 (ethyl)、丙基 (propyl)、異丙基 (isopropyl)、正丁基 (n-butyl)、仲丁基 (sec-butyl)、異丁基 (isobutyl)、叔丁基 (tert-butyl)、戊基 (pentyl)、己基 (hexyl)、環己基 (cyclohexyl)、環戊基 (cyclopentyl)、庚基 (heptyl)、或辛基 (octyl)。

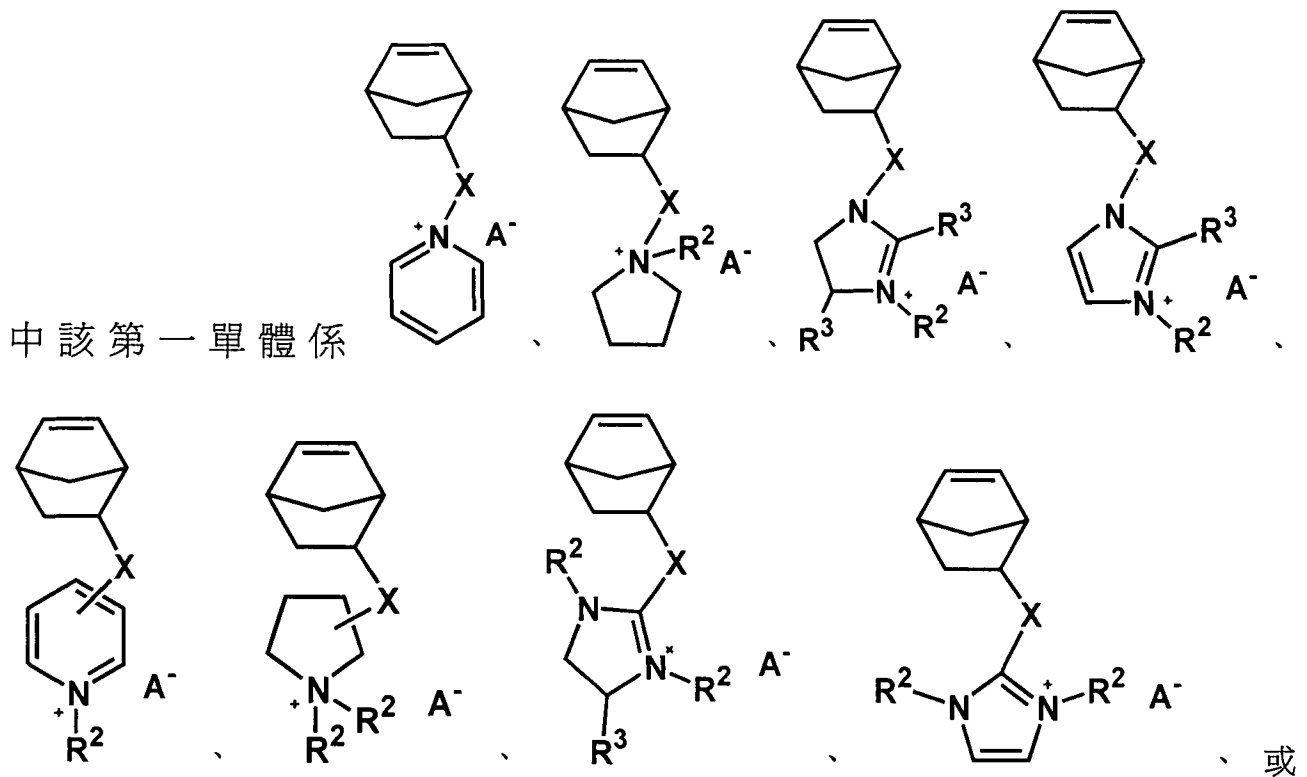
14. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其

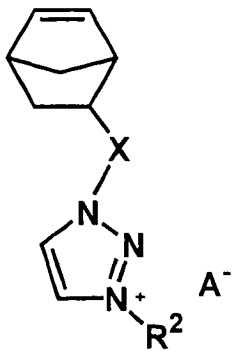




; A⁻係F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、HCO₃⁻、HSO₄⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、H₂PO₄⁻、H₂PO₃⁻、或H₂PO₂⁻；i及j係獨立為0、或1-6的整數；以及，R²及R³係獨立為氫、或C₁₋₈的烷基。

15. 如申請專利範圍第10項所述之聚合物的製備方法，其





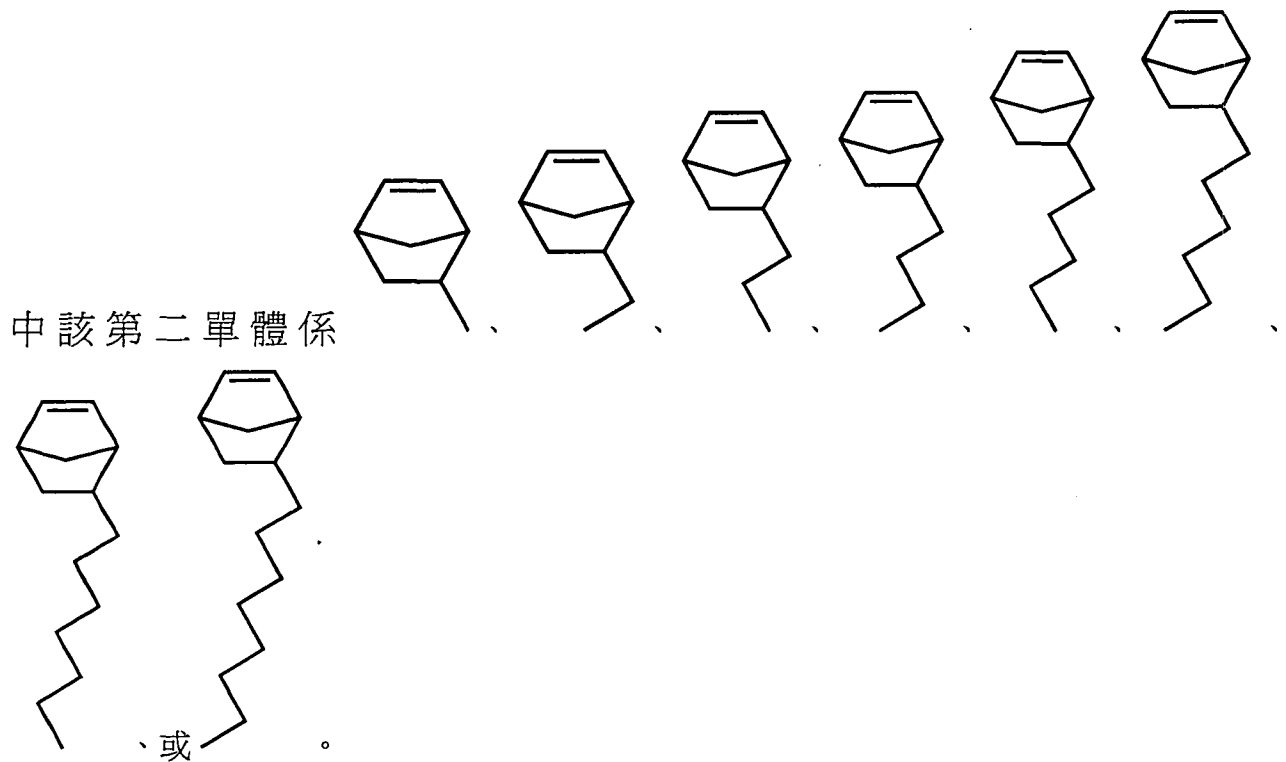
，其中 A^- 係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、

SbF_6^- 、 BF_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 $H_2PO_3^-$ 、或 $H_2PO_2^-$ ；X 係 $-(CH_2)_i-Y-(CH_2)_j-$ ，

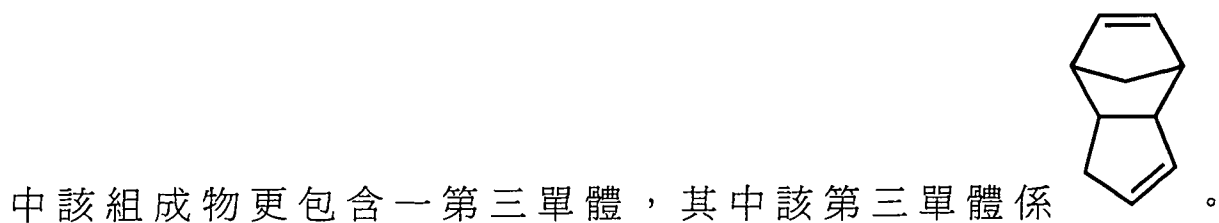
i 及 j 係獨立為 0、或 1-6 的整數，Y 係為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、或 $-NH-$ ；

以及， R^2 及 R^3 係獨立為氫、或 C_{1-8} 的烷基。

16. 如申請專利範圍第 10 項所述之聚合物的製備方法，其



17. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物的製備方法，其



18. 如申請專利範圍第 17 項所述之聚合物的製備方法，其

中該第三單體與該第一單體及第二單體之總合的莫耳比係介於0.1:100至5:100之間。