



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132669 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099146427

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/10 (2006.01)

C07C317/14 (2006.01)

C08F4/26 (2006.01)

C08F4/80 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/29

美國

61/290,572

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：堤斯雷 馬克 F TEASLEY, MARK F. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 36 頁

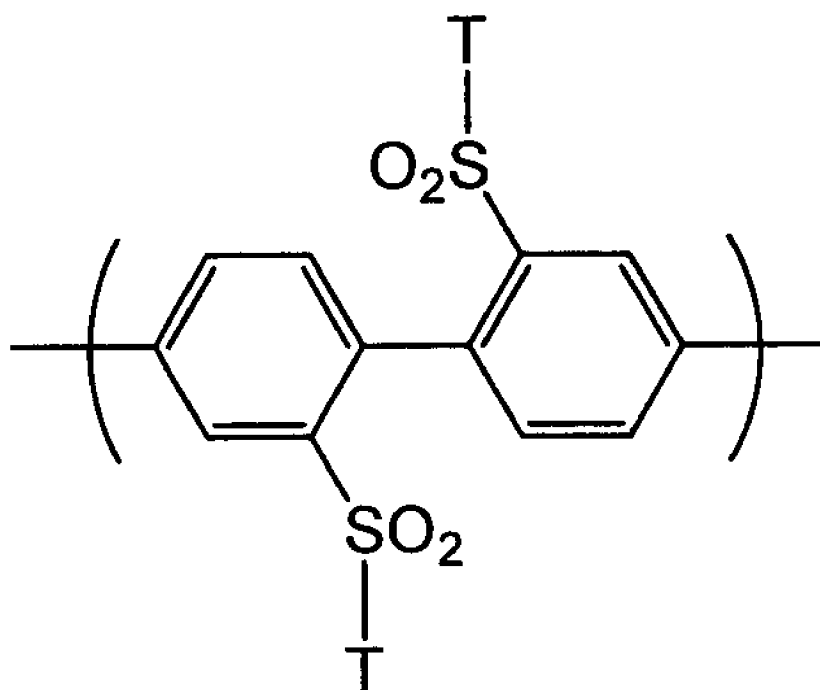
(54)名稱

聚伸芳基聚合物及其製備方法

POLYARYLENE POLYMERS AND PROCESSES FOR PREPARING

(57)摘要

所提供者為含磺之聚伸芳基聚合物。亦提供者為用於製備該些聚合物之單體與方法。該些聚伸芳基聚合物係適用於作為工程聚合物。



(I)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132669 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：099146427

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C08G61/10 (2006.01)

C07C317/14 (2006.01)

C08F4/26 (2006.01)

C08F4/80 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/29

美國

61/290,572

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：堤斯雷 馬克 F TEASLEY, MARK F. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 36 頁

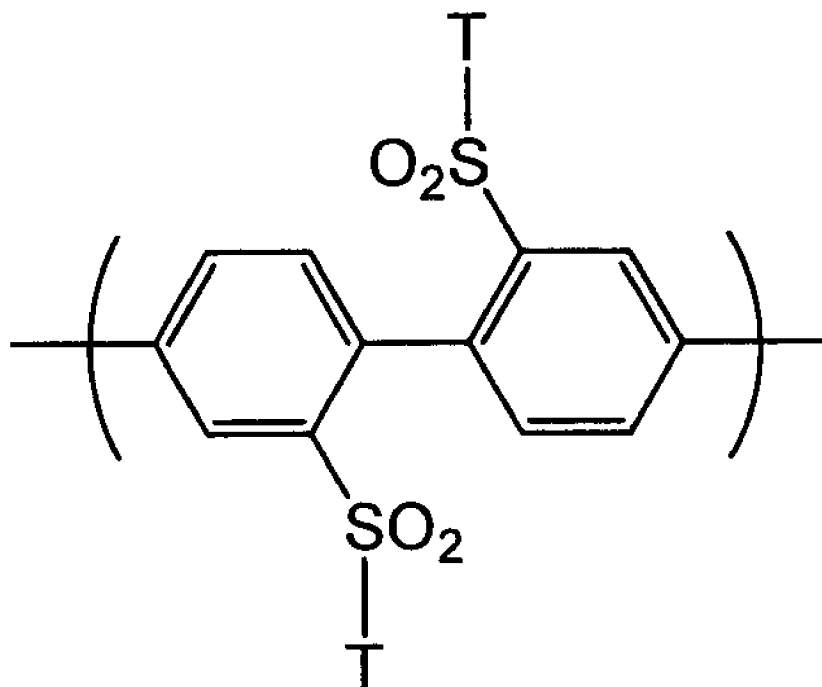
(54)名稱

聚伸芳基聚合物及其製備方法

POLYARYLENE POLYMERS AND PROCESSES FOR PREPARING

(57)摘要

所提供者為含磺之聚伸芳基聚合物。亦提供者為用於製備該些聚合物之單體與方法。該些聚伸芳基聚合物係適用於作為工程聚合物。



(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係針對可用於作為工程聚合物之聚伸芳基聚合物，以及用於製備該些聚合物之方法與單體。

【先前技術】

高性能聚合物(HPP)在工程聚合物市場中為一快速成長的部分。這些聚合物在嚴苛之操作條件下仍提供優異性質，此得力於其高溫安定性、化學抗性、高抗張性與耐磨性。然而，現存聚合物各有其優劣之處。一般而言，熱塑性HPP可為半晶質或非晶質，而前者典型為提供優越之化學抗性與耐磨性，後者則提供優越之耐熱性與機械韌度。最常見之半晶質HPP為聚伸苯基硫醚(polyphenylene sulfide)、液晶聚酯與聚醚酮，而最常見之非晶質HPP為聚醚砜與熱塑性聚醯亞胺。這些聚合物典型為填充有玻璃纖維、碳纖維、石墨與其他材料作為強化材料，以改良其抗張性、尺寸安定性與耐磨性。

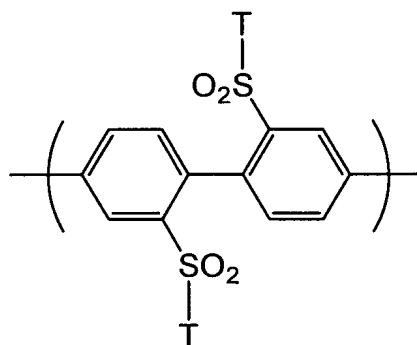
一種特別的新穎類型之HPP為自強化聚伸苯基(SRP)，其為一種非晶質聚合物且具有許多半晶質聚合物之特性。SRP提供抗張性、耐磨性、化學抗性與熱安定性之獨特組合。其高性能之關鍵為剛性棒狀伸苯基主鏈(rigid-rod phenylene backbone)，不再需要進一步之纖維強化。該聚伸苯基主鏈可經苯基酮基團取代，以使其變為非晶質並且能夠用於熱處理。例如，Wang and Quirk, *Macromolecules*, 1995, 28 (10), p. 3495揭示由於在2,5-二氯二苯基酮聚合期間於該聚合物主鏈中引入頭尾紊亂(head-tail disorder)，因而

使聚(2,5-二苯基酮)被認為是非晶質，並且此其雜亂程度會影響該聚合物之玻璃轉移溫度(Tg)。

由於SRP之酮型式已為非晶質，但又保留許多半晶質HPP(SRP之磺型式，例如聚(2,5-二苯基磺)(PDS))之特性，因此具有潛力擴展其整組性質而無減損通常因半晶質性所造成者，並且擴展其實用性至目前僅有高性質聚醯亞胺產品能達成要求之應用。然而，成功用於聚(2,5-二苯基酮)之聚合條件無法生產高分子量PDS。

【發明內容】

本發明之一種態樣為一聚合物，其包含式(I)重複單元：

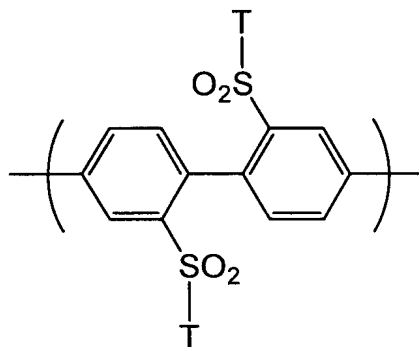


(I)

其中T為一龐大(bulky)芳族基團。

【實施方式】

所揭露者為一聚合物，其包含式(I)重複單元：



(I)

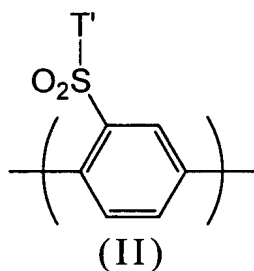
其中T為一龐大芳族基團。該重複單元可稱為一剛性棒狀聚伸芳基(polyarylene)；然而其較典型之剛性棒狀聚伸苯基具有較高程度之結構秩序(structural order)，此係肇因於其對稱性地間位二取代之伸聯苯基(biphenylene)結構。

所謂龐大芳族基團意指一芳族碳環基團，其具有一單環(例如苯基)、多個環(例如聯苯)或多個縮合環(其中至少一個為芳族，例如1,2,3,4-四氫萘基、萘基、蒽基或菲基)。該龐大芳族基團可選擇性地經一非反應性基團，例如烷基、其他芳族基團以及其他非反應性之官能基，例如醚，予以取代。在一實施例中，T為苯基。

術語「聚合物」意欲包括均聚物、共聚物與三聚物。

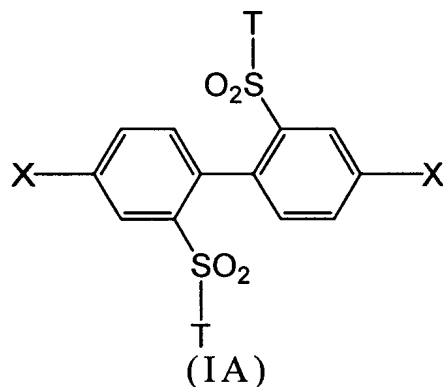
該聚合物可具有數平均分子量(M_n)為至少約5,000，或至少約15,000，或至少約19,000。該聚合物亦可具有重量平均分子量(M_w)為至少80,000，或至少200,000。

在一實施例中，該聚合物為一均聚物。在另一實施例中，該聚合物為一共聚物，含有其他重複單元。此類其他重複單元可維持該包含式(I)重複單元之聚合物之伸聯苯基主鏈之剛性棒狀性質，或者可引入不同程度之撓性。合適之剛性棒狀重複單元可具有相似之化學組成與結構，以保有該包含式(I)重複單元聚合物之物理性質，或者可為相異以引入該聚合物之加工與/或預期應用之額外所需性質。在一實施例中，該聚合物可額外包含式(II)重複單元：



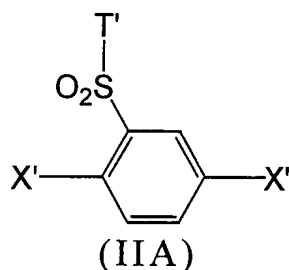
其中 T' 為一龐大芳族基團。在一實施例中，T' 為苯基。這些實施例在該聚合物之伸苯基重複單元中引入足夠之頭尾雜亂，以修改其物理性質同時保有其剛性棒狀結構。同時包含式 (I) 與式 (II) 重複單元之聚合物可具有數平均分子量 (M_n) 為至少約 5,000，或至少約 9,000，或至少約 60,000。該聚合物亦可具有重量平均分子量 (M_w) 為至少 40,000，或至少 300,000。

一適於製備包含式 (I) 重複單元之聚合物的單體為式 (IA) 化合物：



其中 T 為如上所述而 X 獨立為 Br 或 Cl (典型為 Cl)，並且具有較典型剛性棒狀聚伸苯基為高程度之結構秩序，此係肇因於其對稱性間位二取代之伸聯苯基結構。

一適於製備包含式 (II) 重複單元之聚合物的單體為式 (IIA) 化合物：



其中 T' 為如上所述而 X' 獨立為 Br 或 Cl (典型為 Cl)。雖然該磺基團就經鹵化物基團之一者而言為鄰位取代，但在與式 (IA) 間位取代單體共聚合期間可獲得高分子量。

該包含式 (I) 重複單元與式 (II) 重複單元之聚合物可為嵌段、雜亂或交替共聚物。

式 (IA) 與 (IIA) 單體可反應以形成較大之單體性單元，而後其可單獨或與其他單體一起聚合以形成本文中所揭露之聚合物。例如，一共聚物 $(-A-)_x(-B-)_y$ 可藉由共聚合單體 X-A-X 與單體 X-B-X 而形成，或藉由形成較大單體 X-A-B-X 並聚合此單體而形成。在這兩種情況下，所生成聚合物被認為是一衍生自單體 X-A-X 與單體 X-B-X 之共聚物。

式 (IA) 與 (IIA) 單體及用以製備該些單體之反應物可商購取得，或使用任何該項技術領域中之習知方法或本文中所揭示者來製備。

該聚合物中單體性單元數目之實際上限，係部分取決於一聚合物在一特定溶劑或溶劑類型中之所欲溶解度。隨著單體性單元之總數增加，該聚合物之分子量亦增加。通常預期分子量增加會降低該聚合物在一特定溶劑中之溶解度。此外，在一實施例中，在一聚合物於一給定溶劑中變為實質上不溶時，此時之單體性單元數目係部分與該單體

結構有關。例如，若所生成聚合物在聚合過程中變得剛性過大且伸聯苯基重複單元由於T之結構過於結構規律，一由二取代伸聯苯基為基礎之單體所構成之聚合物可在一有機溶劑中變為實質上不溶。在另一實施例中，在一共聚物於一給定溶劑中變為實質上不溶時，此時之單體性單元數目係部分與該共單體之比例有關。作為另一實例，當二取代伸聯苯基單體性單元與取代伸苯基單體性單元之比例過大時，一由數種剛性單體所構成之共聚物可在一有機溶劑中變為不溶。聚合物分子量、聚合物與共聚物組成與溶劑之選擇，皆屬於熟悉該項技術領域者之知識範圍。

本文中所述之聚合反應通常可藉由合成途徑而進行，在此些途徑中該些單體之脫離基團在碳-碳鍵形成反應中消除。此類碳-碳鍵形成反應典型為由一含有中性配位基之零價過渡金屬錯合物所媒介。在一實施例中，該零價過渡金屬錯合物含有鎳或鈹。如本文中所用者，所謂「錯合物」意指一種或以上之金屬陽離子連同相關之陰離子與/或中性配位基。

中性配位基定義為當其形式上在其封閉殼層電子能階由金屬上移除時，電價為中性之配位基。中性配位基含有至少一能夠與該過渡金屬鍵結之孤電子對、 π 鍵(pi-bond)或 σ 鍵(sigma bond)。對於本文中所述之方法而言，該中性配位基亦可為兩種或以上之中性配位基的組合。當有超過一個中性配位基透過一鍵結或一烴基(hydrocarbyl)、經取代烴基或一官能基鏈(functional group tether)連接時，中性

配位基亦可為多牙配位基。一中性配位基可為另一金屬錯合物(相同或不同)之取代基，以使多個錯合物鍵結在一起。中性配位基可包括羰基、硫羰基、碳烯(carbenes)、碳炔(carbynes)、烯丙基、烯類、烯烴、氰化物、腈、一氧化碳、含磷化合物如磷化物、膦或亞磷酸鹽、乙腈、四氫呋喃、三級胺(包括雜環胺)、醚、酯、磷酸鹽、氧化膦與氧化胺。

可用於製備該聚合物之三種基於零價過渡金屬化合物之合成方法係描述於本文中。在各方法中，在碳-碳鍵形成過程中為活性物種之零價過渡金屬化合物可直接引入該反應中，或者可在該反應條件下由一前驅物過渡金屬與一種或以上之中性配位基原位(in situ)產生。

在第一種合成方法(揭示於 Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992))中，該單體之二鹵衍生物係與化學計量數量之一零價鎳化合物例如為一配位化合物如雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)及一中性配位基例如為三苯基膦或2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridine)反應。這些組分反應生成該零價鎳化合物，其在該聚合反應中為活性物種。一第二中性配位基(例如1,5-環辛二烯)可用以安定化該活性零價鎳化合物。

在第二合成方法(揭示於 Ioyda et al.之美國專利第 5,962,631號、Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 63, p. 80 (1990)以及 Colon et al., Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol. 28, p. 367 (1990))中，

該單體之二鹵衍生物係與催化劑數量之二價鎳化合物反應，此反應係在一種或以上之中性配位基存在下以及在一能夠將該二價鎳離子還原為零價鎳之材料存在下進行。

該催化劑係由二價鎳鹽形成。該鎳鹽可為任何可在反應條件下轉化成該零價狀態之鎳鹽。合適之鎳鹽為鹵化鎳(典型為二氯化鎳或二溴化鎳)或者配位化合物(典型為二氯化雙(三苯基膦)鎳或二氯化(2,2'-聯吡啶)鎳)。該二價鎳鹽之存在量典型為約0.01莫耳百分比或更高，更典型為約0.1莫耳百分比或更高或1.0莫耳百分比或更高。該二價鎳鹽之存在量基於單體之存在量典型為約30莫耳百分比或更低，更典型為約15莫耳百分比或更低。

該聚合反應係在一能夠將該二價鎳離子還原為零價狀態之材料存在下進行。合適之材料包括任何較鎳更容易被氧化之金屬。合適之金屬包括鋅、鎂、鈣與鋰，而典型為粉末型式之鋅。該些單體至少需要化學計量數量之還原劑，以使該鎳物種在整個反應過程中維持在零價狀態。典型為使用約150莫耳百分比或更高，更典型為約200莫耳百分比或更高，或約250莫耳百分比或更高。該還原劑之存在量基於單體數量典型為約500莫耳百分比或更低，約400莫耳百分比或更低，或約300莫耳百分比或更低。

亦存在一種或以上能夠作為配位基之化合物。合適之配位基為如上所述之中性配位基，並且包括三烴基膦(trihydrocarbylphosphines)。典型之配位基為單牙配位基(例如三芳基或三烷基膦如三苯基膦)或是雙牙配位基(例如

2,2'-聯吡啶)。一能夠作為單牙配位基之化合物的典型存在量基於該單體為約10莫耳百分比或更高，或約20莫耳百分比或更高。一能夠作為單牙配位基之化合物的典型存在量為約100莫耳百分比或更低，約50莫耳百分比或更低，或約40莫耳百分比或更低。一能夠作為雙牙配位基之化合物的典型存在量基於該二價鎳鹽為約一莫耳當量或更高。或者，該雙牙配位基可結合至該鎳鹽中以作為如上所述之配位化合物。

在第三合成方法(揭示於PCT申請案第WO 00/53656號與美國專利第6,353,072號)，一種單體之二鹵衍生物係與另一種具有兩個脫離基團之單體的衍生物反應，該脫離基團係選自硼酸(-B(OH₂)或硼酸鹽、硼酸酯(-BOR₂)或(-B(OR))以及硼烷(-BR₂)，其中R一般為烴基基團，該反應係在催化劑數量之零價鈮化合物存在下進行，該零價鈮化合物含有如上所述之中性配位基，例如為肆(三苯基膦)鈮(0)。若該脫離基團為硼酯或硼烷基團，該反應混合物中應包括足夠之水或有機鹼，以將該硼酯或硼烷基團水解為相應之硼酸基團。一單體之二硼衍生物可以習知方法由該二鹵衍生物製備，該些習知方法例如為描述於Miyaura et al., Synthetic Communication, Vol. 11, p. 513 (1981)與Wallow et al., American Chemical Society, Polymer Preprint, Vol. 34, (1), p. 1009 (1993)中者。

本文中所揭示之所有合成方法可在一能夠加速反應之化合物存在下進行。合適之加速劑包括鹼金屬鹵化物如溴化

鈉、溴化鉀、碘化鈉、碘化四乙銨與碘化鉀。足量使用該加速劑以加速該反應，基於該單體典型為10莫耳百分比至100莫耳百分比。

該反應典型為在合適溶劑或溶劑混合物中進行，該些溶劑不會對催化劑、反應物與產物有害並且較佳為反應物與產物可溶於其中者。合適溶劑包括N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、甲苯、四氫呋喃(THF)、丙酮、苯甲醚、乙腈、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)與N-甲基吡咯啉酮(NMP)。用於此方法中之溶劑量可於廣泛範圍變化。一般而言，理想為儘可能使用較少溶劑。該些反應典型為在沒有氧與水份存在下進行，因為氧之存在對於催化劑有害，而水若以顯著量存在則會導致該反應過程過早終止。更典型的是，該反應係在惰性氣氛如氮或氬下進行。

該些反應可在符合下列條件之任何溫度進行，即在該溫度反應以合理速率進行並且不會導致產物或催化劑劣化。一般而言，該反應在溫度約20°C至約200°C進行，更典型為低於100°C。反應時間取決於反應溫度、催化劑量與反應物濃度，並且通常為約1小時至約100小時。

由所揭露方法製得之聚合物可依據現有技術回收，包括過濾及使用非溶劑沉澱。亦可將其溶解或分散於合適溶劑中以供進一步處理。

本文中所揭露之組成物係適用於作為工程塑膠並應用於例如奈米複合物之分子強化、礦物填充與纖維強化複合物、射出與模壓零件、纖維、薄膜、片體、紙張與塗層，

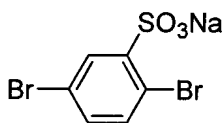
並且可進行熱處理(典型用於熱塑性聚合物)或溶於合適溶劑中後在溶液中進行處理，取決於應用之需求。

實例

銅粉末之活化

銅粉末係依據 Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4th Edition, 1981, Longman (London), pages 285-286 之程序活化。將青銅(Copper bronze, 50 g, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)與碘(10 g)溶於丙酮(500 mL)之溶液攪拌10至20分鐘，以得到灰色混合物。將銅濾出，以丙酮洗滌，並且加入氫氯酸(150 mL)與丙酮(150 mL)之溶液中。攪拌該混合物直到灰色固體溶解，之後將銅濾出並以丙酮充份洗滌。在高度真空下乾燥該活化之銅固體，並轉移至套手工作箱中以供儲存與處理。

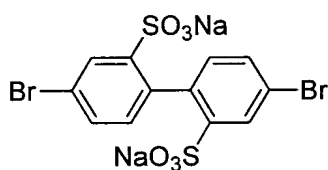
2,5-二溴苯磺酸，鈉鹽 (2,5-Dibromobenzenesulfonic acid, sodium salt)



使用修改後之 H. Borns, Annalen der Chemie 1877, 187, 350 公開程序。在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之 300 mL 圓底燒瓶中放入 1,4-二溴苯(118 g, 0.50 moles)與 30% 發煙硫酸(76 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至 150°C 歷時 3 小時以得到一清澈溶液。將該溶液冷卻至室溫以得到一固化質體，並且轉移至一裝有水之燒杯中以得到

一漿體。以50%氫氧化鈉溶液(130 g)處理該漿體，並且以水稀釋至900 mL同時加熱以分散該沉澱固體。將該混合物冷卻到室溫並在一橡皮障(rubber dam)下以真空過濾收集固體。以異丙醇(200 mL)洗滌該固體兩次並且在濾器上風乾該固體，之後在真空與100°C乾燥以得到159 g(93%粗產率)。將該產物由乙醇/水(4:1)中再結晶並在真空與150°C乾燥，以得到146 g(86%產率)的2,5-二溴苯磺酸，鈉鹽。¹H NMR (DMSO-d₆): 7.42 (dd, 8.4, 2.6 Hz, 1H), 7.53 (d, 8.4 Hz, 1H), 8.01 (d, 2.6 Hz, 1H)。

4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽 (4,4'-Dibromobiphenyl-2,2'-disulfonic acid, sodium salt)



使用修改後之 Courtot and Lin in Bull. Soc. Chim. Fr. 1931, 49, 1047公開程序。於套手工作箱中，在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之500 mL圓底燒瓶中放入2,5-二溴苯磺酸，鈉鹽(73 g, 0.216 moles)、活化之青銅(27 g, 0.43 moles)與DMAc (200 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至120°C整夜。將該混合物倒入水(1 L)中並以真空過濾移除固體。將該濾液蒸發並在100°C與真空下乾燥殘留物。在以脫色碳處理後，將該固體由乙腈/水(10:1)中再結晶並在真空於60至150°C乾燥，以得到48.13 g(86%產率)的4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽。¹H NMR (DMSO-d₆):

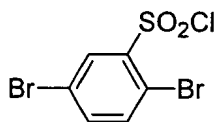
7.19 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.42 (dd, 8.3 and 2.1 Hz, 2H), 7.96 (d, 2.1 Hz, 2H)。

4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺醯基二氯 (4,4'-Dibromobiphenyl-2,2'-disulfonyl dichloride)



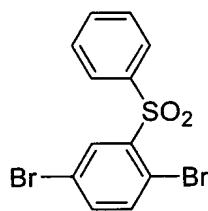
使用修改後之 Courtot and Lin in Bull. Soc. Chim. Fr. 1931, 49, 1047 公開程序。於一套手工作箱中，在一配備有一回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之 200 mL 圓底燒瓶中放入 4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽 (51.6 g, 0.100 moles)、五氯化磷 (46 g, 0.22 moles) 與氧氯化磷 (30 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至一溫和回流 (152°C) 歷時 6 小時。將該混合物倒於冰 (1 kg) 上並攪拌直到固體分散良好。以真空過濾收集固體，以水充份洗滌並且在濾器上風乾，之後在真空於 75°C 乾燥以得到 50.7 g。在以脫色碳處理後，將該固體由甲苯中再結晶，以真空過濾收集並在真空於 60°C 乾燥，以得到 42.59 g (84% 產率) 的 4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺醯基二氯。¹H NMR (CDCl₃): 7.38 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.91 (dd, 8.2, 2.0 Hz, 2H), 8.37 (d, 2.0 Hz, 2H)。

2,5-二溴苯磺醯基氯 (2,5-Dibromobenzenesulfonyl chloride)



使用修改後之Moroni et al. in *Macromolecules* 1994, 27, 562公開程序。在一配備有一回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之300 mL圓底燒瓶中放入1,4-二溴苯(50 g, 0.21 moles)與氯磺酸(100 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至90℃歷時2小時以得到一清澈溶液。將該溶液冷卻至室溫，並且小心倒於冰(1 kg)上以得到一沉澱物。以真空過濾收集固體，以水充份洗滌並且在濾器上風乾，之後在真空於50℃乾燥以得到68.36 g。在以脫色碳處理後，將該產物由環己烷中再結晶，以真空過濾收集並在真空於50℃乾燥，以得到55.37 g(79%產率)的2,5-二溴苯磺醯基氯。¹H NMR (CDCl₃): 7.66 (dd, 8.4, 2.3 Hz, 1H), 7.72 (d, 8.4 Hz, 1H), 8.30 (d, 2.3 Hz, 1H)。

實例 1. 2-苯磺醯基-1,4-二溴苯 (2-Benzenesulfonyl-1,4-dibromobenzene)

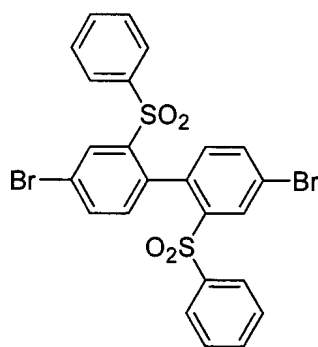


在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之100 mL圓底燒瓶中放入2,5-二溴苯磺醯基氯(10 g, 30 mmols)與苯(30 mL)。加入氯化鋁(4 g, 30 mmols)並且攪拌該混合物直到溶解。將該溶液加熱回流2小時。將該溶液冷卻至室溫，並且倒於150 g冰(混有50 mL氫氯酸)上。以過濾收集該沉澱固體並以水洗滌。以醚萃取該濾液並且以水洗滌該

有機萃取物兩次，以硫酸鎂乾燥、過濾並蒸發。組合沉澱與萃取之產物以得到 11.33 g 的不純產物。在以脫色碳處理後，將該固體由乙醇中再結晶，以得到 3.82 g (34% 產率) 的 2-苯磺醯基-1,4-二溴苯。¹H NMR (DMSO-d₆): 7.65 (dd, 7.7, 7.4 Hz, 2H), 7.76 (t, 7.4 Hz, 1H), 7.76 (d, 8.4 Hz, 1H), 7.85 (dd, 8.4, 2.4 Hz, 1H), 7.98 (d, 7.7 Hz, 2H), 8.40 (d, 2.4 Hz, 1H)。

以一較大規模 (100 mmol) 在回流下重複此反應 6 小時，並藉由以二氯甲烷萃取該水解之混合物之後以碳酸鈉乾燥而進行。將該不純產物由乙醇中再結晶以得到 13.7 g (36% 產率)。¹³C NMR (CDCl₃): 120.23 (C), 122.31 (C), 129.21 (2 CH), 129.39 (2 CH), 134.20 (CH), 134.46 (CH), 137.38 (CH), 137.92 (CH), 139.69 (C), 142.04 (C). MS (M + H⁺): m/e 376.8654 (100%), 374.8680 (50%), 378.8630 (49%); C₁₂H₉O₂Br₂S₁ 之精確質量，376.8670 (100%), 374.8690 (51.4%), 378.8649 (48.6)。

實例 2. 2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯 (2,2'-Bis-benzenesulfonyl-4,4'-dibromobiphenyl)



於一套手工作箱中，在一配備有攪拌棒、回流冷凝器與

隔片之100 mL圓底燒瓶中放入2-苯磺醯基-1,4-二溴苯(7.52 g, 20 mmol)、活化之銅粉(2.54 g)與DMAc (20 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至120°C歷時2小時。將該混合物冷卻至室溫，倒入丙酮中，並且使用一5 μ m PTFE膜濾器過濾。將溶劑蒸發並在真空下乾燥該殘留物以得到6.40 g固體。將該混合物以管柱層析術使用矽膠與二氯甲烷純化以得到1.74 g(29%產率)的2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯。¹H NMR (DMSO-d₆): 6.89 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.54 (m, 4H), 7.55 (m, 4H), 7.69 (m, 2H), 7.86 (dd, 8.2, 2.1 Hz, 2H), 8.22 (d, 2.1 Hz, 2H)。

在100至120°C重複該反應數次並且反應時間在3至7小時間變化，在進行管柱層析術後產率並無實質改變。將該組合後之產物(9.46 g)由甲苯中再結晶兩次以得到5.44 g純化合物。¹³C NMR (DMSO-d₆): 122.30 (2 C-Br), 127.68 (4 CH), 129.40 (4 CH), 131.36 (2 CH), 133.68 (2 CH), 133.93 (2 CH), 135.06 (2 C), 135.38 (2 CH), 140.25 (2 C-SO₂-), 140.92 (2 C-SO₂-). MS (M + H⁺): m/e 592.8907 (100%), 590.8933 (49%), 594.8884 (56%); C₂₄H₁₇O₄Br₂S₂之精確質量，592.8909 (100%), 590.8930 (51.4%), 594.8889 (48.6)。

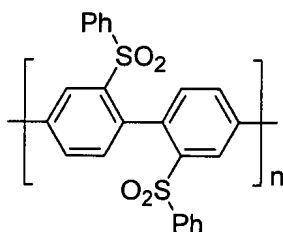
實例 3. 2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯 (2,2'-Bis-benzenesulfonyl-4,4'-dibromobiphenyl) - 交替程序

於一套手工作箱中，在一配備有攪拌棒、回流冷凝器與氣體入口之125 mL圓底燒瓶中放入4,4'-二溴聯苯-2,2'-二

磺醯基二氯(10.18 g, 20 mmols)與氯化鋁(5.87 g, 44 mmols)。加入苯(14 mL)與無水硝基甲烷(40 mL)並且攪拌該混合物直到溶解。將該溶液加熱至100°C歷時約8小時。將該溶液冷卻至室溫並倒於混有100 mL氫氯酸之200 g冰上。將該混合物以二氯甲烷萃取數次。將該有機萃取物以水洗滌兩次，以碳酸鈉乾燥、過濾並蒸發以得到11.75 g (99%)。將該混合物以管柱層析術使用矽膠與二氯甲烷(R_f 0.32)純化以得到8.73 g(74%產率)的2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯。

以一較大規模重複該反應以得到24.37 g(87%產率)並以層析術純化以得到17.2 g(61%產率)。在以脫色碳處理後，將該組合後之產物由甲苯中再結晶以得到23.02 g(89%質量平衡)的2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯。

實例 4



於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之125 mL圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (2.09 g, 7.6 mmols)、環辛二烯(0.82 g, 7.6 mmols)、2,2'-聯吡啶(1.19 g, 7.6 mmols)與DMAc (15 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至70°C歷時30分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套手工作箱中，在一配備有隔片之50 mL圓底燒瓶中放入2,2'-雙-苯磺

醯基 -4,4'-二溴聯苯 (2.05 g, 3.46 mmols) 與 DMAc (15 mL)。將此燒瓶加熱至 70°C 以溶解該單體並以插管在氮氣中將該溶液加入該反應燒瓶中。在添加期間該溶液開始形成凝膠並且最後完全變成凝膠。將溫度增加至 100°C 並且持溫整夜。

將該反應混合物倒入濃鹽酸中以使該聚合物沉澱，並且將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並使用水洗滌該聚合物。以濃鹽酸接著以水洗滌該聚合物。以環己烷接著以甲醇洗滌該潮濕之聚合物，並且在 70°C 及氮氣沖洗下於一真空烘箱中乾燥，以得到 1.32 g (88% 產率) 的聚[(2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-伸聯苯基)]。該聚合物顯示在 DMSO 與 DMAc 中具有低溶解度。在 DMSO- d_6 中與 100°C 得到一寬廣之 ^1H NMR 光譜：7.25, 7.59, 7.70, 7.73, 8.08, 8.38。在 DMAc 中以凝膠滲透層析術測得其分子量分布： M_n 15,300, M_w 202,000, M_z 1,200,000; $[\eta]$ 4.49。熱重量分析 (10°C/min 掃描率) 顯示於氮氣中在 435°C 開始分解。微差掃描熱量法顯示一玻璃轉移溫度為 225°C。

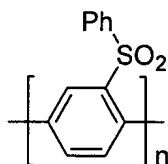
實例 5

於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之 300 mL 圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (11.11 g, 40.4 mmols)、環辛二烯 (4.37 g, 40.4 mmols)、2,2'-聯吡啶 (6.31 g, 40.4 mmols) 與 DMAc (120 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至 70°C 歷時 30 分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套

手工作箱中，在一配備有隔片之100 mL圓底燒瓶中放入2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯(11.85 g, 20 mmols)與DMAc (80 mL)。以插管在氮氣中迅速將該溶液加入該反應燒瓶中。該溶液之黏度在加入後開始迅速增加所以將溫度提高至100°C並持溫1小時。

將該溫熱之反應混合物倒入濃鹽酸(250 mL)中以使該聚合物沉澱，並且將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並使用水洗滌該聚合物。以濃鹽酸接著以水洗滌該聚合物。以己烷接著以甲醇洗滌該潮濕之聚合物，並且在70°C及氮氣沖洗下於一真空烘箱中乾燥，以得到8.35 g(97%產率)的聚[(2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-伸聯苯基)]。該聚合物顯示在DMSO與DMAc中具有低溶解度。在DMSO- d_6 中與120°C得到寬廣之 ^1H NMR光譜：7.29, 7.63, 7.73, 7.74, 8.10, 8.41。在DMAc中以凝膠滲透層析術測得其分子量分布： M_n 19,400, M_w 83,800, M_z 244,000; $[\eta]$ 4.32。熱重量分析(10°C/min掃描率)顯示於空氣中在400°C開始分解。微差掃描熱量法顯示玻璃轉移溫度為225°C。

對照實例1

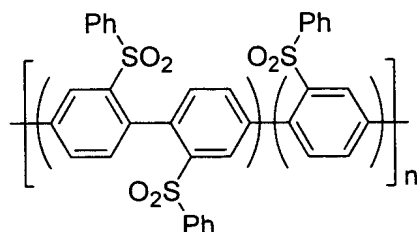


於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之300 mL圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (11.11 g,

40.4 mmols)、環辛二烯(4.37 g, 40.4 mmols)、2,2'-聯吡啶(6.31 g, 40.4 mmols)與DMAc (120 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至70°C歷時30分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套手工作箱中，在一配備有隔片之100 mL圓底燒瓶中放入2-苯磺醯基-1,4-二溴苯(7.52 g, 20 mmols)與DMAc (80 mL)。以插管在氮氣中迅速將該溶液加入該反應燒瓶中。將該溶液在70°C攪拌4小時，但未有任何黏度增長。

將該冷卻後之反應混合物倒入濃鹽酸中以使該聚合物沉澱，並且將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並使用水洗滌該聚合物。以濃鹽酸接著以水而後以甲醇(兩次)洗滌該聚合物。在70°C及氮氣沖洗下於一真空烘箱中乾燥該潮濕之聚合物以得到2.63 g(93%產率)。該材料顯示在DMSO與DMAc中具有溶解度。在DMSO-d₆中得到一複合之¹H NMR光譜，其主要波峰在6.7-8.9。在DMAc中以凝膠滲透層析術測得其分子量分布： M_n 750, M_w 3000, M_z 7,800; $[\eta]$ 0.09。該材料之分子量過低而不被認為是所欲之聚合物，即聚(苯磺醯基-1,4-伸苯基)。

實例 6



於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之

125 mL圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (2.78 g, 10.1 mmols)、環辛二烯(1.09 g, 10.1 mmols)、2,2'-聯吡啶(1.58 g, 10.1 mmols)與DMAc (25 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至70°C歷時30分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套手工作箱中，在一配備有隔片之50 mL圓底燒瓶中放入2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯(2.81 g, 4.75 mmols)、2-苯磺醯基-1,4-二溴苯(0.094 g, 0.25 mmols)與DMAc(25 mL)。以插管在氮氣中迅速將該溶液加入該反應燒瓶中。該溶液開始變黏稠但未形成凝膠，所以將其於70°C攪拌6小時。

將該冷卻後之反應混合物倒入濃鹽酸中以使該聚合物沉澱，並且將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並使用甲醇洗滌該聚合物。以濃鹽酸接著以甲醇洗滌該聚合物數次。在80°C及氮氣沖洗下於一真空烘箱中乾燥該潮濕之聚合物，以得到2.17 g(100%產率)的95:5共聚物，即聚[(2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-伸聯苯基)-共-(苯磺醯基-1,4-伸苯基)]。該聚合物顯示在DMSO與DMAc中具有低溶解度。在DMSO-d₆中與100°C下得到一寬廣之¹H NMR光譜：7.25, 7.60, 7.70, 7.71, 8.07, 8.37。熱重量分析(10°C/min掃描率)顯示於空氣中在400°C開始分解。微差掃描熱量法顯示玻璃轉移溫度為224°C。當相較於實例4及5之均聚物時，此結果顯示5莫耳百分比之共聚單體對於該玻璃轉移溫度影響甚微。

實例7

於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之 125 mL 圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (2.78 g, 10.1 mmol)、環辛二烯(1.09 g, 10.1 mmol)、2,2'-聯吡啶(1.58 g, 10.1 mmol)與DMAc (25 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至 70°C 歷時 30 分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套手工作箱中，在一配備有隔片之 50 mL 圓底燒瓶中放入 2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二溴聯苯(2.67 g, 4.5 mmol)、2-苯磺醯基-1,4-二溴苯(0.188 g, 0.50 mmol)與DMAc(25 mL)。以插管在氮氣中迅速將該溶液加入該反應燒瓶中。該溶液開始變黏稠但未形成凝膠，所以將其在 70°C 攪拌 6 小時。

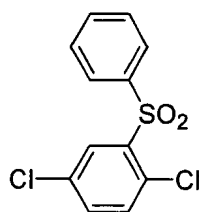
將該冷卻後之反應混合物倒入濃鹽酸中以使該聚合物沉澱，並且將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並使用甲醇洗滌該聚合物。以濃鹽酸(兩次)接著以甲醇洗滌該聚合物。在 80°C 及氮氣沖洗下於一真空烘箱中乾燥該潮濕之聚合物，以得到 2.05 g(100%產率)的 90:10 共聚物，即聚[(2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-伸聯苯基)-共-(苯磺醯基-1,4-伸苯基)]。在 DMSO- d_6 中與 100°C 得到寬廣之 ^1H NMR 光譜，且其主要波峰在 7.27, 7.62, 7.71, 7.73, 8.09 與 8.39 而次要波峰在 6.96, 7.50, 7.95, 8.47 與 8.65。在 DMAc 中以凝膠滲透層析術測得其分子量分布： M_n 9,820, M_w 41,200, M_z 92,500; $[\eta]$ 2.02。熱重量分析(10°C/min 掃描率)顯示於空氣中在 400°C 開始分解。微差掃描熱量法顯示玻璃轉移溫度為 223°C。當相較

於實例4及5之均聚物時，此結果顯示10莫耳百分比之共聚單體對於該玻璃轉移溫度影響甚微。

將該共聚物(0.5 g)在160°C下溶於DMAc中以得到5.0重量%的溶液。使用一玻璃微纖維注射濾器過濾該冷卻後之溶液並且倒入一玻璃鑄膜盤，該鑄膜盤係置放於一水平乾燥台(在一氮氣沖洗乾燥室中)上。該乾燥後之膜變為稍微霧化並且自身即從該盤上脫起。將該膜進一步在150°C於一真空烘箱中與氮氣沖洗下乾燥。該膜具有強抗張力但是易碎，因為其在折疊與起皺時會裂成碎片。

將該共聚物(0.5 g)在室溫溶於1,1,2,2-四氯乙烷中以得到3.2重量%的溶液。使用一玻璃微纖維注射濾器過濾該溶液並且倒入一玻璃鑄膜盤，該鑄膜盤係置放於在氮氣沖洗乾燥室中的水平乾燥台上。將該膜進一步在80°C於一真空烘箱中與氮氣沖洗下乾燥。該膜變為不透明並且在挑起其邊緣後在水中會從該盤浮起。該膜之抗張力不強並且易碎所以甚至無法將其折疊。

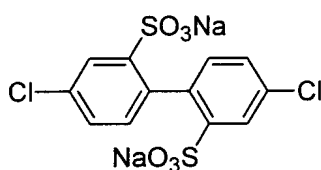
2-苯磺醯基-1,4-二氯苯(2-Benzenesulfonyl-1,4-dichlorobenzene)



使用修改後之Hagberg, Olson, and Sheares in *Macromolecules*, 2004, 37, 4748公開程序。於一套手工作箱中，在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之200 mL圓底燒瓶中放入

2,5-二氯苯磺醯氯(12.28 g, 50 mmols)、苯(13.4 mL, 150 mmols)與無水硝基甲烷(50 mL)。加入氯化鋁(7.33 g, 55 mmols)並且在氮氣中攪拌該混合物直到溶解。將該溶液加熱至100°C整夜。將該溶液冷卻至室溫，並且倒入混有25 mL氫氯酸之100 g水中。將該混合物以二氯甲烷萃取數次。將該有機萃取物以硫酸鈉乾燥、過濾並蒸發，而後在一真空烘箱中乾燥該固體以得到14.38 g(100%粗產率)。在以脫色碳處理後，將該固體由乙醇中再結晶以兩批量得到約14 g。在以脫色碳處理後，將該固體由乙醇中再結晶，以得到12.24 g(85%產率)的2-苯磺醯基-1,4-二氯苯。¹H NMR (DMSO-d₆): 7.65 (ddd, 8.4, 7.5, 1.7 Hz, 2H), 7.67 (d, 8.6 Hz, 1H), 7.76 (tt, 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.83 (dd, 8.6, 2.6 Hz, 1H), 7.98 (ddd, 8.4, 1.7, 1.2 Hz, 2H), 8.27 (d, 2.6 Hz, 1H)。

4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽 (4,4'-Dichlorobiphenyl-2,2'-disulfonic acid, sodium salt)

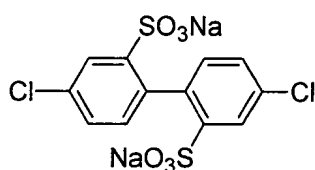


使用修改後之Courtot and Lin in Bull. Soc. Chim. Fr. 1931, 49, 1047公開程序。於一套手工作箱中，在一配備有添加漏斗與攪拌棒之500 mL圓底燒瓶中放入聯苯胺-2,2'-二磺酸(70%工業級(34.4 g, 0.1 moles))、冰(50 g)與氫氯酸(65 mL)。將該混合物於一冰浴中冷卻至0°C。將一溶於水(50 mL)中之亞硝酸鈉(15 g, 0.22 moles)逐滴加入，在此期

間該重氮鹽從所生成之溶液中沉澱。在觀察到氣體冒出時停止加入並且該漿體保持冰冷。在一配備有攪拌棒之1 L圓底燒瓶中放入氯化銅(I) (25 g, 0.25 moles)與氫氯酸(85 mL)，以得到一暗綠色溶液而後將其於一冰浴中冷卻至0°C。將該冰冷之重氮鹽漿體緩慢加入該溶液中以立即發生氣體冒出。將該溶液攪拌直到其加溫至室溫並且蒸發以移除多餘氫氯酸。將該固體溶於水中，以碳酸鈉處理以得到pH 7而使殘留銅鹽沉澱，過濾並蒸發以得到一黃褐色固體。在以脫色碳處理後，將該固體由乙醇中再結晶兩次並在真空於80°C乾燥，以得到9.0 g(21%產率)的4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽。¹H NMR (DMSO-d₆): 7.19 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.42 (dd, 8.3與2.1 Hz, 2H), 7.96 (d, 2.1 Hz, 2H)。

實例 8

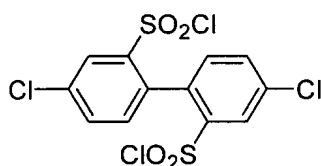
4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽 (4,4'-Dichlorobiphenyl-2,2'-disulfonic acid, sodium salt)



於一套手工作箱中，在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之300 mL圓底燒瓶中放入無水2,5-二氯苯磺酸，鈉鹽(24.9 g, 0.1 moles)、活化之青銅(12.7 g, 0.2 moles)與DMAc (100 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至150°C整夜。將該混合物倒入水(1 L)中並以真空過濾移除固體。以足量碳酸鈉處理該濾液以使殘留銅鹽沉澱，該殘留銅鹽則

以真空過濾移除。將該溶液蒸發並在150°C與真空下乾燥殘留物。將該固體(29.75 g)溶於乙醇與水之混合物中，以乙酸酸化、過濾並濃縮以得到油。將該油溶於乙醇(100 mL)中並且使其靜置整夜以得到一大量白色固體，以真空過濾收集該白色固體並以乙醇洗滌兩次。將該固體由乙醇中再結晶兩次以得到10.05 g(47%產率)的4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽。¹H NMR (DMSO-d₆): 7.30 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.34 (dd, 8.2, 2.3 Hz, 2H), 7.82 (d, 2.2 Hz, 2H)。

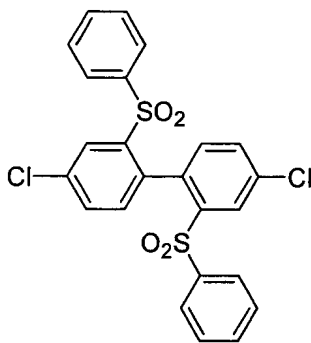
4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺醯二氯(4,4'-Dichlorobiphenyl-2,2'-disulfonyl dichloride)



使用修改後之Courtot and Lin in Bull. Soc. Chim. Fr. 1931, 49, 1047公開程序。於一套手工作箱中，在一配備有回流冷凝器、攪拌棒與氣體入口之100 mL圓底燒瓶中放入4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺酸，鈉鹽(18.8 g, 44 mmols)、五氯化磷(21 g, 100 mmols)與氧氯化磷(42 mL)。將該混合物在氮氣中加熱至溫和回流(130°C)歷時6小時。將該混合物倒入水(500 kg)中並攪拌約45分鐘直到固體分散良好。以真空過濾收集該固體，以水充份洗滌並且在濾器上風乾該固體，之後在真於與60°C乾燥以得到17.13 g(93%粗產率)。將該固體由甲苯中再結晶，以真空過濾收集並在真空於80°C乾燥。第二批量係藉由濃縮該濾液且以己烷稀釋

而得到。其合併後之產量為15.41 g (83%)的4,4'-二氯聯苯-2,2'-二磺醯二氯。¹H NMR (CDCl₃): 7.46 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.77 (dd, 8.2, 2.2 Hz, 2H), 8.24 (d, 2.2 Hz, 2H)。

實例 9



於一套手工作箱中，在一配備有攪拌棒、回流冷凝器與氣體入口之125 mL圓底燒瓶)中放入4,4'-二溴聯苯-2,2'-二磺醯基二氯(15.4 g, 36.7 mmols)、苯(25 mL, 280 mmols)與無水硝基甲烷(75 mL)。加入氯化鋁(11 g, 81 mmols)並且在氮氣中攪拌該混合物直到溶解。將該溶液加熱至100°C歷時8小時。將該溶液冷卻至室溫並倒於混有100 mL氫氯酸之200 g冰上。將該混合物以二氯甲烷萃取數次。將該有機萃取物以水洗滌兩次，以碳酸鈉乾燥、過濾以得到一暗色溶液。以脫色碳處理該溶液並加熱至回流，而後通過助濾劑過濾、蒸發，並且於一真空烘箱中在150°C乾燥8小時以得到18.02 g(97%粗產率)。將該混合物以管柱層析術使用矽膠與二氯甲烷(R_f 0.28)純化以得到14.3 g(77%產率)的2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二氯聯苯。將該固體由二甲苯中再結晶以得到13.08 g(71%產率)。¹H NMR (DMSO-d₆): 6.96 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.55 (bs, 4H), 7.56 (m, 8.1 Hz,

4H), 7.69 (m, 2H), 7.74 (dd, 8.2, 2.2 Hz, 2H), 8.13 (d, 2.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3): 128.42 (4 CH), 129.14 (4 CH), 129.58 (2 CH), 132.21 (2 CH), 133.84 (2 CH), 134.13 (2 CH), 134.68 (2 C), 135.61 (2 C), 140.42 (2 C), 141.42 (2 C). MS ($\text{M} + \text{H}^+$): m/e 502.99 (100%), 504.99 (75%), 之精確質量 $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$, 502.99 (100%), 504.99 (72.9%)。

實例 10

於該套手工作箱中，在一配備有大型攪拌棒與隔片之 50 mL 圓底燒瓶中放入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (0.578 g, 2.1 mmol)、環辛二烯 (0.227 g, 2.1 mmol)、2,2'-聯吡啶 (0.328 g, 2.1 mmol) 與 DMAc (5 mL)。將該燒瓶在氮氣中加熱至 70°C 歷時 30 分鐘以得到一暗紫色溶液。於該套手工作箱中，在一配備有隔片之 25 mL 圓底燒瓶中放入 2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-二氯聯苯 (0.453 g, 0.9 mmol)、2-苯磺醯基-1,4-二氯苯 (0.029 g, 0.1 mmol) 與 DMAc (5 mL)。將此燒瓶加熱至 70°C 以溶解該些單體並以插管在氮氣中將該溶液加入該反應燒瓶中。該溶液之黏度在一小時的過程中緩慢增加，而其顏色變為黑色。

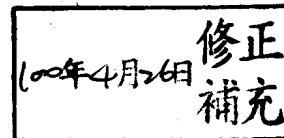
在 70°C 反應整夜後，將該反應混合物以 DMAc (20 mL) 稀釋，倒入濃鹽酸中以使該聚合物沉澱，並且以甲醇與濃鹽酸潤洗該燒瓶。將該混合物在一摻合機中切碎以將該聚合物分散為顆粒。以真空過濾收集該聚合物並以甲醇潤洗該摻合機瓶，而後以甲醇與濃鹽酸之混合物在該濾器上洗滌三次。而後以水與甲醇交替洗滌該聚合物，並且於一真

空烘箱中在80℃與氮氣沖洗下乾燥以得到0.41 g(100%產率)的90:10共聚物，聚[(2,2'-雙-苯磺醯基-4,4'-伸聯苯基)-共-(苯磺醯基-1,4-伸苯基)]。在DMAc中以凝膠滲透層析術測得其分子量分布： M_n 60,100, M_w 331,000, M_z 1,600,000; $[\eta]$ 9.12。熱重量分析(10℃/min掃描率)顯示於空氣中在400℃開始分解。微差掃描熱量法顯示玻璃轉移溫度為227℃。當相較於實例4與5之均聚物時，此結果顯示10莫耳百分比的共聚單體對於該玻璃轉移溫度沒有影響，並且實際上更高，推測可能是氯基團具有改善之反應性所致，其亦導致較實例6與7之共聚物為高之分子量。

將該共聚物(0.1 g)溶於1,1,2,2-四氯乙烷中以得到1.1重量%的溶液。將該溶液倒入一聚甲基戊烯培養皿中，並置放於在一氮氣沖洗乾燥室中的水平乾燥台上。該乾燥後之膜自身即從該盤上脫起。將該膜進一步於一真空烘箱中在60℃與氮氣沖洗下乾燥。該膜強韌、可撓並且可起皺。

該膜之動態機械分析結果在25℃顯示高儲存模數為4112 MPa以及在昇溫時模數仍有良好之維持性，在200℃之值為1396 MPa而在220℃為約1000 MPa。切線差量(tan delta)圖證實其具有高Tg並且波峰在240℃。相較於文獻報導之聚(2,5-二苯基酮)Tg為149至217℃(Wang and Quirk, *Macromolecules* 1995, 28 (10), p. 3495)，該共聚物膜顯示具有一較高之Tg並且在溫度140與220℃間具有遠為良好之儲存模數維持性。

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99146427

C08F 6/10 (2006.01)

※申請日：99.12.28

※IPC 分類：C07C 317/14 (2006.01)

C08F 4/16 (2006.01)

C08F 4/16 (2006.01)

C08F 4/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚伸芳基聚合物與製備方法

POLYARYLENE POLYMERS AND PROCESSES FOR PREPARING

二、中文發明摘要：

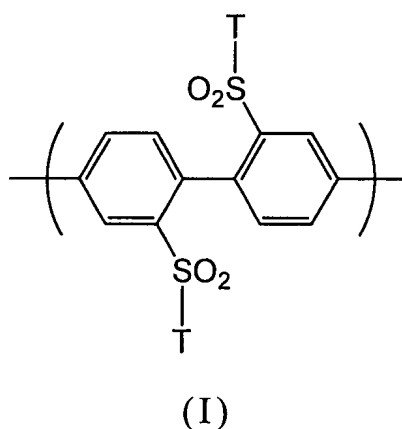
所提供者為含磺之聚伸芳基聚合物。亦提供者為用於製備該些聚合物之單體與方法。該些聚伸芳基聚合物係適用於作為工程聚合物。

三、英文發明摘要：

Provided are sulfone-containing polyarylene polymers. Also provided are monomers and processes for preparing the polymers. The polyarylene polymers are suitable for use as engineering polymers.

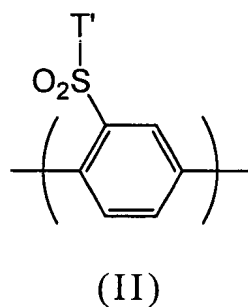
七、申請專利範圍：

1. 一種聚合物，其包含式(I)重複單元：



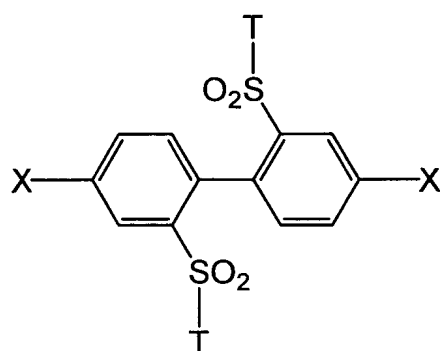
其中T為一龐大芳族基團。

2. 如請求項1所述之聚合物，其具有一數量平均分子量為至少約5,000。
3. 如請求項1所述之聚合物，其中T為苯基。
4. 如請求項1所述之聚合物，其進一步包含式(II)重複單元：



其中T'為一龐大芳族基團。

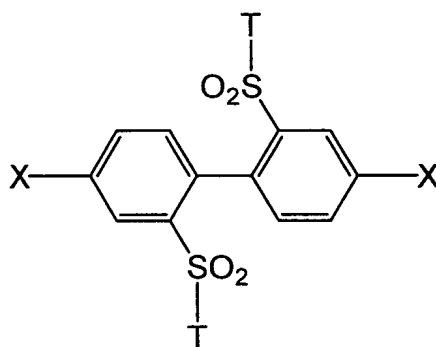
5. 如請求項4所述之聚合物，其具有一數量平均分子量為至少約5,000。
6. 如申請求項4所述之聚合物，其中T'為苯基。
7. 一種式(IA)之化合物：



(IA)

其中T為一龐大芳族基團並且X為Br或Cl。

8. 如請求項7所述之化合物，其中T為苯基。
9. 如請求項7所述之化合物，其中X為Cl。
10. 一種用於製備一聚合物之方法，其包含聚合一式(IA)之單體

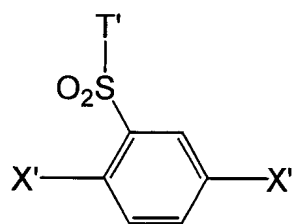


(IA)

其中T為一龐大芳族基團並且X獨立為Br或Cl。

11. 如請求項10所述之方法，其中T為苯基。
12. 如請求項10所述之方法，其中X為Cl。
13. 如請求項10所述之方法，其中該聚合物具有一數量平均分子量為至少約5,000。

14. 如請求項10所述之方法，其中該方法包含聚合一式(IA)之單體與一式(IIA)之單體



(IIA)

其中T'為一龐大芳族基團並且X'獨立為Br或Cl。

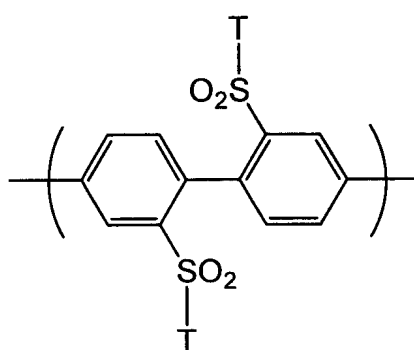
15. 如請求項14所述之方法，其中T與T'為苯基。
16. 如請求項14所述之方法，其中X與X'為Cl。
17. 如請求項14所述之方法，其中該聚合物具有一數量平均分子量為至少約5,000。
18. 如請求項10所述之方法，其中該聚合係在一零價過渡金屬與一中性配位基以一錯合物形式之存在下進行。
19. 如請求項18所述之方法，其中該零價過渡金屬為鈀或鎳。
20. 如請求項18所述之方法，其中該零價過渡金屬為雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)並且該中性配位基為2,2'-聯吡啶。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)