

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：94144105

※ 申請日期：94.12.13

※IPC 分類：C08F 3/36, C08G 63/48, 75/23,

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 8/02

多嵌段之磺化共聚合物及使用其之電解質膜

Sulphonated Multiblock Copolymer and Electrolyte Membrane Using the
Same

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 張宰赫 / CHANG, JAE HYUK
2. 太泳智 / TAE, YOUNG JI
3. 申程圭 / SHIN, CHONG KYU
4. 李奉根 / LEE, BONG KEUN

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4. 大韓民國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國 ； 2004年12月14日 ； 10-2004-0105493

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種多嵌段之礦化共聚物，以多嵌段之礦化共聚物製備一電解質膜，以及使用此電解質膜之一燃料電池。
5

【先前技術】

燃料電池為能量轉換系統，其係直接將燃料之化學能轉換成電能。燃料電池具有高能量效率，及其不會釋放污染物，所以本質上為環保能源。因此，燃料電池被視為替代之能源技術，目前已成為眾所矚目之焦點。此類燃料電池中，高分子電解質膜燃料電池(PEMFCs)具有特別地優勢，因其具有一低驅動溫度，並藉由使用一固態電解質，而無洩漏問題產生，並且允許在高速條件下操作。因此，
10 PEMFCs備受注目，可運用在可攜式、汽車及家用之動力來源。
15

所以一高分子電解質膜，Nafion，由杜邦公司所研發之一全氟高分子薄膜，已被廣泛地使用。於燃料電池領域中，高分子薄膜具有一聚四氟乙烯(PTFE)骨幹，並且顯示包括機械特性及化學穩定性之良好特性。然而，Nafion仍有其問題存在，因其繁複之製造程序，導致昂貴價格，而由於一俗稱之甲醇穿透現象，導致一直接甲醇燃料電池(DMFC)之品質下降，以及於高溫下顯示減少之導電性。所以，目前已發展新穎的高分子薄膜取代Nafion。
20

運用於一燃料電池之高分子電解質膜，在驅動燃料電池所需之條件下必須穩定不變。因此，可被使用於電解質膜內之高分子，嚴格侷限於芳香族聚醚(APE)及其相似化合物。當一燃料電池驅動，高分子薄膜由於水解、氧化及還原進而分解，導致燃料電池品質上的退化。所以，聚芳香醚包括聚醚酮及聚醚砜，由於其良好之化學穩定性及機械特性，已被研究及開發，運用於一燃料電池中。

美國專利序號4,625,000揭露一作為高分子電解質膜之聚醚砜，其一後磺化反應製程。後磺化製程中，使用一強酸，例如硫酸，作為一磺化劑，以及隨意地導入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)於高分子骨幹中。由此，較難控制磺酸基之分佈、位置及數量。

此外，EP1,113,517A2揭露一高分子電解質膜，其包括具有一含磺酸基嵌段及一無磺酸基嵌段之一嵌段共聚物。嵌段共聚物藉由使用硫酸，進行後磺化反應，而由一脂肪族嵌段及一芳香族嵌段構成。因此，於磺化反應期間，有一脂肪族高分子之化學鍵分解問題。並且，因為磺酸基隨意地導入由芳香族嵌段所形成之環中，此將較難控制高分子骨幹內，磺酸基之位置及數量。

同時，由 Watanabe 教授所撰寫之一文章 [Macromolecules 2003, 36, 9691-9693]，以及日本Laid-Open專利序號2003-147074揭露在一含芳化合物存在下，使用氯磺酸(ClSO_3H)或硫酸，將一磺酸基導入芳之一製程。上述方法中，磺酸基隨意地導入由芳化合物所形成之環中。

依先前技術領域所提，上述一高分子之礦化製程，無法滿足驅動一燃料電池所需之一電解質膜之物理特性。更特別地，當礦酸基之含量(礦化程度；DS)增加，換言之，當一電解質膜之離子交換容量(IEC)增加至1.3meq/g或更高時，為了實現一質子導電性相似於商業上可獲得之Nafion之質子導電性，電解質膜之水含量及甲醇含量被過度地增加，導致電解質膜之機械完整性一顯著的下降(舉例之，電解質膜溶解於甲醇中)。

【發明內容】

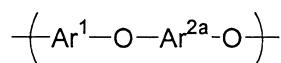
因此，目前本發明已著眼於上述問題。所以本發明已著手集中研究，作為抑制一高分子電解質膜，因高分子內廣泛地及隨意地分佈親水性礦酸基，而使高分子溶解於水或醇類中，例如甲醇，導致機械完整性之下降。本發明之一主要目的，係提供一種多嵌段之礦化共聚物，其組成包括一親水性嵌段(X)，具有緊密排列之親水性礦酸基，做為一顯示質子導電性之區域；以及一疏水性嵌段(Y)，能夠賦予機械強度，其中親水基嵌段(X)及疏水基嵌段(Y)可交替地呈現，同時親水基嵌段(X)及疏水基嵌段(Y)之分子量及比例可以控制。本發明之另一目的，係提供利用上述高分子所製備之一電解質膜。本發明之另一目的，係提供一種使用上述電解質膜之燃料電池。

依本發明之一態樣，提供一多嵌段之礦化共聚物，其中包括一親水性嵌段(X)，具有下述分子式1a所示之一重複單元；以及一疏水性嵌段(Y)，具有下述分子式2所示

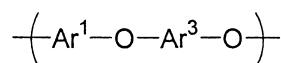
之一重複單元；其中親水性嵌段(X)內，分子式1a之重複單元數量(m)及疏水性嵌段(Y)內，分子式2之重複單元數量(n)，符合 $4 \leq m \leq 400$ 及 $4 \leq b \leq 400$ 之條件。同時提供一製備多嵌段之礦化共聚物之方法。

5

[分子式1a]

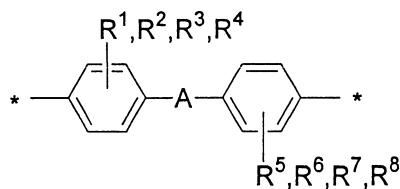


[分子式2]



10 其中 Ar^1 為一鍵結單元，以下述分子式3表示； Ar^{2a} 為一鍵結單元，以下述分子式4a表示；以及 Ar^3 為一鍵結單元，以下述分子式5表示。

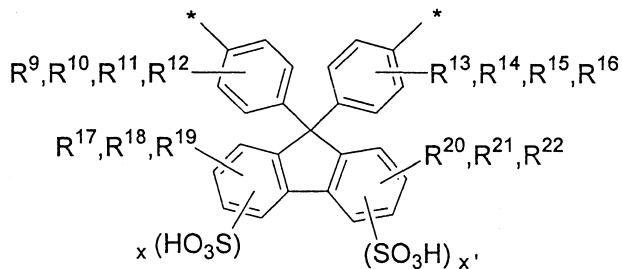
[分子式3]



其中A為一直接鍵結，-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、或-C(CF₃)₂-；以及各個R¹至R⁸各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

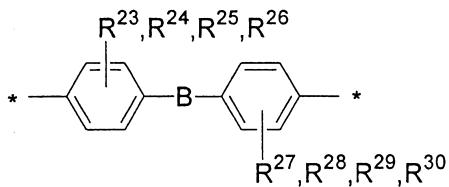
20

[分子式4a]



其中 x 及 x' 各自表示一數字，並符合 $0 \leq x \leq 1$ 及 $0 \leq x' \leq 1$ 之條件，附帶條件為 $0 \leq x + x' \leq 2$ ；以及各個 R_9 至 R_{22} 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

5 [分子式5]



其中 B 為一直接鍵結， $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、或 $-C(CF_3)_2-$ ；以及各個 R^{23} 至 R^{30} 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

依本發明之另一態樣，係提供一利用多嵌段之磺化共聚物所製備之電解質膜。依本發明之另一態樣，係提供一使用上述電解質膜所製備之燃料電池。

15 下文中，本發明將作更詳盡之說明。

如此處所使用，“嵌段”意謂一高分子，其包括至少二個互相連接之重複單元，其中重複單元為相同之結構。此項“多嵌段共聚物”所提及之一共聚物，其包括至少二種不同型態之嵌段，經由一直接鍵結或經由一連結基互相連接，其中一或多個嵌段呈現於每一個各自嵌段型態中。

為了賦予質子(H^+)導電性，磺酸基導入於一高分子電解質膜中。然而，因為磺酸基為親水性，磺酸基過度的導入一高分子電解質膜中，將導致高分子電解質膜之耐水性減弱。此外，此事例中，高分子電解質由於水含量的增加而膨脹，並從而顯示機械強度及完整性之下降。因此，高分子電解質無法滿足驅動一燃料電池所需之物理特性。

所以，本發明提供一多嵌段之磺化共聚物，作為抑制一高分子電解質膜，因高分子內廣泛地及隨意地分佈親水性磺酸基，而使高分子溶解於水或醇類中，例如甲醇，導致完整性之下降。依本發明所述之多嵌段之磺化共聚物，其特色為包括一親水性嵌段(X)，具有緊密排列之親水性磺酸基，做為一顯示質子導電性之區域；以及一疏水性嵌段(Y)，能夠賦予機械強度，其中親水基嵌段(X)及疏水基嵌段(Y)可交替地呈現，同時親水基嵌段(X)及疏水基嵌段(Y)之分子量及比例可以控制。

親水性嵌段(X)，磺酸基導入其中，意謂一嵌段平均於每一重複單元具有0.5或更多磺酸基。

嵌段共聚物具有自我組合特性。因此，由原子間之共價鍵所構成之一分子，藉由分子間之吸附力，形成一特殊奈米結構，由此提供一二維圖案。當本發明所述之多嵌段之磺化共聚物，加工於一電解質膜內時，憑藉著疏水性嵌段(Y)具有上述分子式2所示之重複單元，形成一基質，以此作為一隔離片，賦予一電解質膜機械強度及完整性。同時，親水性嵌段(X)具有上述分子式1a所示之重複單元，以

一圓柱外形突出於基質外，以便於形成一離子導電途徑。
藉此作業方式，可以形成一二維圖案(請查看圖1)。

親水性嵌段(X)，其形成一多元性之圓柱形物體，突出
於電解質膜外，具有二維圖案，並且如上所述，其組成包
5 括緊密排列之導電礦酸基，可顯示離子導電性，以便於允
許供應多嵌段共聚物作為具有離子導電性之一電解質膜。

為了抑制因親水性嵌段(X)內緊密排列之親水性礦酸
基，導致多嵌段共聚物溶解於一極性溶劑，例如水、甲醇、
乙醇等，進而引起多嵌段共聚物之機械強度下降，鄰接親
水性嵌段(X)之疏水性嵌段(Y)，必須不受親水基，例如礦酸
10 基所牽制。此外，必須控制疏水段(Y)，使其具有一
2,000(g/mol)至200,000(g/mol)之分子量。以此作業方式，
可以賦予整個嵌段高分子機械強度。更特別地，疏水性嵌
水性嵌段(Y)具有一約6,000之分子量。一般而言，驅動一燃料電
池所需之最小機械強度，定義為一50百分比之延伸及一約
15 20Mpa之抗拉強度。

經由親水性嵌段(X)提供足夠離子導電性的同時，為了
藉由疏水性嵌段(Y)賦予足夠的機械完整性，依本發明所述
之多嵌段共聚物，必須控制在此一方式內，即親水性嵌段
20 (X)內，分子式1a之重複單元數量(m)及疏水性嵌段(Y)內，
分子式2之重複單元數量(n)，需各自符合 $4 \leq m \leq 400$ 及
 $4 \leq b \leq 400$ 之條件。此外，較佳的為親水性嵌段(X)具有一分
子量相當於疏水性嵌段(Y)分子量的0.2至4倍，以便於提供
質子導電性與機械特性之間的平衡。

較佳地，一本發明所述之多嵌段共聚物，具有一
 4,000(g/mol)至400,000(g/mol)之分子量。如果嵌段共聚物
 具有一低於4,000(g/mol)之分子量，包含此多嵌段共聚物之
 電解質膜，無法提供充份的強度。另一方面，如果嵌段共
 5 聚物具有一高於400,000(g/mol)之分子量，嵌段共聚物加工
 至一電解質膜內之作業將十分困難。

同時，相較於芳香環所形成之骨幹，芳香環無法形成
 如同一旁鏈骨幹對礦化反應呈現較高活性之骨幹。所以，
 依本發明所述之多嵌段共聚物，其特色為包括親水性嵌段
 10 (X)之重複單元內一鍵結單元，此一單元(例如含芴基單元)
 具有一芳香環，無法形成類似一旁鏈之骨幹，可以在礦化
 反應時，即一親電荷取代反應，形成包含緊密排列礦酸基
 之親水性嵌段(X)。同時，依本發明所述之多嵌段共聚物，
 其特色為使用一芳香族單元取代一脂肪族單元，作為親水
 15 性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)之重複單元內一鍵結單元，以便
 於預防骨幹於礦化過程中斷裂。

依本發明所述，一含芴基鍵結單元如分子式4a所示，
 其對礦化反應具有高度反應性，如同分子式1a之重複單元
 內所示之Ar₂a。此外，親水性嵌段(X)具有如分子式4a所
 20 示之含芴基鍵結單元，以及疏水性嵌段不包括含芴基鍵結
 單元，以此控制分子量，如此高分子內礦酸基之分佈、位
 置及數量可以獲得控制。此一結果，可以賦予機械完整性，
 以便於預防嵌段共聚物溶解於一極性溶劑中，例如水、
 甲醇或乙醇。

同時，一無規共聚物包括分子式1a所示之重複單元及分子式2所示之重複單元，具有磺酸基隨意地導入環內，形成一芳類化合物。並且，當共聚物之磺化程度提升，為了實現質子導電性可類似於商業可得Nafion之質子導電性，即當一電解質膜之離子交換容量上升至1.3(meq/g)或更高值，電解質膜之水含量及甲醇含量被過度地上升，導致電解質膜之機械完整性一明顯的下降，舉例之，經由電解質膜溶於甲醇中所引起。所以，可能無法滿足驅動一燃料電池所需之物理特性。

另一方面，依本發明所述之多嵌段共聚物，係提供以一共聚物之形式，包括一含芳嵌段(X')及一無芳嵌段(Y)，此二者相互分離。然後，經由使用一磺化劑，例如氯磺酸(C₁SO₃H)或三甲基矽氯磺酸[(CH₃)₃SiSO₃Cl]，選擇性地將磺酸基導入含芳嵌段(X')中，如此親水性嵌段(X)具有芳基，其內部導入磺酸基，形成一離子簇，換言之，一離子導電途徑，以便於賦予最終電解質膜質子導電性。於此，嵌段(Y)不包括芳基，因此不具有磺酸基，所形成之疏水性嵌段賦予機械完整性。所以，可以獲得一種具有完美質子導電性及機械完整性之多嵌段共聚物電解質膜。

於此多嵌段之磺化共聚物事例中，其所具有之芳類化合物僅出現於特定嵌段(X及X')內，以及包括疏水性嵌段(Y)，能夠依本發明所述，賦予完美的機械完整性，如上所述，一過量之磺酸基可以選擇性地導入含芳類化合物嵌段(X')中，以便於實現質子導電性可類似於或高於商業上可得

Nafion之質子導電性。此事例中，多嵌段共聚物可以具有一高程度之礦化，以及一 1.3 meq/g 或更高之相對高離子交換容量。無論如何，此類情況下，疏水性嵌段(Y)不包括芳類化合物，進而允許一電解質膜維持機械完整性。由此，
5 可於提供一電解質膜滿足驅動一燃料電池時，獲得所需之物理特性。

使用分子式1及2所示之重複單元內之 Ar^1 ，係為了賦予與 Ar^{2a} 聚合作用之反應力，以及使用分子式2所示之重複單元內之 Ar^3 ，係在維持嵌段共聚物之機械完整性的同時，賦予對有機溶劑之溶解性。
10

Ar^1 前驅物之特殊範例包括:4,4'-二氟苯甲酮、4,4'-二氟二苯酮、4,4'-二氟二苯砜、雙(4-二氟苯基)砜或其相似化合物。

Ar^{2a} 前驅物之特殊範例包括:9,9'-雙(4-羥基苯基)芴或其相似化合物，以及此前驅物於導入嵌段共聚物後，可以被礦化。
15

Ar^3 前驅物之特殊範例包括:2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、4,4'-聯苯二酚、雙(4-羥基苯基)砜、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)乙烷、
20 2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、3,3-雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)甲烷或其相似化合物。

只要分子式1及2所示之親水性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)，各自地，至少一種親水性嵌段(X)及至少一種疏水性嵌段(Y)可以出現於一單一多嵌段共聚物內。

此外，每一個鍵結單元 Ar^1 、 Ar^{2a} 及 Ar^3 可以具有任何結構，只要個別地可由分子式3、4a及5表示即可。依本發明所述出現於多嵌段之礦化共聚物內之鍵結單元 Ar^1 ，不侷限於任何一種結構，但是 Ar^1 鍵結單元具有至少二種不同結構，可以出現在同一嵌段共聚物中，同一嵌段或不同嵌段內。 Ar^{2a} 及 Ar^3 如上所述，運用於相同方式內。

依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物，除了構成親水性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)之重複單元外，可以進一步的包括另一單元。舉例之，多嵌段之礦化共聚物可以進一步的包括一烯化醚單元，例如環氧乙烷、環氧丙烷或四氫吡咯；全氟烯化醚單元；一芳香醚單元，具有一芳香族亞胺、醯胺、噁唑或唑鍵結；一芳香醚單元，包含一雜環，例如一硫二烯伍園或吡喀環；一芳香硫單元；或其相似化合物。每一個上述單元可以獨自出現或以嵌段形式出現於本發明之多嵌段共聚物中。

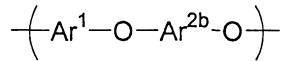
典型地，依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物，可以經由下述方法製備。然而，下述方法為依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物，其一實施例之製備方法，並且下述方法不侷限於本發明之精神。

依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物，一較佳具體實例之製備方法，其步驟包括：

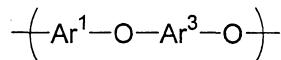
(a) 提供一嵌段共聚物，包括一嵌段(X')具有下述分子式1b所示之一重覆單元，及一嵌段(Y)具有下述分子式2所示之一重覆單元；以及

(b) 從步驟(a)所獲得之嵌段共聚物進行礦化作用：

5 [分子式1b]

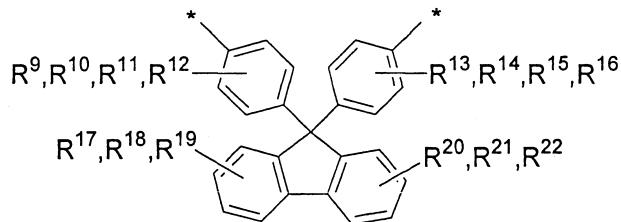


[分子式2]



其中 Ar^1 為上述分子式3所示之一鍵結單元； Ar^{2b} 為上述分子式4b所示之一鍵結單元； Ar^3 為上述分子式5所示之一鍵結單元。

[分子式4b]



其中各個 R^9 至 R^{22} 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

當嵌段共聚物，以包括一嵌段(X')具有下述分子式1b所示之一重覆單元，及一嵌段(Y)具有下述分子式2所示之一重覆單元，進行礦化作用，礦酸基選擇性地導入嵌段(X')之氟化合物內。

上述方法中，包括嵌段(X')及嵌段(Y)之嵌段共聚物，可以藉由選自一包括下述步驟(i)及(ii)之第一製程，以及一包括下述步驟(I')及(ii')之第二製程，任一製程製作而得：

(i) 至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式3所示之鍵結單元所組成之群組，與至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式4b所示之鍵結單元所組成之群組，進行共聚合反應，進而提供至少一個前驅物，作為提供具有分子式1b所示之重複單位之嵌段(X')；

(ii) 至少一個作為提供嵌段(X')之前驅物，與至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式3所示之鍵結單元所組成之群組中，及至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式5所示之鍵結單元所組成之群組，進行共聚合反應；

(i') 至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式3所示之鍵結單元所組成之群組，與至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式5所示之鍵結單元所組成之群組，進行共聚合反應，進而提供至少一個前驅物，作為提供具有分子式2所示之重複單位之嵌段(Y)；以及

(ii') 至少一個作為提供嵌段(Y)之前驅物，與至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式3所示之鍵結單元所組成之群組，及至少一個前驅物選自由上述前驅物所提供之分子式4b所示之鍵結單元所組成之群組中之，進行共聚合反應。

當製備包括嵌段(X')及嵌段(Y)之多嵌段共聚物時，可以使用無水碳酸鹽作為一催化劑。於此，可以使用傳統無水碳酸鹽，但是較佳者為碳酸鉀(K_2CO_3)。

上述方法中，一上述前驅物之混合物，於140至150°C下，進行攪拌3至5小時，然後一甲苯、苯或氯苯與水所形成之共沸混合物，可以經由一分水蒸餾管移除。較佳地，持續進行此移除步驟，直到被蒸餾之共沸混合物無法從分水蒸餾管察覺到。完成移除共沸混合物後，反應混合物允許在170至190°C下，持續進行攪拌6至24小時，直接將最終反應產物添加至去離子水或甲醇中，或者以去離子水或甲醇添加至其中進行稀釋，接著過濾移除反應產物中所出現之鹽類。然後，包含反應產物之過濾液於去離子水中進行沈澱。於是，過濾沈澱物，並且使用熱去離子水(約80°C)及甲醇進行數次沖洗，進而提供包括嵌物(X')及嵌物(Y)以及具有一平均分子量為4,000(g/mol)至400,000(g/mol)之多嵌段共聚物。

提供由嵌物(X')及嵌物(Y)所構成之多嵌段共聚物，其反應較佳地於一有機溶劑中進行。有機溶劑無特殊限制，只要此溶劑允許反應物及最終產物可以充分溶解於其中即可。本發明可使用之較佳的有機溶劑範例包括:N,N二甲基乙胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亞砜(DMSO)、N,N二甲基甲醯胺(DMF)或其類似溶劑。

為了執行由嵌物(X')及嵌物(Y)所構成之多嵌段共聚物，其芳基上磺化之選擇性，較佳地使用氯磺酸($ClSO_3H$)

及三甲基矽氯磺酸 $[(CH_3)_3SiSO_3Cl]$ 作為一磺化劑。較佳地，磺化劑之使用量佔多嵌段共聚物重量的 10 至 200 重量份。此外，較佳地於 -0 至 60°C 之反應溫度，進行此後磺化反應，其一反應時間為 0.1 至 12 小時。更特別地，多嵌段共聚物及氯磺酸各自溶於有機溶劑中，接著氯磺酸溶液添加至多嵌段共聚物溶液中，進行後磺化反應。然後，當磺酸基導入高分子後，移除有機溶劑，接著沖洗反應產物，過濾及乾燥，進而獲得本發明所述，由親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 所構成之嵌段磺化共聚物。

同時，可經由使用嵌段共聚合作用將芳基導入磺酸基，如上述分子式 4a 所示之一前驅物，製備由親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 構成之嵌段磺化共聚物。

本發明同時提供一樹脂組成物，其包括由親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 所構成之嵌段磺化共聚物。

樹脂組成物可以僅為親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 所構成之一種嵌段磺化共聚物，或者由親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 所構成之二或多種嵌段磺化共聚物。此外，一本發明所述之樹脂組成物，進一步的可包括除了由親水性嵌段 (X) 及疏水性嵌段 (Y) 構成之嵌段磺化共聚物以外，另一個樹脂。樹脂之範例無任何限制，可包括：一般用途樹脂，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 樹脂 (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂) 及 AS 樹脂 (丙烯腈-苯乙烯樹脂)；高性能塑膠，例如聚醋酸酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚乙烯對苯二甲酯及聚丙烯對苯二甲酯；熱塑性

樹脂，例如聚苯硫醚、聚酮、聚亞醯胺、聚丙烯酸酯，及各種型態之液晶高分子；以及熱固性樹脂，例如環氧樹脂、酚醛樹脂、novolak樹脂或其他相似樹脂。較佳地，親水性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)所構成之嵌段礦化共聚物，其存在量佔樹脂組成物總重量的50重量百分比至100重量百分比。

此外，依本發明所述之樹脂組成物，進一步的包括各種型態之添加劑，視需求可包括：一抗氧化劑、熱安定劑、潤滑劑、均勻增黏劑、增塑劑、交聯劑、消泡劑、及分散劑。

依本發明所述，由親水性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)所構成之嵌段礦化共聚物，或樹脂組成物，可以加工成模製物件，例如纖維或薄膜，其可藉由擠壓成形以及任何傳統製程，例如紡紗、滾壓或澆鑄。

舉例之，本發明所述之嵌段礦化共聚物，可以形成一多嵌段之礦化共聚物電解質膜。電解質膜可以經由將嵌段礦化共聚物溶於一溶劑中而得，較佳地為一5至30百分比(重量體積比)之濃度，然後灌注此溶液(較佳地，將此溶液澆鑄至一玻璃薄板上)。溶劑可以為一傳統有機溶劑。更特別地，此溶劑可以相同於製備嵌段礦化共聚物時所使用之溶劑。此澆鑄製程可以使用一相關領域中眾所熟知之一方法進行。較佳地，執行澆鑄作業，直至電解質膜具有一數十至數百微米之厚度，較佳地為10至120 μm 。然後，從已經歷澆鑄之嵌段礦化共聚物薄膜中乾燥溶劑，進而提供

一薄膜型多嵌段之礦化共聚物電解質膜。乾燥製程可以經由將溫度逐漸地從室溫提升到60至80°C下，進行乾燥溶劑12至24小時，以及進一步的在90至120°C下乾燥12至24小時。

5 依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物電解質膜，具有良好的機械強度及特性，例如-20至120Mpa之抗拉強度、-50至500百分比之延展性、-0.01至0.2S/cm之質子導電性(80°C，相對濕度80百分比)，以及-0.1至20(10-7*cm²/sec，室溫)之甲醇穿透率。

10 再者，本發明提供使用多嵌段之礦化共聚物電解質膜之一燃料電池。多嵌段之礦化共聚物電解質膜，由於其高質子導電性、良好的機械特性及良好的化學穩定性，可以使用作為一質子傳導電解質膜。更特別地，可以使用質子傳導電解質膜作為一高分子電解質燃料電池或一直接甲醇燃料電池內的離子交換薄膜。

15 由前述可知，本發明提供一多嵌段之礦化共聚物，其包括一含礦酸基之親水性嵌段(X)，及一無礦酸基之疏水性嵌段(Y)，交替地與對方連結，其中每一個親水基嵌段(X)及疏水基嵌段(Y)具有一控制之分子量及比例。因為本發明所述之多嵌段之礦化共聚物，其內礦酸基之分佈、位置及數量可以控制，所以包含此多嵌段共聚物之電解質膜，其物理特性不會下降，並經由提高礦酸基的數量，進而具有高質子導電性與良好機械特性以及化學穩定性。此外，本發明所述之多嵌段礦化共聚物，其高分子骨幹內的化學

鍵結，於後礦化反應期間，不會遭受不利地影響，如此共聚物容易加工成一薄膜。

當此發明已使用目前被視為最實用及最佳之具體實例做說明，吾人應當了解本發明不侷限於所揭露之具體實例及圖表。相反地，其意謂著於隨附申請專利之範圍及精神下，涵蓋各種型態之模擬及變化。

【實施方式】

依本發明之較佳具體實例做詳盡的參考。吾人應當了解下述實施例僅供說明之用，本發明不侷限於其所述內容。

10 比較例1. 製備符合嵌段(X)之共聚物

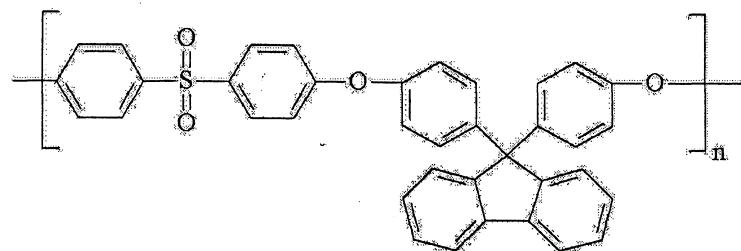
(共聚物之製備)

一分水蒸餾管連接至一250mL之圓底燒瓶。接著，5g(19.67mmol)雙(4-氟苯基)砜、6.89g(19.67mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴及5.44g(39.34mmol)碳酸鉀，添加至一由15 100mLN-甲基吡咯烷酮及80mL苯所形成之混合溶劑中。

然後，此反應混合物於氮氣環境下，於140°C攪拌4小時，從分水蒸餾管移除苯及水之共沸混合物，以及將反應溫度提升至180°C進行12小時之聚合反應。

完成此反應後，將最終共聚物傾倒至1L甲醇中，以便20 於其間沈澱，然後過濾此沈澱物，獲得一塊狀物。然後，將塊狀物置於一真空烤箱內，以80°C或更高溫度，12小時或更久時間進行乾燥，以此提供分子式6所示之10.6g的一共聚物：

[分子式6]



(後礦化反應)

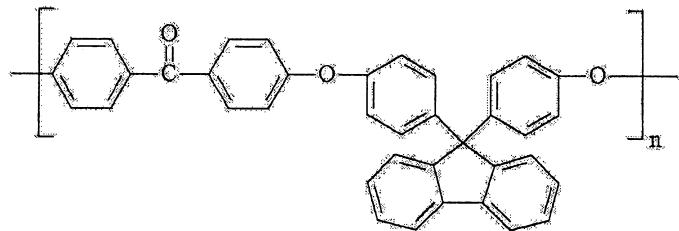
上述所獲得之共聚物與氯礦酸(ClSO_3H)進行礦化
5 反應，進而將礦酸基部份地導入共聚物中。

首先，將上述所獲得之1g共聚物置於一500mL之圓底
燒瓶中。接著，一由0.45g氯礦酸溶於100g二氯甲烷(DCM)
所形成之溶液，於室溫下以50mL二氯甲烷稀釋，以及將此
稀釋液經由一滴液漏斗以一少量方式滴入圓底燒瓶中，以
10 便於允許混合物進行反應。此反應於室溫下進行。然後，
當礦酸基導入共聚物內，移除二氯甲烷，以至於棕色沈澱
物於燒瓶壁上形成。然後，重複以蒸餾水沖洗沈澱物直到
中和。過濾沈澱物後，在一真空烤箱內以80°C進行乾燥12
小時，如此獲得一礦化共聚物。

15 比較例2. 製備符合嵌段(X)之共聚物

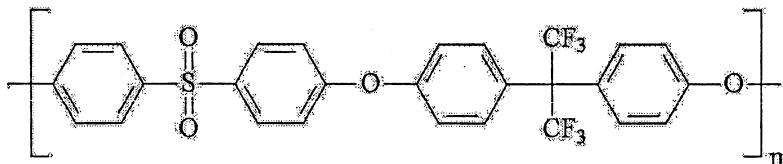
除了使用5g(22.94mmol)4,4'-二氟苯甲酮、
8.04g(22.94mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴及6.34g(45.87mmol)
碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此獲得
如分子式7所示，一12.3g之白色共聚物。然後，依循上述
20 比較例1相同的後礦化製程，經由分子式7所示之上述共聚
物，獲得一礦化共聚物：

[分子式 7]

比較例 3. 製備符合嵌段(Y)之共聚物

除了使用 5g(19.67mmol) 雙(4-氟苯基)砜、
 5.44g(19.67mmol)2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷及
 5.44g(39.34mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較
 例 1，並由此獲得如分子式 8 所示，一 10.4g 之共聚物。然
 後，依循上述比較例 1 相同的後礦化製程，經由分子式 8 所
 示之上述共聚物，獲得一礦化共聚物：

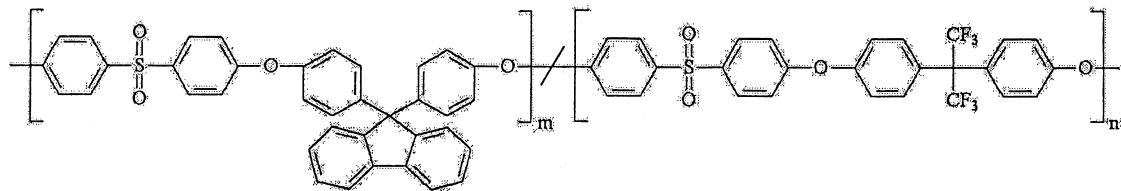
[分子式 8]

比較例 4. 製備無規共聚物

除了使用 4.54g(17.85mmol) 雙(4-氟苯基)砜、
 2g(5.95mmol)2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、
 4.17g(11.9mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴及 4.93g(35.69mmol)
 碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例 1，並由此獲得
 如分子式 9 所示，一 9.1g 之共聚物。然後，依循與上述比

較例1相同的後礦化製程，經由分子式9所示之上述共聚物，獲得一礦化共聚物：

[分子式9]



5

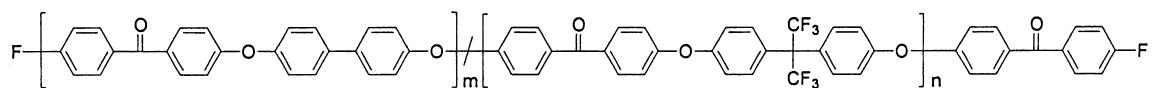
實施例1. 製備由嵌段(X)及嵌段(Y)所組成之多嵌段共聚物

(寡聚物之製備)

除了使用 14g(64.16mmol) 4,4'-二氟苯甲酮、
10 6.34g(18.86mmol)2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、
7.03g(37.73mmol)4,4'-聯苯二酚及 15.64g(113.18mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此提供如分子式10所示，一具有一平均分子量約為 5,000(g/mol)之 23.1g 寡聚物。

15

[分子式10]



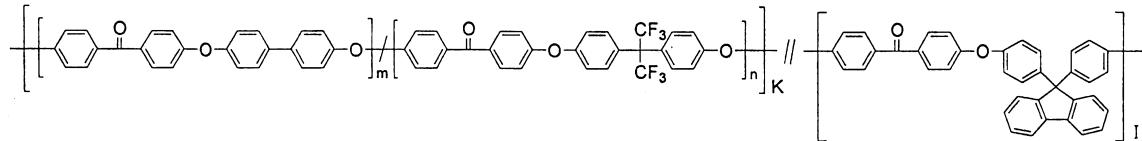
其中 m/n 為 2。

(多嵌段共聚物之製備)

除了使用上述所獲得的 5g(1.0mmol) 寡聚物、
20 1.96g(9mmol)4,4'-二氟苯甲酮、3.5g(10.00mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴及 2.76(20.00mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法

皆相同於比較例1，並由此提供如分子式11所示，一9.2g之多嵌段共聚物。

[分子式11]



5

(後礦化反應)

依循與上述比較例1相同的後礦化製程，經由分子式11所示之上述共聚物，獲得一礦化共聚物。

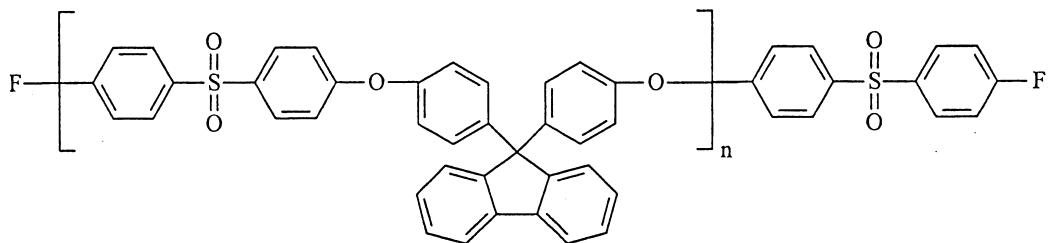
實施例2. 製備由嵌段(X)及嵌段(Y)所組成之多嵌段

10 共聚物

(寡聚物之製備)

除了使用15g(98.35mmol)雙-(4-氟苯基)砜、22.46g(64.09mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴、及17.71g(128.00mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此提供如分子式12所示，一具有一平均分子量約為5,000(g/mol)之30.8g寡聚物。

[分子式12]

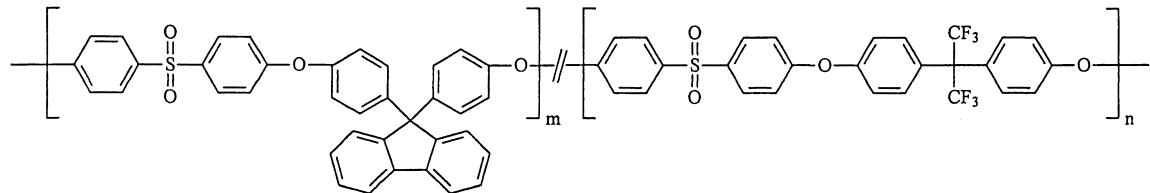


20

(多嵌段共聚物之製備)

除了使用上述所獲得的 5g(1.0mmol) 寡聚物、1.5g(5.9mmol)4,4'-二氟苯甲酮、2.42g(7.20mmol)2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷及 1.99(14.40mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此提供如分子式13所示，一
5 8.0g之共聚物。

[分子式13]



(後礦化反應)

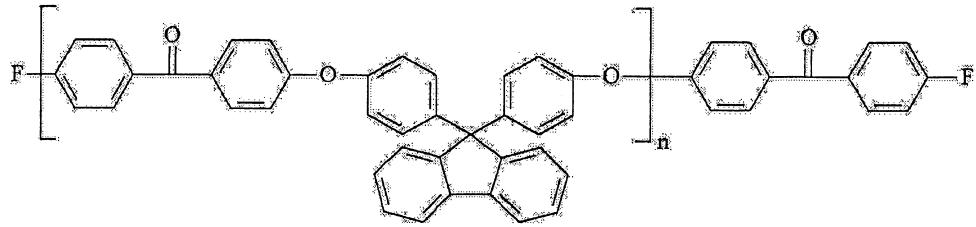
10 依循與上述比較例1相同的後礦化製程，經由分子式13所示之上述共聚物，獲得一礦化共聚物。

實施例3. 製備由嵌段(X)及嵌段(Y)所組成之多嵌段共聚物

(寡聚物之製備)

15 除了使用 16.51g(75.66mmol) 4,4'-二氟苯甲酮、22.46g(64.09mmol)9,9-雙(4-羥基苯基)芴、及 17.71g(128.00mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此提供如分子式14所示，一具有一平均分子量約為 5,000(g/mol)之 33.9g 寡聚物。

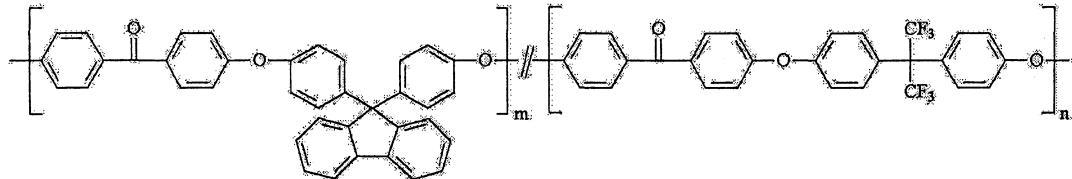
20 [分子式14]



(多嵌段共聚物之製備)

5 除了使用上述所獲得的 5g(1.0mmol) 寡聚物、1.35g(6.19mmol)4,4'-二氟苯甲酮、2.42g(7.20mmol)2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷及1.99(14.40mmol)碳酸鉀之外，其餘製作方法皆相同於比較例1，並由此提供如分子式15所示，一8.0g之共聚物。

10 [分子式15]



(後礦化反應)

15 依循與上述比較例1相同的後礦化製程，經由分子式15所示之上述共聚物，獲得一礦化共聚物。

實施例3所述之嵌段共聚物，使用氫-核磁共振光譜(1H NMR)分析後礦化反應前後之結構。結果如圖2及圖3所示。如圖2及圖3所示，礦酸基選擇性的導入芳類化合物中。

<電解質膜之製造>

使用比較例1至4及實施例1至3之礦化共聚物製造電解質膜1至7。每一個礦化共聚物充分地溶於二甲基亞碸中，接續經由一灌注製程，澆注於一玻璃基板上方，以便於獲得一預設厚度之薄膜。然後，將薄膜置於一真空烤箱內，5 以80°C烘烤12小時移除溶劑。藉此方式，獲得具有一厚度為20至200μm之共聚物電解質膜。

依照下述測試方法，測量上述獲得的每一個電解質膜之離子交換容量(IEC)、質子導電性、甲醇穿透率及水/乙醇吸收率。

10 (a)離子交換容量(IEC)

約5g的各個電解質膜在100°C下，於超純水內進行水合2小時，然後為了以鈉離子(Na⁺)取代質子(H⁺)，將其浸入100mL之氯化鈉溶液中至少10小時。使用0.1N氫氧化鈉標準溶液滴定上述方法中被取代之質子。然後，依照下述數15 學方程式1，從氫氧化鈉的滴定使用量計算各個高分子薄膜的IEC值。其結果如表1中所示。此處，由杜邦公司所取得的Nafion 115之IEC值作為一參考值。

[數學方程式1]

IEC(-SO₃H meq/g)=(NaOH標準溶液之滴定使用量20 (mL)X0.1N)/各個已乾燥薄膜之重量(g)

[表 1]

| | IEC | 物理特性 |
|-------------------|------|-------------------|
| 電解質膜 1 (比較例 1) | 1.50 | 電解質膜逐漸地溶於滾沸之水或甲醇中 |
| 電解質膜 2 | 1.60 | 電解質膜逐漸地溶於滾沸之水或甲醇中 |

| | | |
|-------------------|------|-------------------------|
| (比較例 2) | | |
| 電解質膜 3 (比較例 3) | / | 無後礦化反應 |
| 電解質膜 4 (比較例 4) | 1.35 | 電解質膜為透明無相分離，但是乾燥後立即破裂 |
| 電解質膜 5 (實施例 1) | 1.20 | 電解質膜為透明無相分離，並且顯示良好之物理特性 |
| 電解質膜 6 (實施例 2) | 1.40 | 電解質膜為透明無相分離，並且顯示良好之物理特性 |
| 電解質膜 7 (實施例 3) | 1.45 | 電解質膜為透明無相分離，並且顯示良好之物理特性 |
| Nafion 115 | 0.91 | 電解質膜為透明無相分離，並且顯示良好之物理特性 |

如表1所示，相較於傳統使用Nafion作為一高分子電解質膜，本發明所述之電解質膜5、6及7，具有改善之IEC值，以及顯示良好之物理特性(請查看表2，機械強度)。

5 (b)質子導電性

使用靜電電位雙探針方法測量各個電解質膜5、6及7以及Nafion之質子導電性。

首先，使用一尺寸為 $1.5 \times 1.5\text{cm}^2$ 之碳紙電極，將兩端接觸一尺寸為 $1.5 \times 1.5\text{cm}^2$ 之試驗樣本。接著，5mV之AC電壓於一MHz至100MHz頻率下，施於此電極兩端，期間允許超純水流經上述結構外部。此中，利用施於電極兩端之AC電流提供一阻抗，進而獲得各個電解質膜之質子導電性。

圖4顯示各個電解質膜5、6及7以及Nafion 115之測試結果。由圖4中可知，相較於使用Nafion作為一高分子電解質膜，依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物電解質膜，其顯示改善之質子導電性。

依比較例所述之電解質膜1、2及4，顯示貧乏的物理特性，因此無法進行質子導電性之測量。此外，電解質膜3進行後礦化反應。

(C) 甲醇穿透率(MeOH穿透率)

5 上述電解質膜5、6及7以及Nafion，使用一擴散電池測量甲醇穿透率。

首先，將10M甲醇水溶液置於左側電池內，以及將水傾倒至右側電池內。接著，各個電解質膜插入兩電池間，然後從右側電池收集溶液樣本，藉此測定右側電池內，甲醇濃度對時間之變化($C_i(t)$)。然後，計算甲醇穿透率。於室溫下執行上述試驗，並且依照下述數學方程式2，利用電解質厚度(L)、薄膜之接觸面積(A)、右側電池之體積(V)以及左側電池之起始甲醇濃度，計算甲醇穿透率($D_i \cdot K_i$)。

[方程式2]

15
$$C_i(t) = \{ (A \cdot D_i \cdot K_i \cdot C_{i0}) / V \cdot L \} \cdot t$$

下述表2顯示各個電解質膜5、6及7以及Nafion 115(杜邦)之甲醇穿透測試結果。

[表 2]

| | 壓力 (Mpa) | 滲出率 (%) | 甲醇穿透率 ($10^{-7} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}$) |
|-------------------|----------|---------|-----------------------------------------------------|
| 電解質膜 1 (比較例 1) | 92.4 | 15 | / |
| 電解質膜 2 (比較例 2) | 58.8 | 120 | / |
| 電解質膜 3 (比較例 3) | / | / | / |
| 電解質膜 4 (比較例 4) | 88.6 | 10 | / |

| | | | |
|-------------------|------|-----|-----|
| 電解質膜 5 (實施例 1) | 70.6 | 180 | 3.9 |
| 電解質膜 6 (實施例 2) | 98.5 | 30 | 5.5 |
| 電解質膜 7 (實施例 3) | 65.5 | 250 | 6.1 |
| Nafion 115 | 15.7 | 280 | 24 |

由表 2 中可知，相較於使用 Nafion 作為一高分子電解質膜，依本發明所述之多嵌段之磺化共聚物電解質膜 5、6 及 7，顯示明顯改善之甲醇阻礙特性。電解質 1、2 及 4 由於其貧乏的物理特性，無法進行甲醇穿透率之測量。

5

(d) 水/甲醇吸收率

將各個上述電解質膜，於室溫、40°C、60°C、80°C 及 100°C 下、浸入超純水或甲醇中。接著，移除各個薄膜表面所出現的水或甲醇，進而測量薄膜重量。然後，於一真空烤箱內，以 100°C 乾燥各個薄膜 12 小時，並測量已乾燥薄膜重量。依照下述數學方程式 3 計算水/甲醇吸收率：

10

[數學方程式 3]

$$\text{吸收率} (\%) = \{(\text{吸收後之薄膜重量}) - (\text{已乾燥薄膜重量}) / (\text{已乾燥薄膜重量})\} \times 100$$

15

下述表 2 顯示各個上述電解質膜及 Nafion 115 (杜邦)，水/甲醇吸收率之結果。

[表 3]

| | 水/ (°C) | | | | | 甲醇/ (°C) | | |
|-------------------|---------|-----|-----|----|-----|----------|----|----|
| | RT | 40 | 60 | 80 | 100 | RT | 40 | 60 |
| 電解質膜 1 (比較例 1) | 40 | 80 | 200 | / | / | / | / | / |
| 電解質膜 2 | 60 | 120 | / | / | / | / | / | / |

| (比較例 2) | | | | | | | | |
|-------------------|----|----|-----|----|----|----|----|-----|
| 電解質膜 3 (比較例 3) | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 電解質膜 4 (比較例 4) | 35 | 60 | 160 | / | / | / | / | / |
| 電解質膜 5 (實施例 1) | 18 | 25 | 32 | 50 | 60 | 25 | 38 | 45 |
| 電解質膜 6 (實施例 2) | 20 | 28 | 38 | 55 | 70 | 30 | 42 | 56 |
| 電解質膜 7 (實施例 3) | 25 | 32 | 40 | 65 | 83 | 37 | 48 | 60 |
| Nafion 115 | 15 | 18 | 20 | 30 | 35 | 52 | 85 | 130 |

由表 3 中可知，相較於傳統使用 Nafion 作為一高分子電解質膜，依本發明所述之多嵌段之礦化共聚物電解質膜 5、6 及 7，顯示些微增加之水吸收率以及下降之甲醇吸收率。

5 【圖式簡單說明】

圖 1 係本發明之多嵌段之礦化共聚物，其二維圖案之顯示圖。

圖 2 係本發明一較佳具體實例之顯示圖表，其中係後礦化反應前，針對共聚物所作之氫-核磁共振光譜 (1H-NMR)。

10 圖 3 係本發明一較佳具體實例之顯示圖表，其中係後礦化反應後，針對共聚物所作之氫-核磁共振光譜 (1H-NMR)。

圖 4 係顯示本發明一質子導電性曲線圖，其中係針對使用多嵌段之礦化共聚物之電解質膜，與使用 Nafion 之電解質膜所進行測試之結果。

15

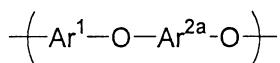
【主要元件符號說明】

無

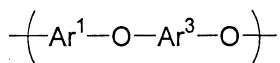
五、中文發明摘要：

揭露一多嵌段之磺化共聚物，其組成包括一親水性嵌段(X)，具有下述分子式1a所示之一重複單元；以及一疏水性嵌段(Y)，具有下述分子式2所示之一重複單元，其中親水性嵌段(X)內，分子式1a之重複單元數量(m)及疏水性嵌段(Y)內，分子式2之重複單元數量(n)，符合 $4 \leq m \leq 400$ 及 $4 \leq n \leq 400$ 之條件。同時揭露經由此多嵌段之磺化共聚物所獲得之一電解質膜，以及使用此電解質膜之一燃料電池。

[分子式 1a]



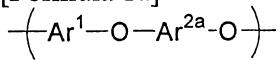
[分子式 2]



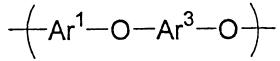
六、英文發明摘要：

Disclosed is a sulfonated multiblock copolymer, which comprises a hydrophilic block (X) having a repeating unit represented by the following formula 1a, and a hydrophobic block (Y) having a repeating unit represented by the following formula 2, wherein the number (m) of the repeating unit of formula 1a in the hydrophilic block (X) and the number (n) of the repeating unit of formula 2 in the hydrophobic block (Y) satisfy the conditions of $4 \leq m \leq 400$ and $4 \leq n \leq 400$. An electrolyte membrane obtained from the sulfonated multiblock copolymer and a fuel cell using the electrolyte membrane are also disclosed:

[Formula 1a]



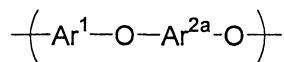
[Formula 2]



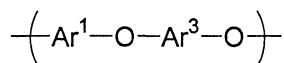
十、申請專利範圍：

1. 一多嵌段之礦化共聚物，其組成包括一親水性嵌段(X)，具有下述分子式1a所示之一重複單元；以及一疏水性嵌段(Y)，具有下述分子式2所示之一重複單元，其中其中
 5 該親水性嵌段(X)內，分子式1a之重複單元數量(m)及該疏水性嵌段(Y)內，分子式2之重複單元數量(n)，皆符合 $4 \leq m \leq 400$ 及 $4 \leq b \leq 400$ 之條件：

[分子式1a]

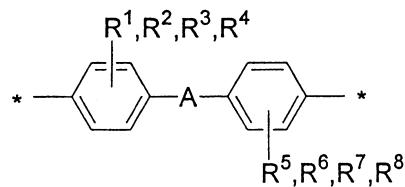


10 [分子式2]



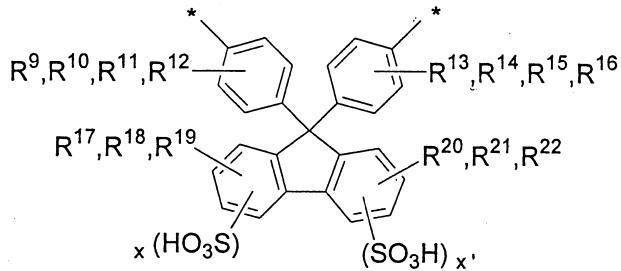
其中 Ar^1 為一鍵結單元，以下述分子式3表示； Ar^{2a} 為一鍵結單元，以下述分子式4a表示；以及 Ar^3 為一鍵結單元，
 15 以下述分子式5表示；

[分子式3]



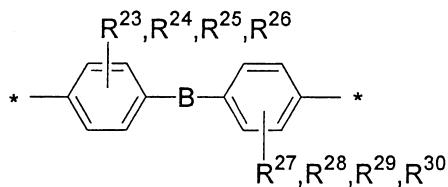
其中A為一直接鍵結，-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、或-C(CF₃)₂-；以及每一個R¹至R⁸各自表示一氫
 20 原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基；

[分子式 4a]



其中各個 x 及 x' 各自表示一數字，並符合 $0 \leq x \leq 1$ 及 $0 \leq x' \leq 1$ 之條件，附帶條件為 $0 \leq x + x' \leq 2$ ；以及各個 R^9 至 R^{22} 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6
5 烂基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基；以及

[分子式 5]



其中 B 為一直接鍵結，-O-、-S-、-CO-、-SO2-、
10 -C(CH3)2-、或 -C(CF3)2-；以及各個 R^{23} 至 R^{30} 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6
15 烂基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

2.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，
其形成一二維圖案，其中該疏水性嵌段(Y)具有上述分子式
2所示之重複單元，形成一薄膜基質，以及該親水性嵌段(X)
具有上述分子式1a所示之重複單元，以一圓柱外形突出於
該薄膜基質外。

3.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，
其中該疏水性嵌段(Y)具有 $2,000(g/mol)$ 至 $200,000(g/mol)$
20 之分子量。

4.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中該疏水性嵌段(Y)具有一機械強度符合50百分比或更高之延展性、以及-20 Mpa或更高之抗拉強度。

5.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中於該多嵌段共聚物內，該親水性嵌段(X)具有一分子量相當於該疏水性嵌段(Y)分子量的0.2至4倍。

6.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其具有一4,000(g/mol)至400,000(g/mol)之分子量。

7.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其組成包括至少一種親水性嵌段(X)及至少一種疏水性嵌段(Y)。

8.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中， Ar^1 、 Ar^{2a} 及 Ar^3 至少其中之一，以具有至少二種不同結構出現在同一嵌段礦化共聚物內的同一嵌段中、或者不同嵌段中。

9.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中除了形成親水性嵌段(X)及疏水性嵌段(Y)之重複單元以外，更包括一添加單元。

10.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中 Ar^1 之前驅物選自由4,4'-二氟苯甲酮、4,4'-二氟二苯砜、4,4'-二氟二苯砜及雙(4-二氟苯基)砜所組成之群組中，至少一個化合物。

11.如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中 Ar^{2a} 為9,9-雙(4-羥基苯基)芴。

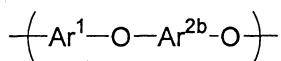
12. 如申請專利範圍第1項所述之多嵌段之礦化共聚物，其中 Ar^3 之前驅物選自由 2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、4,4'-聯苯二酚、雙(4-羥基苯基)砜、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)乙烷、5 2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、3,3-雙(4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)甲烷所組成之群組中，至少一個化合物。

10 13. 一種如申請專利範圍1至12項中任一項所定義之多嵌段之礦化共聚物之製備方法，其步驟包括：

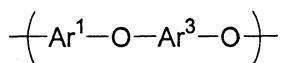
(a) 提供一嵌段共聚物，包括一嵌段(X')具有下述分子式1b所示之一重覆單元，及一嵌段(Y)具有下述分子式2所示之一重覆單元；以及

(b) 從步驟(a)獲得之嵌段共聚物進行礦化作用：

15 [分子式1b]

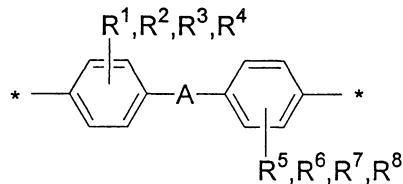


[分子式2]



其中 Ar^1 為上述分子式3所示之一鍵結單元； Ar^{2b} 為上述分子式4b所示之一鍵結單元； Ar^3 為上述分子式5所示之一鍵結單元；

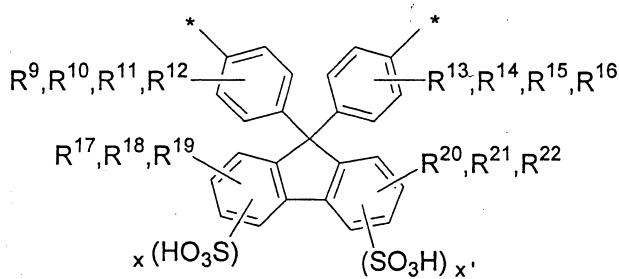
[分子式3]



其中 A 為一直接鍵結，-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、或-C(CF₃)₂-；以及每一個 R¹至 R⁸各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基；

5

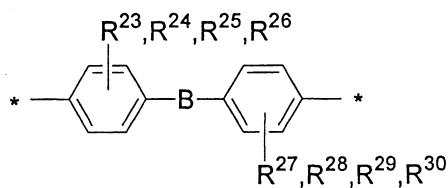
[分子式 4a]



10

其中各個 x 及 x' 各自表示一數字，並符合 $0 \leq x \leq 1$ 及 $0 \leq x' \leq 1$ 之條件，附帶條件為 $0 \leq x + x' \leq 2$ ；以及各個 R⁹至 R²² 各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基；以及

[分子式 5]



其中 B 為一直接鍵結，-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、或-C(CF₃)₂-；以及各個 R²³至 R³⁰各自表示一氫原子、C1至C6烷基、C2至C6烯基、C2至C6炔基、硝基、氯、溴、氧或一氫氧基。

14.如申請專利範圍第13項所述之方法，其中由嵌段(X')及嵌段(Y)所構成之嵌段共聚物，係藉由選自一包括下述步驟(i)及(ii)之第一製程，以及一包括下述步驟(I')及(ii')之第二製程所組成之群組中，任一製程製作而得：

5 (i)至少一個前驅物-選自由提供上述分子式3所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，與至少一個前驅物-選自由提供上述分子式4b所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，進行共聚合反應，以提供至少一個作為提供具有分子式1b所示之重複單位之嵌段(X')之前驅物；

10 (ii)至少一個作為提供嵌段(X')之前驅物，與至少一個前驅物-選自由提供上述分子式3所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，及至少一個前驅物-選自由提供上述分子式5所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，進行共聚合反應；

15 (i')至少一個前驅物-選自由提供上述分子式3所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，與至少一個前驅物-選自由上述提供上述分子式5所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，進行共聚合反應，以提供至少一個作為提供具有分子式2所示之重複單位之嵌段(Y)的前驅物；以及

20 (ii')至少一個作為提供嵌段(Y)之前驅物，與至少一個前驅物-選自由提供上述分子式3所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，及至少一個前驅物-選自由提供上述分子式4b所示之鍵結單元的前驅物所組成之群組，進行共聚合反應。

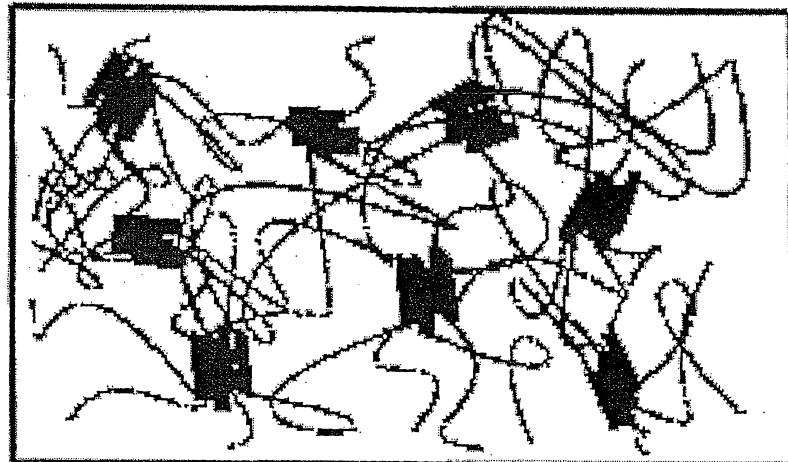
15.如申請專利範圍第13項所述之方法，其中磺化反應之步驟(b)內，使用氯磺酸(ClSO_3H)或三甲基矽氯磺酸[$(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$]作為一磺化劑進行反應。

16.一種模製物件，係經由一包括如申請專利範圍第1至12項中任一項所定義之多嵌段之磺化共聚物之樹脂組成物而獲得。

17.如申請專利範圍第16項所述之模製物件，其為一電解質膜。

18.一燃料電池，包括一電解質膜，該電解質膜由一包括如申請專利範圍第1至12項中任一項所定義之多嵌段之磺化共聚物之樹脂組成物所形成。

19.如申請專利範圍第18項所述之燃料電池，其為一高分子電解質燃料電池或一直接甲醇燃料電池。



親水性的

疏水性的

圖 1

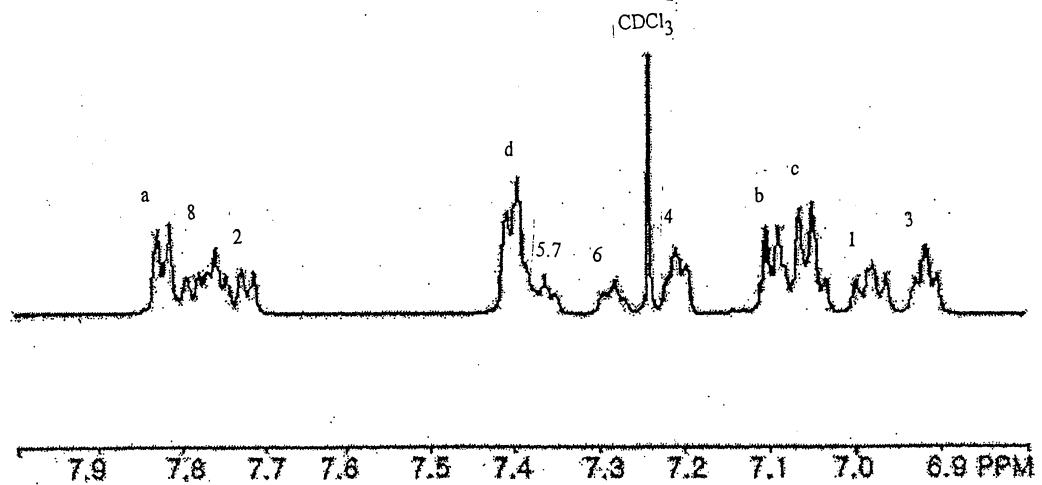
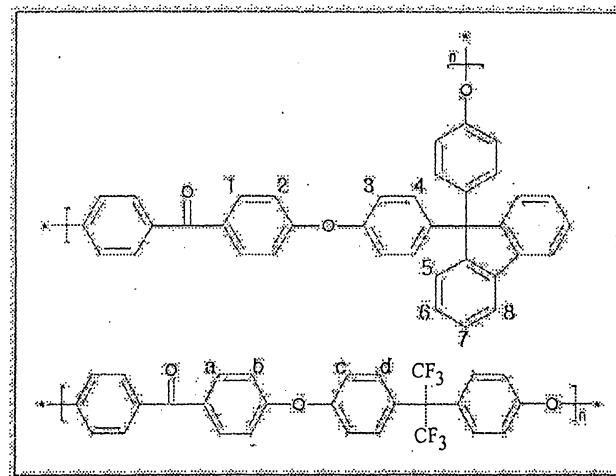


圖 2

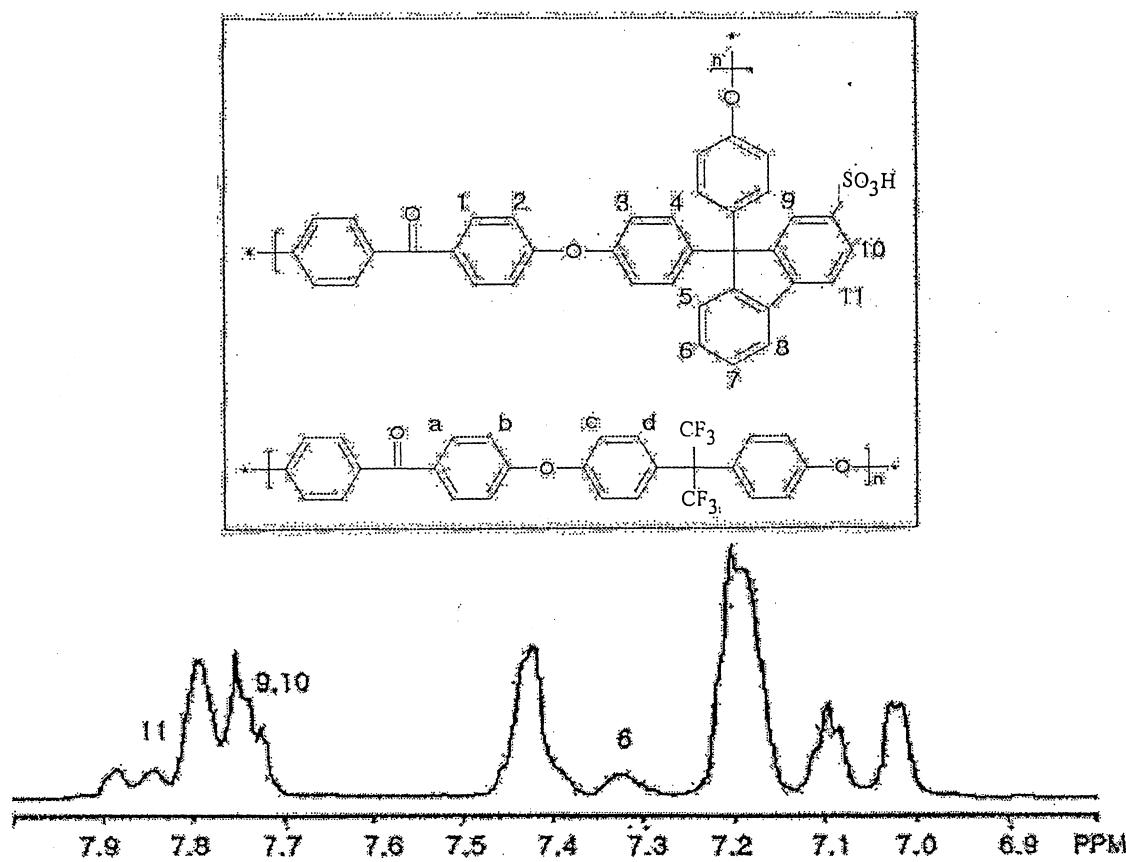


圖 3

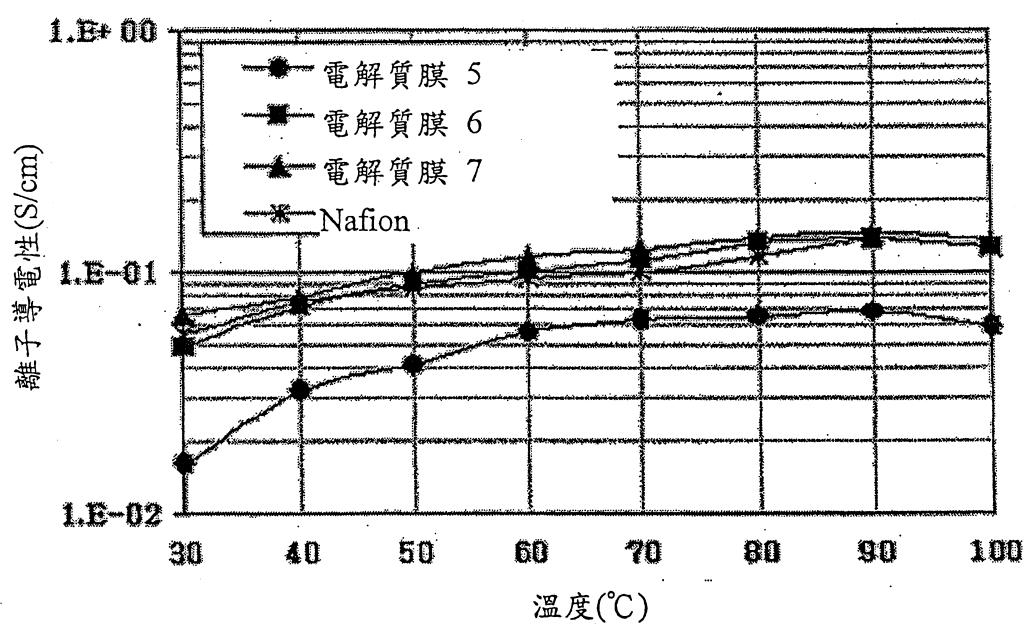


圖 4

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：圖 (1)。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無