



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I553057 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101134214

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08L71/10 (2006.01)

C07C303/06 (2006.01)

C07C309/30 (2006.01)

H01G9/028 (2006.01)

H01M8/10 (2016.01)

(30)優先權：2011/09/20 日本

2011-204253

2011/09/21

世界智慧財產權組織

PCT/CN2011/079958

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：陳橋 CHEN, QIAO (CN)；邵芳可 SHAO, FANGKE (CN)；吳剛 WU, GANG

(CN)；出原大輔 IZUHARA, DAISUKE (JP)；梅田浩明 UMEDA, HIROAKI (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

JP 2007-084739A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 114 頁

(54)名稱

含磺酸基之高分子、含磺酸基之芳香族化合物及其製造方法、及高分子電解質材料、高分子電解質成形體及使用其之固體高分子型燃料電池

SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING POLYMER, SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING AROMATIC COMPOUND AND METHOD OF MAKING THE SAME, AS WELL AS POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL, POLYMER ELECTROLYTE MOLDED PRODUCT AND SOLID POLYMER FUEL CELL USING THE SAME

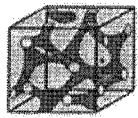
(57)摘要

本發明之一目的為提供一種含磺酸基之高分子及含磺酸基之芳香族化合物，其即使是在低濕化條件下仍具有優良的質子導電度，機械強度及化學安定性優良，此外，在處理成為固體高分子型燃料電池時可獲得高輸出及優良的物理耐久性；以及分別使用其之一種高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池。本發明之含磺酸基之高分子為包含含有磺酸基之組成單元(A1)、及不含磺酸基之組成單元(A2)的含磺酸基之高分子，其中該高分子係含有按含磺酸基之組成單元(A1)之和計為 25 莫耳%或以上的具有指定結構之組成單元作為至少一種含磺酸基之組成單元(A1)。此外，本發明之高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池係使用此含磺酸基之高分子而組成。

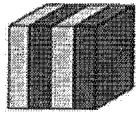
It is an object of the present invention to provide a sulfonic acid group-containing polymer and a sulfonic acid group-containing aromatic compound, which have excellent proton conductivity even under the low humidification condition, are excellent in mechanical strength and chemical stability and, moreover, can attain high output and excellent physical durability when processed into a solid polymer fuel cell, as well as a polymer electrolyte material, a polymer electrolyte molded product and a solid polymer fuel cell respectively using the same. The sulfonic acid group-containing polymer of the present invention is a sulfonic

acid group-containing polymer comprising a constituent unit containing a sulfonic acid group (A1), and a constituent unit not containing a sulfonic acid group (A2), wherein the polymer contains a constituent unit having a specified structure as at least one constituent unit containing a sulfonic acid group (A1) at 25 mol % or more based on a sum of the constituent unit containing a sulfonic acid group (A1). Further, the polymer electrolyte material, polymer electrolyte molded product and solid polymer fuel cell of the present invention are constituted using such a sulfonic acid group-containing polymer.

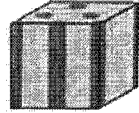
指定代表圖：



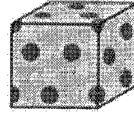
(m 1)



(m 2)



(m 3)



(m 4)

符號簡單說明：

m1 . . . 連續結構

m2 . . . 片狀結構

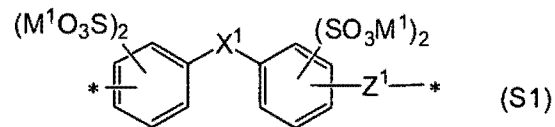
m3 . . . 筒狀結構

m4 . . . 海島結構

第 1 圖

特徵化學式：

[化學式 1]



發明專利說明書

PD1129199DF

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101134214

※申請日：101.9.19

※IPC 分類：

C08L71/10 (2006.01)

C07C303/06 (2006.01)

H01G9/30 (2006.01)

H01M8/528 (2006.01)

H01M8/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含磺酸基之高分子、含磺酸基之芳香族化合物及其製造方法、及高分子電解質材料、高分子電解質成形體及使用其之固體高分子型燃料電池

SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING POLYMER, SULFONIC ACID GROUP-CONTAINING AROMATIC COMPOUND AND METHOD OF MAKING THE SAME, AS WELL AS POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL, POLYMER ELECTROLYTE MOLDED PRODUCT AND SOLID POLYMER FUEL CELL USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之一目的為提供一種含磺酸基之高分子及含磺酸基之芳香族化合物，其即使是在低濕化條件下仍具有優良的質子導電度，機械強度及化學安定性優良，此外，在處理成為固體高分子型燃料電池時可獲得高輸出及優良的物理耐久性；以及分別使用其之一種高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池。本發明之含磺酸基之高分子為包含含有磺酸基之組成單元(A1)、及不含磺酸基之組成單元(A2)的含磺酸基之高分子，其中該高分子係含有按含磺酸基之組成單元(A1)之和計為 25 莫耳%或以上的具有指定結構之組成單元作為至少一種含磺酸基之組成單元(A1)。此外，本發明之高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池係使用此含磺酸基之高分子而組成。

三、英文發明摘要：

It is an object of the present invention to provide a sulfonic acid group-containing polymer and a sulfonic acid group-containing aromatic compound, which have excellent proton conductivity even under the low humidification condition, are excellent in mechanical strength and chemical stability and, moreover, can attain high output and excellent physical durability when processed into a solid polymer fuel cell, as well as a polymer electrolyte material, a polymer electrolyte molded product and a solid polymer fuel cell respectively using the same. The sulfonic acid group-containing polymer of the present invention is a sulfonic acid group-containing polymer comprising a constituent unit containing a sulfonic acid group (A1), and a constituent unit not containing a sulfonic acid group (A2), wherein the polymer contains a constituent unit having a specified structure as at least one constituent unit containing a sulfonic acid group (A1) at 25 mol% or more based on a sum of the constituent unit containing a sulfonic acid group (A1). Further, the polymer electrolyte material, polymer electrolyte molded product and solid polymer fuel cell of the present invention are constituted using such a sulfonic acid group-containing polymer.

四、指定代表圖：

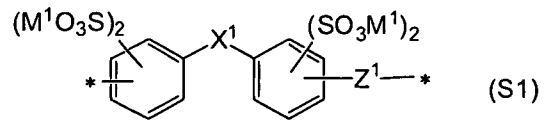
(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

m 1	連續結構
m 2	片狀結構
m 3	筒狀結構
m 4	海島結構

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化學式 1]



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種含磺酸基之高分子、一種含磺酸基之芳香族化合物及其製法，特別是一種實用性優良的高分子電解質材料，其即使是在低濕化條件下仍具有優良的質子導電度，且可獲得優良的機械強度、化學安定性及物理耐久性；以及分別使用其之高分子電解質成形體及固體高分子型燃料電池。

【先前技術】

燃料電池為一種發電器，其係藉電化學氧化如氫或甲醇之燃料而產生電能，且近年來因係乾淨能量來源而受注目。特別是由於固體高分子型燃料電池具有約 100℃ 之低標準作業溫度，且具有高能量密度，故預期可作為用於相當小規模或可移動式主體，如汽車或船隻的分散型電力產生設施之發電器的廣泛應用。燃料電池亦因可作為小型移動式設備或可攜式設備之電源而受注目，且預期裝設至行動電話、個人電腦等以代替如鎳金屬氫化物及鋰離子電池等蓄電池。

在燃料電池中通常以發生帶有電力產生之反應的陽極及陰極、及在陽極及陰極之間作為質子導體的高分子電解質薄膜組成薄膜電極組件（以下在某些情形簡稱為 MEA），且燃料電池係由其中以分隔體包夾此 MEA 之電池作為單元而組成。高分子電極薄膜主要由高分子電解質材料所組成。高分子電解質材料亦用於電極觸媒層之黏合劑等。高分子電解質薄膜之必要性質的實例首先包

括高質子導電度，且即使是在高溫及低濕化條件下高分子電解質薄膜仍須具有高質子導電度。由於高分子電解質薄膜帶有作為障壁之功能，其防止燃料與氧之間的直接反應，故薄膜應具有低燃料滲透力。另外，該必要性質的實例係包括在燃料電池操作期間承受強氧化環境之化學安定性，可承受薄膜薄化及重複地膨脹與乾燥之機械強度及物理耐久性等。

過去高分子電解質薄膜已廣泛地使用 Nafion (註冊商標) (由 Du Pont 所製造)，其為全氟磺酸高分子。由於 Nafion (註冊商標) 係經由多階段合成而製造，故有 Nafion 昂貴及燃料滲透大之問題。另外，現已提出薄膜由於膨脹與乾燥而失去機械強度及物理耐久性之問題、軟化點低而無法在高溫使用之問題、及進一步地在使用後處置之問題、以及材料再生困難之問題。

在此情況下，近年來已積極地發展煙電解質薄膜作為高分子電解質薄膜，其可取代 Nafion (註冊商標)，不昂貴，且薄膜性質優良。

例如現已提議一種具有其中實質上未引入磺酸基之疏水性段、及其中已引入磺酸基之親水性段的嵌段共聚物，該疏水性段係含有聚醚砜 (PES) 或聚醚酮，且該親水性段係含有磺化聚醚砜或磺化聚醚酮 (專利文獻 1 及 2)。該文獻係使用其中已將磺酸基引入所有苯基之 50% 中的組成單元，即其中已將 2 個磺酸基引入 2 個苯基中之芳香族二鹵化物，及其中未將磺酸基引入 2 個苯基中之雙酚的交替共聚物，作為親水性段。通常由於這些 PES

及聚醚酮係使用拉電子性芳香族二鹵化物與供電子性雙酚之芳香族親核性取代反應合成，故引入拉電子性磺酸基限於芳香族二鹵化物側，且已知難以將磺酸基引入所有苯基之 50% 中。因此，本發明人已認知先前技術在親水性域中之磺酸基進一步局部稠化及在低濕化條件下之質子導電度改良均受限。

專利文獻 3 揭述一種合成包含分別為 50、30 及 20 莫耳%的 4,4'-二氟二苯基酮之二磺化產物、三磺化產物與四磺化產物的混合物，且將該混合物與第雙酚共聚合之試驗。然而，由於含磺酸基之組成單元中所含的四磺化產物之含量莫耳比例為 20 莫耳%，故低濕化質子導電度之改良受限。在該文獻中，只要四磺化產物未選擇性地合成，且通常這些二磺化產物、三磺化產物與四磺化產物具有類似的極性，則即使是使用層析術等仍難以將其製備及純化，此外，無法增加四磺化產物之含量莫耳比例。

非專利文獻 1 揭述一種含有聚醚砜 (PES) 作為疏水性段、及其中已將磺酸基引入 100% 之所有苯基中的磺化聚醚砜作為親水性段之嵌段共聚物。本發明人已證實，在該文獻中，在獲得類似專利文獻 1 的高分子之後，將磺酸基引入鄰接醚基的具有高電子密度之苯基中，如此由於逆反應而容易地進行脫磺作用。此外，本發明人已認知有化學安定性不足之問題，又後磺化反應及再沉澱為必要的，故步驟數量增加而成本高。

同樣地，先前技術所獲得的高分子電解質材料不足

以作為改良經濟性質、處理力、質子導電度、機械強度、化學安定性、及物理耐久性之手段，且無法成為產業上有用的高分子電解質材料。

〔先前技術文獻〕

（專利文獻）

專利文獻 1：日本專利公開公告第 2009-235158 號

專利文獻 2：WO 08/018487 號專利

專利文獻 3：日本專利公開公告第 2007-84739 號

（非專利文獻）

非專利文獻 1: Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, 48, 2757, 2010

【發明內容】

〔所欲解決之技術問題〕

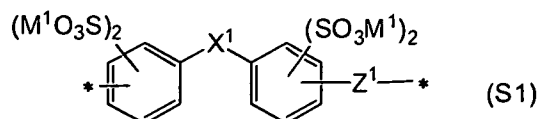
關於此先前技術背景，本發明之一目的為提供一種含磺酸基之高分子及含磺酸基之芳香族化合物，其即使是在低濕化條件下仍具有優良的質子導電度，機械強度及化學安定性優良，此外，在處理成為固體高分子型燃料電池時可獲得高輸出及優良的物理耐久性；以及分別使用其之一種高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池。

〔解決問題之技術方法〕

為了解決此問題，本發明採用以下手段。即本發明之含磺酸基之高分子為包含含磺酸基之組成單元(A1)、及不含磺酸基之組成單元(A2)的含磺酸基之高分子，其中含磺酸基之組成單元(A1)係含有按其總莫耳量計為 25

莫耳%或以上的一種或以上之具有下式(S1)之相同或不同組成單元。

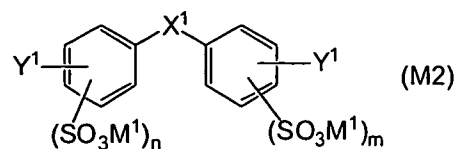
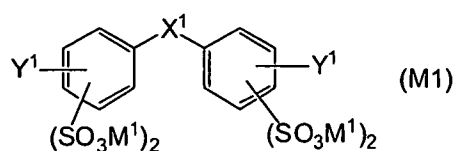
[化學式 1]



在具有式(S1)之組成單元中，各 X^1 獨立地為酮基、碓基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基；* 為與具有式(S1)之部分或其他組成單元的鍵結位置。

本發明之含磺酸基之芳香族化合物係具有下式(M1)，且特徵為具有下式(M2)之芳香族化合物的含量為 5 重量%或以下。此外，本發明之高分子電解質材料、高分子電解質形成體、及固體高分子型燃料電池特徵為其係使用此嵌段高分子組成。

[化學式 2]



在式(M1)及(M2)，各 X^1 獨立地為酮基、碓基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為

F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基；m 為 0 或 1；n 為 0 或 1。

〔發明之功效〕

依照本發明可提供一種含磺酸基之高分子及含磺酸基之芳香族化合物，其即使是在低濕化條件下仍具有優良的質子導電度，並其機械強度及化學安定性優良，此外，在處理成為固體高分子型燃料電池時可獲得高輸出及優良的物理耐久性，及其製法；以及使用其之一種高分子電解質材料、高分子電解質成形體、及固體高分子型燃料電池。

【實施方式】

〔本發明之最佳實施方式〕

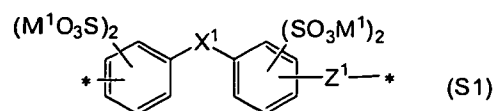
以下更詳細地說明本發明。

為了克服上述問題，本發明人已深入地研究，結果發現使用其中已將 4 個磺酸基引入 2 個苯環中之指定組成單元，則以可局部地增加磺酸基密度而形成質子導電通道的含磺酸基之高分子及含磺酸基之芳香族化合物作為高分子電解質材料，具體而言作為燃料電池用電解質薄膜，可施加在低濕化條件下的質子導電度及電力產生性質，如薄膜製造性質之處理力，如抗氧化性、抗自由基性或抗水解性之化學安定性，薄膜機械強度，及如抗熱水性之物理耐久性之優良性能，且可立即解決此問題，同時進一步多方研究而完成本發明。

即本發明之含磺酸基之高分子為包含含磺酸基之組

成單元 (A1)、及不含磺酸基之組成單元 (A2) 的含磺酸基之高分子，其中含磺酸基之組成單元 (A1) 係含有按其總莫耳量計為 25 莫耳% 或以上的一種或以上的具有下式 (S1) 之相同或不同組成單元。

[化學式 3]



在具有式 (S1) 之組成單元中，各 X^1 獨立地為酮基、醚基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。* 為與具有式 (S1) 之部分或其他組成單元的鍵結位置。

在本發明中，組成單元係定義為其中主鏈係以 Z^1 (O 或 S) 分開的組成單元，如具有式 (S1) 之組成單元。

本發明之含磺酸基之高分子係包括含磺酸基之組成單元 (A1)、及不含磺酸基之組成單元 (A2)。本發明之含磺酸基之高分子可具有複數個不同的含磺酸基之組成單元 (A1)。該高分子可具有複數個不同的不含磺酸基之組成單元 (A2)。

本發明之含磺酸基之高分子可形成質子導電通道，且因含有按含磺酸基之組成單元 (A1) 的總莫耳量計為 25 莫耳% 或以上的具有式 (S1) 之組成單元作為含磺酸基之組成單元 (A1) 而增加低濕化質子導電度，即將磺酸基密度增至超過先前含 2 個磺酸基之組成單元。

由低濕化質子導電度的觀點，具有式(S1)之組成單元按含磺酸基之組成單元(A1)的總莫耳量計之莫耳比例(%)越大越佳，及須為 25 莫耳%或以上，且更佳為 50 莫耳%或以上，進一步較佳為 75 莫耳%或以上，且最佳為 95 莫耳%或以上。在具有式(S1)之組成單元的莫耳比例小於 25 莫耳%時，在某些情形低濕化質子導電度不足，因此較不佳。

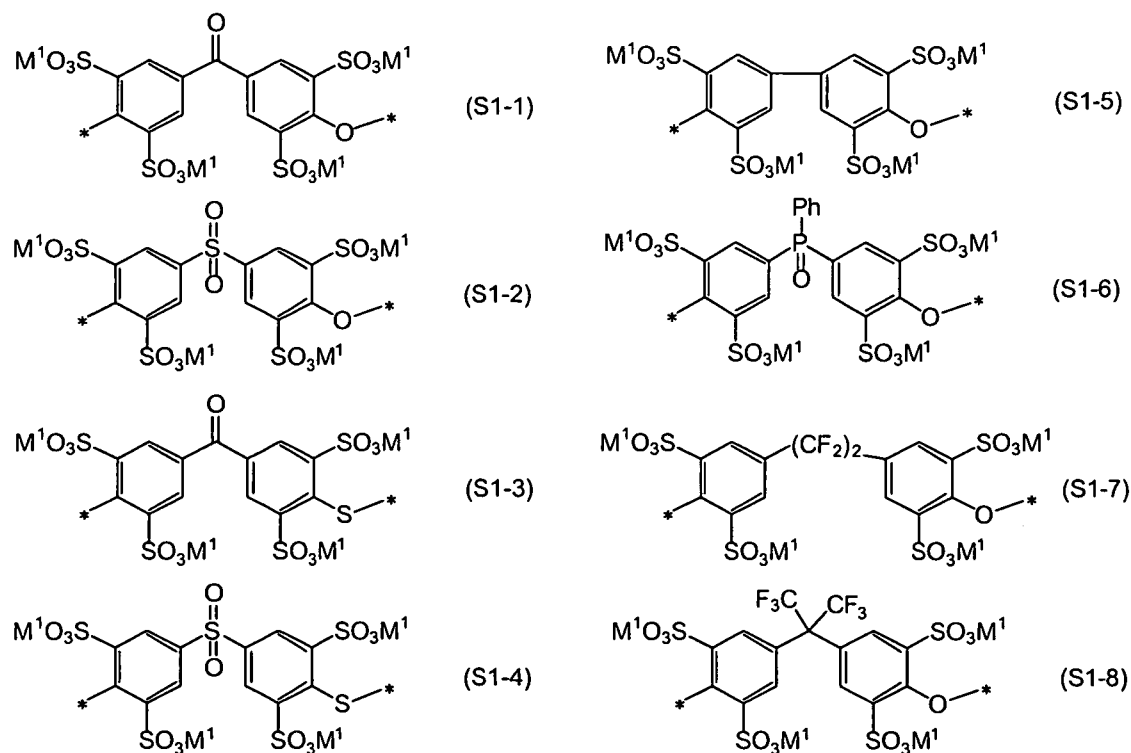
在本發明中， M^1 之實例係包括任何金屬陽離子、銨陽離子 NR^{4+} (R 為有機基) 等。在金屬陽離子之情形，該金屬陽離子可對其價數等無特定限制而使用。較佳金屬陽離子之指定實例係包括 Li、Na、K、Cs、Rb、Mg、Ca、Sr、Ti、Al、Fe、Pt、Rh、Ru、Ir、Pd 等。其中更佳為將不昂貴且可容易地取代質子的 Na、K、Cs、與 Li 用於本發明的含磺酸基之高分子。R 之較佳實例為具有 1 至 10 個碳原子之烷基。

在本發明中，由化學安定性及成本的觀點， X^1 更佳為酮基 (-CO-)、磺基 (-SO₂-)、或直接鍵聯，進一步較佳為酮基或磺基，及由物理耐久性的觀點，最佳為酮基。由成本及物理耐久性的觀點， Z^1 為 O 或 S，且最佳為 O。即最佳為 X^1 為酮基及 Z^1 為 O。

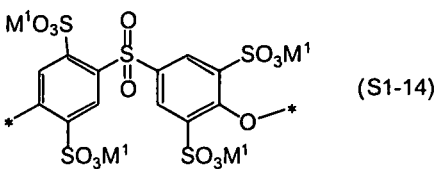
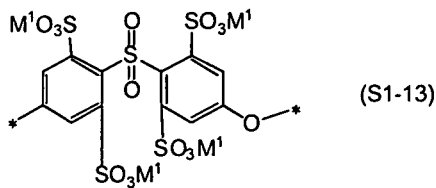
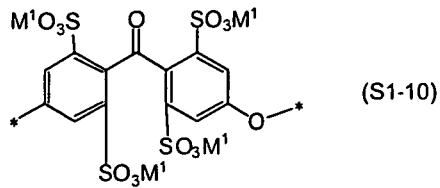
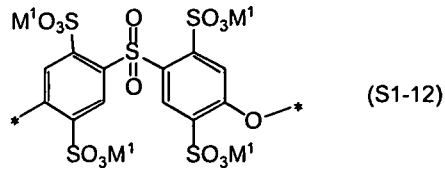
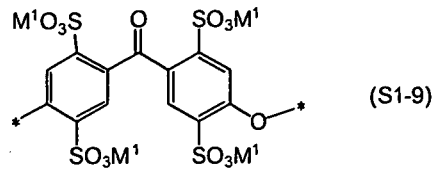
具有式(S1)之組成單元由於拉電子性 X^1 基與磺酸基之效應而化學安定性優良且具有高質子解離力，且其，在處理成為含磺酸基之高分子(具體而言為嵌段共聚物)時可局部地增加磺酸基密度，故形成質子導電通道，且即使是在低濕化條件下仍可實現優良的質子導電度。

較佳為具有式(S1)之組成單元的指定實例係包括具有下式(S1-1)至(S1-114)之組成單元。本發明不受其限制。由製造成本及物理耐久性的觀點，其中更佳為具有下式(S1-1)、(S1-2)、(S1-5)、及(S1-9)至(S1-11)之組成單元，進一步較佳為具有下式(S1-1)、(S1-2)及(S1-5)之組成單元，且最佳為具有下式(S1-1)之組成單元。在本發明中，亦較佳為使用複數個這些組成單元。依磺化劑種類及原料化合物之取代基而定，在某些情形進一步改變磺酸基之位置，且亦較佳為使用磺酸基引入位置不同的組成單元。

[化學式 4]



[化學式 5]



在式 (S1-1) 至 (S1-14) 中， M^1 為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。

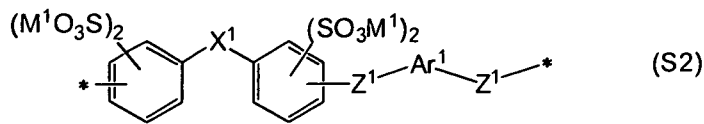
接著說明本發明之含磺酸基之高分子。

本發明之含磺酸基之高分子種類並未特別地限制。

其指定實例係包括含磺酸基之芳香族聚醚類，如含磺酸基之芳香族聚醚酮、含磺酸基之芳香族聚醚砜、及含磺酸基之芳香族聚醚氧化膦，含磺酸基之芳香族聚硫化物，如含磺酸基之芳香族聚硫化酮、含磺酸基之芳香族聚硫化砜、及含磺酸基之芳香族聚硫化氧化膦等。

這些含磺酸基之芳香族聚醚類及含磺酸基之芳香族聚硫化物，且具有一種或以上的具有下式 (S2) 之相同或不同重複結構的含磺酸基之高分子為本發明之較佳指定實例。

[化學式 6]



在具有式 (S2) 之重複結構中，各 X^1 獨立地為酮基、磺基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。 Ar^1 為含芳環之二價基。 $*$ 為與具有式 (S2) 之部分或其他重複結構的鍵結位置。

在本發明中，該重複結構係包括一個或複數個組成單元，及重複地存在於高分子中，且這些組成單元未必相鄰地及重複地存在，且另一個組成單元可存在於該重複結構之間。或者該重複結構可存在複數個重複結構，且另一個重複結構可存在於重複結構之間。

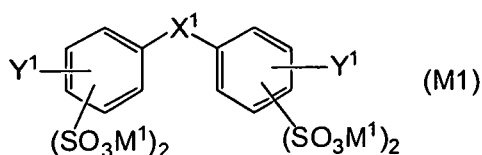
由化學安定性及成本的觀點， X^1 更佳為酮基 ($-\text{CO}-$)、磺基 ($-\text{SO}_2-$)、或直接鍵聯，進一步較佳為酮基或磺基，及由物理耐久性的觀點，最佳為酮基。由成本及物理耐久性的觀點， Z^1 為 O 或 S，且最佳為 O。即最佳為 X^1 為酮基及 Z^1 為 O。

由成本及化學安定性的觀點，更佳為含磺酸基之芳香族聚醚酮、及含磺酸基之芳香族聚醚磺，且最佳為含磺酸基之芳香族聚醚酮。

這些含磺酸基之芳香族聚醚可藉具有下式 (M1) 之含磺酸基之芳香族化合物 (二鹵化物化合物)、與任何二羥

基酚化合物的芳香族親核性取代反應合成。二羥基酚化合物並未特別地限制，且可由化學安定性、物理耐久性、成本等觀點而獨立地選擇。已引入磺酸基之二羥基酚化合物亦可以不負面地影響本發明效果之範圍作為單體，但是由反應性的觀點，更佳為可不含磺酸基。

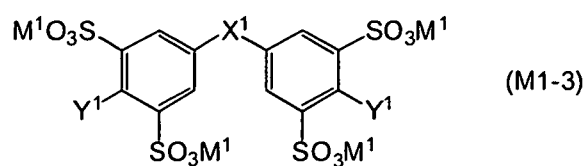
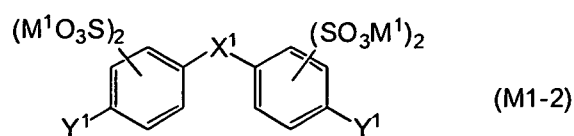
[化學式 7]



在具有式 (M1) 之化合物中，各 X^1 獨立地為酮基、砜基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。

在含磺酸基之芳香族化合物的最佳實例中，由化學安定性及製造成本的觀點，更佳為具有下式 (M1-2) 或 (M1-3) 之含磺酸基之芳香族化合物，且最佳為具有下式 (M1-3) 之含磺酸基之芳香族化合物。通常由於這些含磺酸基之芳香族化合物係藉芳香族化合物的磺化作用合成，故將磺酸基引入鹵原子之鄰位置、及拉電子性基 X^1 之間位置，其條件為在具有式 (S1-9) 至 (S1-14) 之組成單元中，該位置不限於鹵原子之鄰位置，且磺化位置可藉由適當地選擇磺化劑及官能基而選擇。

[化學式 8]



在具有式 (M1-2) 或 (M1-3) 之化合物中，各 X^1 獨立地為酮基、磺基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。

在此， Y^1 之指定實例係包括氟、氯、溴、與碘，及由反應性的觀點，其中更佳為氟與氯，且最佳為氟。拉電子性基 X^1 之指定實例係包括酮基、磺基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、與 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。由化學安定性及成本的觀點，其中更佳為酮基 ($-\text{CO}-$)、磺基 ($-\text{SO}_2-$)、與直接鍵聯，進一步較佳為酮基與磺基，及由物理耐久性的觀點，最佳為酮基。即最佳為 X^1 為酮基及 Y^1 為 F。

因為本發明之芳香族磺酸衍生物由於拉電子性基 X^1 之效應而化學安定性優良，此外，在處理成為含磺酸基之高分子時可局部地增加磺酸基密度，故即使是在低濕化條件下仍可實現優良的質子導電度。

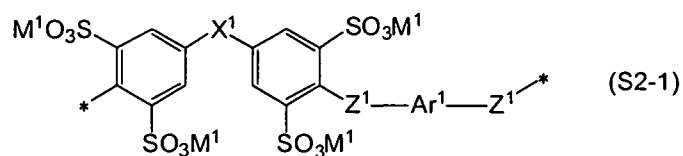
藉由適當地選擇化學結構、本發明之芳香族磺酸衍

生物的含莫耳比例等，其可控制各種性質，如處理力、域度、結晶度/非結晶度、機械強度、質子導電度、及尺寸安定性。

在本發明中，式(S2)中的 Ar^1 為包括芳環之二價基，且未特別地限制。特別是由化學安定性及物理耐久性的觀點，更佳為以具有下式(q1)或(q2)之二價基作為 Ar^1 。進一步較佳為具有下式(q1)之二價基。由化學安定性及成本的觀點，更佳為酮基(-CO-)、砒基(-SO₂-)、或直接鍵聯，進一步較佳為酮基或砒基，及由物理耐久性的觀點，最佳為酮基。

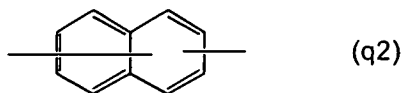
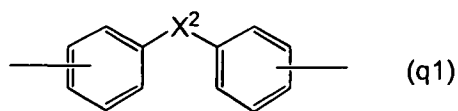
至於式(S2)，特別是由化學安定性及製造成本的觀點，進一步較佳為具有下式(S2-1)之重複單元：

[化學式 9]



在具有式(S2-1)之重複結構中，各 X^1 獨立地為酮基、砒基、直接鍵聯、-PO(R^1)- (其中 R^1 為有機基)、-(CF₂)_f- (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 -C(CF₃)₂- 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。 Ar^1 為具有下式(q1)或(q2)之二價基。 X^1 、 Z^1 、 Ar^1 、及 M^1 可為兩種或以上的不同基。* 為與具有式(S2)之部分或其他組成結構的鍵結位置。

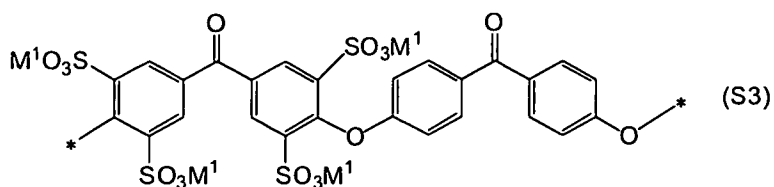
[化學式 10]



在式 (q1) 中， X^2 為酮基、磺基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之一。具有式 (q1) 或 (q2) 之基可經任何包括磺酸基之基取代。

由化學安定性及成本的觀點， X^1 更佳為酮基 ($-\text{CO}-$)、磺基 ($-\text{SO}_2-$)、或直接鍵聯，進一步較佳為酮基或磺基，及由物理耐久性的觀點，最佳為酮基。由成本及物理耐久性的觀點， Z^1 為 O 或 S，且最佳為 O。即最佳為 X^1 為酮基及 Z^1 為 O。即具有式 (S2) 之重複結構的指定實例最佳為具有下式 (S3) 之重複結構：

[化學式 11]

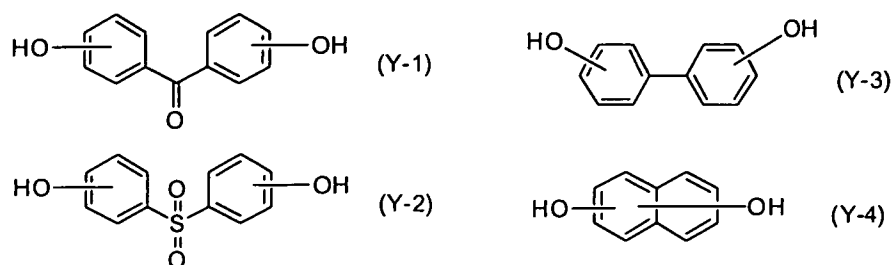


在式 (S3) 中，各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。* 為與具有式 (S3) 之部分或其他組成重複結構的鍵結位置。

具有下式 (S2) 之重複結構中的特佳指定實例，即其中式 (q1) 中 X^2 為酮基 ($-\text{CO}-$)、磺基 ($-\text{SO}_2-$)、或直接鍵聯的結構，及具有式 (q2) 之基的結構，可藉具有式 (M2) 之

含磺酸基之芳香族化合物（二鹵化物化合物）、與具有下式(Y-1)至(Y-4)之二羥基酚化合物的芳香族親核性取代反應合成。二價硫醇化合物（二羥基酚化合物之雜原子衍生物）亦為較佳實例。

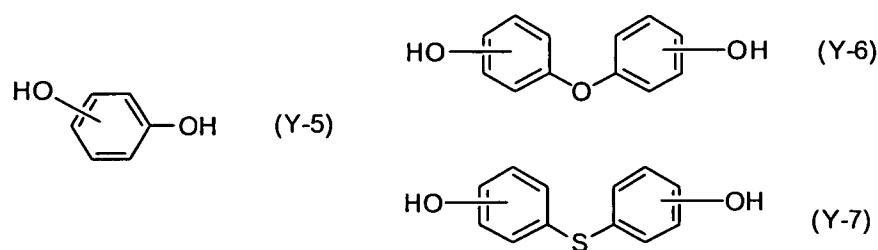
[化學式 12]



特別是由苯環中低電子及抑制與羥基自由基之親電子性反應的觀點，更佳為具有式(Y-1)至(Y-2)之二羥基酚化合物，及由抗水性及結晶度的觀點，最佳為具有式(Y-1)之二羥基酚化合物。

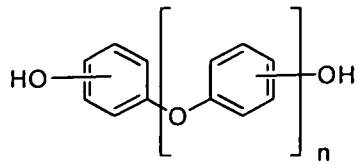
用於本發明的含磺酸基之高分子的二羥基酚化合物並未特別地限制，且可由化學安定性、物理耐久性、成本等觀點而適當地共聚合。已引入磺酸基之二羥基酚化合物亦可以不負面地影響本發明效果之範圍及位置作為單體，即不降低羥基之反應性，但是由反應性的觀點，更佳為可不含磺酸基。其他二羥基酚之指定實例為具有下式(Y-5)至(Y-30)之二羥基酚化合物：

[化學式 13]

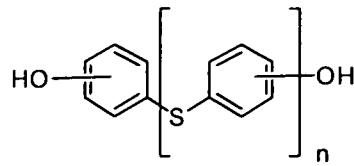


具有式 (Y-5) 至 (Y-7) 之二羥基酚化合物可視情況地經取代。

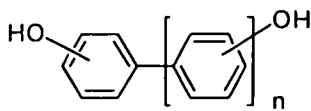
[化學式 14]



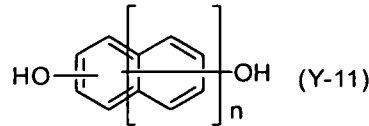
(Y-8)



(Y-9)



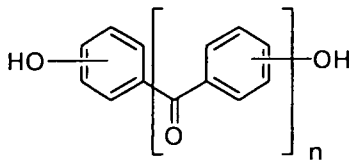
(Y-10)



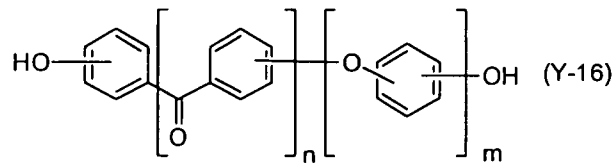
(Y-11)

具有式 (Y-8) 至 (Y-11) 之二羥基酚化合物可視情況地經取代，及 n 為 1 或更大之整數。

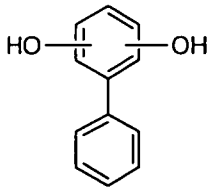
[化學式 15]



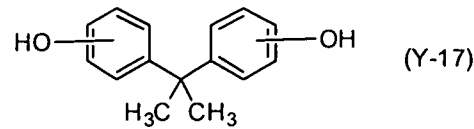
(Y-12)



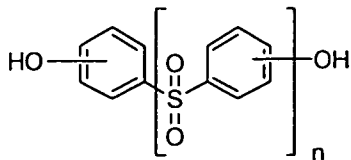
(Y-16)



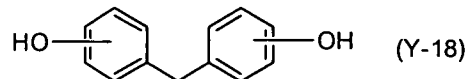
(Y-13)



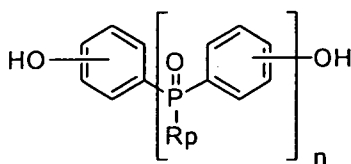
(Y-17)



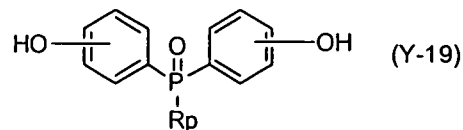
(Y-14)



(Y-18)



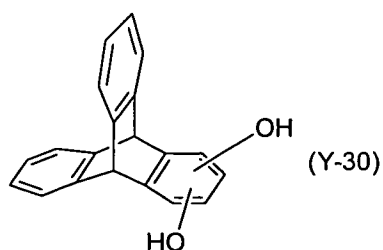
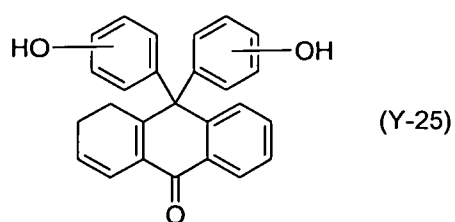
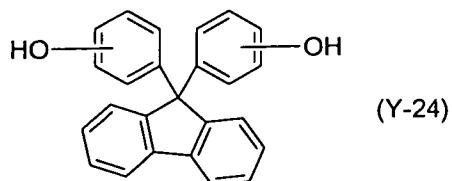
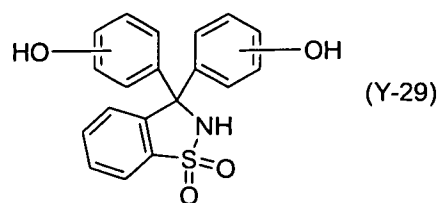
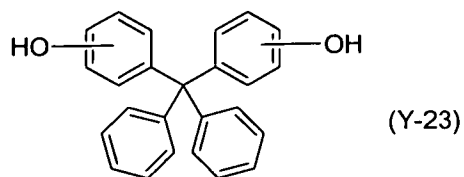
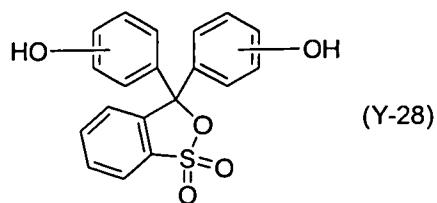
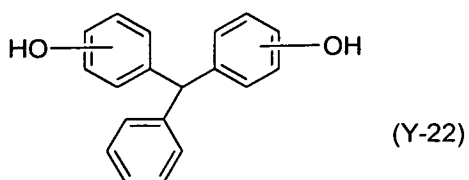
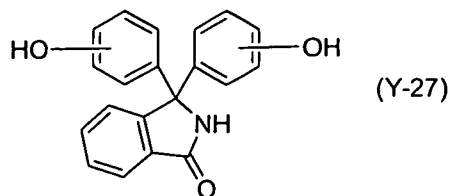
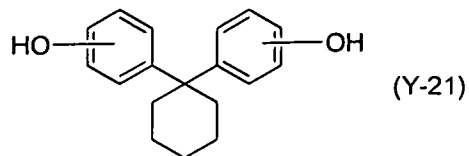
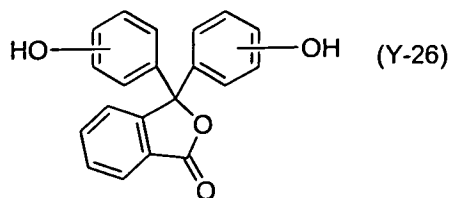
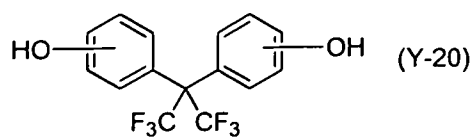
(Y-15)



(Y-19)

具有式 (Y-12) 至 (Y-19) 之二羥基酚化合物可視情況地經取代， n 與 m 分別為 1 或更大之整數，及 R_p 為有機基。

[化學式 16]

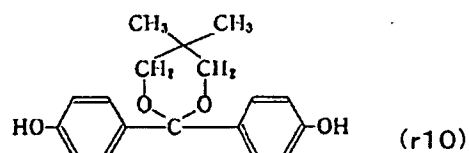
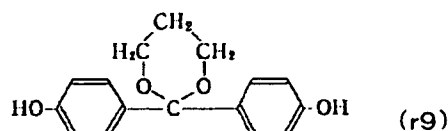
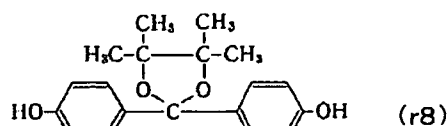
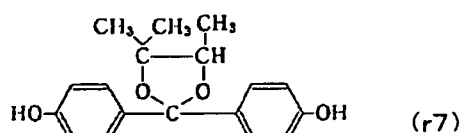
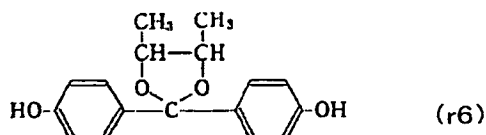
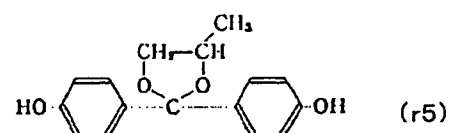
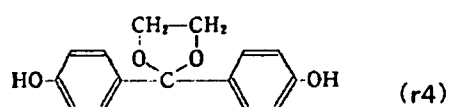
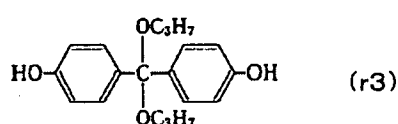
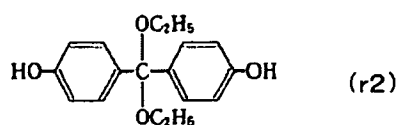
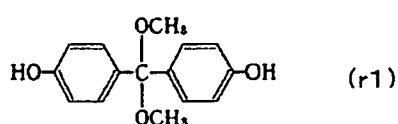


具有式 (Y-20) 至 (Y-30) 之二羥基酚化合物可視情況地經取代。

在本發明中，為了獲得具有式 (S3) 之重複結構，亦

較佳為將保護基引入二羥基酚化合物，且在聚合後或在成形後，將化合物去保護而轉化成為具有式(S3)之重複結構。由反應性及化學安定性的觀點，具有保護基之二羥基酚化合物的較佳指定實例係包括具有下式(r1)至(r10)之化合物、及衍生自這些二羥基酚化合物的衍生物。

[化學式 17]



由安定性的觀點，這些二羥基酚化合物中更佳為具有式(r4)至(r10)之化合物，進一步較佳為具有式(r4)、(r5)及(r9)之化合物，且最佳為具有式(r4)之化合物。

在本發明中可將式(M1)及(M2)以外的含磺酸基之芳香族活性二鹵化物化合物以不惡化本發明效果之範圍，即在可維持低濕化質子導電度之範圍，共聚合而作為含

磺酸基之組成單元。具有磺酸基之單體的較佳指定實例係包括但不限於 3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基砜、3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基砜、3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基酮、3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基苯氧化膦、3,3'-二磺酸-4,4'-二氯二苯基苯氧化膦等。

芳香族活性二鹵化物化合物係共聚合具有磺酸基之化合物與不具有磺酸基之化合物，或者共聚合具有不同的磺酸基引入量之化合物，因此亦可控制磺酸基密度。然而，在本發明之含磺酸基之高分子為嵌段共聚物時，由確保質子導電路徑之連續性及改良低濕化質子導電度的觀點，更佳為不共聚合不具有磺酸基之芳香族活性二鹵化物化合物、或具有低磺酸基引入量之芳香族活性二鹵化物化合物。

更佳為不具有磺酸基之芳香族活性二鹵化物化合物的指定實例係包括 4,4'-二氯二苯基砜、4,4'-二氯二苯基砜、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-二氯二苯基苯氧化膦、4,4'-二氯二苯基苯氧化膦、2,6-二氯苯甲腈、2,6-二氯苯甲腈等。由給與結晶度、機械強度、物理耐久性、及抗熱水性的觀點，其中更佳為 4,4'-二氯二苯基酮與 4,4'-二氯二苯基酮，及由聚合活性的觀點，最佳為 4,4'-二氯二苯基酮。這些芳香族活性二鹵化物化合物可單獨使用，亦可組合使用複數種芳香族活性二鹵化物化合物。

鹵化芳香族羰基化合物並未特別地限制，且其實例

係包括 4-羥基-4'-氯二苯基酮、4-羥基-4'-氯二苯基酮、4-羥基-4'-氯二苯基砜、4-羥基-4'-氯二苯基砜、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)砜、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)砜、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)酮、4-(4'-羥基聯苯基)(4-氯苯基)酮等。這些化合物可以單獨使用，或者可以二者或以上的混合物使用。此外，這些鹵化芳香族羥基化合物亦可在活化二鹵化芳香族化合物與芳香族二羥基化合物之反應中一起反應，而合成芳香族聚醚化合物。

由形成質子導電通道及低濕化質子導電度的觀點，較佳為本發明之含磺酸基之高分子為含有一個或以上的含磺酸基之段(B1)、及一個或以上的不含磺酸基之段(B2)的嵌段共聚物，其均含有具有式(S1)之組成單元。亦在具有式(S1)之組成單元少於 25 莫耳%時，在某些情形低濕化條件下質子導電度(本發明之效果)不足，因此較不佳。

在本發明中，該段為嵌段共聚物中的部分結構，其包括一種重複結構或複數種重複結構之組合，且具有 2000 或以上的分子量。

在本發明中，含磺酸基之段(B1)為包括具有磺酸基之重複結構之段，且包括含有一或複數個磺酸基之重複結構。此含磺酸基之重複結構可重複地存在於段中，但是未必相鄰地及重複地存在，且另一個組成單元可存在於該重複結構之間。或者該重複結構可存在複數個重複結構，且另一個重複結構可存在於重複結構之間。

在本發明中，不含磺酸基之段(B2)為包括無磺酸基

之重複結構之段，且包括不含一或複數個磺酸基之重複結構。此不含磺酸基之重複結構可重複地存在於段中，但是未必相鄰地及重複地存在，且另一個組成單元可存在於該重複結構之間。或者該重複結構可存在複數個重複結構，且另一個重複結構可存在於重複結構之間。

在本發明中，以上之段係稱為「不含磺酸基之段」，然而，段(B2)可在不負面地影響本發明效果之範圍含有少量磺酸基。以下在某些情形中，「不含磺酸基」係以類似意義使用。

由本發明所獲得的嵌段共聚物係將兩種或以上的互不相容段鏈，即含磺酸基之親水性段與不含磺酸基之非親水性段，鍵聯形成一高分子鏈。在該嵌段共聚物中，由於由化學上不相同段鏈之間的互斥所產生的短距離交互作用，該嵌段共聚物被相分離成為包括各段鏈之奈米或微米域，且由於由段鏈之相互共價鍵所產生的長距離交互作用的效應，各域係按指定次序而排列。包括各段鏈之域凝集而製造的高序結構係稱為奈米或微米相分離結構，且關於高分子電解質薄膜之離子導電，薄膜中離子導電段（即奈米或微米相分離結構）之空間排列為重要的。在此，域係表示在一或複數個高分子鏈中類似段凝集而產生的團塊。

因在含磺酸基之段(B1)中含有具有式(S1)之組成單元作為化學結構，由本發明所獲得的嵌段共聚物可經由形成其中局部地增加磺酸基密度之質子導電通道而實現化學耐久性或物理耐久性、及優良的質子導電度，具體

而言，即使是在低濕化條件下仍為高質子導電度。

適當地選擇由本發明所獲得的嵌段共聚物之化學結構、段鏈長度、分子量、離子交換力等，則可控制高分子電極材料之各種性質，如處理力、域度(domain size)、結晶度/非結晶度、機械強度、質子導電度、及尺寸安定性。

藉由以含磺酸基之段(B1)形成域，則以由本發明所獲得的嵌段共聚物作為高分子電極材料或高分子電極薄膜，即使是在低濕化條件下仍可實現優良的質子導電度。

接下來說明含磺酸基之段(B1)。

含磺酸基之段(B1)特徵為其含有具有式(S1)之組成單元，更佳為化學上安定，由於拉電子效應而具有高酸性，及將磺酸基以高密度引入其中之段，且可獲得在低濕化條件下質子導電度優良的嵌段共聚物。

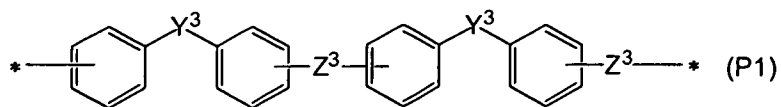
類似由低濕化質子導電度的觀點，列出作為本發明之含磺酸基之高分子的較佳指定實例之高分子、及列出作為其特佳實例之高分子亦為較佳的含磺酸基之段(B1)。如上所述，其實例係包括具有式(S2-1)之重複結構，更佳為具有式(S2)之重複結構，且進一步較佳為具有式(S3)之重複結構。

接下來特定地說明不含磺酸基之段(B2)。

至於不含磺酸基之段(B2)，更佳為化學上安定，並且由於強烈的分子間凝集力而呈現結晶度之組成單元，且可獲得機械強度、尺寸安定性、及物理耐久性優良的嵌段共聚物。

由本發明所獲得的嵌段共聚物更佳為不含磺酸基之段(B2)係含有具有下式(P1)之重複結構：

[化學式 18]



具有式(P1)之位置可視情況地經取代，但是不含磺酸基。Y³為拉電子性基，及Z³為拉電子性基O或S。*為與具有式(P1)之部分或其他組成單元的鍵結位置。

在此，拉電子性基Y³之指定實例係包括-CO-、-(CF₂)_n-（其中n為1至5之整數）、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、-PO(R¹)-（其中R¹為有機基）等。由化學安定性及成本的觀點，其中更佳為-CO-與-SO₂-，及由物理耐久性的觀點，最佳為-CO-。

Z³之指定實例係包括拉電子性基，如-CO-、-(CF₂)_n-（其中n為1至5之整數）、-C(CF₃)₂-、-SO₂-、與-PO(R¹)-（其中R¹為有機基）；-O-與-S-；及由成本及物理耐久性的觀點，更佳為-O-與-S-，且最佳為-O-。

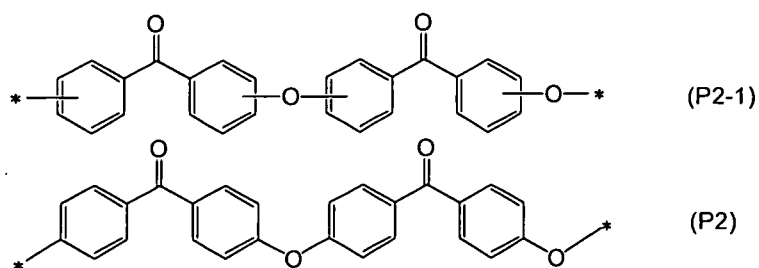
因為具有式(P1)之組成單元由於拉電子性基Y¹之效應而化學安定性優良，並且，在處理成嵌段共聚物時可增加機械強度及抗水性，故形成強化三維網路，且可實現優良的物理耐久性。

由物理耐久性及化學安定性的觀點，具有式(P1)之組成單元相對不含磺酸基之段的比例越大越佳，更佳為25莫耳%，進一步較佳為50莫耳%或以上，特佳為75莫耳%或以上，且最佳為90莫耳%或以上。

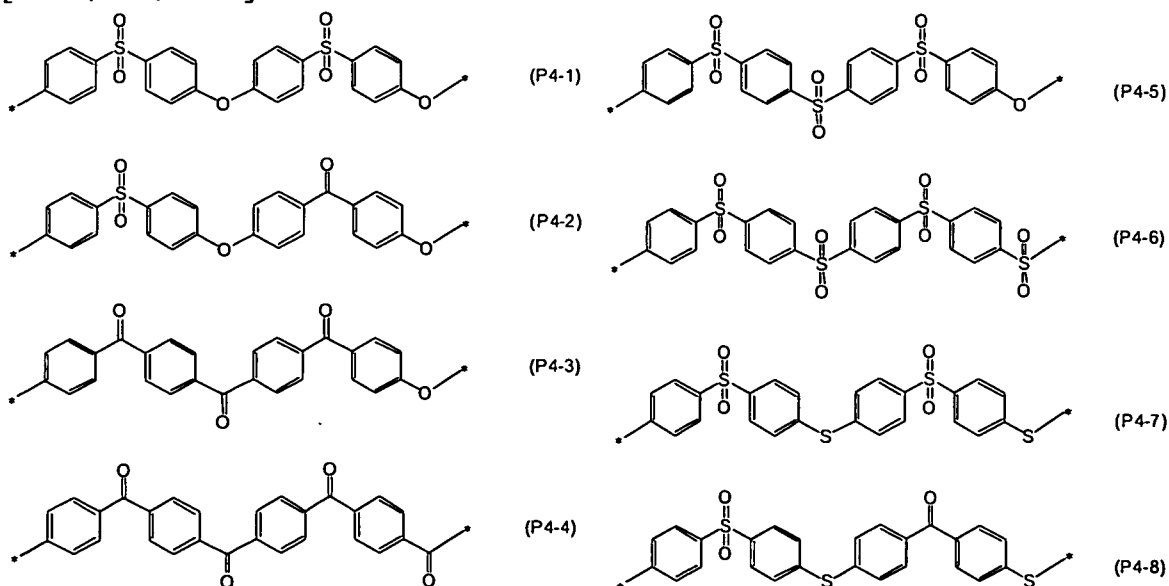
由原料可得性的觀點，更佳為不含磺酸基之段(B2)中所含的具有式(P1)之組成單元的指定實例係包括具有下式(P2-1)、(P2)、及(P4-1)至(P4-8)之組成單元。由機械強度、尺寸安定性、及因結晶度所造成的物理耐久性的觀點，其中進一步較佳為具有下式(P2)、(P4-1)或(P4-2)之組成單元，且最佳為具有下式(P2)之組成單元。

在不含磺酸基之段(B2)中所含的具有下式(P2)之組成單元的含量越大越佳，更佳為 25 莫耳%或以上，進一步較佳為 50 莫耳%或以上，且最佳為 75 莫耳%或以上。在含量小於 25 莫耳%時，在某些情形本發明對機械強度、尺寸安定性、及因結晶度所造成的物理耐久性之效果不足，因此較不佳。

[化學式 19]

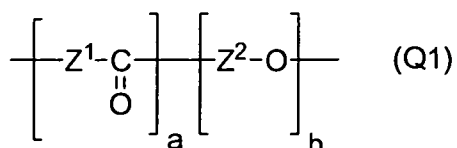


[化學式 20]



至於不含磺酸基之段 (B2)，具有式 (P1) 之組成單元以外的欲共聚合之組成單元的較佳實例係包括具有含酮基之芳香族聚醚高分子之組成單元，即具有下式 (Q1) 之組成單元，且不含磺酸基：

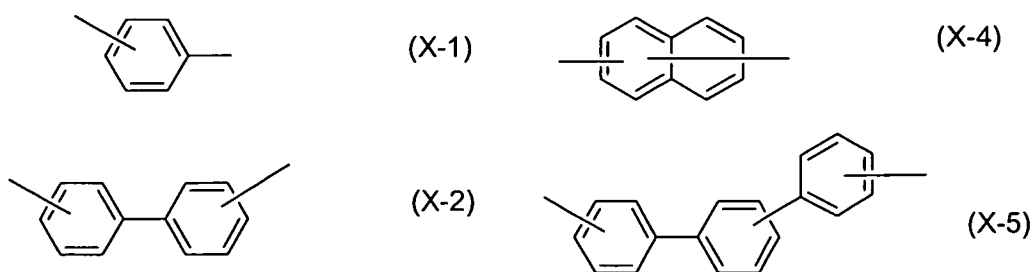
[化學式 21]



在式 (Q1) 中， Z^1 與 Z^2 為含芳環之二價有機基，且其均可為兩種或以上之基，但是不含磺酸基。a 與 b 各獨立地為正整數。

至於式 (Q1) 中 Z^1 與 Z^2 之較佳有機基，更佳為 Z^1 為伸苯基，且 Z^2 為下式 (X-1)、(X-2)、(X-4)、及 (X-5) 至少之一。有機基可經磺酸基以外之基取代，但是由給與結晶度的觀點，更佳為未經有機基取代。 Z^1 與 Z^2 進一步較佳為伸苯基，且最佳為對-伸苯基。

[化學式 22]

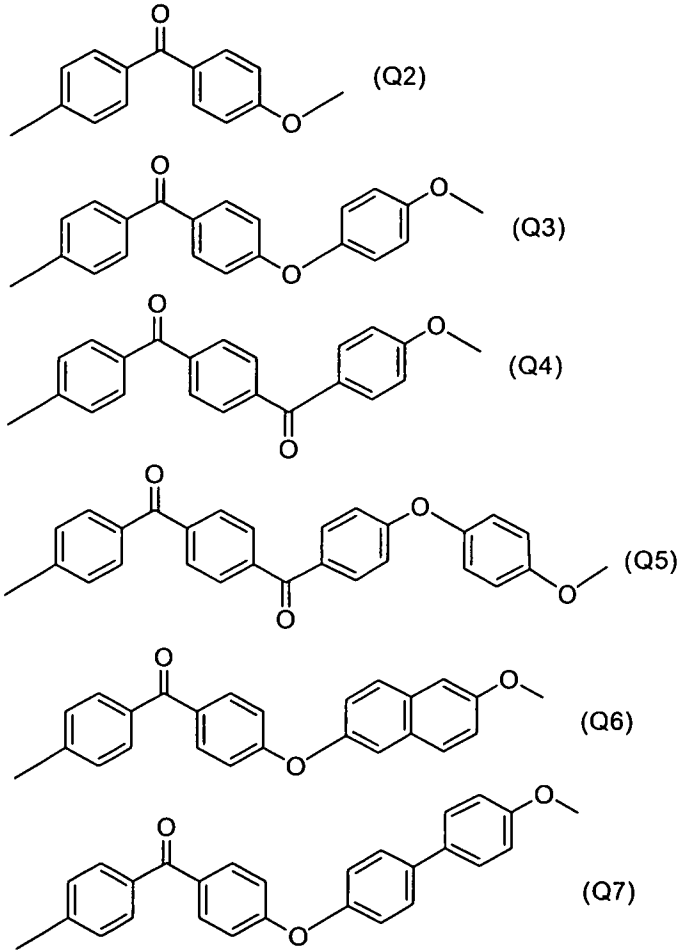


具有式 (X-1)、(X-2)、(X-4)、及 (X-5) 之基可視情況地經磺酸基以外之基取代。

具有式 (Q1) 之組成單元的較佳指定實例係包括但不限於具有下式 (Q2) 至 (Q7) 等之組成單元，且具有式 (Q1)

之組成單元可關於結晶度及機械強度而適當地選擇。由結晶度及製造成本的觀點，具有式(Q1)之組成單元中更佳為下式(Q2)、(Q3)、(Q6)、及(Q7)，且最佳為式(Q2)及(Q7)。

[化學式 23]



式(Q2)至(Q7)均以對-位置表示，但是在其具有結晶度時可含有其他結合位置，如鄰-位置或間-位置。然而，由結晶度的觀點，更佳為對-位置。

進一步較佳為由本發明所獲得的嵌段共聚物進一步在含磺酸基之段(B1)與不含磺酸基之段(B2)之間含有一

個或以上的鍵聯位置。

在此，在本發明中鍵聯劑(linker)係定義為鍵聯含磺酸基之段(B1)與不含磺酸基之段(B2)之間的位置，且具有異於含磺酸基之段(B1)與不含磺酸基之段(B2)的化學結構。此鍵聯劑由於醚交換反應所造成的隨機作用、切段及側反應受到抑制而可鍵聯不同段，故其對於獲得由本發明所獲得的嵌段共聚物為特佳。在無鍵聯劑時，在某些情形發生如隨機作用之切段，及在某些情形無法充分地獲得本發明之效果。

用於本發明的鍵聯劑必須為具有高反應性以使由於醚交換反應所造成的隨機作用及切段受到抑制而可鍵聯不同段之化合物，且本發明之較佳指定實例係包括但不限於十氟聯苯、六氟苯、4,4'-二氟二苯基砜、2,6-二氟苯甲腈等。在使用如十氟聯苯或六氟苯之多官能基鍵聯劑時，可藉由控制反應條件而製造具有分支結構之嵌段共聚物。此時藉由改變具有式(P1)之未磺化段高分子、與具有式(P2)之磺化段高分子的製備組成物，亦可個別地製造線形結構之嵌段共聚物及具有分支結構之嵌段共聚物。

以下說明合成本發明之含磺酸基之芳香族化合物(M1)及(M2)的方法。

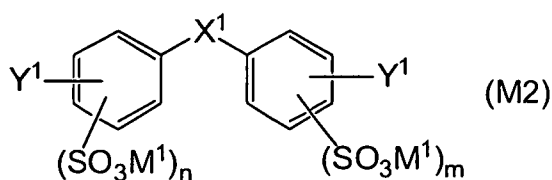
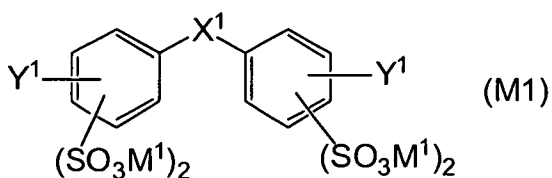
本發明之含磺酸基之芳香族化合物特徵為其將2個磺酸基引入一個苯環中而局部地增加磺酸基密度。已知由於磺化反應對苯環為親電子性取代反應，故已引入磺酸基之苯環的反應性變成極低。因此，先行技術已幾乎

不研究此特點。

為了對苯環達成二磺化，本發明人已深入地研究，結果發現，抑制三氧化硫蒸發而進行高溫反應則在苯環上得有利地進行二磺化反應，幾乎不發生側反應，且進一步可藉再結晶移除副產物之無機鹽，同時進一步廣泛地研究而成功地以獲得高純度的本發明之含磺酸基之芳香族化合物。然而，合成本發明之含磺酸基之芳香族化合物 (M1) 及 (M2) 的方法不受其限制。

一種製造含磺酸基之芳香族化合物之方法係包含將具有下式 (M1) 之芳香族化合物以發煙硫酸反應，其中該反應係在 120°C 至 250°C 於密閉系統中在高壓下進行；及其中該含磺酸基之芳香族化合物係具有下式 (M2)：

[化學式 24]



在式 (M1) 及 (M2) 中，各 X^1 獨立地為酮基、碲基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基。m 為 0 或 1；n 為 0 或 1。

硫蒸發；另一方面，其可增加反應分子之間的碰撞，如此可改良反應效率。

如果反應溫度低於 120°C，則所欲反應幾乎不進行，及如果溫度高於 250°C，則會發生原料及反應產物之熱分解。在依照本發明之方法中，反應時間係與反應溫度直接相關，因此並未特別地限制。在高溫需要較短的反應時間，在低溫則需要極長的反應時間。應控制反應時間而可獲得具有式 (M2) 之含磺酸基之芳香族化合物。反應時間較佳為 1 至 48 小時的範圍。如果時間比 1 小時短則難以獲得所欲化合物；另一方面，如果反應時間超過 48 小時則會發生側反應，如反應產物之分解反應。

在依照本發明之方法中，密閉系統為抗壓性、抗熱性及抗腐蝕性容器，且較佳為以聚四氟乙烯 (PTFE)、二氧化矽、赫史特合金 (hastelloy alloy)、及鈦襯墊之熱壓器。在本發明中，密閉系統亦包括劇烈氮流系統及密封容器，因為如上所示，抑制三氧化硫蒸發而進行高溫反應為重要的，且劇烈氮流系統實際上對密封容器具有抑制三氧化硫蒸發之類似效果。如熱壓器之密封容器係以實施例 17-27 指定地說明，且劇烈氮流系統係以實施例 1-3 特定地說明。

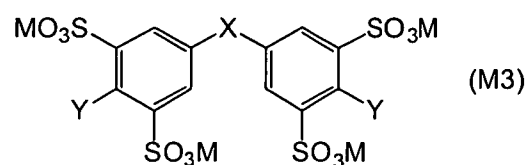
在依照本發明之方法中，反應壓力應高於正常大氣壓力。在正常大氣壓力下難以獲得具有式 (M2) 之含磺酸基之芳香族化合物。在依照本發明之方法中，對反應壓力之上限並無限制。然而，由反應安全性的觀點，反應壓力越高則反應越危險。由於用於該方法之三氧化硫係

具有高腐蝕性，且考量設備成本，故反應壓力較佳為 0.12 MPa 至 5.0 MPa，且更佳為 0.15 MPa 至 3.0 MPa，且特佳為 0.2 MPa 至 1.5 MPa 之範圍。

在依照本發明之方法中，三氧化硫在發煙硫酸中的濃度為 20% 至 65 重量%。市售三氧化硫濃度為 20% 至 65 重量%之範圍的發煙硫酸。

在依照本發明之方法中，由發生取代反應之難度的觀點，式 (M1) 之含磺酸基之芳香族化合物較佳為具有下
示式 (M3)：

[化學式 25]



在式 (M3) 中，X 為酮基、砜基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；Y 為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；m 為 0 或 1；n 為 0 或 1；M 為金屬陽離子或銨陽離子。

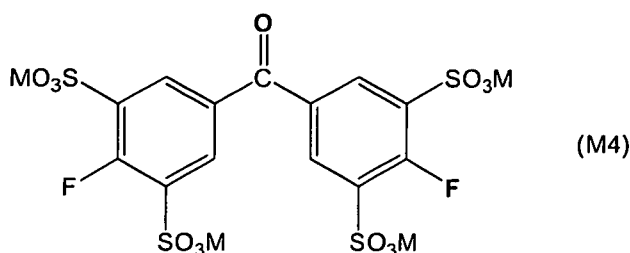
由起始化合物之可得性的觀點，X 較佳為一種酮基或砜基。由反應性的觀點，Y 較佳為 F 或 Cl 至少之一。

由結構安定性的觀點， R^1 進一步較佳為 C1~C10 烷基、C3~C10 環烷基、芳基、含磺酸基之芳基、C1~C10 氧烷基、氧芳基、含磺酸基之氧芳基、或其衍生物至少之一。此外，考量起始化合物之可得性，較佳為芳基、含磺酸基之芳基、或其衍生物至少之一。

M 為金屬陽離子或銨陽離子。關於起始化合物之成

本及可得性，較佳為鈉、鉀、鋁、鎂、鈣、銅、鋅、或銀。

由成本及反應性的觀點，所生成的含磺酸基之芳香族化合物特佳為具有下示式(M4)：



在式(M4)中，M為金屬陽離子或銨陽離子。

M較佳為如上所述。

在本發明中，除了將具有式(M1)之芳香族化合物以發煙硫酸反應的步驟，製造具有式(M2)之含磺酸基之芳香族化合物的方法進一步包含步驟(1)至(3)：

- (1) 將具有式(M1)之芳香族化合物以發煙硫酸反應，然後中和反應混合物，並移除其中的溶劑；
- (2) 將得自步驟(1)之反應混合物以溶劑再溶解，移除反應混合物中的不溶物質，然後移除溶劑；
- (3) 將得自步驟(2)之反應混合物在溶劑中再結晶。

在將具有式(M1)之芳香族化合物以發煙硫酸反應而形成具有式(M2)之含磺酸基之芳香族化合物的方法期間，發煙硫酸中的三氧化硫扮演重要角色，所以最終產物之結構大受發煙硫酸中的三氧化硫對具有式(M1)之芳香族化合物的當量比例影響。發煙硫酸中的三氧化硫對具有式(M1)之芳香族化合物的當量比例為2~30:1。如果當量比例小於2:1，則無法獲得具有式(M2)之含磺酸基之

芳香族化合物。另一方面，如果當量比例大於 30:1，則三氧化硫濃度太高，且不利於反應產物之後處理。

在具有式 (M2) 之含磺酸基之芳香族化合物的合成方法期間係使用發煙硫酸作為原料，因此，在反應結束時反應系統為酸性。因此，首先將系統以鹼中和直到其 pH 值達到 7.0~7.5。在依照本發明之方法中，用於中和之鹼為至少一種鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、或氨。關於其成本及可得性，鹼較佳為至少一種氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、或氨水。

在依照本發明製造含磺酸基之芳香族化合物之方法中，步驟 (2) 中用於再溶解的溶劑為至少一種二甲基亞砜、氯化亞砜、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-砜基二酚、4,4'-二甲基二苯基亞砜、環丁砜、二苯基砜、或苯基亞砜。由溶劑之性質、成本及毒性的觀點，最佳為二甲基亞砜。

在依照本發明製造含磺酸基之芳香族化合物之方法中，步驟 (2) 中的不溶解物質係經由反應產物之砜溶液的沉澱及分離程序而移除。沉澱程序係將反應產物之砜溶液在醇或酮溶劑中沉澱。醇溶劑為至少一種甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇、第三丁醇、異丙醇、正丁醇、異戊醇、戊醇、第三戊醇、環戊醇、己醇、辛醇、環己醇、辛醇、癸醇、或苄醇；酮溶劑為至少一種丙酮、甲基乙基酮、甲基戊基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、或環己酮。考量溶劑之性質、成本及毒性，醇溶劑較佳

為至少一種甲醇或乙醇，且酮溶劑較佳為丙酮。分離程序通常為過濾或離心程序。

在依照本發明製造含磺酸基之芳香族化合物之方法中，步驟(2)中的溶劑移除為乾燥程序，其係在 100 至 150 °C 進行 6 至 72 小時。為了完全地移除反應產物中的殘餘溶劑及水，乾燥程序較佳為以真空條件進行。

在依照本發明製造含磺酸基之芳香族化合物之方法中，步驟(3)中的再結晶係在去離子水、或去離子與醇或酮溶劑的混合物中於 4 至 25°C 進行。混合物中的醇或酮與去離子水之體積比例為 0 至 4:1。

藉本發明之製造方法可獲得高純度的具有式(M1)之含磺酸基之芳香族化合物，其中具有式(M2)之芳香族化合物的含量為 5 重量%或以下，且由於由所生成的含磺酸基之芳香族化合物所獲得的含磺酸基之高分子及嵌段共聚物可獲得極高的離子交換力，故其質子導電度優良，因此可特佳地使用。

在由本發明所獲得的嵌段共聚物具有磺酸基時，由質子導電度與抗水性之間平衡的觀點，其離子交換力較佳為 0.1 至 5 meq/克，更佳為 1.5 meq/克或以上，進一步較佳為 2 meq/克或以上，且最佳為 2.5 meq/克。此外，更佳為 4 meq/克或以下，進一步較佳為 3.5 meq/克或以下，且最佳為 3 meq/克或以下。在離子交換力小於 0.1 meq/克時，在某些情形質子導電度不足，及在離子交換力大於 5 meq/克時，在某些情形抗水性不足。

在由本發明所獲得的嵌段共聚物中，含磺酸基之段

(B1)與不含磺酸基之段(B2)的莫耳組成比例(B1/B2)更佳為 0.2 或以上，進一步較佳為 0.33 或以上，且最佳為 0.5 或以上。此外，更佳為 5 或以下，進一步較佳為 3 或以下，且最佳為 2 或以下。在莫耳組成比例 B1/B2 小於 0.2 或超過 5 時，在某些情形本發明效果不足，低濕化條件下質子導電度不足，及在某些情形抗熱水性與物理耐久性不足，因此較不佳。

在此，莫耳組成比例(B1/B2)為存在於段(B1)中的重複結構之莫耳數與存在於段(B2)中的重複結構之莫耳數的比例。例如在段(B1)包括含磺酸基之組成單元(S2)，且段(B1)包括不含磺酸基之組成單元(P1)時，莫耳組成比例係表示將各段之數量平均分子量除以彼此對應的組成單元(S2)之分子量所獲得之值的比例。在各段不為同元聚合物但為無規共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物時，莫耳組成比例係表示將各段之數量平均分子量除以由各含量莫耳比例所計算的平均分子量所獲得之值的比例。

由低濕化條件下質子導電度的觀點，含磺酸基之段(B1)的離子交換力越高越佳，更佳為 2.5 meq/克或以上，進一步較佳為 3.5 meq/克或以上，且最佳為 4.5 meq/克或以上。此外，更佳為 7.5 meq/克或以下，進一步較佳為 6.5 meq/克或以下，且最佳為 5 meq/克或以下。在含磺酸基之段(B1)的離子交換力小於 2.5 meq/克時，在某些情形低濕化條件下質子導電度不足，及在離子交換力超過 7.5 meq/克時，在某些情形抗熱水性與物理耐久性

不足，因此較不佳。

由抗熱水性、機械強度、尺寸安定性、與物理耐久性的觀點，不含磺酸基之段(B2)的離子交換力越低越佳，更佳為 1 meq/克或以下，進一步較佳為 0.5 meq/克，且最佳為 0.1 meq/克或以下。在不含磺酸基之段(B2)的離子交換力超過 1 meq/克時，在某些情形抗熱水性、機械強度、尺寸安定性、與物理耐久性不足，因此較不佳。

在此，離子交換力為每單位乾重之嵌段共聚物、高分子電解質材料及高分子電解質薄膜所引入的磺酸基之莫耳量，且係表示此值越大則磺化程度越高。離子交換力可藉元素分析法、中和滴定法等測量。離子交換力亦可使用元素分析法由 S/C 比例計算，但是在含有磺酸基以外的硫來源時難以測量離子交換力。因此，在本發明中，離子交換力係定義為藉中和滴定法獲得之值。本發明之高分子電解質材料及高分子電解質薄膜係包含一種包括由本發明所獲得的嵌段共聚物及後述組成物之複合物的態樣，且在此情形，離子交換力係基於複合物總量而獲得。

中和滴定之一測量實例如下。該測量係進行三次或以上，且取其平均值。

(1) 進行質子取代，擦拭已以純水充分地清洗之電解質薄膜之表面上的水分含量，然後將薄膜在 100°C 真空乾燥 12 小時或以上而獲得其乾重。

(2) 對電解質加入 50 毫升的 5 重量%硫酸鈉水溶液，且將其靜置 12 小時而實行離子交換。

(3) 使用 0.01 莫耳/升之氫氧化鈉水溶液滴定所產生的硫酸。添加市售滴定用 0.1 重量/體積%酚酞溶液作為指示劑，且將溶液變成微紅-紫色時視為終點。

(4) 離子交換力係藉以下方程式而得：

離子交換力 (meq/克) = [氫氧化鈉水溶液之濃度 (毫莫耳/毫升) × 滴加量 (毫升)] / 樣品乾重 (克)

按聚苯乙烯換算而以重量平均分子量表示，如此獲得之由本發明所獲得的嵌段共聚物之分子量為 50000 至 1000000，且較佳為 100000 至 500000。在分子量小於 50000 時，在某些情形，如在成形薄膜上發生裂痕之任何機械強度、物理耐久性與抗溶劑性不足。另一方面，在分子量超過 1000000 時則有溶解度不足，溶液黏度高，及處理力惡化的問題。

含磺酸基之段 (B1) 與不含磺酸基之段 (B2) 的數量平均分子量係與相分離結構之域度相關，且由低濕化條件下質子導電度與物理耐久性之間平衡的觀點，數量平均分子量更佳為 5000 或以上，進一步較佳為 10000 或以上，且最佳為 15000 或以上。此外，更佳為 50000 或以下，進一步較佳為 40000 或以下，且最佳為 30000 或以下。

將磺酸基引入由本發明所獲得的嵌段共聚物中的方法之實例係包括聚合具有磺酸基之單體之方法、及藉高分子反應引入磺酸基之方法。

至於聚合具有磺酸基之單體之方法，其可使用的重複單元中具有磺酸基之單體。此方法係揭述於例如

Journal of Membrane Science, 197, 2002, 第 231-242 頁。

此方法容易地在產業上應用以控制高分子之離子交換力且為特佳。

藉高分子反應引入磺酸基之方法係以實例說明。至於將芳香族高分子磺化之方法，即引入磺酸基之方法，其可使用揭述於例如日本專利公開公告第 2-16126 號、或日本專利公開公告第 2-208322 號之方法。具體而言，例如芳香族高分子可藉由將芳香族高分子在如氯仿等之溶劑中以如氯磺酸之磺化劑反應，或者藉由將芳香族高分子在濃硫酸或發煙硫酸中反應而磺化。磺化劑並未特別地限制，只要其將芳香族高分子磺化，且除了上述磺化劑亦可使用三氧化硫等。在芳香族高分子係藉此方法磺化時，磺化程度可藉磺化劑使用量、反應溫度及反應時間控制。

本發明之含磺酸基之高分子適合作為高分子電解質材料，且特別適合作為高分子電解質成形體。在本發明中，高分子電解質成形體係表示含有本發明之高分子電解質材料的成形體。依用法應用而定，除了薄膜（包括膜及膜形狀）之外，本發明之高分子電解質成形體可為多種形式，如板、纖維、中空紗、粒子、團塊、微孔、塗料、及發泡體。由於可改良高分子之自由設計程度，且改良如機械強度與抗溶劑性之各種性質，故該含磺酸基之高分子可廣泛地應用。具體而言，該含磺酸基之高分子適用於高分子電解質成形體為薄膜時。

在將本發明之高分子電解質材料用於固體高分子型

燃料電池時，其適合用於高分子電解質薄膜、電極觸媒層等。其中高分子電解質材料適合用於高分子電解質薄膜。其係因為在將高分子電解質材料用於固體高分子型燃料電池時，其通常作為高分子電解質薄膜或薄膜狀態之電極觸媒層黏合劑。

本發明之高分子電解質成形體可應用於各種應用。例如成形體可應用於醫藥應用（如體外循環管及人造皮膚）、過濾應用、離子交換樹脂應用（如抗鹼性逆滲透薄膜）、各種結構材料之應用、電化學應用、增濕薄膜、抗霧薄膜、抗靜電薄膜、太陽能電池薄膜、及氣體障壁材料。或者亦適合作為人造肌肉及傳動器材料。其中更佳為用於各種電化學應用。電化學應用之實例係包括燃料電池、氧化還原流動電池、水電解裝置、鹼性電解裝置等，其中最佳為燃料電池。

接著特定地說明獲得本發明之高分子電解質成形體的製造方法。

例如本發明之高分子電解質成形體係由含有不含磺酸基之段(B2)（含具有式(P2)之組成單元）的嵌段共聚物所組成。由於不含磺酸基之段(B2)為呈現結晶度之段，故高分子電解質成形體可藉由至少將其中已將保護基引入不含磺酸基之段(B2)中的嵌段共聚物先質成形，然後將成形體所含的至少一部分保護基去保護而製造。在嵌段共聚物中，由於有其上形成域之高分子而非無規高分子之結晶為造成處理力惡化之趨勢，故較佳為將至少一保護基引入不含磺酸基之段(B2)中以改良處理力，

且較佳為在處理力退化時將保護基引入含磺酸基之段 (B1) 中。

用於本發明之保護基的實例係包括通常用於有機合成的保護基，且該保護基為暫時引入（只要在以後階段移除）及保護具有高反應性之官能基使其對以後反應為非活性的取代基，及該官能基可在反應後去保護且可回復成原始官能基。即保護基係與欲保護的官能基配對。例如為其中使用第三丁基作為羥基保護基之情形，但是在已將相同的第三丁基引入伸烷基鏈中的情形，其不稱為保護基。引入保護基之反應係稱為保護（反應），及移除保護基之反應係稱為去保護（反應）。

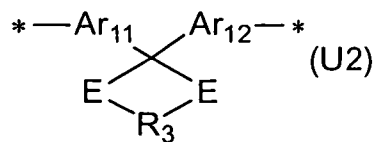
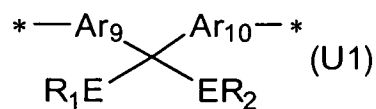
此保護反應係詳述於例如 Theodora W. Greene 之 *Protective Groups in Organic Synthesis*, USA, John Wiley & Sons, Inc., 1981，且較佳為使用此反應。其可關於保護反應與去保護反應之反應性及產率，含有保護基之狀態安定性，製造成本等而適當地選擇。在聚合反應中引入保護基之階段可為單體階段、寡聚物階段或高分子階段，且可適當地選擇。

保護反應之實例係包括將酮位置以縮酮位置保護/去保護之方法，及將酮位置以縮酮位置的雜原子同系物（例如硫縮酮）保護/去保護之方法。這些方法係揭述於 *Protective Groups in Organic Synthesis* 之第 4 章。另外，其實例係包括在磺酸與可溶性酯衍生物之間保護/去保護之方法，將第三丁基引入芳環中作為可溶性基的保護/去保護且以酸將該環去第三丁基化之方法。然而，保護

基不受其限制，且只要為保護基之基即可較佳地使用。為了改良對溶劑的溶解度之目的，由立體位阻大的觀點，較佳為使用脂族基，具體而言為含環狀部分之脂族基，作為保護基。

由反應性及安定性的觀點，保護反應進一步較佳為使酮位置成為縮酮位置而保護/去保護之方法，或使酮位置成為縮酮位置的雜原子同系物（例如硫縮酮）而保護/去保護之方法。在本發明之高分子電解質材料及高分子電解質薄膜中，含保護基之組成單元更佳為含有至少一種下式(U1)及(U2)：

[化學式 26]



在式(U1)及(U2)中，Ar₉至Ar₁₂為二價伸芳基，R₁與R₂為H與烷基至少之一，R₃為伸烷基，E為O或S，及其各可為兩種或以上之基。具有式(U1)及(U2)之基可視情況地經取代。

其中由化合物之味道、反應性、安定性等觀點，最佳為其中式(U1)及(U2)中E為O之方法，即使酮位置成為縮酮位置而保護/去保護之方法。

由安定性的觀點，式(U1)中的R₁與R₂更佳為烷基，進一步較佳為具有1至6個碳原子之烷基，且最佳為具

有 1 至 3 個碳原子之烷基。由安定性的觀點，式 (U2) 中的 R_3 更佳為具有 1 至 7 個碳原子之伸烷基，且最佳為具有 1 至 4 個碳原子之伸烷基。 R_3 之指定實例係包括但不限於 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 等。

由安定性（如抗水解性）的觀點，具有式 (U1) 及 (U2) 之組成單元更佳為使用至少具有式 (U2) 之組成單元。此外，式 (U2) 中 R_3 的較佳為具有 1 至 7 個碳原子之伸烷基，即具有 $\text{C}_{n1}\text{H}_{2n1}$ （其中 $n1$ 為 1 至 7）之基，且由安定性及合成容易性的觀點，最佳為至少一種 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

式 (U1) 及 (U2) 中 Ar_9 至 Ar_{12} 之較佳有機基為伸苯基、伸萘基、或伸聯苯基。這些基可視情況地經取代。在由本發明所獲得的嵌段共聚物中，由溶解度及原料可得容易性的觀點，更佳為式 (U2) 中 Ar_{11} 與 Ar_{12} 均為伸苯基，且最佳為 Ar_{11} 與 Ar_{12} 均為對-伸苯基。

在本發明中，以縮酮保護酮位置之方法的實例係包括在酸觸媒存在下將具有酮基的先質化合物以單官能基及/或二官能基醇反應之方法。例如縮酮單體可藉由在如脂族或芳族烴之溶劑中，在如溴化氫之酸觸媒存在下，將 4,4'-二羥基二苯基酮（其為酮先質）以單官能基及/或二官能基醇反應而製造。該醇係具有 1 至 20 個碳原子之脂肪醇。製造用於本發明的縮酮單體之改良方法係包括在烷基鄰酯 (alkyl orthoester) 及固體觸媒存在下，將 4,4'-

二羥基二苯基酮(其為酮先質)以二官能基醇反應。

在本發明中，將至少一部分以縮酮保護的酮位置去保護而轉化成為酮位置之方法並未特別地限制。其可在異質或均質條件下，在水及酸存在下實行去保護反應，但是由機械強度、物理耐久性及抗溶劑性的觀點，更佳為在成形成為薄膜等之後實行酸處理之方法。具體而言，其可將成形薄膜浸漬於氫氯酸水溶液或硫酸水溶液中而去保護，且可適當地選擇酸濃度及水溶液溫度。

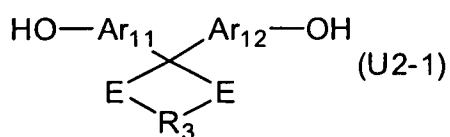
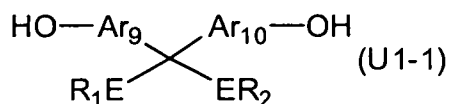
必要的酸性水溶液相對高分子之重量比例較佳為 1 至 100 倍，亦可使用更大量的水。酸觸媒較佳為以所存在之水的 0.1 至 50 重量%之濃度使用。較佳酸觸媒之實例係包括強礦物酸，如氫氯酸、硝酸、氟磺酸、與硫酸，及強有機酸，如對-甲苯磺酸與三氟甲磺酸。酸觸媒及過量水之量、反應壓力等可依高分子薄膜厚度等而適當地選擇。

例如在薄膜厚 25 微米之情形，大約全量的薄膜均可藉由將薄膜浸漬於如 6N 氫氯酸水溶液或 5 重量%硫酸水溶液之酸性水溶液中，且從室溫加熱至 95°C 歷時 1 至 48 小時而容易地去保護。或者甚至是在 25°C 將薄膜浸漬於 1N 氫氯酸水溶液中歷時 24 小時時可將實質上所有的保護基去保護。然而，去保護條件不受其限制，且去保護可藉酸性氣體、有機酸或熱處理實行。

具體而言，例如含有具有式 (U1) 及 (U2) 之組成單元的嵌段共聚物之先質可藉由與芳香族活性二鹵化物化合物的芳族親核性取代反應合成，其分別使用具有下式

(U1-1)及(U2-1)之化合物作為二羥基酚化合物。具有式(U1)及(U2)之組成單元可衍生自二羥基酚化合物或芳香族活性二鹵化物化合物，但是關於單體反應性，更佳為使用衍生自二羥基酚化合物之組成單元。

[化學式 27]



在式(U1-1)及(U2-1)中，Ar₉至Ar₁₂為二價伸芳基；R₁與R₂為H與烷基至少之一；R₃為伸烷基；及E為O或S。具有式(U1-1)及式(U2-1)之化合物可視情況地經取代。

用於本發明之特佳二羥基酚化合物的指定實例係包括具有式(r1)至(r10)之化合物、及衍生自這些二羥基酚化合物之衍生物。由安定性的觀點，這些二羥基酚化合物中更佳為具有式(r4)至(r10)之化合物，進一步較佳為具有式(r4)、(r5)及(r9)之化合物，且最佳為具有式(r4)之化合物。

在為獲得用於本發明之段而藉芳香族親核性取代反應實行寡聚物合成時，高分子可藉由在鹼性化合物存在下反應單體混合物而獲得。聚合可在0至350°C之溫度範圍，且較佳為50至250°C之溫度實行。在溫度低於0°C時有反應不充分地進行之趨勢，及在溫度高於350°C

時有發生高分子解聚之趨勢。反應亦可無溶劑而實行，但是較佳為在溶劑中實行。可用溶劑之實例係包括但不限於非質子極性溶劑，如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷三醯胺等，且可使用在芳香族親核性取代反應中可作為安定溶劑之溶劑。這些有機溶劑可單獨或以兩種或以上的混合物使用。

鹼性化合物之實例係包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等，且可使用可使芳香族二醇成為活性苯氧化物結構的鹼性化合物而無限制。為了增加苯氧化物之親核性，其適當地添加如 18-冠-6 之冠醚。在某些情形將磺酸基之鈉離子或鉀離子以這些冠醚配位而改良在有機溶劑中的溶解度，且可較佳地使用這些冠醚。

在芳香族親核性取代反應中，在某些情形水為副產物。在此情形，甲苯等可存在於反應系統中，不論聚合溶劑為何，且亦可使水成為共沸物而移至系統外部。在將水移至系統外部之方法中亦可使用如分子篩之吸水劑。

用於移除反應水或在反應期間所引入的水之共沸劑通常為任何實質上不阻礙聚合，與水進行共蒸餾，且在約 25°C 至約 250°C 之間沸騰的非活性化合物。一般共沸劑係包括苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯甲烷、二氯苯、三氯苯、環己酮等。自然地，選擇沸點低於所使用的雙極性溶劑之共沸劑為有利的。其通常使用共沸劑，但是

在使用高反應溫度時，例如 200°C 或更高之溫度，特別是在將惰性氣體連續地噴灑在反應混合物上時，則未必需要。通常希望在無氧存在之狀態的惰性大氣下進行反應。

在溶劑中實行芳香族親核性取代反應時，較佳為裝載單體而使生成高分子之濃度為 5 至 50 重量%。在濃度低於 5 重量%時有聚合程度難以增加之趨勢。另一方面，在濃度高於 50 重量%時有反應系統黏度太高之趨勢，且難以實行反應產物的後處理。

在聚合反應結束後，藉蒸發將溶劑從反應溶液移除，且如所需而清洗殘渣，因而獲得所欲高分子。或者該高分子亦可藉由將反應溶液加入高分子溶解度低之溶劑及使溶解度高的無機鹽成為副產物，因而移除無機鹽，將高分子沉澱成為固體，及將濾液濾除而獲得。視情況地將所回收的高分子以水、醇或其他溶劑清洗，及乾燥。在獲得所欲分子量時，鹵化物或苯氧化物終端基可藉由引入苯氧化物或鹵化物終端阻擋劑以形成安定終端基而視情況地反應。

另外，本發明之含磺酸基之高分子的化學結構可藉紅外線吸收光譜之 1,030 至 1,045 公分⁻¹ 及 1,160 至 1,190 公分⁻¹ 的 S=O 吸收、1,130 至 1,250 公分⁻¹ 的 C-O-C 吸收、1,640 至 1,660 公分⁻¹ 的 C=O 吸收等而證實，且其組成比例可藉磺酸基基之中和滴定或元素分析而得知。其結構可藉核磁共振光譜 (¹H-NMR) 證實，例如得自 6.8 至 8.0 ppm 之芳香族質子峰。磺酸基之附著位置及排列磺酸基

之方式可藉溶液 ^{13}C -NMR 或固體 ^{13}C -NMR 證實。

接下來說明合成各含有一個或以上的含磺酸基之段 (B1)、不含磺酸基之段 (B2)、及鍵聯段之間的鍵聯劑位置之指定方法。然而，本發明不受其限制。

由本發明所獲得的嵌段共聚物可藉由合成嵌段共聚物先質，然後將先質中所含的至少一部分保護基去保護而製造。

製造由本發明所獲得的嵌段共聚物及嵌段共聚物先質之方法的指定實例係包括：a. 將二鹵化物鍵聯劑以兩端均為羥基的具有式 (S2) 之段及 / 或段先質、及兩端均為羥基的具有式 (P1) 之段及 / 或段先質之一反應，然後以另一段交錯地聚合而製造嵌段共聚物之方法；b. 隨機地聚合兩端均為羥基的具有式 (S2) 之段及 / 或段先質、與兩端均為羥基的具有式 (P1) 之段及 / 或段先質、與二鹵化物鍵聯劑而製造嵌段共聚物之方法；c. 藉 a 或 b 所述方法使用具有式 (S2) 之段及 / 或段先質的未磺化產物製造嵌段共聚物，然後將磺酸基選擇性地引入具有式 (S2) 之段及 / 或段先質的未磺化產物中之方法；及 d. 結合 a 至 c 之方法等。由可藉交錯共聚控制相分離域度，及製造化學上安定之嵌段共聚物的觀點，其中最佳為方法 a。

即更佳為製造由本發明所獲得的嵌段共聚物之方法至少包括以下步驟 (1) 至 (4)。包括這些步驟則由於具有高分子量而可改良機械強度及耐久性，且藉由交錯引入兩種段而可獲得其中嚴格地控制相分離結構及域度的低潮濕質子導電度優良之嵌段共聚物。

(1) 合成含磺酸基之段(B1)的步驟，其含有具有式(S2)之組成單元、及/或成為具有式(S2)之組成單元的先質之組成單元，且兩端均具有羥基；

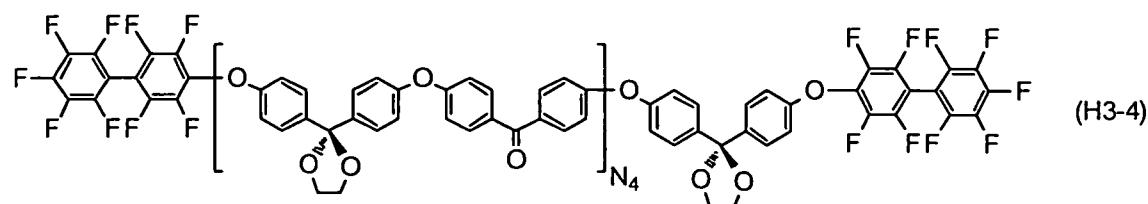
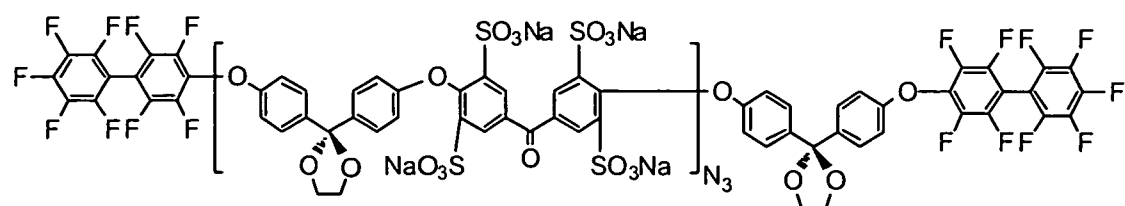
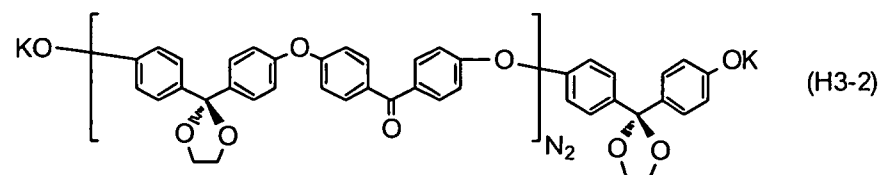
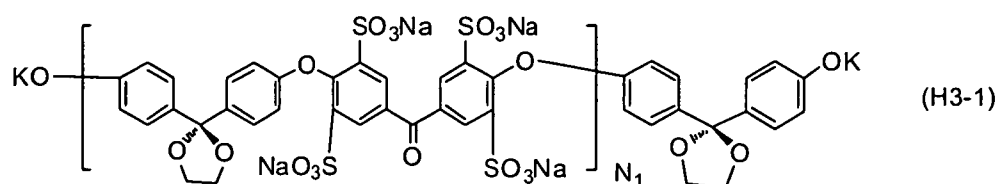
(2) 合成不含磺酸基之段(B2)的步驟，其含有具有式(P1)之組成單元、及/或成為具有式(P1)之組成單元的先質之組成單元，且兩端均具有羥基；

(3) 將鍵聯劑位置引入含磺酸基之段(B1)或不含磺酸基之段(B2)之兩端羥基中的步驟；及

(4) 聚合在(3)中所合成之段的兩端鍵聯劑位置與其他段之兩端羥基，而製造嵌段共聚物及嵌段共聚物先質。

在方法 a 中，兩端均為羥基的具有式(S2)之段的指定實例分別包括下式(H3-1)及(H3-2)，且與二鹵化物鍵聯劑反應之段的指定實例分別包括下式(H3-3)及(H3-4)。然而，本發明不受其限制。

[化學式 28]



在式(H3-1)至(H3-4)中，鹵素原子係以 F 表示，且鹼金屬係以 Na 及 K 表示，但是鹵素原子及鹼金屬可不受其限制而使用。上式係為了輔助讀者了解之目的而安插，且未必確實地表現化學結構，正確的組成物，及高分子之聚合成分的排列方式、位置、數量、磺酸基之分子量等，且不受其限制。

此外，在式(H3-1)至(H3-4)中，作為保護基之縮酮基係引入各段中，但是在本發明中，將保護基引入具有高結晶度及低溶解度之成分中即可，在具有式(H3-1)及(H3-3)的含磺酸基之段(B1)中未必需要保護基，且由耐久性及尺寸安定性的觀點，亦可較佳地使用不具有保護基之段。

在以式(H3-1)例示的嵌段中，其可藉由將雙酚成分與芳香族二鹵化物成分以 $(N_1+1):N_1$ 反應而合成具有已受控制分子量之寡聚物。在式(H3-2)中亦同。

使用鍵聯劑之嵌段共聚合的反應溫度較佳為在 140°C 或更低的加溫條件下。更佳為 80°C 或更高及 120°C 或更低。採用 120°C 或更低作為反應溫度，則可充分地抑制由於反應期間之醚交換反應所造成的高分子結構隨機作用。另一方面，如果將溫度設為 180°C 或更高，則獲得具有隨機高分子結構之高分子。

在由本發明所獲得的嵌段共聚物中，以穿透電子顯微鏡可觀察到共連續相分離結構。控制嵌段共聚物之相分離結構，即含磺酸基之段(B1)及不含磺酸基之段(B2)的凝集狀態，以及其形狀，則即使是在低潮濕條件下仍

可實現優良的質子導電度。可以穿透電子顯微鏡 (TEM)、原子力顯微鏡 (AFM) 等分析相分離結構。

較佳為包括由本發明所獲得的嵌段共聚物之高分子電解質薄膜為相分離結構係連續狀結構或片狀結構。相分離結構可在包括兩種或以上的不相容段之高分子中顯露，例如由含有含磺酸基之段 (B1) 及不含磺酸基之段 (B2) 的嵌段共聚物所組成的高分子，且其結構態樣大致分成共連續結構 (m1)、片狀結構 (m2)、筒狀結構 (m3)、及海島結構 (m4) 四種 (第 1 圖)。

此相分離結構係揭述於例如 *Annual Review of Physical Chemistry*, 41, 1990, 第 525 頁等。藉由控制這些含磺酸基之段 (B1) 及不含磺酸基之段 (B2) 的高階結構或形狀，則即始是在低潮濕及低溫條件下仍可實現優良的質子導電度，且具體而言，在其結構為第 1 圖之 (m1) 或 (m2) 時，即共連續或片狀結構，其形成連續質子導電通道，同時由於包括不含磺酸基之段 (B2) 之域的結晶度而可實現不僅質子導電度優良，亦具有極為優良的燃料阻擋性質、抗溶劑性、機械強度、及物理耐久性之高分子電解質薄膜，因此較佳。

另一方面，即使是在第 1 圖之 (m3) 或 (m4) 的情形，即筒狀結構或海島結構，其係視為亦可形成連續質子導電通道。然而，兩種結構均為含磺酸基之段的比例相對不含磺酸基之段的比例為相當小時，或不含磺酸基之段的比例相對含磺酸基之段的比例為相當小時可建構之結構，及在前者情形，帶有質子導電性的磺酸基之量絕對

降低，且具體而言為在海島結構中本身不形成連續質子導電通道，因此質子導電度不良，及在後者情形，質子導電度優良但結晶非離子性域之量小，因此燃料阻擋性質、抗溶劑性、機械強度、及物理耐久性不良，且無法充分地獲得本發明之效果。

包括由本發明所獲得的嵌段共聚物之高分子電解質薄膜較佳為其中以 TEM 放大 50000 倍而觀察到相分離結構，且以影像處理所測量的平均層間距離或平均粒子間距離為 8 奈米或以上及 100 奈米或以下之高分子電解質薄膜。特別是平均層間距離或平均粒子間距離更佳為 10 奈米或以上及 50 奈米或以下，且最佳為 15 奈米或以上及 30 奈米或以下。在以穿透電子顯微鏡未觀察到相分離結構，或平均層間距離或平均粒子間距離小於 8 奈米時，由於離子通道之連續性不足，且在某些情形導電度不足，因此較不佳。另外，在層間距離超過 5000 奈米時，在某些情形機械強度及尺寸安定性惡化，因此較不佳。

由本發明所獲得的嵌段共聚物特徵為其具有相分離結構同時具有結晶度，且結晶度係以熱差式掃描熱度計 (DSC) 或廣角 X-射線繞射辨識。即該嵌段共聚物為具有以熱差式掃描熱度計所測量的結晶熱量為 0.1 焦耳/克或以上，或以 X-射線繞射所測量的結晶度為 0.5% 或以上之嵌段共聚物。

在本發明中，「具有結晶度」係表示高分子在提高溫度時可結晶，具有可結晶之本性，或者已結晶。非結晶高分子係表示不為結晶高分子之高分子，或其實質上不

進行結晶之高分子。因此，即使是在高分子為結晶高分子但未充分地進行結晶之情形，在某些情形高分子的狀態為非結晶狀態。

將本發明之高分子電解質材料成形成為高分子電解質薄膜之方法並未特別地限制，且可為在具有保護基（如縮酮等）的階段由溶液狀態製造薄膜之方法或由熔融狀態製造薄膜之方法。前者例如可例示藉由將高分子電解質材料溶於如 N-甲基-2-吡咯啉酮之溶劑中，將溶液流延塗覆在玻璃板等之上，及移除溶劑而製造薄膜之方法。

用於製造薄膜之溶劑只要其為溶解高分子電解質材料然後可移除之溶劑即可，且適當地使用非質子極性溶劑，如 N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、與六甲基磷三醯胺，酯溶劑，如 γ -丁內酯與乙酸丁酯，碳酸酯溶劑，如碳酸仲乙酯與碳酸仲丙酯，伸烷二醇一烷基醚，如乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、丙二醇一甲基醚、與丙二醇一乙基醚，或醇溶劑，如異丙醇，水及其混合物，及較佳為具有最高溶解度之非質子極性溶劑。另外，為了增加含磺酸基之段(B1)的溶解度，添加如 18-冠-6-之冠醚亦合適。

在本發明中，在使用嵌段共聚物時，選擇溶劑對相分離結構為重要的，且以混合物使用非質子極性溶劑及具有低極性的溶劑亦為合適之方法。

將已調整成必要固體物質濃度之高分子溶液在常壓下過濾，或在壓力下過濾而移除存在於高分子電解質溶

液中的外來物質，為獲得韌性薄膜之較佳方法。在此所使用的過濾材料並未特別地限制，且玻璃過濾器及金屬過濾器為合適的。在過濾時，高分子溶液所通過的過濾器之最小孔徑較佳為 1 微米或以下。在未實行過濾時，外來物質會污染而造成薄膜破裂或耐久性不足，因此較不佳。

然後較佳為將生成高分子電解質薄膜中的至少一部分金屬鹽狀態之磺酸基作熱處理。在將欲使用的高分子電解質材料以金屬鹽狀態聚合時，較佳為將材料直接製成薄膜，及將薄膜熱處理。金屬鹽之金屬只要其為可形成具有磺酸之鹽的金屬即可，且由價格及環境負擔的觀點，較佳為 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、W 等，及其中更佳為 Li、Na、K、Ca、Sr、與 Ba，且進一步較佳為 Li、Na 與 K。

此熱處理之溫度較佳為 80 至 350°C，進一步較佳為 100 至 200°C，且特佳為 120 至 150°C。熱處理時間較佳為 10 秒至 12 小時，進一步較佳為 30 秒至 6 小時，且特佳為 1 分鐘至 1 小時。在熱處理溫度太低時，在某些情形機械強度及物理耐久性不足。另一方面，在熱處理溫度太高時，在某些情形發生薄膜材料之化學分解。在熱處理時間比 10 秒短時熱處理效果不足。另一方面，在熱處理時間比 12 小時長時易發生薄膜材料惡化。如果必要，則由熱處理所獲得的高分子電解質薄膜可藉由浸漬於酸性水溶液中而接受質子取代。經由此方法成形，則

本發明之高分子電解質薄膜可以較佳的平衡獲得質子導電度與物理耐久性。

將用於本發明的高分子電解質材料轉化成為薄膜之方法為藉上述步驟製造由高分子電解質材料所組成的薄膜，然後將以縮酮保護的至少一部分酮位置去保護成為酮位置。依照此方法則可使薄膜在含有不含磺酸基之嵌段的嵌段共聚物之溶液中的溶解度不良，且可獲得質子導電度、機械強度及物理耐久性。

適當地使用厚度較佳為 1 至 2000 微米的本發明之高分子電解質薄膜。為了獲得適合實際用途之機械強度及物理耐久性，更佳為超過 1 微米之厚度，及為了降低薄膜電阻，即改良電力產生性能，較佳為小於 2000 微米之厚度。此薄膜厚度之進一步較佳範圍為 3 至 50 微米，且特佳為 10 至 30 微米。薄膜厚度可藉溶液濃度或基板上的塗層厚度控制。

此外，可將用於高分子化合物之一般添加劑，如結晶晶核生成劑、塑化劑、安定劑、抗氧化劑、及脫模劑，以不違反本發明目的之範圍加入由本發明所獲得的高分子電解質薄膜。

為了改良機械強度、熱安定性及處理力之目的，由本發明所獲得的高分子電解質薄膜可以不負面地影響各種性質之範圍含有各種高分子、彈性體、填料、細微粒子、及各種添加劑。高分子電解質薄膜可以微孔性薄膜、非織織物、網孔等強化。

在使用高分子電解質薄膜作為燃料電池時，結合高

分子電解質薄膜與電極之方法並未特別地限制，且可應用已知方法（例如 *Electrochemistry*, 1985, 53, 第 269 頁所述的化學電鍍法，由 *J. Electrochem. Soc.* 所編輯的 *Electrochemical Science and Technology*, 1988, 135, 9, 第 2209 頁所述的熱壓式結合氣體擴散電極等）。

固體高分子型燃料電池係使用氫離子導電性高分子電解質薄膜作為電解質薄膜，且具有其中將觸媒層、電極基材、及分隔體在其兩側上循序地積層之結構。其中將觸媒層在其兩側上積層之電解質薄膜（即觸媒層/電解質薄膜/觸媒層之層組成）係稱為觸媒被覆薄膜 (CCM)，此外，其中將觸媒層與氣體擴散基板在其兩側上循序地積層之電解質薄膜（即氣體擴散基板/觸媒層/電解質薄膜/觸媒層/氣體擴散基板之層組成）係稱為電極-電解質薄膜組合體 (MEA)。

至於製造此觸媒被覆薄膜之方法，其通常實行用於在電解質薄膜上形成觸媒層的塗覆觸媒層糊組成物，繼而乾燥之塗覆方式。然而，此塗覆方式引起電解質薄膜因含於糊中的溶劑（如水或醇）而膨脹且變形之問題，且難以在電解質薄膜表面上形成所欲觸媒層。此外，亦引起由於電解質薄膜在乾燥步驟亦暴露於高溫，故電解質薄膜造成熱膨脹等且變形之問題。為了克服此問題，現已提議事先在基板上僅製備觸媒層，且轉移此觸媒層，藉此將觸媒層在電解質薄膜上積層之方法（轉移法）（例如日本專利公開公告第 2009-9910 號）。

由於由本發明所獲得的高分子電解質薄膜為韌性且

由於結晶度而抗溶劑性優良，故其特別地適合在塗覆方式及轉移法之任何情形作為觸媒被塗覆薄膜。

在 MEA 係藉熱壓製造時，其溫度及壓力可依電解質薄膜、觸媒層及電極基板之厚度及水含量而適當地選擇。在本發明中，加壓接合在將電解質薄膜乾燥或吸水之狀態亦可行。加壓法之指定實例係包括輓壓界定壓力與間隙，板壓界定壓力，及由產業生產力及抑制具有磺酸基之高分子材料之熱分解的觀點，加壓法較佳為在 0 °C 至 250 °C 之範圍實行。由保護電解質薄膜及電極的觀點，加壓較佳為儘可能微弱，且在板壓之情形，較佳為 10 MPa 或更低之壓力，及由防止陽極與陰極間短路的觀點，不實行熱壓步驟之結合而將電極與電解質薄膜積層形成燃料電池亦為較佳選項。在此方法之情形，在將電力產生器重複作為燃料電池時有抑制電解質薄膜惡化（推論為短路位置之成因），且燃料電池的耐久性變好之趨勢。

此外，使用本發明之高分子電解質材料及高分子電解質薄膜的固體高分子型燃料電池之應用並未特別地限制，且較佳為移動體之供電來源。具體而言，固體高分子型燃料電池較佳為作為過去一級電池及二級電池之替代品的供電來源及可攜式裝置之固定式發電器，包括行動電話、個人電腦、PDA、電視、收音機、音樂播放器、遊戲機、耳機、DVD 播放器等；各種工業用人型或動物型機械人；電力設備，包括無線吸塵器等；玩具；及移動體，包括車輛，例如電動自行車、機車、汽車、巴士、

與卡車；船隻及電車；或者作為過去一級電池或二級電池之混成供電來源。

〔實施例〕

本發明藉實施例而更詳細地說明，但是本發明不受其限制。另外，測量各種物理性質之條件如下。

(1)離子交換力

每單位克之離子交換力 (meq/克) 係藉中和滴定計算。

(2)質子導電度

將薄膜狀樣品浸漬於 25°C 純水中歷時 24 小時，然後在各步驟於 80°C 及相對濕度為 25 至 95% 之恆溫及濕度槽中保持 30 分鐘，且藉固定電位交流電阻抗法測量質子導電度。

使用由 Solartron 所製造的電化學測量系統 (Solartron 1287 Electrochemical Interface 及 Solartron 1255B Frequency Response Analyzer) 作為測量裝置，藉二端子法實行固定電位阻抗測量而獲得質子導電度。交流電振幅係設為 50 毫伏。樣品係使用寬 10 毫米及長 50 毫米之薄膜。測量夾具係由酚系樹脂製造，且釋放測量部分。電極係使用鉑板 (厚 100 微米，2 片板)。將電極以 10 毫米的電極間距離，彼此平行且正交樣品薄膜之縱向方向而排列在樣品薄膜之前側及背側。

(3)數量平均分子量、重量平均分子量

高分子之數量平均分子量及重量平均分子量係藉 GPC 測量。使用由 TOSOH CORPORATION 所製造的

HLC-8022GPC 作為紫外線偵測器及差式折射計之組合設備，且使用 2 個由 TOSOH CORPORATION 所製造的 TSK gel SuperHM-H (內徑為 6.0 毫米，長 15 公分) 作為 GPC 管柱，在 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑 (含 10 毫莫耳之溴化鋰的 N-甲基-2-吡咯啉酮溶劑) 中以 0.1 重量%之樣品濃度，0.2 毫升/分鐘之流速，及 40°C 之溫度實行測量，按標準品聚苯乙烯換算而獲得數量平均分子量及重量平均分子量。

(4) 薄膜厚度

薄膜厚度係使用由 Mitutoyo Corporation 所製造的 Model ID-C112，固定在由 Mitutoyo Corporation 所製造的花崗岩比測儀架 BSG-20 中而測量。

(5) 以穿透電子顯微鏡 (TEM) 觀察相分離結構

將樣品片浸漬於作為染色劑之 2 重量%乙酸鉛水溶液中，且在 25°C 靜置 24 小時。將經染色處理樣品取出，嵌入可見光硬化性樹脂，及以可見光照射 30 秒而將樣品定型。

使用超薄切片機在室溫切割 100 奈米薄切片，且將生成薄切片以 Cu 網格覆蓋，及接受 TEM 觀察。觀察係以 100kV 之加速電壓實行，且以 $\times 8,000$ 、 $\times 20,000$ 、或 $\times 100,000$ 之影像倍數攝像。儀器係使用 TEM H7100FA (由 Hitachi Ltd. 所製造)。

(6) 雙酚化合物之純度分析

定量分析係使用氣相層析儀 (GC) 在以下條件下實行。

管柱：DB-5 (由 J & W 所製造)， $L=30$ 米， $\Phi=0.53$ 毫米，
 $D=1.50$ 微米

載體：氦 (線性速度 = 35.0 公分/秒)

分析條件

注射溫度 300°C

偵測器溫度 320°C

烤箱 50°C × 1 分鐘

速率 10°C / 分鐘

最終 300°C × 15 分鐘

SP 比 50:1

(7) 抗熱水性

電解質薄膜之抗熱水性係藉由在 95°C 熱水中測量尺寸變化率而評估。將電解質薄膜切成長約 5 公分及寬約 1 公分之條，且在 25°C 水中浸漬 24 小時，及以游標卡尺測量長度 (L_1)。在將電解質薄膜在 95°C 水中浸漬 8 小時之後以游標卡尺再度測量長度 (L_2)，且目視地觀察其尺寸變化幅度。

(8) 核磁共振光譜 (NMR)

在以下測量條件下實行 $^1\text{H-NMR}$ 之測量，且實行結構確認及含磺酸基之組成單元確認。

設備：由 JEOL Ltd. 所製造的 EX-270

共振頻率：270 MHz ($^1\text{H-NMR}$)

測量溫度：室溫

溶解溶劑：DMSO- d_6

內標準品物質：TMS (0 ppm)

積分次數：16 次

在以下測量條件下實行固態 ^{13}C -CP/MAS 光譜之測量，且確認有無殘餘縮酮基。

設備：由 Chemagnetics 所製造的 CMX-300 Infinity

測量溫度：室溫

內標準品物質：Si 橡膠 (1.56 ppm)

測量原子核：75.188829 MHz

脈波寬度：90°脈波，4.5 微秒

脈波重複時間：ACQTM=0.03413 秒，PD=9 秒

光譜寬度：30.003 kHz

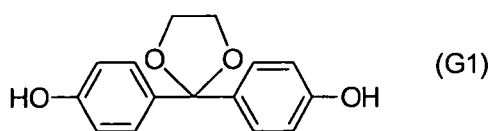
樣品轉動：7 kHz

接觸時間：4 毫秒

[合成例 1]

具有下式 (G1) 之 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環 (K-DHBP) 之合成

[化學式 29]



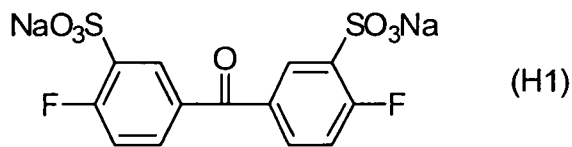
將配備攪拌器、溫度計及蒸餾管之 500 毫升燒瓶裝以 49.5 克之 4,4'-二羥基二苯基酮、134 克之乙二醇、96.9 克之原甲酸三甲酯、及 0.50 克之對-甲苯磺酸單水合物，且將材料溶解。然後將溫度保持在 78 至 82°C 而將混合物攪拌 2 小時。此外，將內溫逐漸提高至 120°C，且將混合物加熱直到甲酸甲酯、甲醇及原甲酸三甲酯之蒸餾完全中止。在冷卻至室溫後將反應溶液以乙酸乙酯稀

釋，將有機層以 100 毫升之 5% 碳酸鉀水溶液清洗，將層分離，且將溶劑蒸發。對殘渣加入 80 毫升之二氯甲烷而沉澱結晶，將其過濾及乾燥而獲得 52.0 克之 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環。此結晶接受 GC 分析且實測為 99.8% 之 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧戊環、及 0.2% 之 4,4'-二羥基二苯基酮。

[合成例 2]

具有下式 (H1) 之 3,3'-二磺酸-4,4'-二氟二苯基酮二鈉之合成

[化學式 30]



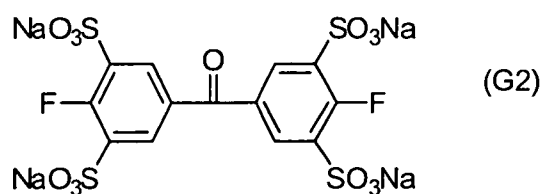
將 109.1 克之 4,4'-二氟二苯基酮 (Aldrich 試劑) 在 100°C 於 150 毫升之發煙硫酸 (50% SO₃) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 試劑) 中反應 10 小時。然後將反應逐漸地置入大量水中，將其以 NaOH 中和，然後加入 200 克之氯化鈉而沉澱合成產物。將生成沉澱濾除，且以乙醇水溶液再結晶而獲得具有式 (H1) 之 3,3'-二磺酸-4,4'-二氟二苯基酮二鈉。其純度為 99.3%。以 ¹H-NMR 確認結構。雜質係藉毛細管電泳 (有機物質) 及離子層析術 (無機物質) 定量地分析。

[實施例 1]

(具有下式 (G2) 之 3,5,3',5'-四磺酸-4,4'-二氟二苯基酮四鈉之合成)

對配備攪拌器及濃縮器之 1000 毫升 3 頸燒瓶添加 109.1 克之 4,4'-二氟二苯基酮 (Aldrich 試劑)、及 210 毫升之發煙硫酸 (60% SO₃) (Aldrich 試劑)，繼而在使氮劇烈地流入連接濃縮器上部之氮導管及導向系統外部之起泡器時，在 180°C 反應 24 小時。此時藉劇烈流動氮抑制三氧化硫蒸發。在將反應逐漸地置入大量水中且以 NaOH 中和之後，藉由以乙醇沉澱 3 次而將硫酸鈉移除，而獲得具有下式 (G2) 之含磺酸基之芳香族化合物。以 ¹H-NMR 確認結構。其完全未辨識到原料、二磺化產物、及三磺化產物，且可獲得高純度之四磺化產物。

[化學式 31]



[比較例 1]

藉日本專利公開公告第 2007-84739 號所述方法嘗試式 (G2) 之合成。即將 109.1 克之 4,4'-二氟二苯基酮、150 毫升之發煙硫酸 (50% SO₃)、及 50 克之三氧化硫在 180 °C 反應 24 小時。然後將反應逐漸地置入大量水中，將其以 NaOH 中和，然後加入 200 克之氯化鈉而沉澱合成產物。將生成沉澱濾除而實行純化。

4,4'-二氟二苯基酮之二磺化產物為主要產物，且確認少量之三磺化產物及四磺化產物。如日本專利公開公告第 2007-84739 號所述，僅獲得二磺化產物、三磺化產物與四磺化產物之混合物，無法嚴格地使用相對雙酚之

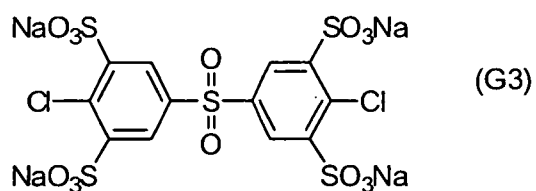
莫耳量，且使用此單體混合物則難以獲得高分子量產物。

[實施例 2]

(具有下式 (G3) 之 3,5,3',5'-四磺酸-4,4'-二氯二苯基磺四鈉之合成)

對配備攪拌器及濃縮器之 1000 毫升 3 頸燒瓶添加 143.6 克之 4,4'-二氯二苯基磺 (Aldrich 試劑)、及 210 毫升之發煙硫酸 (60% SO₃) (Aldrich 試劑)，繼而在使氮劇烈地流入連接濃縮器上部之氮導管及導向系統外部之起泡器時，在 200°C 反應 24 小時。此時藉劇烈流動氮抑制三氧化硫蒸發。在將反應逐漸地置入大量水中且以 NaOH 中和之後，藉由以乙醇沉澱 3 次而將硫酸鈉移除，而獲得具有下式 (G3) 之含磺酸基之芳香族化合物。以 ¹H-NMR 確認結構。其完全未辨識到原料、二磺化產物、及三磺化產物，且可獲得高純度之四磺化產物。

[化學式 32]



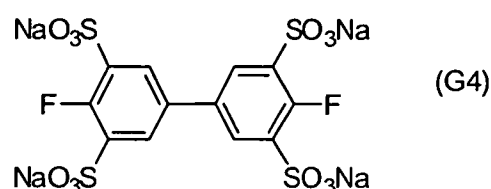
[實施例 3]

(具有下式 (G4) 之 3,5,3',5'-四磺酸-4,4'-二氟聯苯基四鈉之合成)

對配備攪拌器及濃縮器之 1000 毫升 3 頸燒瓶添加 95.0 克之 4,4'-二氟聯苯 (Aldrich 試劑)、及 210 毫升之發煙硫酸 (60% SO₃) (Aldrich 試劑)，繼而在使氮劇烈地流入連接濃縮器上部之氮導管及導向系統外部之起泡器

時，在 160°C 反應 24 小時。此時藉劇烈流動氮抑制三氧化硫蒸發。在將反應逐漸地置入大量水中且以 NaOH 中和之後，藉由以乙醇沉澱 3 次而將硫酸鈉移除，而獲得具有下式 (G4) 之含磺酸基之芳香族化合物。以 $^1\text{H-NMR}$ 確認結構。其完全未辨識到原料、二磺化產物、及三磺化產物，且可獲得高純度之四磺化產物。

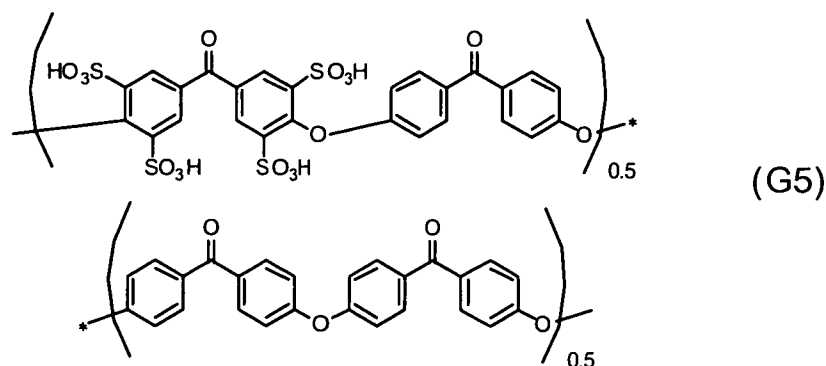
[化學式 33]



[實施例 4]

(具有下式 (G5) 之含磺酸基之高分子)

[化學式 34]



在式中，*表示上式右端及下式左端係在該位置鍵結。以下*均同。

在配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶中，使用 5.5 克之碳酸鉀、5.2 克之得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸園混合物、2.2 克之 4,4'-二氟二苯基酮、6.3 克之得自實施例 1 的具有式 (G2) 之含磺酸基之芳香族化合物、及 2.6 克之 18-冠-6-

醚，在 50 毫升之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)/40 毫升之甲苯中於 180°C 實行脫水，然後提高溫度以移除甲苯，及在 240°C 實行聚合歷時 3 小時。以大量水藉再沉澱實行純化而獲得具有縮酮基之先質高分子。該高分子係具有 220000 之重量平均分子量。

將其中已溶解所生成的先質高分子之 25 重量% N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶液流延塗覆在玻璃基板上，且將其於 100°C 乾燥 4 小時，及在氮下於 150°C 熱處理 30 分鐘而獲得薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式(G5)之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

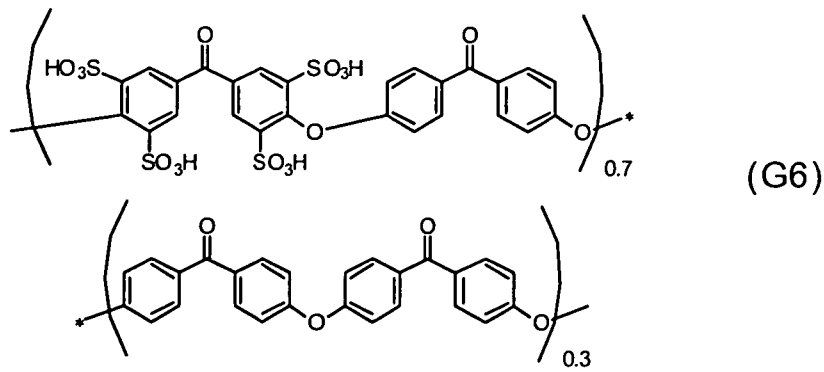
含磺酸基之組成單元中，具有式(G5)之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 3.4 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85%之相對濕度具有 410 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25%之相對濕度具有 1 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 5]

(具有下式(G6)之含磺酸基之高分子)

[化學式 35]



在配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶中，使用 3.9 克之碳酸鉀、5.2 克之得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸園混合物、1.3 克之 4,4'-二氟二苯基酮、8.8 克之得自實施例 1 的具有式 (G2) 之含磺酸基之芳香族化合物、及 3.6 克之 18-冠-6-醚，在 50 毫升之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)/40 毫升之甲苯中於 180°C 實行脫水，提高溫度以移除甲苯，及在 240°C 實行聚合歷時 3 小時。以大量水藉再沉澱實行純化而獲得具有縮酮基之先質高分子。該高分子係具有 200000 之重量平均分子量。

將其中已溶解所生成的先質高分子之 25 重量% N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶液流延塗覆在玻璃基板上，且將其於 100°C 乾燥 4 小時，及在氮下於 150°C 熱處理 30 分鐘而獲得薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式 (G6) 之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

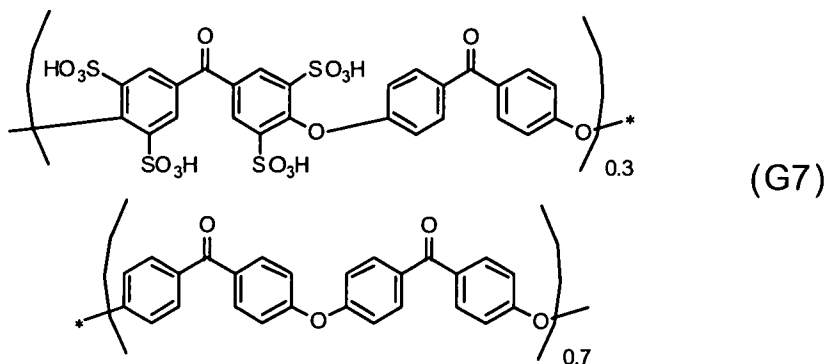
含磺酸基之組成單元中，具有式(G6)之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 4.2 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 700 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 1.5 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 6]

(具有下式(G7)之含磺酸基之高分子)

[化學式 36]



在配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶中，使用 3.3 克之碳酸鉀、5.2 克之得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸園混合物、3.1 克之 4,4'-二氟二苯基酮、3.8 克之得自實施例 1 的具有式(G2)之含磺酸基之芳香族化合物、及 1.6 克之 18-冠-6-醚，在 50 毫升之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)/40 毫升之甲苯中於 180°C 實行脫水，然後提高溫度以移除甲苯，及在 240°C 實行聚合歷時 3 小時。以大量水藉再沉澱實行純化

而獲得具有縮酮基之先質高分子。該高分子係具有 280000 之重量平均分子量。

將其中已溶解所生成的先質高分子之 25 重量% N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 溶液流延塗覆在玻璃基板上，且將其於 100°C 乾燥 4 小時，及在氮下於 150°C 熱處理 30 分鐘而獲得薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量% 硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式 (G7) 之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

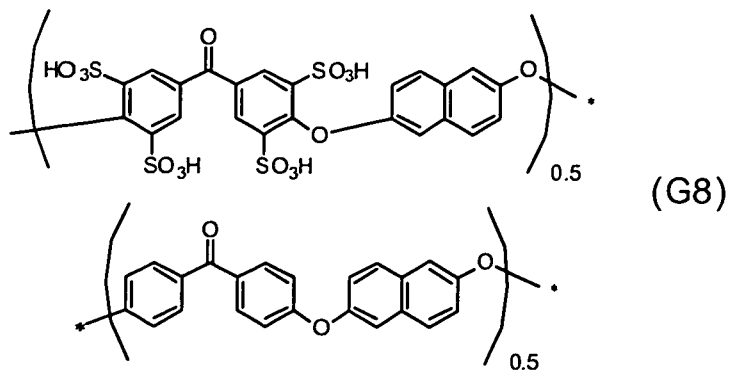
含磺酸基之組成單元中，具有式 (G7) 之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳% 之具有式 (S1) 之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.4 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 350 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 0.5 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 7]

(具有下式 (G8) 之含磺酸基之高分子)

[化學式 37]



依照如實施例 4 之相同方法，除了以 3.2 克之 2,6-二羥基萘取代得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸圓混合物，實行聚合而獲得含磺酸鈉基之高分子。該高分子係具有 170000 之重量平均分子量。

依照如實施例 4 之相同方法而將所生成的高分子製成薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度良好。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式 (G8) 之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

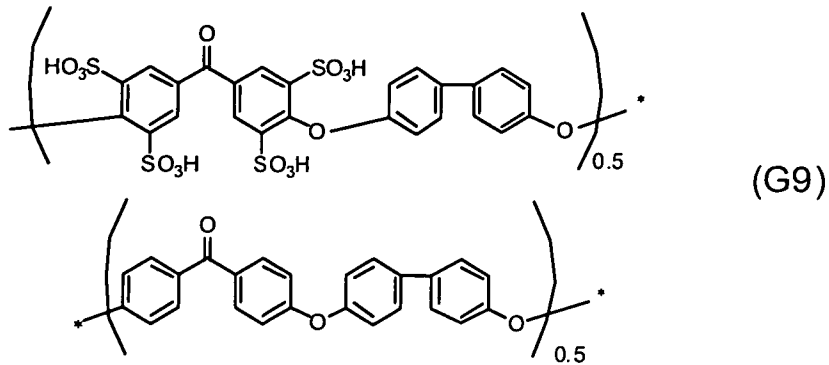
含磺酸基之組成單元中，具有式 (G8) 之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式 (S1) 之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 3.3 meq/克。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 380 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 0.8 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 8]

(具有下式 (G9) 之含磺酸基之高分子)

[化學式 38]



依照如實施例 4 之相同方法，除了以 3.7 克之 4,4'-雙酚取代得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸園混合物，實行聚合而獲得含磺酸鈉基之高分子。該高分子係具有 160000 之重量平均分子量。

依照如實施例 4 之相同方法而將所生成的高分子製成薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度良好。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式 (G9) 之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，具有式 (G9) 之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式 (S1) 之組成單元。

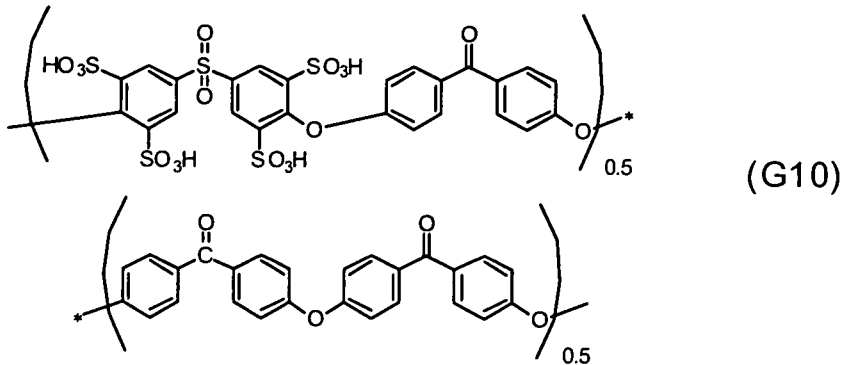
生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 3.3 meq/克。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 370 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相

對濕度具有 0.7 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 9]

(具有下式 (G10) 之含磺酸基之高分子)

[化學式 39]



依照如實施例 4 之相同方法，除了以 7.0 克之得自實施例 2 的具有式 (G3) 之含磺酸基之芳香族化合物取代得自實施例 1 的具有式 (G2) 之含磺酸基之芳香族化合物，實行聚合而獲得具有縮酮基之先質高分子。該先質高分子係具有 200000 之重量平均分子量。

依照如實施例 4 之相同方法而將所生成的先質高分子製成薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式 (G10) 之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

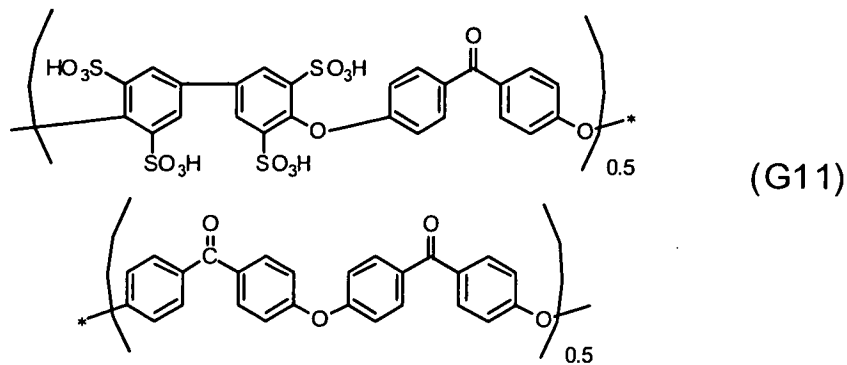
含磺酸基之組成單元中，具有式 (G10) 之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式 (S1) 之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 3.5 meq/克。雖然相較於實施例 4 之薄膜較薄弱，但該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 360 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 0.65 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 10]

(具有下式 (G11) 之含磺酸基之高分子)

[化學式 40]



依照如實施例 4 之相同方法，除了以 6.0 克之得自實施例 2 的具有式 (G4) 之含磺酸基之芳香族化合物取代得自實施例 1 的具有式 (G2) 之含磺酸基之芳香族化合物，實行聚合而獲得具有縮酮基之先質高分子。該先質高分子係具有 190000 之重量平均分子量。

依照如實施例 4 之相同方法而將所生成的先質高分子製成薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包

括具有式(G11)之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，具有式(G11)之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 3.6 meq/克。雖然相較於實施例 4 之薄膜較薄弱，但該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 350 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 0.6 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 11]

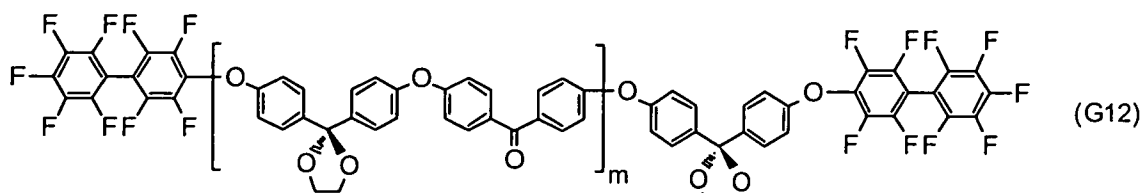
(具有下式(G12)之不含磺酸基之寡聚物 a1' 之合成)

將配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 1000 毫升 3 頸燒瓶裝以 16.59 克之碳酸鉀 (Aldrich 試劑，120 毫莫耳)、25.8 克 (100 毫莫耳) 之得自合成例 1 的 K-DHBP、及 20.3 克之 4,4'-二氟二苯基酮 (Aldrich 試劑，93 毫莫耳)，且以氮置換，然後在 300 毫升之 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)、及 100 毫升之甲苯中於 160°C 實行脫水，然後提高溫度以移除甲苯，及在 180°C 實行聚合歷時 1 小時。以大量甲醇藉再沉澱實行純化而獲得不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a1。該寡聚物係具有 10000 之數量平均分子量。

將配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶裝以 1.1 克之碳酸鉀 (Aldrich 試劑，8 毫莫耳)、及 20.0 克 (2 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端羥基)

之寡聚物 a1，且以氮置換，然後在 100 毫升之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、及 30 毫升之環己烷中於 100°C 實行脫水，然後提高溫度以移除環己烷，及置入 4.0 克之十氟聯苯 (Aldrich 試劑，12 毫莫耳) 而在 105°C 實行反應歷時 1 小時。以大量異丙醇藉再沉澱實行純化而獲得具有下式 (G12) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a1'。該寡聚物係具有 11000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a1 的數量平均分子量為 10400，該值係減去鍵聯劑位置 (分子量為 630) 而得。

[化學式 41]

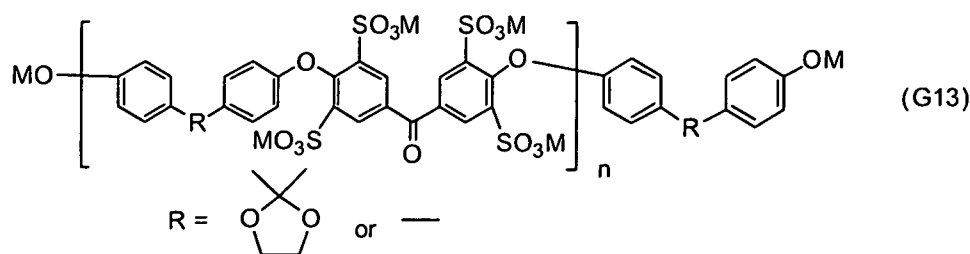


(具有下式 (G13) 之含磺酸基之寡聚物 a2 之合成)

將配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 1000 毫升 3 頸燒瓶裝以 41.5 克之碳酸鉀 (Aldrich 試劑，300 毫莫耳)、12.9 克 (50 毫莫耳) 之得自合成例 1 的 K-DHBP、9.3 克之 4,4'-雙酚 (Aldrich 試劑，50 毫莫耳)、58.3 克 (93 毫莫耳) 之得自實施例 1 的含磺酸基之芳香族化合物、及 49.1 克之 18-冠-6 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 186 毫莫耳)，且以氮置換，然後在 400 毫升之 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、及 150 毫升之甲苯中於 170°C 實行脫水，然後提高溫度以移除甲苯，及在 220°C 實行聚合歷時 1 小時。以大量異丙醇藉再沉澱實行純化而獲得具有下式 (G13) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物

a2。該寡聚物係具有 16000 之數量平均分子量。

[化學式 42]



在式 (G13) 中，M 為 Na 或 K。以下 M 均同。

(含寡聚物 a2 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a1 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b1 之合成)

將配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶裝以 0.56 克之碳酸鉀 (Aldrich 試劑，4 毫莫耳)、及 16 克 (1 毫莫耳) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a2，且以氮置換，然後在 100 毫升之 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)、及 30 毫升之環己烷中於 100°C 實行脫水，然後提高溫度以移除環己烷，及置入 11 克 (1 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a1' 而在 105°C 實行反應歷時 24 小時。以大量異丙醇藉再沉澱實行純化而獲嵌段共聚物 b1。該嵌段共聚物係具有 230000 之重量平均分子量。

使用玻璃纖維過濾器將其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b1 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 溶液加壓過濾，及流延塗覆在玻璃基板上，且將其於 100°C 乾燥 4 小時，及在氮下於 150°C 熱處理 10 分鐘而獲得聚縮酮-酮薄膜 (厚 25 微米)。高分子的溶解度極佳。在 95°C 將

薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.5 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性電解質薄膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85%之相對濕度具有 900 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25%之相對濕度具有 50 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 15%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 25 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

[實施例 12]

(具有式(G6)之不含磺酸基之寡聚物 a3'之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了將 4,4'-二氟二苯基酮的裝載量改成 20.7 克 (Aldrich 試劑，95 毫莫耳)，而合成不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a3。該寡聚物係具有 15000 之數量平均分子量。

依照實施例 11 所述方法，除了裝以 30.0 克 (2 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a3 代替不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a1，而合成具有式(G12)之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a3'。該寡聚物係具有

16000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a3 的數量平均分子量為 15400 之值，該值係減去鍵聯劑位置（分子量為 630）而得。

（具有式 (G13) 之含磺酸基之寡聚物 a4 之合成）

依照實施例 11 所述方法，除了將得自實施例 1 之含磺酸基之芳香族化合物的裝載量改成 59.5 克（95 毫莫耳），及將雙酚的裝載量改成 25.8 克（100 毫莫耳）之 K-DHBP，而獲得具有式 (G13) 之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a4。該寡聚物係具有 21000 之數量平均分子量。（含寡聚物 a4 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a3 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b2 之合成）

依照實施例 11 所述方法，除了以 21 克（1 毫莫耳）之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a4 取代含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a2，及以 16 克（1 毫莫耳）之不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a3' 取代不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a1'，而獲得嵌段共聚物 b2。該嵌段共聚物係具有 250000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b2 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 100 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.2 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該

薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 600 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 20 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 10%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 35 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

[實施例 13]

(具有式 (G12) 之不含磺酸基之寡聚物 a5' 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了將 4,4'-二氟二苯基酮的裝載量改成 20.7 克 (Aldrich 試劑，95 毫莫耳)，而合成不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a5。該寡聚物係具有 15000 之數量平均分子量。

依照實施例 11 所述方法，除了裝以 30.0 克 (2 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a5 代替不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a1，而合成具有式 (G12) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a5'。該寡聚物係具有 16000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a5 的數量平均分子量為 15400 之值，該值係減去鍵聯劑位置 (分子量為 630) 而得。

(含磺酸基之寡聚物 a6 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了將得自實施例 1 之含磺酸基之芳香族化合物的裝載量改成 30.0 克 (47.5 毫莫耳)，且加入 20.1 克 (47.5 毫莫耳) 之得自合成例 2 的具有式 (H1) 之 3,3'-二磺酸-4,4'-二氟二苯基酮二鈉，及

將雙酚的裝載量改成 25.8 克 (100 毫莫耳) 之 K-DHBP，而獲得含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a6。該寡聚物係具有 20000 之數量平均分子量。

(含寡聚物 a6 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a5 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b3 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了以 20 克 (1 毫莫耳) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a6 取代含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a2，及以 16 克 (1 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a5' 取代不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a1'，而獲得嵌段共聚物 b3。該嵌段共聚物係具有 320000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b3 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 50 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 1.8 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 450 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 9 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 7%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 30 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形

成連續相。

[實施例 14]

(具有式 (G12) 之不含磺酸基之寡聚物 a7' 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了將 4,4'-二氟二苯基酮的裝載量改成 20.7 克 (Aldrich 試劑，95 毫莫耳)，而合成不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a5。該寡聚物係具有 15000 之數量平均分子量。

依照實施例 11 所述方法，除了裝以 30.0 克 (2 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a5 代替不含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a1，而合成具有式 (G12) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a5'。該寡聚物係具有 16000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a5 的數量平均分子量為 15400 之值，該值係減去鍵聯劑位置 (分子量為 630) 而得。

(含磺酸基之寡聚物 a8 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了將得自實施例 1 之含磺酸基之芳香族化合物的裝載量改成 17.9 克 (28.5 毫莫耳)，且加入 28.1 克 (66.5 毫莫耳) 之得自合成例 2 的具有式 (H1) 之 3,3'-二磺酸-4,4'-二氟二苯基酮二鈉，及將雙酚的裝載量改成 25.8 克 (100 毫莫耳) 之 K-DHBP，而獲得含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a6。該寡聚物係具有 19000 之數量平均分子量。

(含寡聚物 a6 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a5 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b4 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了以 19 克（1 毫莫耳）之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a8 取代含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a2，及以 16 克（1 毫莫耳）之不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a7' 取代不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a1'，而獲得嵌段共聚物 b4。該嵌段共聚物係具有 360000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b4 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 30 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 1.7 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 250 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 2 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 6%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 25 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

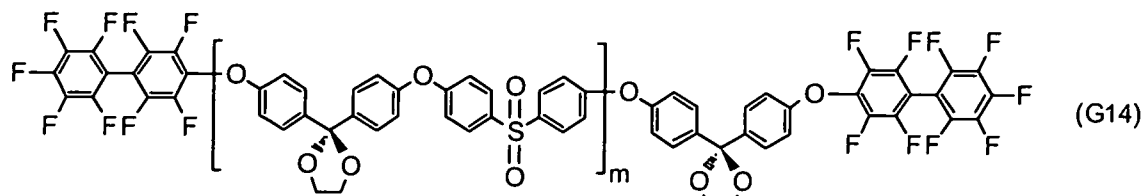
[實施例 15]

(具有下式 (G14) 之不含磺酸基之寡聚物 a9' 之合成)

依照實施例 11 所述的相同方法，除了以 26.7 克（93 毫莫耳）之 4,4'-二氯二苯基砜取代 4,4'-二氟二苯基酮，而獲得不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a9'。該寡聚物

係具有 11000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a9 的數量平均分子量為 10400 之值，該值係減去鍵聯劑位置（分子量為 630）而得。

[化學式 43]



（含寡聚物 a2 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a9 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b5 之合成）

依照實施例 11 所述方法，除了以 11 克（1 毫莫耳）之不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a9' 取代不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a1'，而獲得嵌段共聚物 b5。該嵌段共聚物係具有 200000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b5 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 100 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.3 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80 °C 及 85% 之相對濕度具有 650 mS/公分之質子導電度，且在 80 °C 及 25% 之相對濕度具有 10 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度相當優良。另外，相較於實施例 11，尺寸變化率高達 30%。此外，TEM 觀察可確認

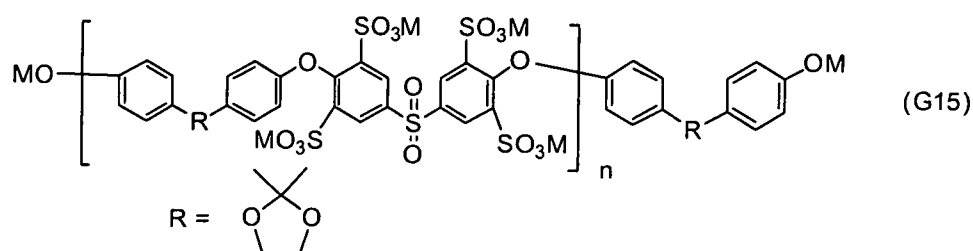
具有域度為 35 奈米之相分離結構。

[實施例 16]

(具有下式 (G15) 之含磺酸基之寡聚物 a10 之合成)

依照實施例 11 所述的相同方法，除了以 64.7 克 (93 毫莫耳) 之得自實施例 2 的含磺酸基之芳香族化合物取代得自實施例 1 的含磺酸基之芳香族化合物，而獲得具有下式 (G15) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a10。該寡聚物係具有 16000 之數量平均分子量。

[化學式 44]



(含寡聚物 a10 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a1 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b6 之合成)

依照實施例 11 所述方法，除了以 16 克 (1 毫莫耳) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a10 取代含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a12，而獲得嵌段共聚物 b6。該嵌段共聚物係具有 220000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b6 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 100 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的

離子交換力為 2.4 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 700 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 15 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 20%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 30 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

[比較例 2]

使用市售 Nafion (註冊商標) NRE211CS 薄膜 (由 Du Pont 所製造) 評估各種性質。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 0.9 meq/克。該薄膜為目視透明及均勻薄膜，且 TEM 觀察未確認為明確相分離結構。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 100 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 3 mS/公分之質子導電度。在將薄膜浸漬於熱水中時，其劇烈地膨脹且難以處理，及在抓起薄膜時，在某些情形破裂。

[比較例 3]

(不含磺酸基與縮酮基之聚醚酮寡聚物 c1 之合成)

依照實施例 5 所述方法，除了以 21.4 克 (100 毫莫耳) 之 DHBP 取代 25.8 克 (100 毫莫耳) 之 K-DHBP，而嘗試合成不含磺酸基之聚醚酮寡聚物。由聚合起初階段起即有寡聚物沉澱，且難以聚合。由於該寡聚物不溶於溶劑中，嵌段共聚物之聚合困難，及評估該寡聚物無

法作為電解質薄膜。

[比較例 4]

藉 Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, 48, 2757, 2010 所述方法合成聚醚砜嵌段共聚物。即首先將 4,4'-二氯聯苯基砜在發煙硫酸中反應，且在反應結束後使用氯化鈉鹽析而獲得 3,3'-二磺酸鈉-4,4'-二氯聯苯基砜（以下稱為“SDCDPS”）。然後在氮環境下，將配備 Dean-Stark 分離管之單頸茄子形燒瓶裝以 3.16 克（6.0 毫莫耳）之 SDCDPS、1.34 克（7.2 毫莫耳）之 4,4'-雙酚、1.49 克（10.8 毫莫耳）之碳酸鉀、23 毫升之 NMP、及 20 毫升之甲苯，且將溫度保持在 150°C 歷時 2 小時而共沸地回收系統中之水。然後將溫度提高至 180°C 以實行反應歷時 16 小時。在冷卻後將反應溶液倒入水中，且對其加入氯化鉀。將沉澱藉過濾回收，在低壓下於 60°C 乾燥而獲得兩端均具有 OH 基之親水性寡聚物。

然後在氮環境下，將配備 Dean-Stark 分離管之單頸茄子形燒瓶裝以 4.31 克（15.0 毫莫耳）之 4,4'-二氯聯苯基砜、3.05 克（16.4 毫莫耳）之 4,4'-雙酚、3.39 克（24.5 毫莫耳）之碳酸鉀、35 毫升之 NMP、及 20 毫升之甲苯，且將溫度保持在 150°C 歷時 2 小時而共沸地回收系統中之水。然後將溫度提高至 180°C 以實行反應歷時 12 小時。在冷卻後將反應溶液倒入水中，且將生成沉澱過濾，進一步以甲醇清洗。將沉澱在低壓下於 100°C 乾燥而獲得兩端均具有 OH 基之疏水性寡聚物。

在氮環境下，將裝有三向旋塞之單頸茄子形燒瓶裝

以 0.45 克之該親水性寡聚物、0.20 克之該疏水性寡聚物、及 5.5 毫升之 NMP，且將該親水性寡聚物與該疏水性寡聚物在 80°C 溶解。在空氣中冷卻後，加入 0.02 克（0.06 毫莫耳）之十氟聯苯、及 0.01 克（0.07 毫莫耳）之碳酸鉀，而在 120°C 實行反應歷時 18 小時。在冷卻後將反應溶液以 NMP 稀釋，且倒入異丙醇中，及將生成沉澱過濾且以水清洗。然後將生成高分子以酸處理。在室溫將生成高分子以 1.0 M 硫酸水溶液攪拌 2 日之後，藉過濾回收高分子。將該高分子以純水完全清洗，及在 60°C 乾燥 10 小時而獲得淡棕色高分子。該高分子係具有 150000 之重量平均分子量，且難以具有高分子量。

此外，將生成高分子在 45°C 於濃硫酸中反應 6 小時，然後將聯苯基單元磺化，且以純水完全清洗。

該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.7 meq/克。其為硬且脆之電解質薄膜，且為目視不透明及不均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 200 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 0.1 mS/公分之質子導電度，及相較於實施例 1 至 4，低潮濕質子導電度差。另外，尺寸變化率 L_2/L_1 高達 150%，且該薄膜之抗熱水性差。

[比較例 5]

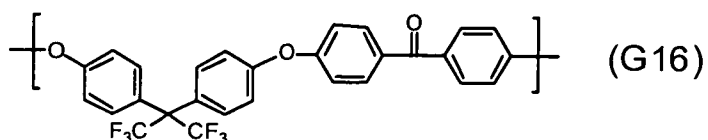
(具有下式 (G16) 之不含磺酸基之寡聚物 c2' 之合成)

依照實施例 14 所述方法，除了加入 33.6 克（100 毫莫耳）之 2,2-貳(4-羥基苯基)六氟丙烷取代 25.8 克（100 毫莫耳）之 K-DHBP，而合成不含磺酸基（終端羥基）

之寡聚物 c2。該寡聚物係具有 13000 之數量平均分子量。

依照實施例 12 所述方法，除了裝以不含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 c2（2 毫莫耳）取代不含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a1，而合成具有下式 (G16) 之不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 c2'。該寡聚物係具有 14000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 c2' 的數量平均分子量為 13400 之值，該值係減去鍵聯劑位置（分子量為 630）而得。

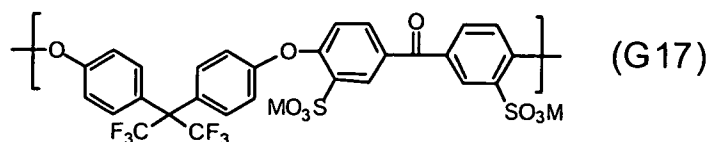
[化學式 45]



（具有下式 (G17) 之含磺酸基之寡聚物 c3 之合成）

依照實施例 1 所述方法，除了加入 33.6 克（100 毫莫耳）之 2,2-貳(4-羥基苯基)六氟丙烷取代 12.9 克（50 毫莫耳）之 K-DHBP、及 9.3 克之 4,4'-雙酚（Aldrich 試劑，50 毫莫耳），且獲得具有下式 (G17) 之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 c3。該寡聚物係具有 19000 之數量平均分子量。

[化學式 46]



（嵌段共聚物 d1 之合成）

依照實施例 14 所述方法，除了以 19 克（1 毫莫耳）之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 c3 取代含磺酸基（終

端羥基)之寡聚物 a2, 及以 14 克 (1 毫莫耳) 之不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 c2' 取代不含磺酸基 (終端氟基) 之寡聚物 a1', 而獲得嵌段共聚物 d1。該嵌段共聚物係具有 160000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 d1 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP), 藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中, 該薄膜係含有 0 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.3 meq/克。在將薄膜浸漬於熱水中時, 其劇烈地膨脹且難以處理, 及在抓起薄膜時, 在某些情形破裂。

[比較例 6]

(含磺酸基之寡聚物 c4 之合成)

依照實施例 11 所述方法, 除了將得自實施例 1 的含磺酸基之芳香族化合物的裝載量改成 8.93 克 (14.25 毫莫耳), 加入 34.1 克 (80.75 毫莫耳) 之得自合成例 2 的具有式 (H1) 之 3,3'-二磺酸-4,4'-二氟二苯基酮二鈉, 及將雙酚的裝載量改成 25.8 克 (100 毫莫耳) 之 K-DHBP, 而獲得含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 c4。該寡聚物係具有 19000 之數量平均分子量。

(含寡聚物 c4 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a7 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 d2 之合成)

依照實施例 11 所述方法, 除了以 19 克 (1 毫莫耳)

之含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 c4 取代含磺酸基（終端羥基）之寡聚物 a2，及以 16 克（1 毫莫耳）之不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a7' 取代不含磺酸基（終端氟基）之寡聚物 a1'，而獲得嵌段共聚物 d2。該嵌段共聚物係具有 180000 之重量平均分子量。

使用其中已溶解所生成的嵌段共聚物 d2 之 25 重量 % N-甲基吡咯啉酮 (NMP)，藉實施例 11 所述方法製造高分子電解質薄膜。

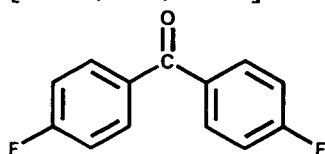
含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 15 莫耳 % 之具有式 (S1) 之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 1.5 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85% 之相對濕度具有 200 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25% 之相對濕度具有 1 mS/公分之質子導電度，及比嵌段共聚物之實施例差。另一方面，尺寸變化率低至 5%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 22 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

《用於實施例之原料》

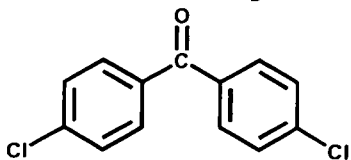
購自 Aladdin-reagent Co. 之 4,4'-二氟二苯基酮

[化學式 47]



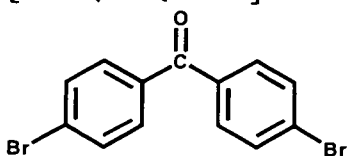
購自 Aladdin-reagent Co. 之 4,4'-二氟二苯基酮

[化學式 48]



購自 Aladdin-reagent Co. 之 4,4'-二溴二苯基酮

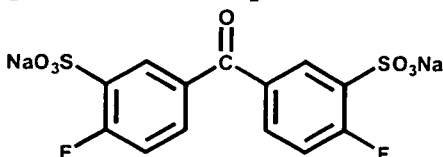
[化學式 49]



依照 CN101717354A 號專利所揭示的方法而合成之 5,5'-

羰基貳(2-氟苯磺酸)鈉

[化學式 50]



(e) 發煙硫酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$)：三氧化硫濃度為 20 重量%之發煙硫酸溶液係購自 Sinopharm Chemical Reagent Co.；三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸溶液係購自 Sinopharm Chemical Reagent Co.；三氧化硫濃度為 65 重量%之發煙硫酸溶液係購自 Aladdin-reagent Co.。

(f) 有機溶劑：二甲基亞砷 (DMSO)、甲醇、乙醇、及丙酮係購自 Sinopharm Chemical Reagent Co.。

(g) 鹼：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、及氨水係購自 Sinopharm Chemical Reagent Co.。

在實施例及比較例中所獲得的磺化產物之結構係藉 H-核磁共振 (NMR) 分析及特徵化：ECX-400p JEOL, 400MHZ，溶劑為 $\text{DMSO-}d_6$ 。

〔實施例 17〕

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮 (22.9 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸 (含有 126.1 毫莫耳之 SO_3) 置於熱壓器中，且在 175°C 及在 0.15 MPa 之壓力下反應 16 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.0，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟 (1) 之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在乙醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 24 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟 (2) 之產物在乙醇與去離子水的混合物 (體積比為 2:1) 中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，及藉 NMR 測定其結構 (如第 2 圖所示)。

〔實施例 18〕

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮 (25 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 65 重量%之發煙硫酸 (含有 150 毫莫耳之 SO_3) 置於熱壓器中，且在 200°C 及在 0.9 MPa 之壓力下反應 6 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以碳酸鈉中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟 (1) 之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 100°C 真空過濾及乾燥歷時 72 小時

而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物(體積比為 3:1)中再結晶,且獲得純化 4,4'-二氯-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉,及藉 NMR 測定其結構。

[實施例 19]

(1) 將 4,4'-二溴二苯基酮(26.7 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸(含有 260 毫莫耳之 SO_3)置於熱壓器中,且在 165°C 及在 0.7 MPa 之壓力下反應 22 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中,然後以碳酸氫鈉中和直到其 pH 值達到 7.0,然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中,且將溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱,且在 110°C 真空過濾及乾燥歷時 48 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物(體積比為 1:1)中再結晶,且獲得純化 4,4'-二溴-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉,及藉 NMR 測定其結構。

[實施例 20]

(1) 將 4,4'-二氯二苯基酮(22.9 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸(含有 190 毫莫耳之 SO_3)置於熱壓器中,且在 200°C 及在 1.6 MPa 之壓力下反應 6 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中,然後以氫氧化鉀中和直到其 pH 值達到 7.4,然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在丙酮中沉澱，且在 150°C 真空過濾及乾燥歷時 6 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物（體積比為 2.7:1）中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鉀，及藉 NMR 測定其結構。
〔實施例 21〕

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮（45 毫莫耳）、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸（含有 495 毫莫耳之 SO_3 ）置於熱壓器中，且在 200°C 及在 2.4 MPa 之壓力下反應 6 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以碳酸鉀中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 36 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在甲醇與去離子水的混合物（體積比為 1:1）中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鉀，及藉 NMR 測定其結構。
〔實施例 22〕

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮（50 毫莫耳）、及三氧化硫濃度為 20 重量%之發煙硫酸（含有 1500 毫莫耳之 SO_3 ）置於熱壓器中，且在 150°C 及在 2.9 MPa 之壓力下反應

24 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以碳酸氫鉀中和直到其 pH 值達到 7.0，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 20 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物（體積比為 3.2:1）中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鉀，及藉 NMR 測定其結構（如第 3 圖所示）。

[實施例 23]

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮（25 毫莫耳）、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸（含有 140 毫莫耳之 SO₃）置於熱壓器中，且在 250°C 及在 2.0 MPa 之壓力下反應 1 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.0，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 16 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物（體積比為 2.1:1）中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，及藉 NMR 測定其結構。

〔實施例 24〕

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮 (25 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸 (含有 275 毫莫耳之 SO_3) 置於熱壓器中，且在 175°C 及在 0.4 MPa 之壓力下反應 16 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氨水中和直到其 pH 值達到 7.3，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在丙酮中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 24 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物 (體積比為 2:1) 中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四銨，及藉 NMR 測定其結構。

〔實施例 25〕

(1) 將 5,5'-羰基貳(2-氟苯磺酸)鈉 (25 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸 (含有 50 毫莫耳之 SO_3) 置於熱壓器中，且在 200°C 及在 1.3 MPa 之壓力下反應 12 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 24 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在去離子水中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，及藉 NMR 測定其結構（如第 4 圖所示）。

[實施例 26]

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮（25 毫莫耳）、及三氧化硫濃度為 65 重量%之發煙硫酸（含有 200 毫莫耳之 SO_3 ）置於熱壓器中，且在 120°C 及在 3.0 MPa 之壓力下反應 48 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 110°C 真空過濾及乾燥歷時 20 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在去離子水中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，及藉 NMR 測定其結構。

[實施例 27]

(1) 將 4,4'-二氟二苯基酮（25 毫莫耳）、及三氧化硫濃度為 65 重量%之發煙硫酸（含有 137.5 毫莫耳之 SO_3 ）置於熱壓器中，且在 200°C 及在 1.2 MPa 之壓力下反應 6 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以碳酸鈉中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，

且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在甲醇中沉澱，且在 100°C 真空過濾及乾燥歷時 72 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物(體積比為 3:1)中再結晶，且獲得純化 4,4'-二氯-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，及藉 NMR 測定其結構。
[比較例 7]

(1) 將 4,4'-二氯二苯基酮(25 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸(含有 800 毫莫耳之 SO₃)置於 3 頸燒瓶中，且在 200°C 及在常壓下反應 6 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.1，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在乙醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 12 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物(體積比為 2:1)中再結晶，且獲得純化 5,5'-羰基貳(2-氯苯磺酸)二鈉，及藉 NMR 測定其結構(如第 5 圖所示)。

[比較例 8]

(1) 將 4,4'-二氯二苯基酮(25 毫莫耳)、及三氧化硫濃度為 50 重量%之發煙硫酸(含有 200 毫莫耳之 SO₃)置於熱壓器中，且在 260°C 及在 0.5 MPa 之壓力下反應

50 小時。在反應結束之後將反應混合物倒入去離子水中，然後以氫氧化鈉中和直到其 pH 值達到 7.4，然後將混合物溶液蒸發而獲得粗產物。

(2) 將得自步驟(1)之粗產物完全地溶於 DMSO 中，且將不溶解物質藉離心分離。將反應產物之 DMSO 溶液在乙醇中沉澱，且在 120°C 真空過濾及乾燥歷時 12 小時而獲得生成產物。

(3) 將得自步驟(2)之產物在乙醇與去離子水的混合物(體積比為 2:1)中再結晶。未發生再結晶，及藉 NMR 將得自步驟(2)之產物的結構特徵化(如第 6 圖所示)。結果顯示產物不為 4,4'-二氟-3,3',5,5'-四磺酸二苯基酮四鈉，且可能為結構未知的分解產物。

比較得自實施例 17-27 及比較例 7-8 的產物可知，依照本發明，藉由在 120°C 至 250°C 於密閉系統中在高壓下將芳香族化合物以三氧化硫濃度為 20% 至 65 重量%之發煙硫酸反應，可獲得多取代磺化芳香族化合物。多取代磺化芳香族化合物為用於製備磺化程度高的磺化聚(醚-醚酮)(SPEEK)所需的重要單體。

[實施例 28]

(具有式(G6)之含磺酸基之高分子)

在配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 500 毫升 3 頸燒瓶中，使用 3.9 克之碳酸鉀、5.2 克之得自合成例 1 的 2,2-貳(4-羥基苯基)-1,3-二氧陸園混合物、1.3 克之 4,4'-二氟二苯基酮、8.8 克之得自實施例 17 的具有式(G2)之含磺酸基之芳香族化合物、及 3.6 克之 18-冠-6-

醚，在 60 毫升之二甲基亞砜(DMSO)/40 毫升之甲苯中於 145°C 實行脫水，提高溫度以移除甲苯，及在 160°C 實行聚合歷時 14 小時。以大量水藉再沉澱實行純化而獲得具有縮酮基之先質高分子。該高分子係具有 195000 之重量平均分子量。

將其中已溶解所生成的先質高分子之 25 重量% N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶液流延塗覆在玻璃基板上，且將其於 100°C 乾燥 4 小時，及在氮下於 150°C 熱處理 30 分鐘而獲得薄膜。含磺酸基之高分子在成形前的溶解度極佳。在 25°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得包括具有式(G6)之含磺酸基之高分子的高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，具有式(G6)之含磺酸基之高分子係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。

生成薄膜係具有 25 微米之厚度，及由中和滴定所獲得的離子交換力為 4.2 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為獨立膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85%之相對濕度具有 700 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25%之相對濕度具有 1.5 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。

[實施例 29]

(具有式(G12)之不含磺酸基之寡聚物 a1'之合成)

依照實施例 11 所述的相同方法而獲得不含磺酸基

(終端氟基)之寡聚物 a1'。該寡聚物係具有 11000 之數量平均分子量，且不含磺酸基之寡聚物 a1 的數量平均分子量為 10400 之值，該值係減去鍵聯劑位置 (分子量為 630) 而得。

(具有式 (G13) 之含磺酸基之寡聚物 a2 之合成)

將配備攪拌器、氮導管及 Dean-Stark 分離器之 1000 毫升 3 頸燒瓶裝以 41.5 克之碳酸鉀 (Aldrich 試劑, 300 毫莫耳)、12.9 克 (50 毫莫耳) 之得自合成例 1 的 K-DHBP、9.3 克之 4,4'-雙酚 (Aldrich 試劑, 50 毫莫耳)、58.3 克 (93 毫莫耳) 之得自實施例 17 的含磺酸基之芳香族化合物、及 49.1 克之 18-冠-6 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 186 毫莫耳), 且以氮置換, 然後在 180 毫升之二甲基亞砜 (DMSO)、及 90 毫升之甲苯中於 140 °C 實行脫水, 然後提高溫度以移除甲苯, 及在 165 °C 實行聚合歷時 12 小時。以大量丙酮藉再沉澱實行純化而獲得具有下式 (G13) 之含磺酸基 (終端羥基) 之寡聚物 a2。該寡聚物係具有 15000 之數量平均分子量。

(含寡聚物 a2 作為含磺酸基之段 (B1)、寡聚物 a1 作為不含磺酸基之段 (B2)、及八氟聯伸苯基作為鍵聯劑位置的嵌段共聚物 b1 之合成)

依照實施例 11 所述方法而獲得嵌段共聚物 b1。該嵌段共聚物係具有 250000 之重量平均分子量。

使用玻璃纖維過濾器將其中已溶解所生成的嵌段共聚物 b1 之 25 重量% N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 溶液加壓過濾, 及流延塗覆在玻璃基板上, 且將其於 100 °C 乾燥 4

小時，及在氮下於 150°C 熱處理 10 分鐘而獲得聚縮酮-酮薄膜（厚 25 微米）。高分子的溶解度極佳。在 95°C 將薄膜浸漬於 10 重量%硫酸水溶液歷時 24 小時以實行質子取代及去保護反應之後，將其浸漬於高過量純水中歷時 24 小時以充分地清洗薄膜，藉此獲得高分子電解質薄膜。

含磺酸基之組成單元中，該薄膜係含有 100 莫耳%之具有式(S1)之組成單元。該薄膜由中和滴定所獲得的離子交換力為 2.5 meq/克，且未辨識有縮酮基殘留。該薄膜為極具韌性電解質薄膜，且為目視透明及均勻薄膜。該薄膜在 80°C 及 85%之相對濕度具有 900 mS/公分之質子導電度，且在 80°C 及 25%之相對濕度具有 50 mS/公分之質子導電度，及其低潮濕質子導電度優良。另外，尺寸變化率低至 15%，且該薄膜之抗熱水性亦優良。

此外，TEM 觀察可確認具有域度為 25 奈米之共連續狀相分離結構。含磺酸基之域及不含磺酸基之域均形成連續相。

[產業上之利用可能性]

本發明之高分子電解質材料及高分子電解質薄膜可應用於各種電化學設備（例如燃料電池、水電解設備、氯鹼電解設備等）。這些設備中，其適合用於燃料電池，具體而言為適合用於使用氫作為燃料的燃料電池。

此外，本發明之固體高分子型燃料電池之應用並未特別地限制，且該固體高分子型燃料電池較佳為作為過去一級電池及二級電池之替代品，如可攜式裝置之供電

來源及固定式發電器，包括行動電話、個人電腦、PDA、攝影機、與數位相機等；電力設備，包括無線吸塵器等；玩具，及移動體，包括車輛，例如電動自行車、汽車、巴士、與卡車；船隻及電車；或者作為過去一級電池或二級電池之混成供電來源。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示一種相分離結構之態樣。

第 2 圖顯示實施例 17 之反應產物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第 3 圖顯示實施例 22 之反應產物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第 4 圖顯示實施例 25 之反應產物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第 5 圖顯示比較例 7 之反應產物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

第 6 圖顯示比較例 8 之反應產物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

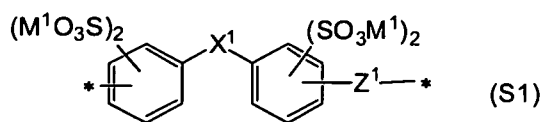
【主要元件符號說明】

m 1	連續結構
m 2	片狀結構
m 3	筒狀結構
m 4	海島結構

七、申請專利範圍：

1. 一種含磺酸基之高分子，其包含含有磺酸基之組成單元(A1)、及不含磺酸基之組成單元(A2)，其中含磺酸基之組成單元(A1)係含有按其總莫耳量計為 25 莫耳%或以上的一種或以上具有下式(S1)之相同或不同的組成單元：

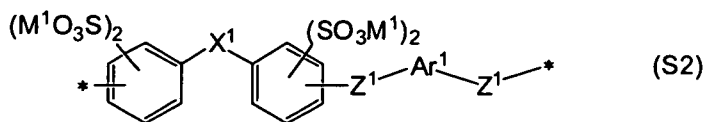
[化學式 1]



在具有式(S1)之組成單元中，各 X^1 獨立地為酮基、磺基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基；* 為與具有式(S1)之部分或其他組成單元的鍵結位置。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含磺酸基之高分子，其中該高分子係具有一種或以上具有下式(S2)之相同或不同的重複結構：

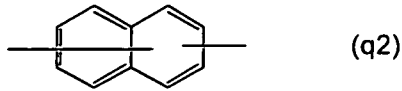
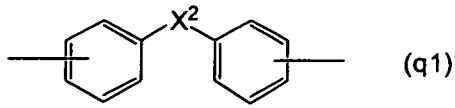
[化學式 2]



在具有式(S2)之重複結構中，各 X^1 獨立地為酮基、磺基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；及各 Z^1 獨立地為 O 或 S；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽

離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基；各 Ar^1 獨立地為具有下式 (q1) 或 (q2) 之二價基；* 為具有式 (S2) 之部分或其他重複結構的鍵結位置；

[化學式 3]

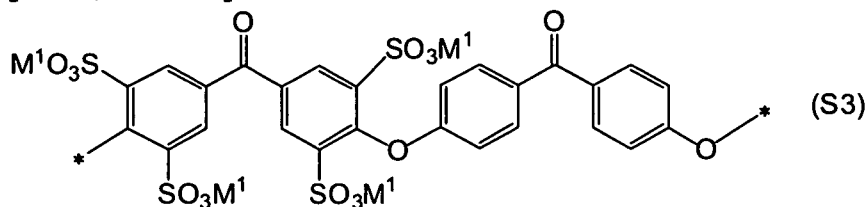


在式 (q1) 中， X^2 為酮基、礬基、直接鍵聯、 $-PO(R^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(CF_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-C(CF_3)_2-$ 之一；具有式 (q1) 或 (q2) 之基可經取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含磺酸基之高分子，其中在式 (S1) 中， X^1 為酮基， Z^1 為 O，及所有磺酸基均在 X^1 基的間-位置。

4. 如申請專利範圍第 2 項之含磺酸基之高分子，其中具有式 (S2) 之重複結構為具有下式 (S3) 之重複結構：

[化學式 4]



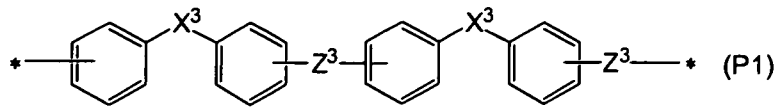
在式 (S3) 中，各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基，* 為與具有式 (S3) 之部分或其他重複結構的鍵結位置。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含磺酸基之高分子，其為含有一個或以上的含磺酸基之段 (B1)、及一

個或以上的不含磺酸基之段(B2)的嵌段共聚物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之含磺酸基之高分子，其中不含磺酸基之段(B2)係含有具有下式(P1)之重複結構：

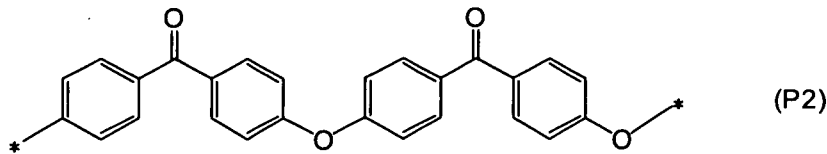
[化學式 5]



具有式(P1)之位置可視情況地經取代，但是不含磺酸基， X^3 為拉電子性基， Z^3 為拉電子性基、O 或 S，* 為與具有式(P1)之部分或其他重複結構的鍵結位置。

7. 如申請專利範圍第 6 項之含磺酸基之高分子，其中具有式(P1)之重複結構為具有下式(P2)之重複結構：

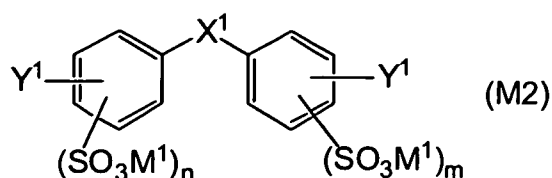
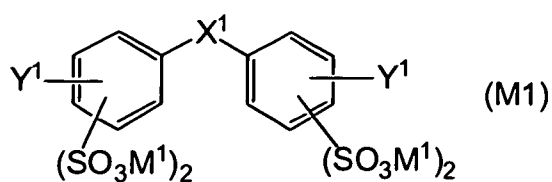
[化學式 6]



* 為與具有式(P2)之部分或其他重複結構的鍵結位置。

8. 如申請專利範圍第 5 項之含磺酸基之高分子，其係含有一個或以上的鍵聯該段之鍵聯劑位置。
9. 一種製造含磺酸基之芳香族化合物之方法，其係包含將具有下式(M2)之芳香族化合物以發煙硫酸反應，其中該反應係在 120°C 至 250°C 於密閉系統中在高壓下進行；及其中該含磺酸基之芳香族化合物係具有下示式(M1)：

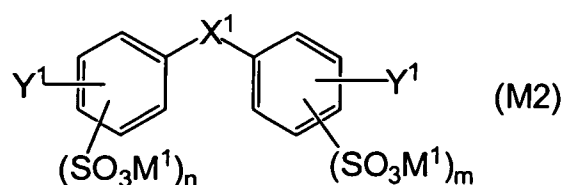
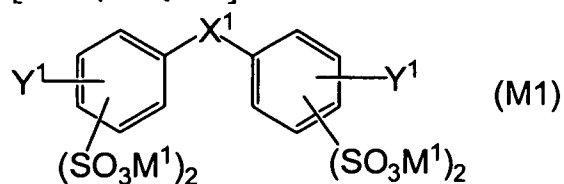
[化學式 7]



在式 (M1) 及 (M2) 中，各 X^1 獨立地為酮基、碓基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴基； m 為 0 或 1， n 為 0 或 1。

10. 一種含磺酸基之芳香族化合物，其係具有下式 (M1)，其中具有下式 (M2) 之該芳香族化合物之一成分的含量為 5 重量% 或以下，

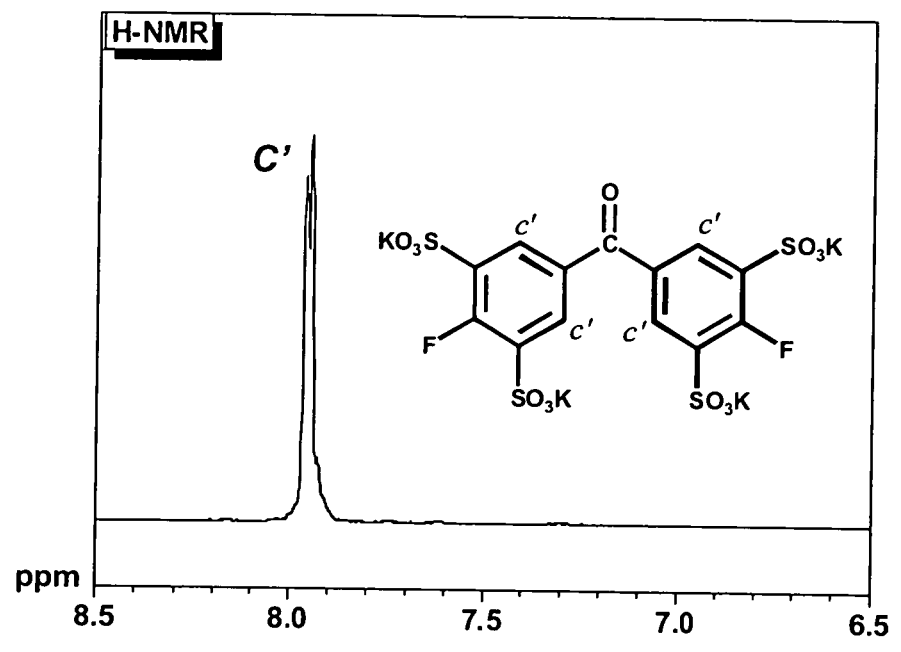
[化學式 8]



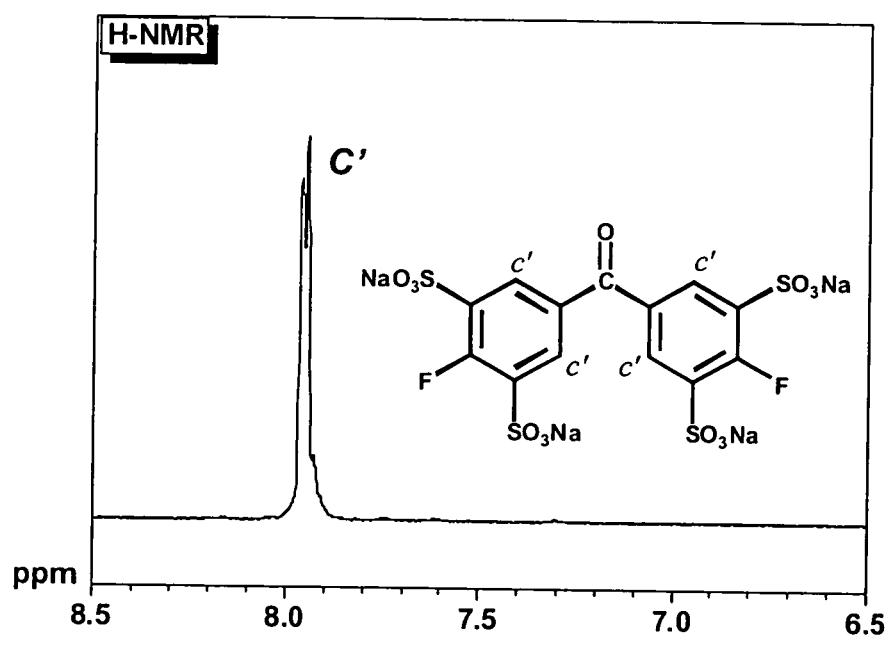
在式 (M1) 及 (M2) 中，各 X^1 獨立地為酮基、碓基、直接鍵聯、 $-\text{PO}(\text{R}^1)-$ (其中 R^1 為有機基)、 $-(\text{CF}_2)_f-$ (其中 f 為 1 至 5 之整數)、或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 之一；及各 Y^1 獨立地為 F、Cl、Br、與 I 至少之一；各 M^1 獨立地為氫、金屬陽離子、銨陽離子、或具有 1 至 20 個碳原子之烴

基； m 為 0 或 1， n 為 0 或 1。

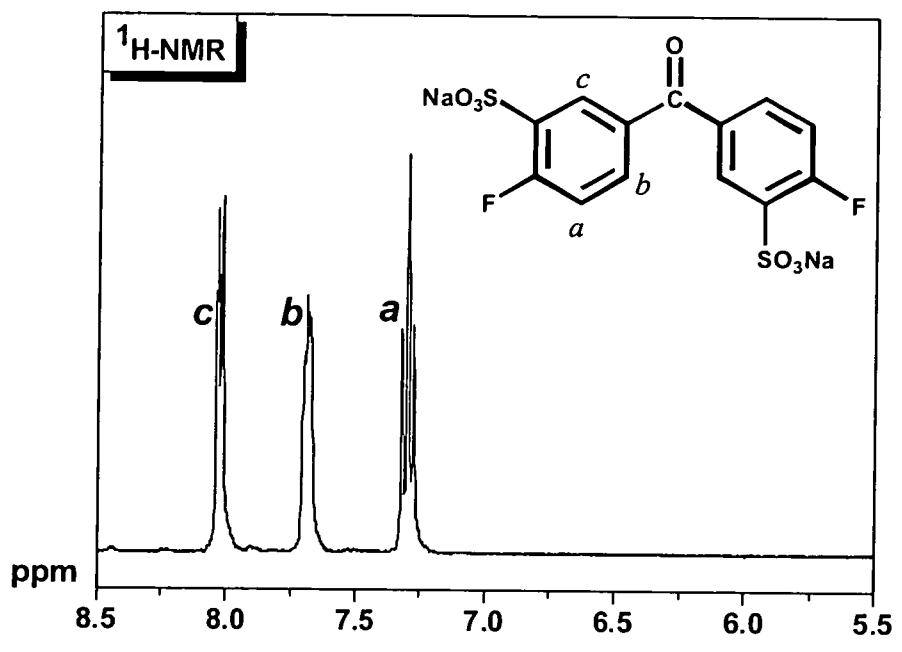
11. 如申請專利範圍第 10 項之含磺酸基之芳香族化合物，其中在式 (M1) 中， X^1 為酮基， Y^1 為 F，及所有磺酸基均在 X^1 基的間位置。
12. 一種高分子電解質材料，其係包含如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之含磺酸基之高分子。
13. 一種高分子電解質成形體，其係包含如申請專利範圍第 12 項之高分子電解質材料。
14. 一種固體高分子型燃料電池，其係以使用如申請專利範圍第 12 項之高分子電解質材料所組成。



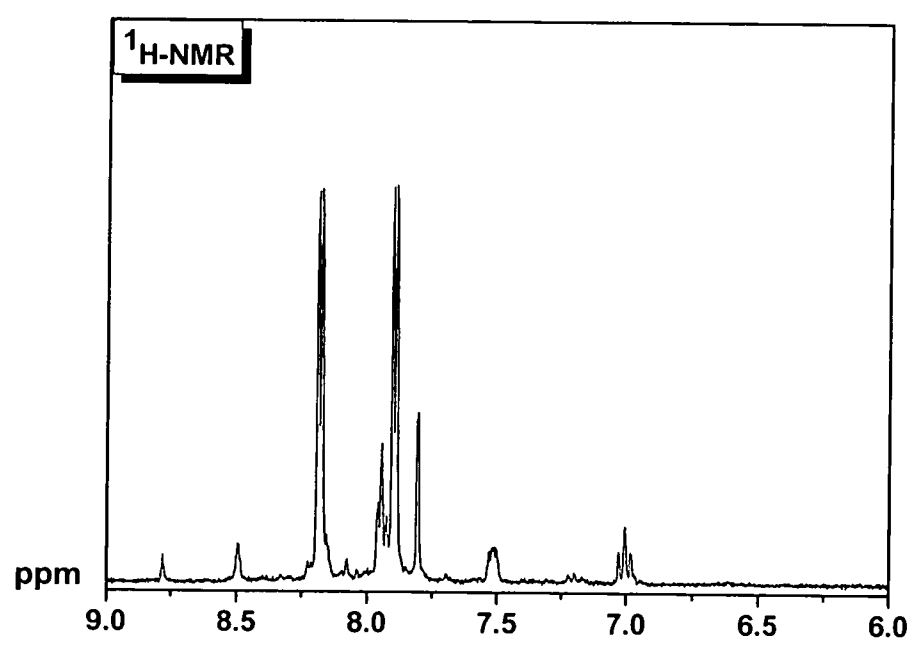
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖