

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480036760.2

[51] Int. Cl.

*C08J 5/22 (2006.01)*  
*C08G 61/00 (2006.01)*  
*H01B 1/06 (2006.01)*  
*H01B 13/00 (2006.01)*  
*H01M 8/02 (2006.01)*  
*H01M 8/10 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009年11月4日

[11] 授权公告号 CN 100556939C

[51] Int. Cl. (续)

*C08L 101/00 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200480036760.2

[30] 优先权

[32] 2003.12.9 [33] JP [31] 410668/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/018292 2004.12.8

[87] 国际公布 WO2005/056650 日 2005.6.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.9

[73] 专利权人 捷时雅株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 川井淳司 椎桥透 后藤幸平

[56] 参考文献

CN1379010 A 2002.11.13

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱梅 黄丽娟

权利要求书 2 页 说明书 49 页

[54] 发明名称

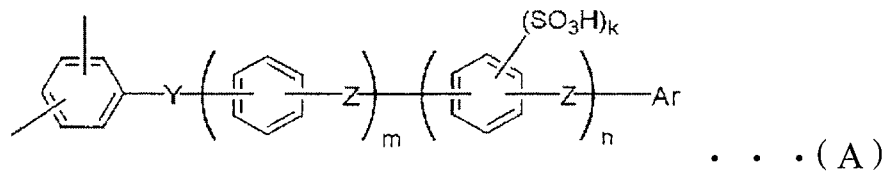
质子传导膜

[57] 摘要

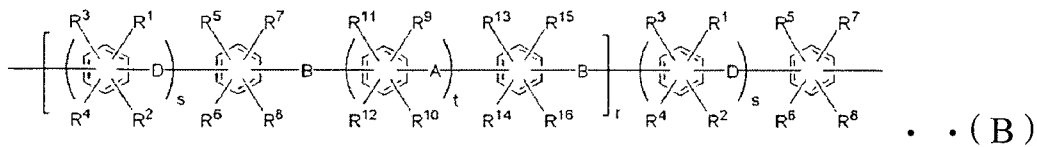
本发明提供一种在低湿度、低温度下也具有足够的质子传导率的质子传导膜。该质子传导膜包括，含有离子传导性聚合物链段(A)及非离子传导性聚合物链段(B)的共聚物，该膜浸泡于90℃的水30分钟时，吸附的水中，熔解温度为-30~0℃的水的量为每1g共聚物中含有0.01~3.0g。上述共聚物具有：其主链通过结合基团将芳香环共价结合的结构。

1、一种质子传导膜，其特征为，该膜包括，含有具备离子传导性基的离子传导性聚合物链段（A）及非离子传导性聚合物链段（B），含有比率为链段（A）：0.5~100摩尔%，链段（B）：99.5~0摩尔%，分子量在1万~100万范围的共聚物，该膜浸泡于90℃的水30分钟时，吸附的水中，溶解温度为-30~0℃的水的量为每1g共聚物中含有0.01~3.0g；

并且，上述离子传导性聚合物链段（A）含有可用下述通式（A）表示的重复构造单元；上述非离子传导性聚合物链段（B）含有可用下述通式（B）表示的重复构造单元；



式中，Y为2价吸电子基，Z为2价供电子基或直接结合，Ar为含可用-SO<sub>3</sub>H表示的取代基的芳香族基，m为0~10的整数，n为0~10的整数，k为1~4的整数，



式中，A、D可以相互相同或不同，独立地为直接结合或是-CO-，-SO<sub>2</sub>-，-SO-，-CONH-，-COO-，-(CF<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-、其中1为1~10的整数，-(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>-、其中1为1~10的整数，-C(R')<sub>2</sub>-、其中R'为烷基、氟化烷基或芳基，-O-，-S-，环亚己基及

亚芴基构成的组中的至少一种结构；B 可以相互相同或不同，独立地为氧原子或硫原子； $R^1 \sim R^{16}$  为相互可以是相同或不同的氢原子、氟原子、烷基、部分或全部被卤化的卤化烷基、烯丙基、芳香基、硝基、腈基构成的组中的至少一种原子或基；s、t 相互可以相同或不同，为 0~4 的整数；r 为 0 或 1 或更大的整数。

2、如权利要求 1 所述的质子传导膜，其特征是，作为上述共聚物的型态，离子传导性聚合物链段（A）形成连续相。

3、如权利要求 1 或 2 所述的质子传导膜，其特征是，上述共聚物为离子传导性聚合物链段（A）及非离子传导性聚合物链段（B）共价结合形成的嵌段共聚物。

4、如权利要求 3 所述的质子传导膜，其特征是，上述共聚物具有，形成该共聚物的主链在共价基上与芳香环共价结合的结构。

## 质子传导膜

### 技术领域

本发明涉及适于作为固体高分子型燃料电池的电解质使用的质子传导膜。

### 背景技术

燃料电池基本由两个催化剂电极与夹于电极中的固体电解质膜构成。作为燃料的氢被一个电极电解，该氢离子在固体电解质膜中扩散后在另一个电极上与氧结合。此时若两个电极在外部电路中连接，就产生电流，而向外部电路提供电力。这里，固体电解质膜起着扩散氢离子的同时，将燃料气体的氢与氧物理地隔离且阻断电子流动的作用。

此类固体电解质膜通过形成在亲水通道（离子传导通道）中的水束来扩散氢离子。因此，存在因在低湿度条件下水的干燥、或在低温条件下水的冻结等而引起离子传导性大幅下降的问题。关于此离子传导，被膜中的离子传导基吸附/束缚的水分量及在膜中形成离子传导基的通道结构被认为极其重要。

### 发明内容

本发明人通过对上述现有技术所存问题进行讨论的结果发现：在离子传导性聚合物链段（A）及非离子传导性聚合物链段（B）构成的膜的离子传导性基所吸附的水中，维持溶解温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的充分的水分量，由此可以抑制水在低湿度下的干燥及低温度下的冻结，可获

得在低湿度、低温度环境下也具有足够的质子传导率的高分子固体电解质膜。进一步发现，作为膜的型态，离子传导性聚合物链段(A)形成连续相，可获得具有溶解温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的充分的水分量的固体电解质膜，以达成本发明。

本发明的课题为提供低湿度、低温度环境下也具有足够的质子传导率的质子传导膜。

本发明提供下述质子传导膜，以实现上述目的。

(1)

一种质子传导膜是含有离子传导性聚合物链段(A)及非离子传导性聚合物链段(B)的共聚物形成的膜，其特征为，该膜浸泡于 $90^{\circ}\text{C}$ 的水30分钟时吸附的水中，溶解温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的水的量为每1g共聚物中含有 $0.01\sim 3.0\text{g}$ 。

(2)

如上述(1)所述的质子传导膜，其特征是，作为上述共聚物的型态，离子传导性聚合物链段(A)形成连续相。

(3)

如上述(1)或(2)所述的质子传导膜，其特征是，上述共聚物为离子传导性聚合物链段(A)及非离子传导性聚合物链段(B)共价结合的嵌段共聚物。

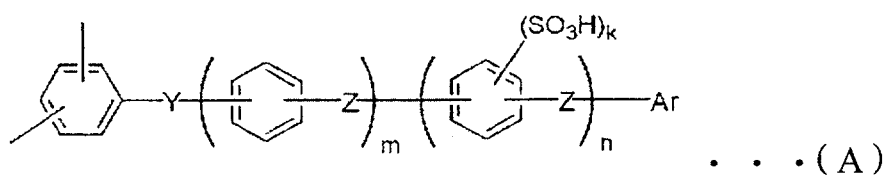
(4)

如上述(1)~(3)所述任意一项所述的质子传导膜,其特征是,上述共聚物具有:形成该共聚物的主链通过结合基团将芳香环共价结合的结构。

(5)

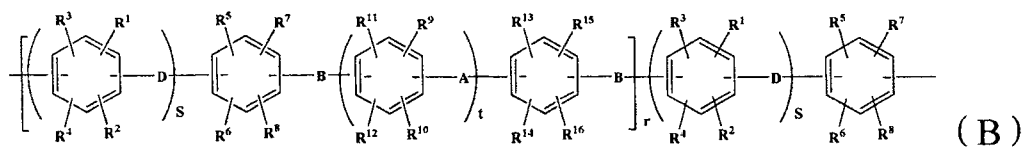
如上述(1)~(4)所述任意一项所述的质子传导膜,其特征为:上述离子传导性聚合物链段(A)含有可用下述通式(A)表示的重复结构单元;上述非离子传导性聚合物链段(B)含有可用下述通式(B)表示的重复结构单元;

『化1』



(式中 Y 为 2 价吸电子基, Z 为 2 价供电子基或直接结合, Ar 为含可用  $-SO_3H$  表示的取代基的芳香族基, m 为 0~10 的整数, n 为 0~10 的整数, k 为 1~4 的整数)。

『化2』



(式中, A、D 可以相互相同或不同, 独立地为直接结合或是  $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_1-$  (1 为 1~10 的整数)、 $-(CH_2)_1-$  (1 为 1~10 的整数)、 $-C(R')_2-$  ( $R'$

为烷基、氟化烷基或芳基)、-O-、-S-、环亚己基及亚芳基构成的组中选择至少一种的结构；B可以相互相同或不同，独立地为氧原子或硫原子； $R^1 \sim R^{16}$ 相互可以是相同或不同，为氢原子、氟原子、烷基、部分或全部被卤化的卤化烷基、烯丙基、芳香基、硝基、腈基构成的组中选择至少一种原子或基；s、t相互可以是相同或不同，为0~4的整数；r为0或1或1更大的整数)。

本发明涉及的质子传导膜，在低湿度、低温度环境下也具有足够的质子传导率。

### 具体实施方式

下面对本发明的质子传导膜进行具体的说明。

本发明所涉及质子传导膜是由共聚物形成的膜，该共聚物具有含有离子传导性基的离子传导性聚合物链段(A)及不含离子传导性基的非离子传导性聚合物链段(B)，该膜浸泡于90℃的水30分钟时吸附的水中，溶解温度为-30~0℃的水的量为每1g共聚物中含有0.01~3.0g。

(溶解温度为-30~0℃的水分量)

膜中被吸附的水中，一般有不冻水、溶解温度为0℃以下的水及自由水。不冻水是与离子传导性聚合物链段通过很强的相互作用结合的水；溶解温度为0℃以下的水是与离子传导性聚合物链段通过弱的相互作用结合的水；自由水是与离子传导性聚合物链段无相互作用的水。因此，通过增加不冻水和溶解温度为0℃以下的水，可以提高低湿度以及低温度下的质子传导率。但是，不冻水因依存于聚合物的离子交换

容量，所以对材料方面的限制需求大；而因溶解温度为  $0^{\circ}\text{C}$  以下的水还受膜中的离子传导性基的配置（型态）的严重影响，所以容易控制。

本发明涉及的质子传导膜是，该膜浸泡于  $90^{\circ}\text{C}$  的水 30 分钟时吸附的水中，溶解温度为  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的水的量为每 1g 共聚物中含有  $0.01\sim 3.0\text{g}$ 。

当质子传导膜中的溶解温度为  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的水在上述范围内时，因离子传导性基与水的相互作用，可以抑制水在低湿度下的干燥及低湿度下的冻结，可在低湿度、低湿度环境下也具有足够的质子传导率。另一方面，少于上述范围时，被离子传导性基吸附的水变少，无法具有足够的质子传导率。超过上述范围时，质子传导膜的膨胀、尺寸变化增大，存在燃料电池的发电中发生从电极层面脱落、电极层的断裂等的倾向。

并且，质子传导膜中的溶解温度为  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的水分量的测定是，将质子传导膜浸泡于  $90^{\circ}\text{C}$  的水 30 分钟后取出，在示差扫描热量计（Thermal Analyst 2000；DuPont Instruments 制造）上，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降温到  $-100^{\circ}\text{C}$ ，再升温至  $200^{\circ}\text{C}$ 。从此时的水的溶解峰值的热量，算出 1g 共聚物当中的溶解温度为  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的水分量。即，溶解温度为  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的水分量为，从在示差扫描热量计的测定中，通过观测  $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$  的范围内的溶解峰值而求得的价值。

（型态）

本发明涉及的质子传导膜中，形成该膜的共聚物的型态为，离子传导性聚合物链段(A)(以下称为“链段(A)”)形成连续相。而且，形成本发明的质子传导膜的共聚物优选为离子传导性聚合物链段(A)形成各向同性的连续相。另，优选为非离子传导性聚合物链段(B)(以下称为“链段(B)”)形成非连续相。且，链段(B)优选为，形成与岛相近似的构造。该构造的长周期优选为1nm~200nm，更优选为1nm~100nm。

对于形成质子传导膜的共聚物，链段(A)形成连续相时，由(A)构成的离子通道贯穿膜而均匀配置的同时，被离子传导基吸附/束缚的水分量增加，可抑制低湿度下水的干燥，及低温下水的冻结，在低湿度、低温度环境下也有充分足够的质子传导率。

另一方面，链段(A)形成非连续相时，无法保证链段(A)贯穿膜而均匀配置，同时被链段(A)吸附/束缚的水分量减少，无法在低湿度、低温度环境下有充分足够的质子传导率。

而且，本发明的由链段(A)和链段(B)构成的共聚物优选为，链段(A)和链段(B)共价结合而形成的嵌段共聚物。更优选为，具有：含链段(A)和链段(B)的共聚物的主链通过结合基团将芳香环共价结合的构造。

且，本发明中，离子传导性基优选为磺酸基。

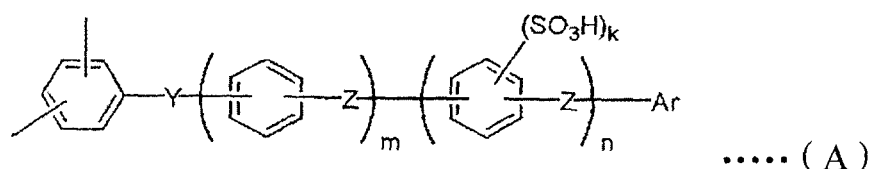
本发明中，形成质子传导膜的共聚物优选为含磺酸基的聚芳烯，该磺酸基含有可用下记通式(A)表示的重复结构单元(链段(A))与可用下记通式(B)表示的重复结构单元(链段(B))磺酸基，例如

具有可用下记通式 (C) 表示的磺酸基的聚芳烯。使用下记通式 (C) 表示的共聚物时, 因能提高耐水性、机械强度而提高离子交换容量, 随之增加溶解温度为  $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$  的水, 提高质子传导率而尤为理想。

(含磺酸基的聚芳烯)

本发明使用的含磺酸基的聚芳烯为, 含有可用下记通式 (A) 表示的重复结构单元与可用下记通式 (B) 表示的重复结构单元。

『化 3』



式 (A) 中, Y 为 2 价吸电子基, 具体有  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$  (1 为 1~10 的整数)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  等。

Z 为 2 价供电子基或直接结合, 供电子基具体有  $-(\text{CH}_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$  及

『化 4』

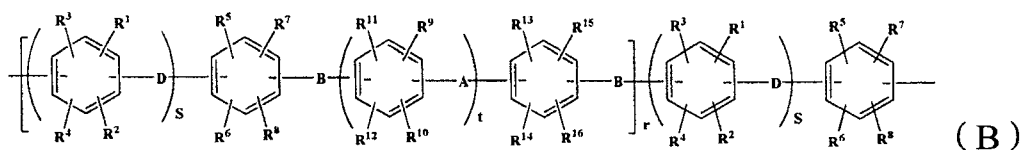


并且, 吸电子基是指哈梅特(Hammett)标度为苯基的 m 位时, 0.06 以上、p 位时, 0.01 以上值的基。

Ar 为含可用  $-\text{SO}_3\text{H}$  表示的取代基的芳香族基，芳香族基具体有苯基、萘基、蒽基、菲基等，其中优选为苯基、萘基。

m 为 0~10，优选为 0~2 的整数，n 为 0~10，优选为 0~2 的整数，k 为 1~4 的整数。

『化 5』



式 (B) 中，A、D 可以是相同或不同，为直接结合或是  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$  (1 为 1~10 的整数)、 $-(\text{CH}_2)_1-$  (1 为 1~10 的整数)、 $-\text{C}(\text{R}')_2-$  ( $\text{R}'$  为烷基、氟化烷基或芳基)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、环亚己基及亚苄基构成的组中选择至少一种的结构。可用  $-\text{C}(\text{R}')_2-$  表示的构造中， $\text{R}'$  为甲基、乙基、丙基等烷基，三氟甲基、七氟乙基等氟化烷基，苯基、萘基等芳香基，可用  $-\text{C}(\text{R}')_2-$  表示的构造具体有  $-(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-$  等。

其中，优选直接结合或是  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}')_2-$  ( $\text{R}'$  为烷基、氟化烷基或芳基)、 $-\text{O}-$ 、环亚己基及亚苄基。

B 为相互相同或不同的氧原子或硫原子，优选为氧原子。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$  为相互可以是相同或不同，为氢原子、氟原子、烷基、部分或全部被卤化的卤化烷基、烯丙基、芳香基、硝基、腈基构成的组中选择至少一种的原子或基。

烷基有甲基、乙基、丙基、丁基、戊(烷)基、己基, 环己基、辛基等。卤化烷基有三氟甲基、七氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。烯丙基有丙烯基等。芳香基有苯基、七氟苯基等。

s、t相互可以是相同或不同, 为0~4的整数。

r为0或1或1更大的整数, 上限通常为100、优选为1~80。

s、t的值与A、B、D、 $R^1 \sim R^{16}$ 的构造优选组合为:

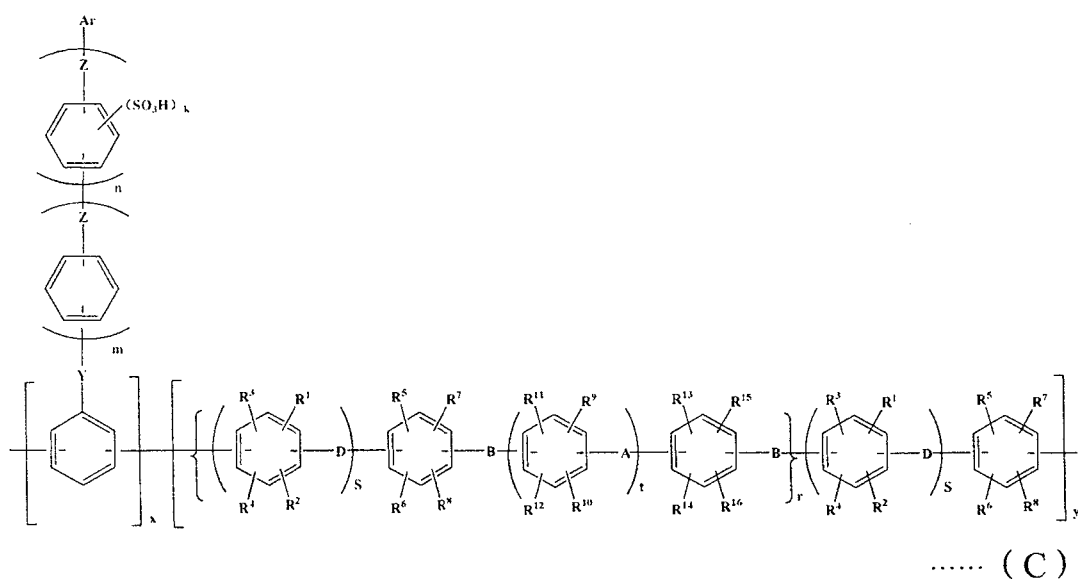
(1)  $s=1$ 、 $t=1$ , A为 $-C(R')_2-$ ( $R'$ 为烷基、氟化烷基或芳基)、环亚己基及亚苄基, B为氧原子, D为 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ ,  $R^1 \sim R^{16}$ 为氢原子或氟原子的构造;

(2)  $s=1$ 、 $t=0$ , B为氧原子, D为 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ ,  $R^1 \sim R^{16}$ 为氢原子或氟原子的构造;

(3)  $s=0$ 、 $t=1$ , A为 $-C(R')_2-$ ( $R'$ 为烷基、氟化烷基或芳基)、环亚己基及亚苄基, B为氧原子,  $R^1 \sim R^{16}$ 为氢原子或氟原子或腈基的构造。

含磺酸基的聚芳烯为, 具体可用下记通式(C)表示的聚合物。

『化6』



通式 (C) 中, A、B、D、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t 及  $R^1 \sim R^{16}$  为分别与上述通式 (A) 及 (B) 中的 A、B、D、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t 及  $R^1 \sim R^{16}$  相同。x、y 为  $x+y=100$  摩尔%时的摩尔比。

本发明使用的含磺酸基的聚芳烯, 含可用式 (A) 表示的重复结构单元即, x 的单位为 0.5~100 摩尔%, 优选为 10~99.999 摩尔%的比率; 可用式 (B) 表示的重复结构单元即, y 的单位为 99.5~0 摩尔%, 优选为 90~0.001 摩尔%的比率。

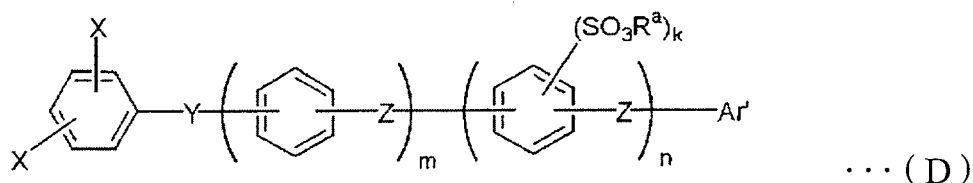
#### (含磺酸基的聚芳烯的制造方法)

含磺酸基的聚芳烯可以通过以下方法合成: 将含有可用上述通式 (A) 表示的结构单元构成的磺酸酯基的单体与可用上述通式 (B) 表示的结构单元构成的低聚物相互聚合, 得到含有磺酸酯基的聚芳烯, 将此含有磺酸酯基的聚芳烯水解, 将磺酸酯基变换成磺酸基的方法。

而且, 含磺酸基的聚芳烯的合成方法另有, 预先合成由可用通式 (A) 表示的主链的、不含磺酸基、磺酸酯基的结构单元与可用上述通式 (B) 表示的结构单元构成的聚芳烯, 再对该聚合物进行磺化而合成的方法。

上述通式 (A) 的结构单元构成的单体与可用上述通式 (B) 表示的结构单元构成的低聚物相互共聚, 合成含有磺酸酯基的聚芳烯时, 作为上述通式 (A) 的结构单元构成的单体可以使用例如, 可用下记通式 (D) 表示的磺酸酯 (以下也称为“单体 (D)”)。

『化7』



式 (D) 中, X 为除氟的卤原子 (氯、溴、碘)、 $-\text{OSO}_2\text{Z}$  (此处, Z 表示烷基、氟取代烷基或芳香基) 中选择的原子或基, Y、Z、m、n 及 k 分别与通式 (A) 的 Y、Z、m、n 及 k 相同。

$\text{R}^a$  为碳原子数 1~20、优选为 4~20 的烃基, 具体有含甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、正丁基、仲丁基、新戊基、环戊基、己基、环己基、环戊基甲基、环己基甲基、金刚基、2-乙基己基、二环[2.2.1]庚基、四氢糠基、2-甲基丁基、3,3-二甲基-2,4-二氧环戊基、二环己基甲基、金刚基甲基、二环[2.2.1]庚基甲基等的直链烃基、支化烃基、脂环烃基、含有五元杂环的烃基等。其中, 优选为正丁基、新戊基、四氢糠基、环戊基、环己基、环戊基甲基、金刚基甲基、二环[2.2.1]庚基甲基, 更优选为新戊基。

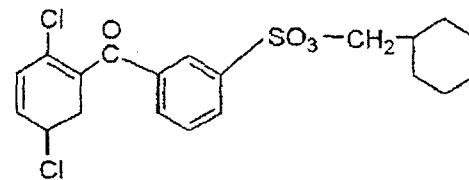
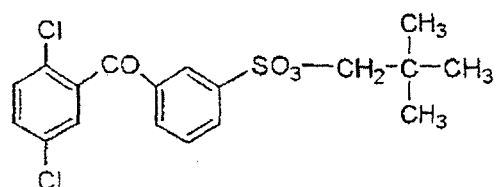
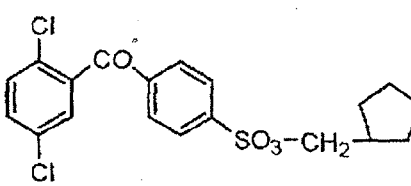
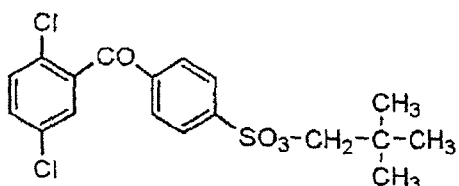
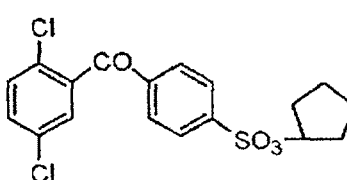
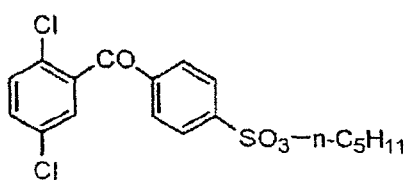
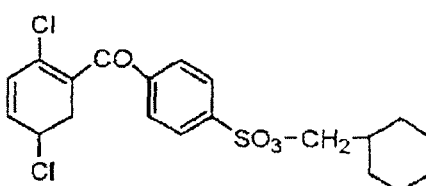
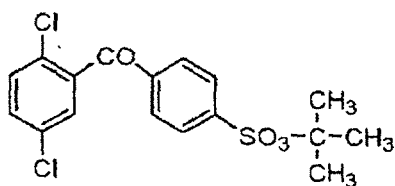
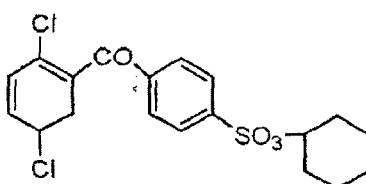
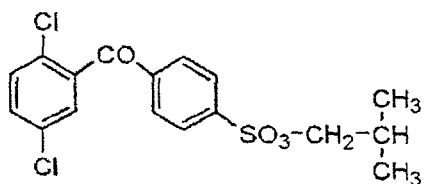
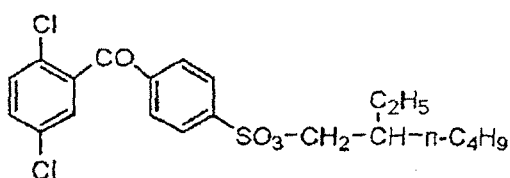
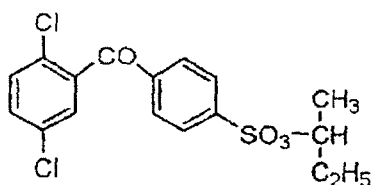
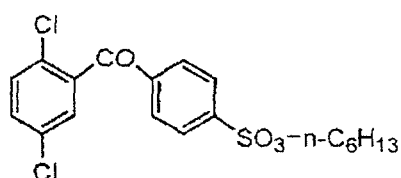
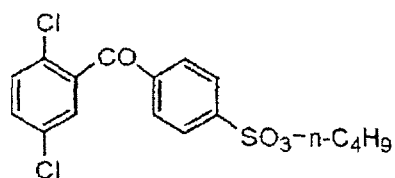
$\text{Ar}'$  为含有可用  $-\text{SO}_3\text{R}^b$  表示的取代基的芳香族基, 芳香族基具体有苯基、萘基、蒽基、菲基等, 其中优选为苯基、萘基。亚硫酸酯  $-\text{SO}_3\text{R}^b$ , 取代 1 个或 2 个以上的芳香族基, 当取代基  $-\text{SO}_3\text{R}^b$  取代两个以上时, 这些亚硫酸酯相互可以是相同或不同。

此处  $\text{R}^b$  为碳原子数 1~20, 优选为 4~20 的烃基, 具体有上述碳原子数 1~20 的烃基等。其中, 优选为正丁基、新戊基、四氢糠基、

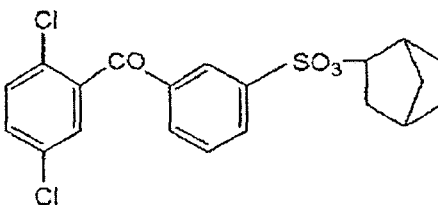
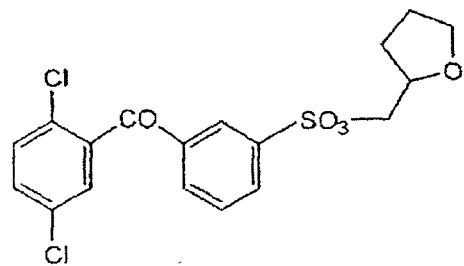
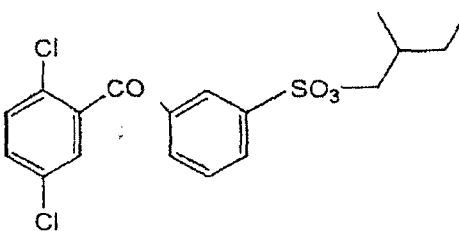
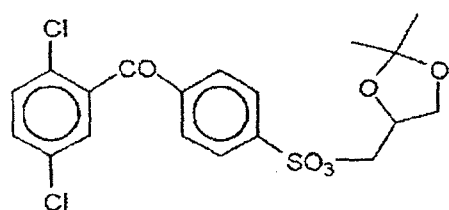
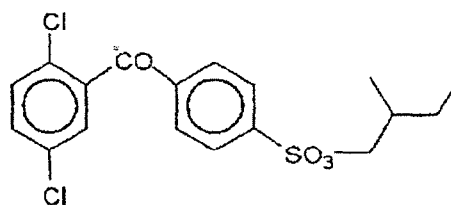
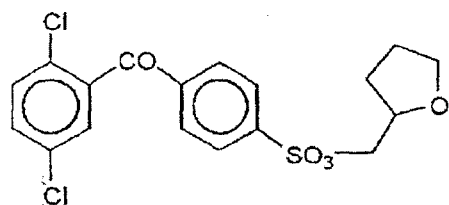
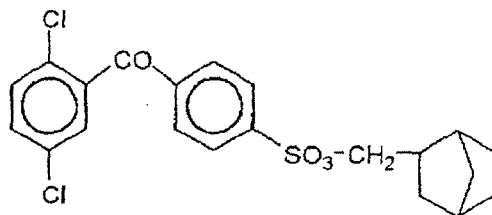
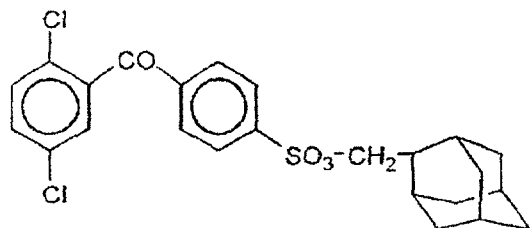
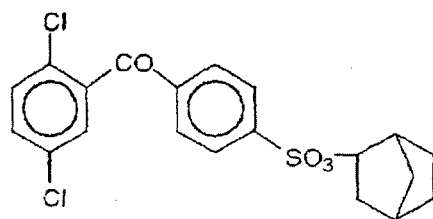
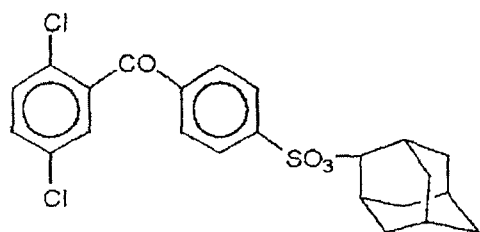
环戊基、环己基、环戊基甲基、金刚基甲基、二环[2.2.1]庚基甲基，更优选为新戊基。

上述可用式(D)表示的磺酸酯的具体例有如下所示的化合物。

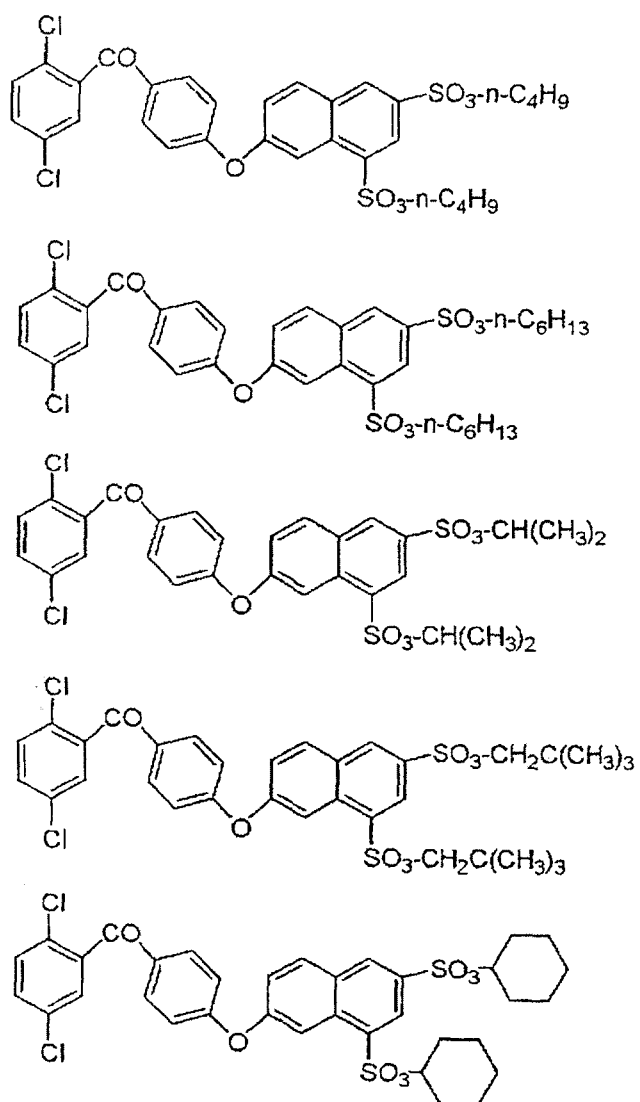
## 『化8』



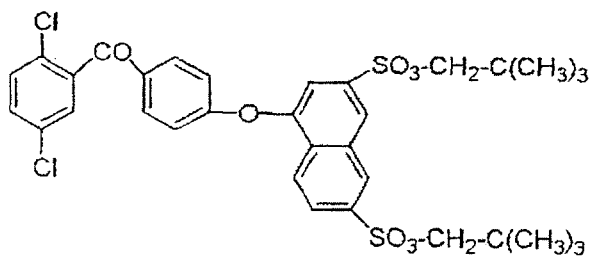
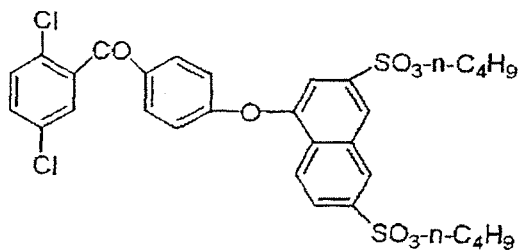
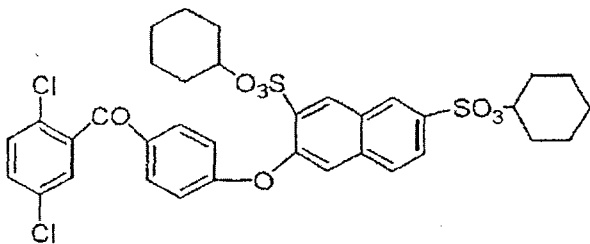
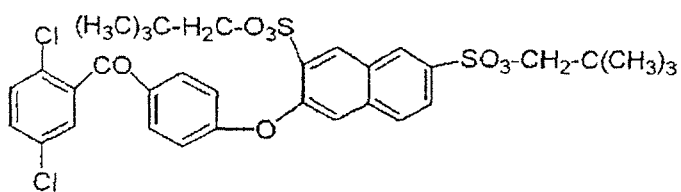
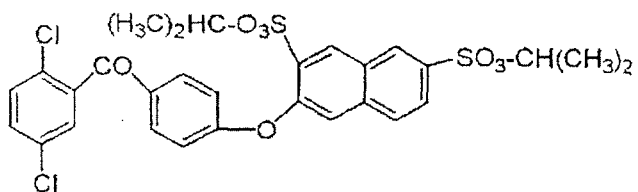
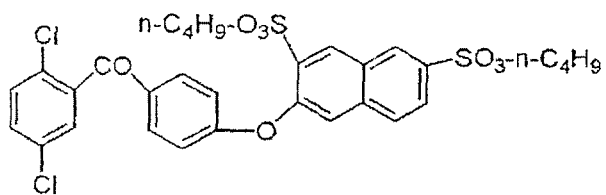
## 『化9』



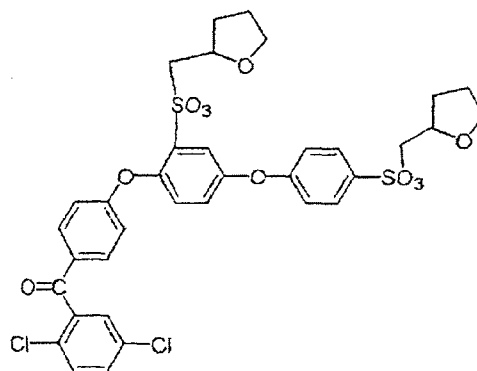
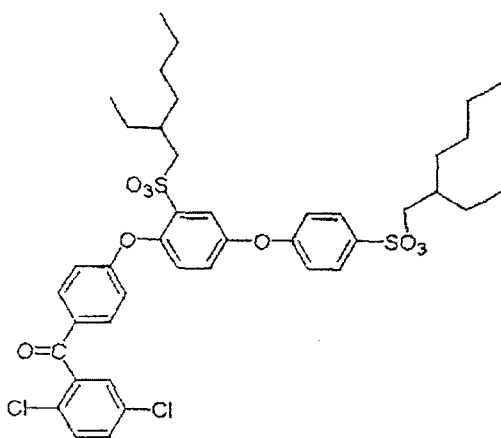
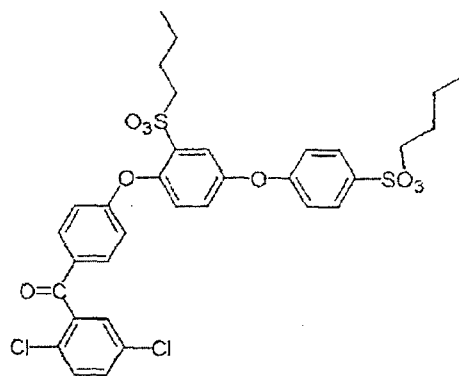
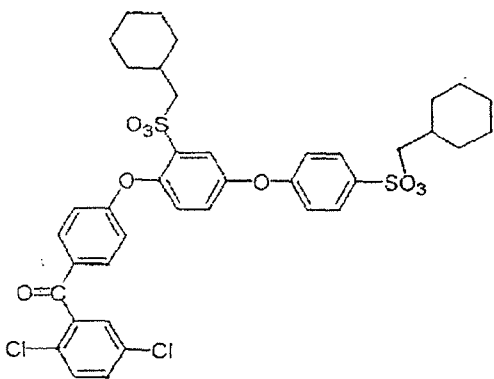
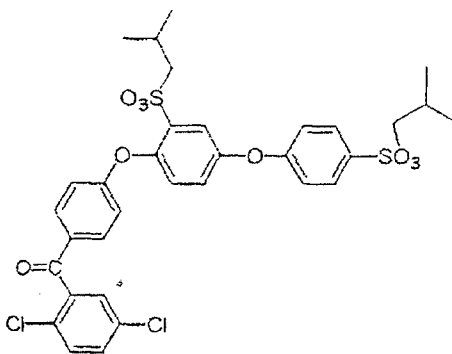
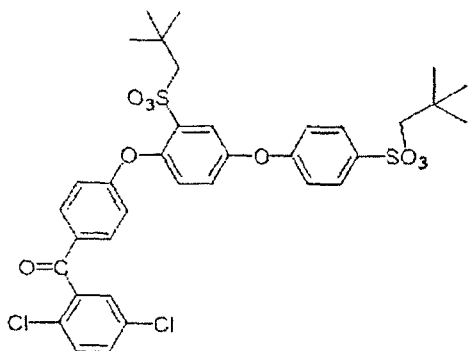
## 『化 10』



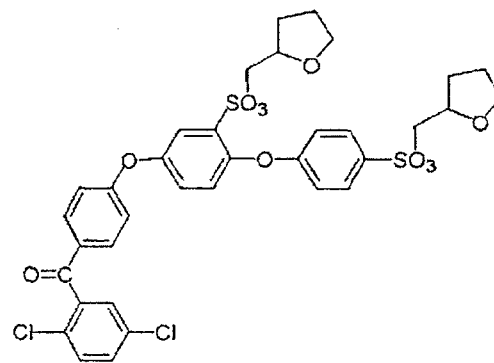
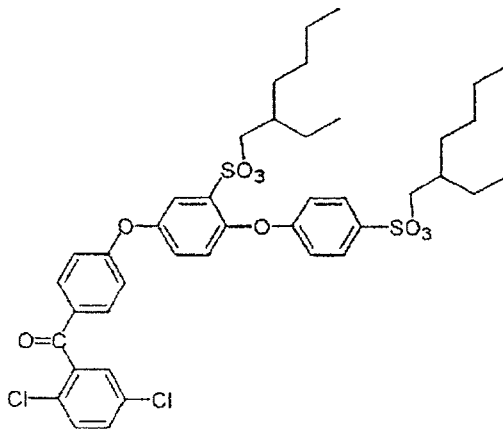
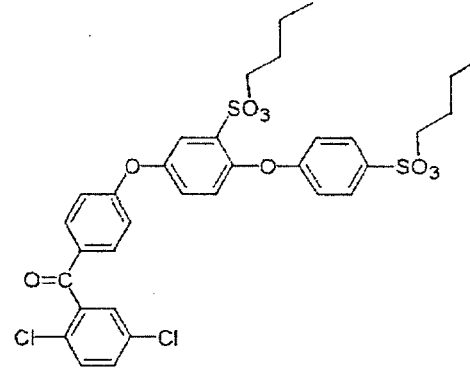
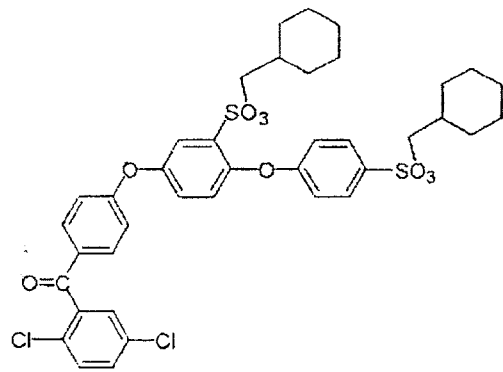
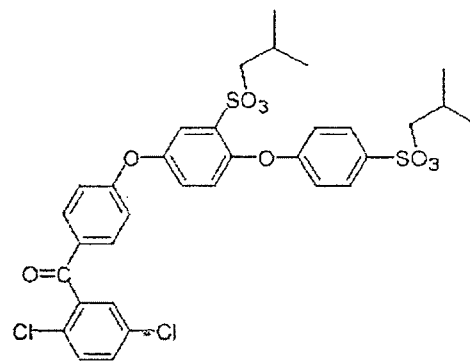
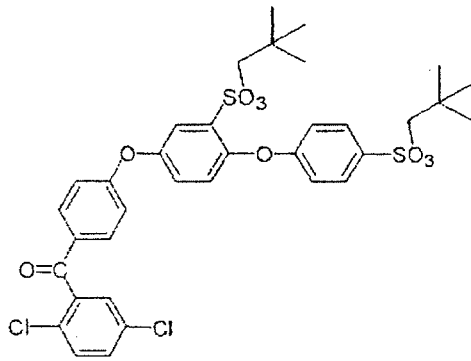
## 『化 11』



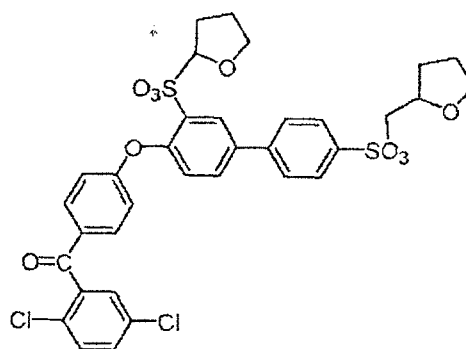
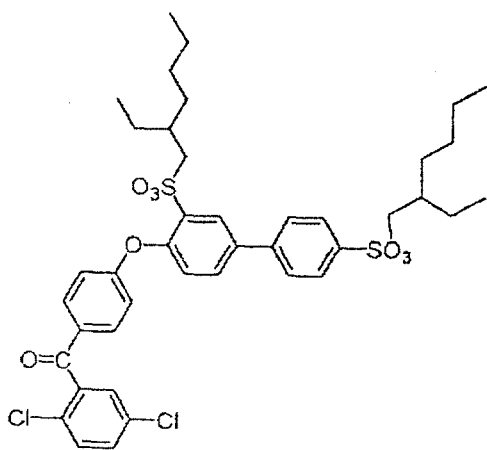
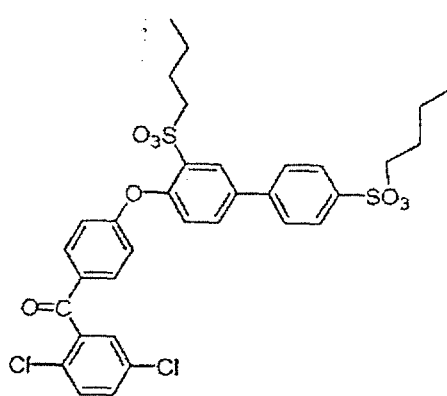
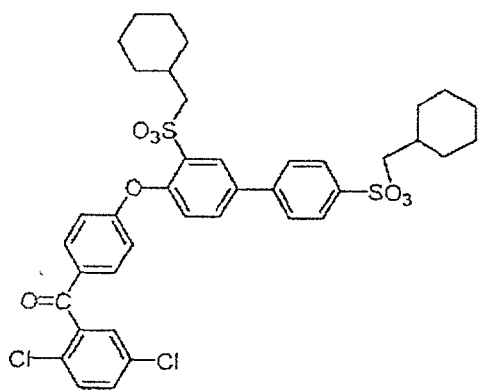
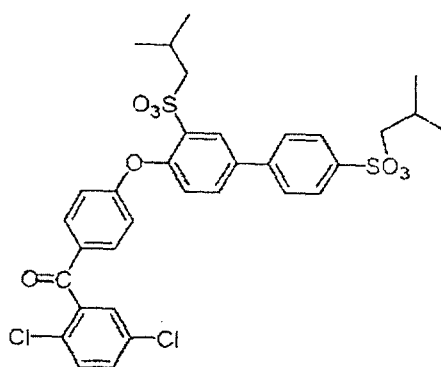
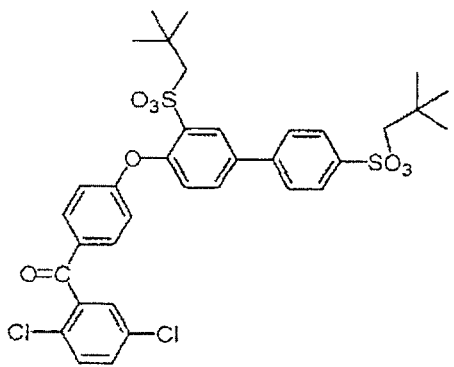
## 『化 12』



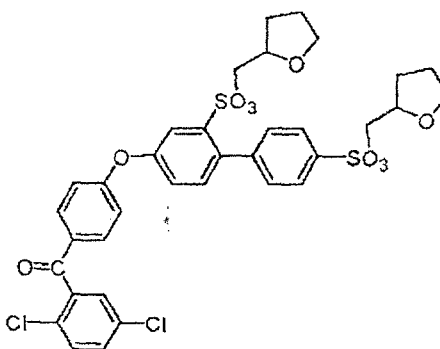
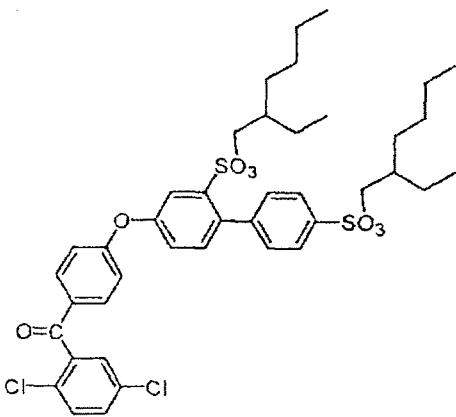
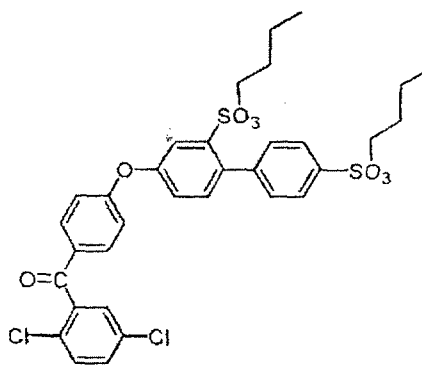
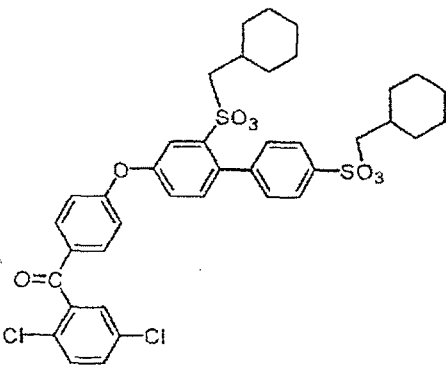
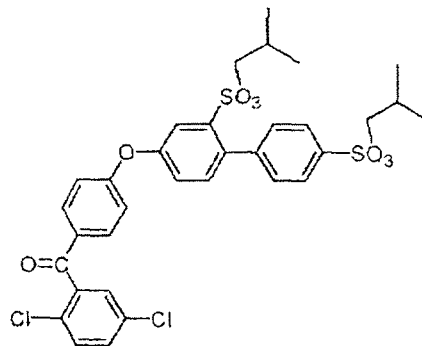
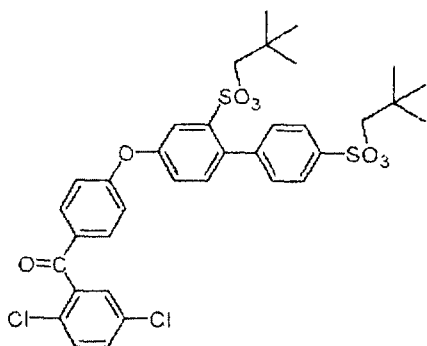
## 『化 13』



## 『化 14』



## 『化 15』

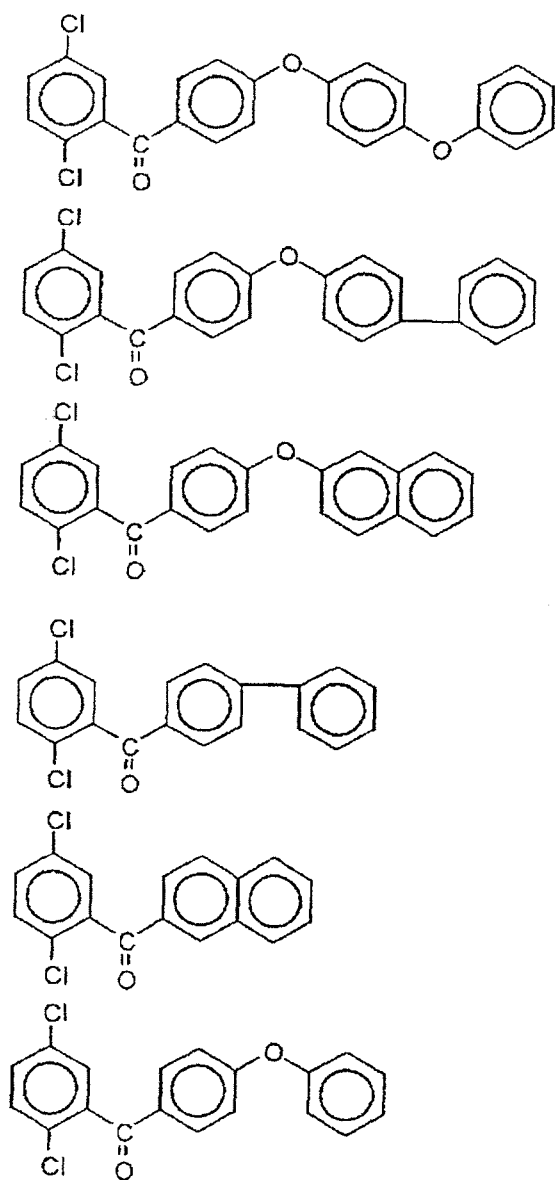


另，可用上述通式 (D) 表示的磺酸酯有上述化合物的氯原子被溴原子取代的化合物、上述化合物的  $-CO-$  被  $-SO_2-$  取代的化合物、上述化合物的氯原子被溴原子取代且  $-CO-$  被  $-SO_2-$  取代的化合物等。

通式(D)中的 $R^b$ 优选为来源于1级醇,  $\beta$ 碳原子是3级或4级碳原子, 其原因是在聚合工序中具有很好的稳定性, 不会引起脱脂生成磺酸而造成的聚合阻碍与交联。更优选为该酯基是, 来源于1级醇, 且 $\beta$ 碳原子是4级碳原子。

另, 具有与可用上述通式(D)表示的单体(D)相同的骨架、不含磺酸基及磺酸酯基的化合物具体有如下所述的化合物。

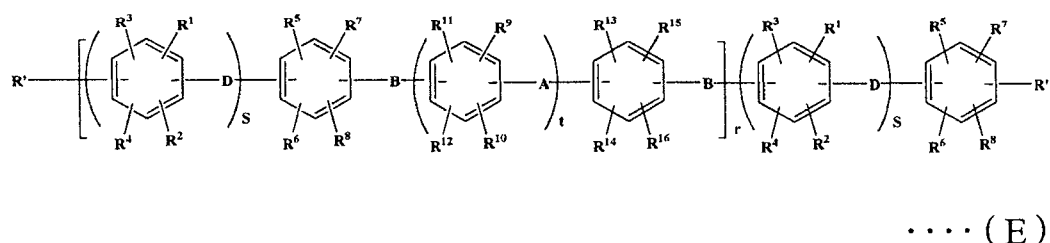
『化 16』



另有上述化合物的氯原子被溴原子取代的化合物、上述化合物的 -CO- 被 -SO<sub>2</sub>- 取代的化合物、上述化合物的氯原子被溴原子取代且 -CO- 被 -SO<sub>2</sub>- 取代的化合物等。

上述通式 (B) 的结构单元构成的低聚物, 可以使用如下所述通式 (E) 表示的化合物 (下面也称为“低聚物 (E)”)。

『化 17』



式 (E) 中 R' 及 R'' 可以相同或不同, 为除氟原子的卤原子或可用 -OSO<sub>2</sub>Z (此处, Z 表示烷基、氟取代烷基或芳香基) 表示的基。Z 表示的烷基有甲基、乙基等, 氟取代烷基有三氟甲基等, 芳香基有苯基、p-甲苯偶酰基等。

通式 (E) 中, A、D、B、R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>、r、s 及 t, 分别与上述通式 (B) 中的, A、D、B、R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>、r、s 及 t 相同。

s、t 的值与 A、B、D、R<sup>1</sup>~R<sup>16</sup> 的构造优选组合为与上述通式 (B) 相同。

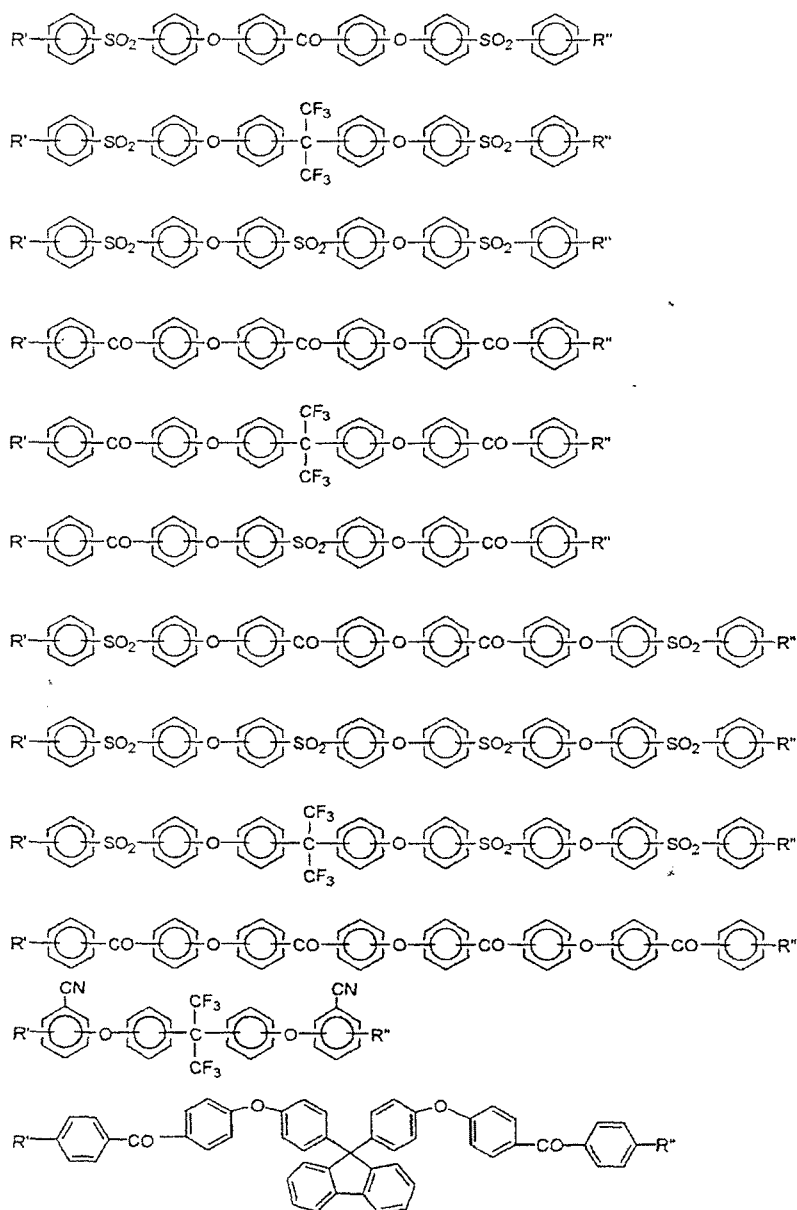
可用上述通式 (E) 表示的化合物具体有, r=0 时, 例如有 4,4'-二氯苯酮、4,4'-二氯苯酰替苯胺、双(氯苯)二氟甲烷、2,2-双(4

-氯苯)六氟丙烷、4-氯安息香酸-4-氯苯、双(4-氯苯)亚砷、双(4-氯苯)砷、2,6-二氯苯甲腈、9,9-双(氢化苯)芴等。另有这些化合物的氯原子被溴原子或碘原子取代的化合物、和这些化合物中的取代4位的卤原子的至少一个取代了3位的化合物等。

而且,  $r=1$  时, 可用上述通式(E)表示的化合物具体有, 如4,4'-双(4-氯苯(甲)酰)二苯乙醚、4,4'-双(4-氯苯(甲)酰氨基)二苯乙醚、4,4'-双(4-氯苯硫酰基)二苯乙醚、4,4'-双(4-氯苯)二苯乙醚羧酸酯、4,4'-双[(4-氯苯)-1,1,1,3,3,3-六氟丙基]二苯乙醚、4,4'-双[(4-氯苯)四氟乙基]二苯乙醚, 另有这些化合物的氯原子被溴原子或碘原子取代的化合物、和这些化合物中的取代4位的卤原子取代了3位的化合物等, 和这些化合物中的取代二苯乙醚基4位的基中的至少一个取代了3位的化合物等。

另, 可用通式(E)表示的化合物有, 2, 2'-双[4-{4-(4-氯苯(甲)酰)苯氧基}苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-{4-(4-氯苯(甲)酰)苯氧基}苯基]砷以及可用下述通式表示的化合物。

## 『化 18』



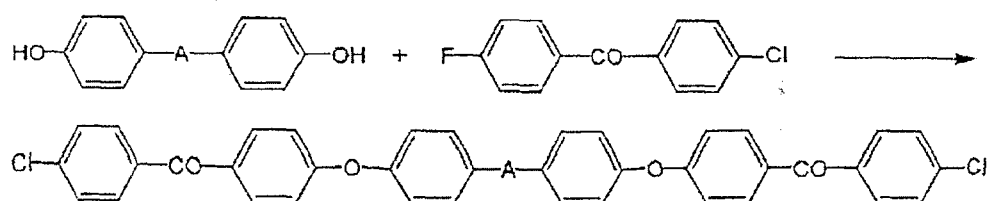
可用上述通式 (E) 表示的化合物, 例如可以用以下所示的方法合成。

首先, 为了将以吸电子基连接的双苯酚变换成双苯酚的碱性金属盐, 向 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、环丁砜、二苯

环丁砜、二甲基亚砜等导电率高的极性溶剂中添加锂、钠、钾等碱金属、氢化碱金属、氢氧化碱金属、碱金属碳酸盐等。

通常，将过量的碱金属与苯酚的氢氧化基反应，一般使用 1.1~2 倍的当量。优选为使用 1.2~1.5 倍当量。此时，苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、辛烷、氯苯、二恶烷、四氢呋喃、甲氧苄基、苯乙醚等与水共沸的溶剂共存，将以吸电子基活性化的、被氟、氯等卤原子取代的芳香族二卤化物，如 4,4'-二氟苯酮、4,4'-二氯苯酮、4,4'-氯氟苯酮、双(4-氯苯)砜、双(4-氟苯)砜、4-氟苯-4'-氯苯砜、双(3-硝基-4-氯苯)砜、2,6-二氯苯甲腈、2,6-二氟苯甲腈、六氟苯、十氟联苯、2,5-二氟苯酮、1,3-双(4-氯苯(甲)酰)苯等进行反应。就反应性来说，优选氟化合物，考虑到下面的芳香族耦合反应时，需进行获得末端为氯原子的芳香族求核取代反应。活性芳香族二卤化物的使用量为双苯酚的 2~4 倍摩尔，优选为 2.2~2.8 倍摩尔。在芳香族求核取代反应之前，也可以预先制成双苯酚的碱金属盐。反应温度为 60℃~300℃，优选为 80℃~250℃ 的范围。反应时间为 15 分~100 小时，优选为 1 小时~24 小时的范围。最理想的方法为，作为可用下记式表示的活性芳香族基二卤化物使用每个都含有反应性不同的卤原子的氯氟物质，而氟原子优先与苯酚盐发生求核取代反应，所以易得到目标物活性化了的末端氯物质。

〔化 19〕



(式中, A 与通式 (E) 的 A 的定义相同。)

另, 上述通式 (E) 表示的化合物的合成方法有, 特开平 2-159 公报记载的将求核取代反应与亲电子取代反应组合, 获得目标物吸电子基、电子供与基构成的弯曲性化合物的合成方法。

被吸电子基活性化的芳香族双卤化物, 具体例如双(4-氯苯)砒与苯酚发生求核取代反应生成的双苯氧基取代物质, 将该取代物质与, 如 4-氯安息香酸氯化物进行费瑞德-克莱福特反应, 得到目标化合物。在此使用的被吸电子基活性化的芳香族双卤化物为上述示例的化合物。苯酚化合物可以被取代, 但从耐热性和弯曲性的角度, 优选为非取代化合物。另, 苯酚的取代反应优选为, 与碱金属的反应, 可以使用的碱金属化合物为上述示例的化合物。1 摩尔相对苯酚使用量为 1.2~2 倍。反应时, 可以使用上述极性溶剂或与水共沸溶剂。在费瑞德-克莱福特反应中, 在存在氯化铝、三氟化硼、氯化锌等路易斯酸的费瑞德-克莱福特反应活性化剂的条件, 将双苯氧基置换体与作为酰化剂的氯安息香酸氯化物相互反应。氯安息香酸氯化物的使用量为双苯氧基化合物的 2~4 倍摩尔, 优选为 2.2~3 倍摩尔。相对于 1 摩尔酰化剂的氯安息香酸氯化物等活性卤化化合物, 费瑞德-克莱福特反应活性化剂的使用量为 1.1~2 倍当量。反应时间为 15 分~10 小时的范围, 反应温度为  $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $80^{\circ}\text{C}$  的范围。溶剂可使用对费瑞德-克莱福特反应无活性的氯苯或硝基苯等。

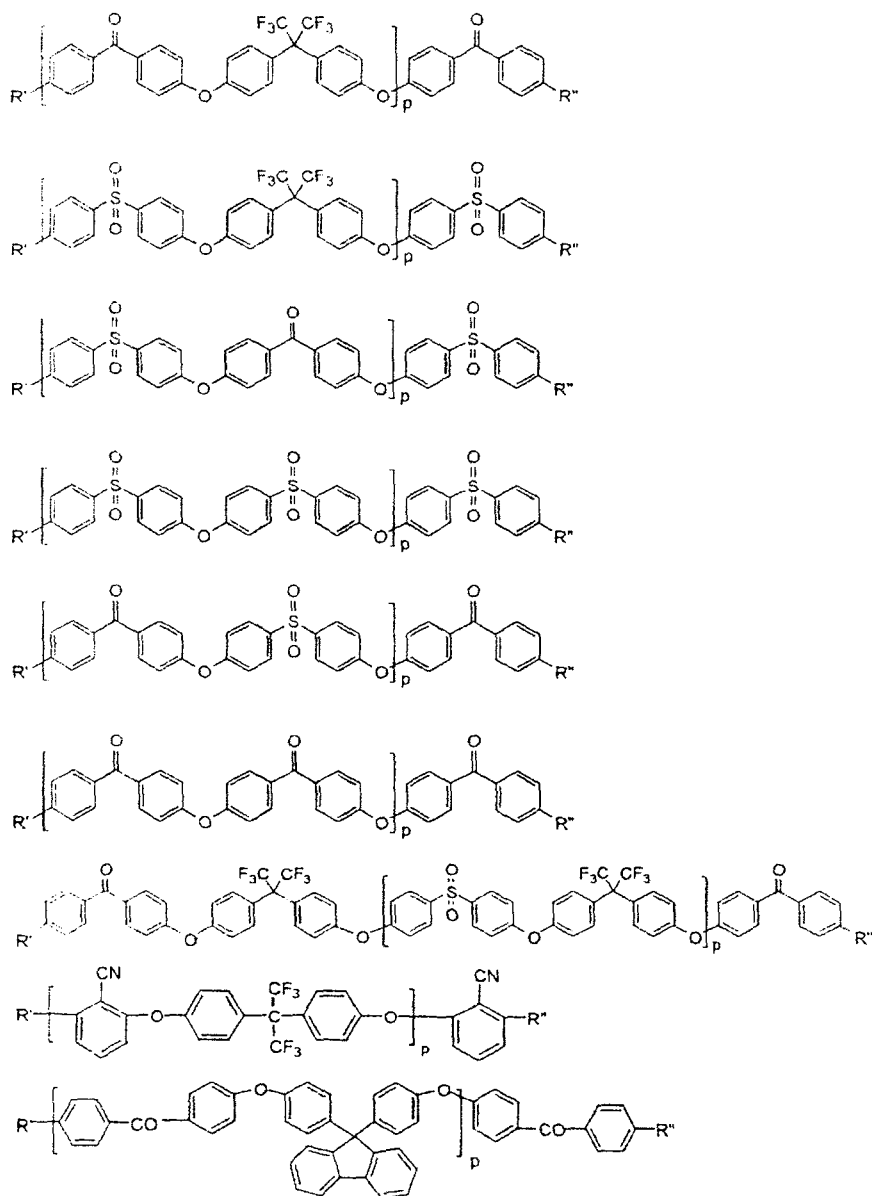
通式 (E) 中, r 为 2 以上的化合物是, 在 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N 二甲基乙酰胺、环丁砒等极性溶剂存在的条件下, 将 2,2-双(4-氯化苯)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双(4-氯化苯)酮、2,2-

---

双(4-氯化苯)砒等双苯酚的碱金属盐与过量的4,4-二氟苯酮、双(4-氯苯)砒等活性芳香族卤化化合物进行取代反应,以上述单体的合成方法顺序聚合获得。

此类化合物有下记化学式表示的化合物。

## 『化 20』



上述中， $p$  为 2 或正整数，上限为一般是 100、优选为 10~80。

上述通式 (C) 表示的含磺酸酯基的聚芳烯是在催化剂存在的条件下，将单体 (D) 与低聚物 (E) 反应合成。在此所使用的催化剂为含有过渡金属化合物的催化剂系，该催化剂系为，(i) 以过渡金属盐及配

位子构成的化合物（以下，称为“配位子成分”）、或配位子被配位的过渡金属络体（包括铜盐），另，(ii) 以还原剂为必须成分，而且为提高聚合速度可以添加“盐”。

在此，过渡金属盐有氯化镍、溴化镍、碘化镍、乙酰丙酮镍等镍化合物；氯化钯、溴化钯、碘化钯等钯化合物；氯化铁、溴化铁、碘化铁等铁化合物；氯化钴、溴化钴、碘化钴等钴化合物等。其中优选为氯化镍、溴化镍等。

另，配位子成分有三苯膦、2,2'-联吡啶、1,5-环辛二烯、1,3-双（二苯膦）丙烷等。其中优选为三苯膦、2,2'-联吡啶。上述配位子成分的化合物可以1种单独使用或2种以上同时使用。

而且，配位子被配位的过渡金属络体有，如双（三苯膦）氯化镍、双（三苯膦）溴化镍、双（三苯膦）碘化镍、双（三苯膦）硝酸镍、（2,2'-联吡啶）氯化镍、（2,2'-联吡啶）溴化镍、（2,2'-联吡啶）碘化镍、（2,2'-联吡啶）硝酸镍、双（1,5-环辛二烯）镍、四（三苯膦）镍、四（三苯膦酸酯）镍、四（三苯膦）钯等。其中优选为，双（三苯膦）氯化镍、（2,2'-联吡啶）氯化镍。

可在上述催化剂系中使用的还原剂有，如铁、锌、锰、铝、镁、钠、钙等。其中优选为，锌、锰、镁。这些还原剂也可以通过与有机酸等酸接触而进一步活性化后使用。

另，可在上述催化剂系中使用的“盐”有氟化钠、氯化钠、溴化钠、碘化钠、硫酸钠等钠化合物，氟化钾、氯化钾、溴化钾、碘化钾、

硫酸钾等钾化合物，氟化四乙铵、氯化四乙铵、溴化四乙铵、碘化四乙铵、硫酸四乙铵等铵化合物等。其中优选为，溴化钠、碘化钠、溴化钾、溴化四乙铵、碘化四乙铵。

各成分的使用比率为，相对于1摩尔上述单体的总量（单体（D）+低聚物（E），以下相同），过渡金属盐或过渡金属络体通常为0.0001~10摩尔，优选为0.01~0.5摩尔。当小于0.0001摩尔时，聚合反应不能充分进行，而大于10摩尔时，分子量会降低。

上述催化剂系中，使用过渡金属盐及配位子成分时，此配位子成分的使用比率为，相对于1摩尔过渡金属，通常为0.1~100摩尔，优选为1~10摩尔。当小于0.1摩尔时，催化活性变得不充分，而大于100摩尔时，分子量会降低。

另，还原剂的使用比率为，相对于1摩尔上述单体的总量，通常为0.1~100摩尔，优选为1~10摩尔。当小于0.1摩尔时，不能充分进行聚合，而大于100摩尔时，所得聚合物的提纯会变得困难。

而且，使用“盐”时，其使用比率为，相对于1摩尔上述单体的总量，通常为0.001~100摩尔，优选为0.01~1摩尔。当小于0.001摩尔时，聚合速度提高的效果变得不充分，而大于100摩尔时，所得聚合物的提纯会变得困难。

单体（D）与低聚物（E）相互反应时所使用的聚合溶剂有，如四氢呋喃、环己酮、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁基内酯、N,N'-二甲基咪唑甲烷

等。其中优选为四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基咪唑甲烷。这些聚合溶剂优选为充分干燥以后使用。

聚合溶剂中的上述单体总量的浓度通常为 1~90 重量%，优选为 5~40 重量%。

聚合时的聚合温度通常为 0~200℃，优选为 50~120℃。而且，聚合时间通常为 0.5~100 小时，优选为 1~40 小时。

用单体(D)得到的含磺酸酯基的聚芳烯可以通过对磺酸酯基水解，变换成磺酸基而得到含磺酸基的磺酸基聚芳烯。

水解方法有：

(1) 向过量的、含少量盐酸的水或乙醇添加上述含磺酸酯基的聚芳烯，搅拌 5 分钟以上的方法；

(2) 三氟醋酸中，将上述含磺酸酯基的聚芳烯，在 80~120℃左右的温度下反应 5~10 小时左右的方法；

(3) 相对于 1 摩尔含磺酸酯基的聚芳烯中的磺酸酯基 ( $-\text{SO}_3\text{R}$ )，含 1~3 摩尔溴化锂的溶液，例如 N-甲基吡咯烷酮等的溶液中，将上述聚芳烯，在 80~150℃左右的温度下反应 3~10 小时左右后添加盐酸的方法。

含磺酸基的聚芳烯可以通过下述方法合成：预先将可用通式(D)表示的、与含磺酸基的聚芳烯具有相同骨架的磺酸基单体与可用上述

通式(E)表示的低聚物共聚合成不含磺酸基的聚芳烯,将该不含磺酸基的聚芳烯进行磺化而合成的方法。此时,可以通过以上述合成方法为基准的方法制造不含磺酸基的聚芳烯后,使用磺化剂,向不含磺酸基的聚芳烯导入磺酸基,获得含磺酸基的聚芳烯。

此不含磺酸基的聚芳烯的磺化在无溶剂或存在溶剂的条件下,对不含磺酸基的聚芳烯使用磺化剂,依常用方法导入磺酸基而实现的。

磺酸基的导入方法有,例如,通过使用无水硫酸、发雾硫酸、氯磺酸、硫酸、磺酸氢钠等公知的磺化剂在公知的条件下,磺化上述不含磺酸基的聚芳烯的方法。[Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, p. 730(1993);Polymer Preprints, Japan, Vol.43, No.3, p. 736(1994);Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.7, p. 2490~2492(1993)]

即,磺化的反应条件为,磺酸基在无溶剂或存在溶剂的条件下,将上述不含磺酸基的聚芳烯与上述磺化剂进行反应。溶剂有,例如 n-己烷等的烃溶剂,四氢呋喃、二辛烷等的醚系溶剂,二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等非质子系极性溶剂,另有四氯乙烷、二氯乙烷、三氯甲烷,氯甲烷等卤化烃等。反应温度无特别限制,通常为 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。而且,反应时间通常为 $0.5\sim 1,000$ 小时,优选为 $1\sim 200$ 小时。

依上述方法制造的含磺酸基的聚芳烯(C)中,磺酸基的量通常为 $0.3\sim 5\text{meq/g}$ ,优选为 $0.5\sim 3\text{meq/g}$ ,更优选为 $0.8\sim 2.8\text{meq/g}$ 。小于 $0.3\text{meq/g}$ 时,质子传导率低,不适实用。而大于 $5\text{meq/g}$ 时,耐水性大幅下降,所以不理想。

上述磺酸基量可通过改变如单体 (D) 与低聚物 (E) 的种类、使用比率、组合等而进行调整。

如此得到的含磺酸基的聚芳烯的分子量, 根据凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯换算的重量平均分子量, 是 1 万 ~ 100 万, 优选为 2 万 ~ 80 万。

从上述含磺酸的聚芳烯获得的质子传导膜是, 该膜浸泡于 90℃ 的水 30 分钟时吸附的水中, 溶解温度为 -30 ~ 0℃ 的水的量为每 1g 共聚物中含有 0.01 ~ 3.0g, 优选为 0.1 g ~ 2.0g。

通过上述含磺酸的聚芳烯获得的质子传导膜中, 形成该膜的共聚物形态为离子传导性聚合物链段 (A) 形成连续相。通过上述含磺酸的聚芳烯获得的质子传导膜优选为离子传导性聚合物链段 (A) 形成各向同性的连续相。另, 优选链段 (B) 形成非连续相。且, 链段 (B) 优选为形成与岛相近似的构造。

调制质子传导膜, 将该膜浸泡于 90℃ 的水 30 分钟时, 被其吸附的水中, 可通过如下方法制造: 每 1g 共聚物中具有 0.01 g ~ 3.0g 溶解温度为 -30 ~ 0℃ 的水的含磺酸的聚芳烯; 形态为离子传导性聚合物链段 (A) 形成连续相的含磺酸的聚芳烯; 链段 (A) 形成各向同性的连续相的含磺酸的聚芳烯; 链段 (B) 形成非连续相的含磺酸的聚芳烯; 链段 (B) 形成与岛相近似的构造的含磺酸的聚芳烯。

另, 含磺酸的聚芳烯优选为上述通式 (A) 表示的重复结构单元与上述通式 (B) 表示的重复结构单元相互共价结合的嵌段共聚物。

也可以向含磺酸基的聚芳烯添加防老化剂,优选为使用分子量 500 以上的位阻酚系化合物。通过添加防老化剂,可进一步提高作为电解质的耐久性。

本发明可以使用的位阻酚系化合物有,三乙二醇-双[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羟基苯)氟酸酯](商品名 IRGANOX 245)、1,6-己二醇双[3-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名 IRGANOX 259)、2,4-双-(n-辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二-t-丁基苯胺)-3,5-三吡嗪(商品名 IRGANOX 565)、赤藓醇基四[3-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名 IRGANOX 1010)、2,2-硫代-二亚乙基双[3-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名 IRGANOX 1035)、正十八碳醇-3-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(商品名 IRGANOX 1076)、N,N-己亚甲基双(3,5-二-t-丁基-4-羟基-苄基酯)(商品名 IRGANOX 1098)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯甲基)苯(商品名 IRGANOX 1330)、三-(3,5-二-t-丁基-4-羟基苯甲基)苯胺酯(商品名 IRGANOX 3114)、3,9-双{2-[3-(3-t-丁基-4-羟基-5-甲苯)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四恶螺[5.5]十一碳烷(商品名 Sumilizer GA-80)等。

本发明中,相对含磺酸基的聚芳烯 100 重量单位,位阻酚系化合物的优选使用量为 0.01~10 重量单位的量。

(质子传导膜)

如上所述，由链段(A)及链段(B)构成的共聚物制造质子传导膜时，例如，调制由该共聚物与有机溶剂构成的组合物，使用该组合物通过流延法，在基板上流延，通过薄膜状成形的流延法等制造薄膜的方法。

另，上述组合物除由链段(A)及链段(B)构成的共聚物以及有机溶剂以外，还可含有硫酸、磷酸等无机酸、含羧酸的有机酸和适量的水等。

组合物中的聚合物浓度与链段(A)及链段(B)构成的共聚物的分子量相关，但通常为5~40重量%、优选为7~25重量%。小于5重量%时，难厚膜化、且易生成气孔。另一方面，大于40重量%时，溶液粘度过高而不易薄膜化，且表面的光滑性变得不足。

本发明的组合物溶液粘度与共聚物的分子量和聚合物浓度相关，但通常为2,000~100,000mPa·s，优选为3,000~50,000mPa·s。小于2,000mPa·s时，加工时的溶液滞留性不良，会从基板流失。另一方面，大于100,000mPa·s时，因过高的粘度无法从模具押出，使用流延法的薄膜化变得困难。

组合物可以按规定的比率混合上述各成分，使用现有公知的方法，例如使用浪花碟盘(wave rotor)、均化器、搅拌器(disposer)、涂料调节器、球磨机等混合机混合而调制。

本发明所使用的有机溶剂有，甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、n-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基

-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2,2-甲基-1-丙醇、环己醇、二环己醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-甲基环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、4-甲基环己醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、甘油、*m*-甲(苯)酚、二乙二醇、二丙二醇、乳酸乙酯、*n*-丁酸丁酯、二丙酮醇、二恶烷、丁基醚、苯醚、异丙基乙醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、双(2-甲氧基乙烷)醚、双(2-乙氧基乙烷)醚、桉油素、甲苯乙醚、呋喃、四氢呋喃、茴香醚、苯乙醚、乙缩醛、丙酮、甲基乙酮、2-戊酮、3-戊酮、环戊酮、环己酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮、2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2-辛酮、甲酰酮、2,4,6-三甲苯氧化物、苯甲醛、乙酸乙酯、乙酸-*n*-丁酯、乙酸异丁酯、乙酸-*sec*-丁酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、3-甲氧丁基缩醛、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、 $\gamma$ -丁基内酯、2-甲氧乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、2-异丙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二甲基乙二醇、二甲基亚砷、二甲基砷、二乙基醚砷、乙腈、丁腈、硝基甲烷、硝基乙烷、2-硝基丙烷、硝基苯、苯、甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、*N*-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、四甲基尿素、1,3-二甲基-2-咪唑甲烷等,可以将这些的一种以上组合使用,其中一种以上的优选为,至少含有一种以上的由-O-、-OH、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>3</sub>-、-CN及-CO<sub>2</sub>-构成的基的有机溶剂。

上述基板有，聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜等，但并不局限于此，只要是通常的溶液流延法能使用的基板不管任何材料都可以，例如，塑料制、金属制，并无特殊限定。

上述利用流延法制成膜之后，在 30~160℃，优选为 50~150℃ 下干燥 3~180 分钟，优选为 5~120 分钟，获得薄膜（质子传导膜）。该干燥膜厚度通常为 10~100 μm，优选为 20~80 μm。干燥后，若膜中还残留溶剂时，可根据需要通过水萃取进行脱溶剂。

另，上述组合物除由链段（A）及链段（B）构成的共聚物以外，还可含有硫酸、磷酸等无机酸、含羧酸的有机酸和适量的水等。

本发明的质子传导膜可在如，可使用质子传导膜的一次性电池用电解质、再生电池用电解质、显示元件、各种传感器、信号传导媒介、固体电容、离子交换膜等中使用。

### 【实施例】

下面将以实施例为基础，对本发明进一步进行具体说明，但本发明并不局限于这些实施例。

在实施例中，如下述方法求得磺酸基当量、分子量及质子传导率。

#### 1. 磺酸基当量

将所得的含磺酸基聚合物水洗的水清洗至中性，充分清洗去除自由残留的酸，干燥后，称取规定的量溶解于 THF/水的混合溶剂而得到

酚酞，将其作为指示剂，用 NaOH 的标准溶液进行滴定，根据中和点求得磺酸基当量

## 2. 分子量的测定

不含磺酸基的聚芳烯重量平均分子量是，以四氢呋喃（THF）为溶剂，通过 GPC 求得以聚乙烯换算的分子量。含磺酸基的聚芳烯的分子量是，以添加了溴化锂和磷酸的 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）为溶剂，通过 GPC 求得以聚乙烯换算的分子量。

## 3. 膜中的溶解温度为 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的水分量的测定

将质子传导膜浸泡于  $90^{\circ}\text{C}$  的水 30 分钟后取出，在示差扫描热量计（Thermal Analyst 2000; DuPont Instruments 制造）中，以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降温到  $-100^{\circ}\text{C}$ ，再升温至  $200^{\circ}\text{C}$ 。从此时的水的溶解峰值的热量，算出每 1g 共聚物中的溶解温度为  $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$  的水分量。

[每 1g 共聚物中的溶解温度为  $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$  的水分量 (g/g) = (膜中的  $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$  的水的溶解热量 (J) / 水的溶解热量 (J/g) / 测定后的重量 (g) ]

## 4. 质子传导率的测定

交流电阻是，在 5mm 宽的短栅状质子传导膜试料的表面押放白金线 ( $f=0.5\text{mm}$ )，将试料放置在恒温恒湿装置中，以测定白金线间的交流阻抗而求得。即，在  $85^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 45% 的环境下及  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 50% 的环境下，测定 10KHz 交流电时

的阻抗。使用的电阻测定装置为, (株) NF 电路设计 BLOCK 制的 Chemical Impedance 测定装置, 恒温恒湿装置为 (株) YAMATO 科学制造的 JW241。白金线在 5mm 间隔中被押放了 5 条, 将线间距在 5~20mm 之间变化, 而测定交流电阻。根据线间距和电阻之间的斜率计算膜的电阻率, 从电阻率的倒数算出交流阻抗, 从该交流阻抗求得了膜的传导率。

电阻率  $R (\Omega \cdot \text{cm}) = 0.5 (\text{cm}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) \times \text{电阻线间斜率} (\Omega / \text{cm})$

#### [合成例 1]

##### (低聚物的调制)

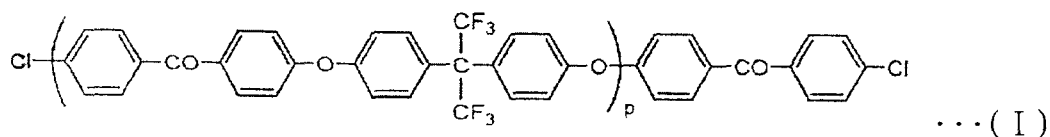
向安装有搅拌机、温度计、冷却管、Dean - Stark 管、导入氮的三向阀门的 1L 三口三角瓶添加 67.3g (0.20 摩尔) 的 2,2 - 双 (4 - 氯化苯) - 1,1,1,3,3,3 - 六氟丙烷、60.3g (0.24 摩尔) 的 4,4' - 二氯苯酮 (4,4' - DCBP)、71.9g (0.52 摩尔) 的碳酸钾、300mL 的 N,N - 二甲基乙酰胺 (DMAc)、150mL 的甲苯, 在油浴器中、氮气环境下加热搅拌, 在 130°C 下进行反应。将反应所生成的水与甲苯共沸通过 Dean - Stark 管去除到反应系之外而进行反应时, 约 3 小时后经确认几乎没有生成水。将反应温度从 130 慢慢提高到 150°C。然后, 在反应温度慢慢升高至 150°C 的过程中, 去除大部分甲苯, 在 150°C 下继续反应 10 小时后, 添加 10.0g (0.040 摩尔) 4,4' - DCBP, 再继续反应 5 小时。放置冷却得到的反应溶液后, 过滤去除副产物的无机化合物的沉淀物, 将过滤液添加到 4L 的甲醇中。将沉淀生成物过滤分离回收, 干燥后溶解于 300mL

的四氢呋喃。将其在 4L 的甲醇中再次沉淀，得到目标化合物 95g（回收率 85%）。

通过 GPC（THF 溶剂）求得的、以聚乙烯换算的、所得聚合物的重量平均分子量为 11,200。另，所得聚合物可溶于 THF、NMP、DMAc、环丁砜等，T<sub>g</sub> 为 110℃，热分解温度为 498℃。

所得化合物为式 (I) 表示的低聚物（以下，将称作“BCPAF 低聚物”）。

『化 21』



[合成例 2]

以新戊基为保护基的聚芳烯聚合物的调制

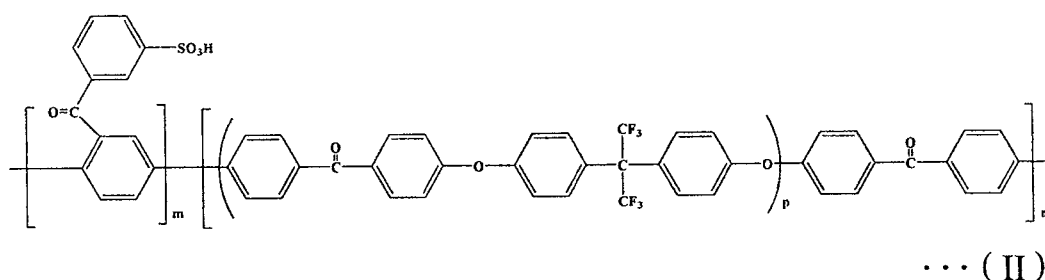
向安装有搅拌机、温度计、冷却管、Dean-Stark 管、导入氮的三向阀门的 1L 三口三角瓶，在氮气的条件下，添加 39.58g（98.64 毫摩尔）的 3-（2,5-二氯苯（甲）酰）苯磺酸新戊酯、和 15.23g（1.36 毫摩尔）的在合成例 1 中调制的 BCPAF 低聚物（M<sub>n</sub> = 11200）、1.67g（2.55 毫摩尔）的 Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、10.49g（40 毫摩尔）的 PPh<sub>3</sub>、0.45g（3 毫摩尔）的 NaI、15.69g（240 毫摩尔）的锌粉、390mL 的干燥 NMP。搅拌反应系的条件下加热（最终加热到 75℃）反应 3 小时。用 250mL 的 THF

稀释聚合反应液，搅拌 30 分钟，以 C 盐为过滤助剂，过滤，将滤液注入过量的 1500mL 甲醇，使其凝固。过滤收集凝固物，风干后再次溶解于 THF/NMP（分别 200/300mL）中，用过量的 1500mL 甲醇凝固析出。风干后，通过加热干燥得到目标物的、黄色纤维状的、被新戊基保护的、以砜衍生物构成的共聚物 47.0g（回收率 99%）。通过 GPC 测得的分子量  $M_n = 47,600$ 、 $M_w = 159,000$ 。

将 5.1g 上述所得的共聚物溶解在 60mL 的 NMP 中，加温至 90℃。向反应系同时添加 50mL 甲醇和 8mL 浓盐酸的混合物。形成悬浊状态，同时在温和的环流状态下，反应 10 分钟。设置蒸馏装置，将过量的甲醇蒸馏去除，得到淡绿色的透明溶液。将该溶液注入大量的水/甲醇（1:1 重量比），凝固聚合物后，直到清洗水的 pH 变 6 以上为止，用离子交换水清洗聚合物。通过上述所得聚合物的 IR 光谱以及离子交换容量的定量分析，磺酸酯基（ $-\text{SO}_3\text{R}^a$ ）是定量地转换为磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）的、具有下式（II）表示构造的聚合物。

通过 GPC 测得的、所得含磺酸基的聚芳烯共聚物的分子量  $M_n = 53,200$ 、 $M_w = 185,000$ ，磺酸基当量为 1.9meq/g。

〔化 22〕



## [合成例 3]

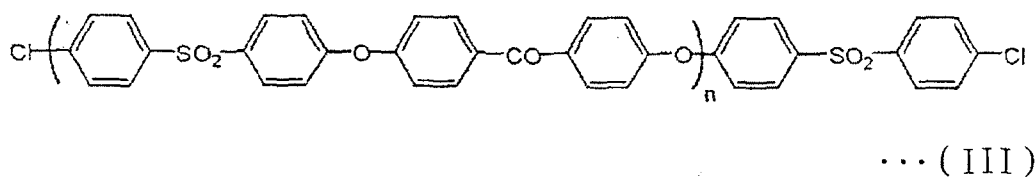
## (低聚物的合成)

使用 103.7g (0.48mol) 的 4,4'-二氯化苯酮 (4,4'-DHBP)、148.2g (0.52mol) 的 4,4'-二氯二苯砜 (4,4'-DCDS)、86.9g (0.63mol) 的碳酸钾、500mL 的 1,3-二甲基-2-咪唑甲烷 (DMI)、200mL 的甲苯, 与合成例 1 相同的步骤进行反应操作, 得到目标化合物 180g (回收率 78%)。

以 GPC (THF 溶剂) 求得的、以聚乙烯换算的、所得聚合物的数平均分子量为 13,700。另, 所得聚合物可溶于 NMP、DMAc、DMI 等, Tg 为 159°C, 热分解温度为 500°C。

所得化合物推定为具有式 (III) 表示的构造的低聚物 (以下将称作 "C 低聚物")。

## 『化 23』



## [合成例 4]

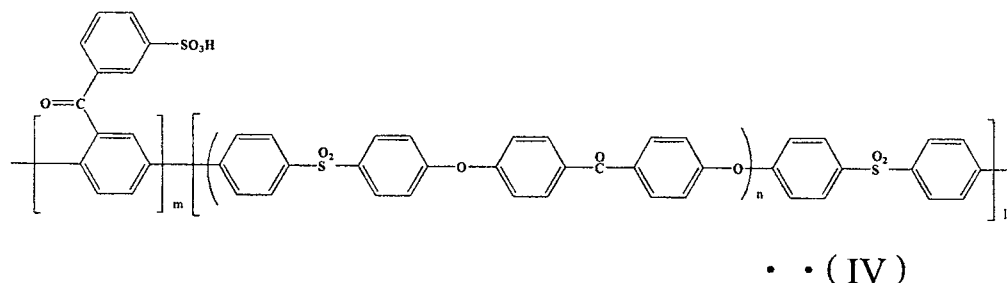
(以新戊基为保护基的聚芳烯聚合物的调制)

代替合成例 2 中的 BCPAF 低聚物 ( $M_n = 11,200$ ), 使用在合成例 3 所得的 C 低聚物 ( $M_n = 13,700$ ), 进行与合成例 2 相同的聚合、后处理。

用与合成例 2 同样的方法对上述所得的以新戊基为保护基的聚芳烯共聚物 (PolyAC-SO<sub>3</sub>neo-Pe) 进行脱保护反应, 根据这样得到的聚合物的 IR 谱及离子交换容量的定量分析得知, 磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R) 定量地转换成磺酸基 (-SO<sub>3</sub>H), 并具有下记式 (IV) 的构造。

通过 GPC 测定所得含磺酸基的聚芳烯的分子量为  $M_n = 55,200$ 、 $M_w = 188,000$ , 磺酸基当量为 1.9meq/g。

『化 24』



[合成例 5]

(低聚物的合成)

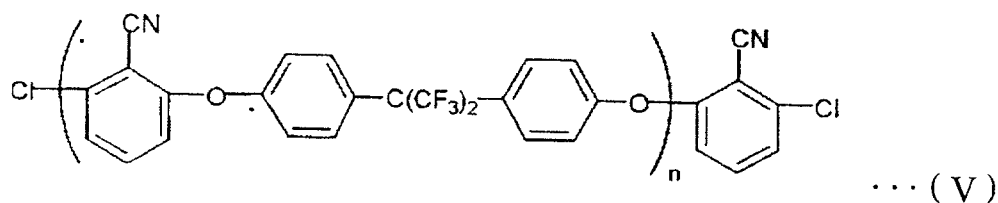
向安装有搅拌机、温度计、冷却管、Dean-Stark 管、氮导入管的 1L 三口三角瓶添加量取的 48.8g (284mmol) 的 2,6-二氯甲苯腈、89.5g (266mmol) 的 2,2-双(4-氯化苯)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、47.8g (346mmol) 的碳酸钙。充换氮气后, 添加 346mL 的环丁砜、173mL

的甲苯,进行搅拌。在油浴器中,在 150℃下对反应溶液进行加热环流。将反应生成的水用 Dean - Stark 管收集。3 小时后经确认几乎没有生成水时,通过 Dean - Stark 管将甲苯去除到反应系之外。反应温度慢慢提高到 200℃,继续搅拌 3 小时后,添加 9.2g (53mmol) 的 2,6 - 二氯甲苯腈、继续反应 5 小时。

放置冷却反应溶液后,添加 100mL 的甲苯稀释。过滤不溶于反应液的无机盐、将滤液注入到 2L 的甲醇中使生成物沉淀。过滤沉淀的生成物,并干燥后,溶解于 250mL 的四氢呋喃,再次将其注入到 2L 的甲醇中进行沉淀。过滤、干燥沉淀的白色粉末,得到目标物 109g。用 GPC 测定的平均分子量 (Mn) 为 9,500。

确认所得化合物为式 (V) 表示的低聚物。

『化 25』



[合成例 6]

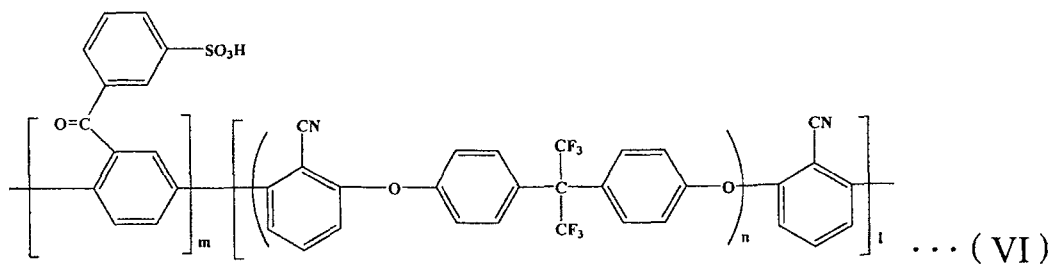
砒化聚芳烯的合成

向安装有搅拌机、温度计、氮导入管的 1L 三口三角瓶添加称取的 135.2g (337mmol) 的 3 - (2,5 - 二氯苯(甲)酰)苯磺酸新戊酯、和 48.7g (5.1mmol) 的在合成例 3 中调制的、式 (III) 表示的、Mn9,500 的低

聚物、6.71g (10.3mmol) 的双(三苯膦)二氯化镍、1.54g (10.3mmol) 的碘化钠、35.9g (137mmol) 的三苯膦、53.7g (821mmol) 的锌粉, 充填干燥氮气。在此添加 430mL 的 N,N-二烷基乙酰胺 (DMAc), 保持 80°C 的反应温度的同时继续搅拌 3 小时后, 添加 730mL 的 DMAc 进行稀释, 对不溶物进行过滤。

向安装有搅拌机、温度计、氮导入管的 2L 三口三角瓶倒入所得溶液, 在 115°C 下加热搅拌, 添加 44g (506mmol) 的溴化锂。搅拌 7 小时后, 将其注入 5L 的丙酮, 使生成物沉淀。接着, 用 1N 盐酸、纯水的顺序进行清洗后, 干燥获得目标聚合物 122g。所得聚合物的重量平均分子量 (Mw) 为 135,000。推定该聚合物为式 (VI) 表示的砒化聚芳烯。该聚合物的离子交换容量为 2.3meq/g。

### 『化 26』



### [实施例 1]

将 4g 合成例 2 所得的含磺酸基的聚芳烯、11.7g 的 1-甲氧基-2-丙醇、8.8g 的甲苯、以及 8.8g 的  $\gamma$ -丁基内酯加入到 50cc 的螺旋试管, 在波动旋转器上搅拌 24 小时, 得到了粘度 4,500cp 的均匀聚合物溶液。

将上述溶液在 PET 薄膜上，用棒材涂漆法流延，以 80℃ 下 30 分钟、以 120℃ 下 60 分钟，进行干燥，获得了膜厚 40 μm 的均匀且透明的固体电解质薄膜 A。将薄膜切成超薄切片，用硝酸铅染色后，使用日立制作所制造的 HF-100FA 透过型电子显微镜（以下称为“TEM”）观察了薄膜内部构造。

在 TEM 观察中，观察到链段（A）构成的领域与链段（B）构成的领域为各向同性地微相分离的状态。以链段（B）构成的领域形成与岛相近似的领域，以链段（A）构成的领域是没有基质、连接在网络上、贯穿膜连续的状态。另，使用图像处理软件（scion image）对 TEM 照片进行分析的结果是，构造的长周期为 25nm。质子传导膜中的溶解温度为 -30 ~ 0℃ 的水分量、传导率如表 1 及表 2 所示。

#### [实施例 2]

将 4g 合成例 2 所得的含磺酸基的聚芳烯以及 11.7g 的甲醇及 17.6g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮加入到 50cc 的螺旋试管，在波动旋转器上搅拌 24 小时，得到粘度 4000cp 的均匀聚合物溶液。

将上述溶液在 PET 薄膜上，用棒材涂漆法流延，以 80℃ 下 30 分钟、以 140℃ 下 60 分钟，进行干燥，获得了膜厚 40 μm 的均匀且透明的固体电解质薄膜 C。将薄膜切成超薄切片，用硝酸铅染色后，使用 TEM 观察薄膜内部构造。

在 TEM 观察中，观察到链段（A）构成的领域与链段（B）构成的领域为各向同性地微相分离的状态。观测到链段（A）构成的领域与

链段(B)构成的领域形成近似于共连续构造的构造。另,使用图像处理软件(scion image)对TEM照片进行分析的结果是,构造的长周期为29nm。

质子传导膜中的熔解温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的水分量、传导率如表1及表2所示。

### [实施例3]

将4g合成例6所得的含磺酸基的聚芳烯以及14.4g的甲醇及21.6g的N-甲基-2-吡咯烷酮加入到50cc的螺旋试管,在波动旋转器上搅拌24小时,得到了粘度4000cp的均匀聚合物溶液。

将上述溶液在PET薄膜上,用棒材涂漆法流延,以 $80^{\circ}\text{C}$ 下30分钟、以 $140^{\circ}\text{C}$ 下60分钟,进行干燥,获得了膜厚 $40\mu\text{m}$ 的均匀且透明的固体电解质薄膜C。将薄膜切成超薄切片,用硝酸铅染色后,使用TEM观察了薄膜内部构造。

在TEM观察中,观察到链段(A)构成的领域与链段(B)构成的领域为各向同性地微相分离的状态。观测到链段(A)构成的领域与链段(B)构成的领域形成近似于共连续构造的构造。另,使用图像处理软件(scion image)对TEM照片进行分析的结果是,构造的长周期为20nm。

质子传导膜中的熔解温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的水分量、传导率如表1及表2所示。

### [比较例 1]

将 4g 合成例 4 所得的含磺酸基的聚芳烯以及 11.7g 的甲醇及 17.6g 的 N-甲基-2-吡咯烷酮加入到 50cc 的螺旋试管,在波动旋转器上搅拌 24 小时,得到了粘度 4,300cp 的均匀聚合物溶液。

将上述溶液在 PET 薄膜上,用棒材涂漆法流延,以 80℃下 30 分钟、以 140℃下 60 分钟,进行干燥,获得了膜厚 39 μm 的均匀且透明的固体电解质薄膜 C。将薄膜切成超薄切片,用硝酸铅染色后,使用 TEM 观察了薄膜内部构造。

在 TEM 观察中,观察到链段(A)构成的领域与链段(B)构成的领域为各向同性地微相分离的状态。观测到链段(B)构成的领域形成连续相,包围链段(A)构成的领域,使链段(A)构成的领域形成非连续相的状态。另,使用图像处理软件(scion image)对 TEM 照片进行分析的结果是,构造的长周期为 50nm。

质子传导膜中的溶解温度为 -30~0℃的水分量、传导率如表 1 及表 2 所示。

[表 1]

	聚合物	溶剂的重量组成 (%)	溶解温度为 -30 ~ 0 °C 的水分量 (g/g)
实施例 1	合成例 2	1-甲氧基-2-丙醇/甲苯/ γ-丁基内酯(40/30/30)	0.83
实施例 2	合成例 2	甲醇/N-甲基-2-吡咯烷酮 (40/60)	0.48
实施例 3	合成例 6	甲醇/N-甲基-2-吡咯烷酮 (40/60)	0.30
比较例 1	合成例 4	甲醇/N-甲基-2-吡咯烷酮 (40/60)	0.009

[表 2]

	传导率 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )					
	85°C/ 45%	25°C/ 50%	5°C/ 50%	0°C/ 50%	-10°C/ 50%	-20°C/ 50%
实施例 1	$2.5 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$
实施例 2	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$
实施例 3	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$
比较例 1	$1.5 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$