

發明專利說明書

200530273

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92136003

※ 申請日期：92-11-23

※IPC 分類：108F14/18

一、發明名稱：(中文/英文)

具芳族磺交聯之聚合物電解質

POLYMER ELECTROLYTE WITH AROMATIC SULFONE
CROSSLINKING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商 3M 新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

卡洛林 A 貝提斯

BATES, CAROLYN A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市 3M 中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 景乃勇

JING, NAIYONG

2. 麥克 安德魯 雅卓希特

YANDRASITS, MICHAEL ANDREW

3. 史蒂芬 約瑟夫 漢拉克

HAMROCK, STEVEN JOSEPH

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年11月24日；10/720,906

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

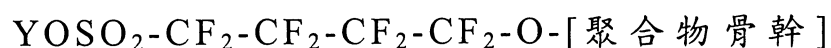
本發明係有關一種獲得具有磺酸側基之交聯聚合物的方法，係透過磺酸基或其先質與芳族交聯劑或芳族的交聯側基行交聯反應形成芳族磺的方式。可利用該等交聯聚合物製造可用於電解電池(像是燃料電池)的聚合物電解質薄膜(PEM)。

【先前技術】

四氟乙烯(TFE)和化學式為： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 之共單體的共聚物為已知，並且由位於德拉瓦州，威明頓市的杜邦化學公司以磺酸的形式販售，商品名為Nafion®，也就是含會被水解為 HSO_3^- 的端基 FSO_2^- 。Nafion®一般係用來製造用於燃料電池中的聚合物電解質薄膜。

四氟乙烯(TFE)和化學式為： $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 之共單體的共聚物為已知，並且係以磺酸的形式使用，也就是含會被水解為 HSO_3^- 的端基 FSO_2^- ，係用來製造用於燃料電池中的聚合物電解質薄膜。

2002年12月19日申請之美國專利申請案第10/325,278號揭示厚度為90微米或90微米以下，並且包含一聚合物的聚合物電解質薄膜，該聚合物包含一高度氟化的骨幹，和如下化學式之重覆出現的側基：



此處Y為 H^+ 或單價的陽離子，像是鹼金屬陽離子。該薄

膜通常為一種澆鑄薄膜。該聚合物的水合量通常大於22,000。該聚合物的當量重量通常為800-1200。

國際專利申請案公開號WO 01/27167據稱係揭示一種具有親水性官能基(其係與氟化的交聯基團行交聯反應)的交聯氟碳聚合組合物。

美國專利申請公開案第2003/0032739號揭示由一或一個以上聚合物組成的共價交聯聚合物或聚合物薄膜，其可能帶有陽離子交換基團的先質，其交聯為透過聚合物上的亞磺酸鹽基團-SO₂Me和交聯劑的反應，該交聯劑可包括鹵芳烴，以形成一交聯橋，其可包括：聚合物-SO₂-伸芳基-SO₂-聚合物。

美國專利第6,090,895號揭示製造可作為離子導電薄膜之酸性交聯聚合物的方法，像是交聯的磺化聚醚酮，磺化聚砜，磺化聚苯乙烯，和其它的酸性聚合物，涉及和可產生一酸性官能基之物種的交聯反應。交聯劑較佳為利用轉換酸基為鹽亞胺官能基的方式和酸官能基鍵結，由於其中N-H鍵的酸性，使其得以抵消因為酸基團佔據所損失的酸性，如此可保有薄膜的導電性，同時對薄膜的強度和抗膨脹的現象都有其助益。

美國專利申請公開案第2003/0092940號揭示製造芳族-鹽亞胺和芳族-次甲基叁磺鹽基物種的方法，係透過芳族物種和化學式為： $(X-SO_2-)_m-QH-(-SO_2-R_1)_n$ 的反應物反應而得，其中Q為C或N；其中每一X係各別選自鹵素，通常為F或Cl；其中每一R₁各別選自脂肪族和芳族基團，其可以是或不是

直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代；其中 m 大於0；其中當 Q 為 N 時， $m+n=2$ ；以及其中當 Q 為 C 時， $m+n=3$ 。 Ar 可衍生自一芳族聚合化合物。此外，該參考文獻亦揭示化學式為： $(Ar-SO_2-)_m-QH-(-SO_2-R_1)_n$ 的化合物，其中 R_1 包含一高酸性基團，係選自磺酸，羧酸和膦酸，且 Ar 衍生自一芳族化合物。

【發明內容】

本發明提供交聯聚合物和製造交聯聚合物的方法，其製法包含步驟：a)提供一包含側基的高度氟化聚合物，該側基包括化學式為 $-SO_2X$ 的基團，其中 X 係各別選自 F ， Cl ， Br ， I ， $-OH$ 或 $-O-SO_2R^2$ ，其中 R^2 為一包含1-18個碳原子之可經取代的脂肪族基；和b)令該聚合物與化學式為 Ar_nR^1 的交聯劑反應，其中每一 Ar 係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代，其中 R^1 為一直接的鍵或一芳族或脂肪族的連接基團，且其中 R^1 可為直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代，而此處 n 至少為2，以形成包含化學式為 $(-SO_2Ar)_nR^1$ 單元的交聯物。一具體實施例中，該聚合物包含包括 $-SO_2F$ 的側基，並且至少一部份的該 $-SO_2F$ 基團會被轉換為 $-SO_2Cl$ 或 $-SO_2-O-SO_2R^2$ ，以為反應之用。一具體實施例中，該聚合物於交聯前會先形成一薄膜，該薄膜典型為具有90微米或90微米以下的厚度。交聯後，基本上剩餘的 $-SO_2X$ 基會被轉換為磺酸基。

本發明之另一層面為提供一高度氟化的交聯聚合物，包

含：一骨幹，包括磺酸基團的側基，和包括化學式為 $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$ 的單元的交聯物，其中每一 Ar 係各別選自包含 6-24 個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代，其中 R^1 為一直接的鍵或芳族或脂肪族的連接基團，其中 R 可為直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代，而此處 n 至少為 2。某一具體實施例中，該聚合物為一聚合電解質薄膜，典型為具有 90 微米或 90 微米以下的厚度。典型的側基包括化學式為 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ 的基團和化學式為 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 的基團。

本發明之又一層面為提供製造一交聯聚合物的方法，該方法包含步驟：a) 提供一包含第一側基和第二側基的高度氟化聚合物，該第一側基包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{X}$ 的基團，其中每一 X 係各別選自 F, Cl, Br, I, $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ，其中 R^2 為一包含 1-18 個碳原子之可經取代的脂肪族基，並且該第二側基包含基團 -Ar，其中每一 Ar 係各別選自包含 6-24 個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代；和 b) 讓該聚合物進行反應，以於該第一和第二側基間形成包含化學式為 $-\text{SO}_2\text{Ar}-$ 之單元的交聯物。一具體實施例中，該聚合物包含第一側基，該第一側基包括 $-\text{SO}_2\text{F}$ ，並且至少一部份的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團會被轉換為 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 或 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ 以為反應之用。一具體實施例中，該聚合物於交聯前會先形成一薄膜，該薄膜典型為具有 90 微米或 90 微米以下的厚度。交聯後，基本上剩餘的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基會被轉換為磺酸基。

另一層面中，本發明係提供一高度氟化的交聯聚合物，

包含：一骨幹，包括磺酸基團的側基，和包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{Ar}-$ 的單元的交聯物，其中每一 Ar 係各別選自包含 6-24 個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代。某一具體實施例中，該聚合物為一聚合電解質薄膜，典型為具有 90 微米或 90 微米以下的厚度。典型的側基包括化學式為 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ 的基團和化學式為 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 的基團。

本申請案中：

聚合物的 "當量重量" (EW) 表示可中和一當量鹼之該聚合物的重量；

聚合物的 "水含量" (HP) 為一薄膜中存在每當量的磺酸基團中，被該薄膜吸收之水的當量 (莫耳) 數乘以該聚合物的當量重量；以及

"高度氟化" 表示含氟量等於或超過 40 重量%，典型為等於或超過 50 重量%，更典型者為等於或超過 60 重量%；以及

"經取代" 代表對一化學物種而言，被習用不會對所希產物或方法產生干擾的取代基所取代，例如該等取代基可為烷基，烷氧基，芳基，苯基，鹵素 (F, Cl, Br, I)，氰基，硝基，等等。

【實施方式】

簡言之，本發明提供一種獲得具有磺酸側基之交聯聚合物的方法，係透過磺酸基或其先質與芳族交聯劑或芳族的交聯側基行交聯反應形成芳族磺的方式。可利用該等交聯聚合物製造可用於電解電池 (像是燃料電池) 的聚合物電解

質薄膜 (PEM)。

由根據本發明交聯聚合物製得的聚合物電解質薄膜 PEM 可用來製造用於燃料電池的薄膜電極配件 (MEA)。薄膜電極配件為一質子交換膜燃料電池 (像是氫燃料電池) 的主要元件。燃料電池為電化學電池，其可透過像是氫的燃料和像是氧的氧化劑的催化組合製造出可用的電力。典型的 MEA 包括聚合物電解質薄膜 (PEM) (亦已知為一離子導電薄膜 (ICM))，其功能上可作為一固態電解質。讓 PEM 的某一面和陽極電極層接觸，另一面則和陰極電極層接觸。每個電極層包括電化學觸媒，典型為包含鈀金屬。氣相擴散層 (GDL) 有助於輸送氣體進出陽極和陰極的電極材料，並且可使電流導電。該氣相擴散層也可稱之為一流體輸送層 (FTL)，或為一擴散器/電流收集器 (DCC)。陽極和陰極電極層可用於呈觸媒油墨形態的氣相擴散層 GDL 上，而所得經塗覆的氣相擴散層 GDL 和聚合物電解質薄膜 PEM 被夾在中間，形成一五層的薄膜電極配件。另擇該陽極和陰極電極層可用於呈觸媒油墨形態之聚合物電解質薄膜的反面，所得經觸媒塗覆的薄膜 (CCM) 和兩個氣相擴散層被夾在中間，形成一五層的薄膜電極配件 MEA。該五層的薄膜電極配件依續為：陽極氣相擴散層，陽極電極層，聚合物電解質薄膜，陰極電極層，和陰極氣相擴散層。一典型的聚合物電解質薄膜電池中，質子會透過氫的氧化反應於陽極處形成，並且會越過該聚合物電解質薄膜被輸送到陰極，以和氧反應，致使電流流動於連結電極的外電路中。該聚合

物電解質薄膜形成介於反應氣體間之一耐久，無孔，不具導電性的機械式障礙物，此外其亦可很輕易地讓 H^+ 離子通過。

待交聯的聚合物包含一骨幹，其為支鏈型或非支鏈型，然而基本上為非支鏈型者。該骨幹經氟化，典型為經高度氟化，更具代表性的為經全氟化者。該骨幹可包含衍生自四氟乙烯(TFE)的單元，通常也就是 $-CF_2-CF_2-$ 單元，和衍生自共單體的單元，典型為包括至少一種化學式為 $CF_2=CY-R^{10}$ 的單元，此處Y典型為F，但也可以是 CF_3 ，而 R^{10} 為一第一側基，其包括化學式為 $-SO_2X$ 的基團，其中X係選自F，Cl，Br，I， $-OH$ 或 $-O-SO_2R^2$ ，其中 R^2 為一包含1-18個碳原子之可經取代的脂肪族基。此處 $-SO_2X$ 為磺醯鹵，X最佳為F。另一具體實施例中，第一側基 R^{10} 可以接枝的方式被加入骨幹中。第一側基 R^{10} 典型為經高度氟化者，尤佳為經全氟化者。 R^{10} 可以是芳族或非芳族。 R^{10} 典型為 $-R^{11}-SO_2X$ ，此處 R^{11} 為包含1-15個碳原子和0-4個氧原子的支鏈或非支鏈型的全氟烷基或全氟醚基。 R^{11} 典型為 $-O-R^{12}-$ ，其中 R^{12} 為包含1-15個碳原子和0-4個氧原子的支鏈或非支鏈型的全氟烷基或全氟醚基。 R^{11} 尤佳為 $-O-R^{13}-$ ，其中 R^{13} 為包含1-15個碳原子的全氟烷基。 R^{11} 的實例包括：

$-(CF_2)_n-$ 此處n為1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12，13，14或15

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n$ 此處n為1，2，3，4，或5

$(-CF(CF_3)CF_2-)_n$ 此處n為1，2，3，4，或5 $(-CF_2CF(CF_3)-)_n-$

CF_2 -此處 n 為 1, 2, 3 或 4

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 此處 n 為 1, 2, 3, 4, 5, 6 或 7

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 此處 n 為 1, 2, 3, 4, 或 5

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ 此處 n 為 1, 2 或 3

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n$ 此處 n 為 1, 2, 3, 4, 或 5

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n$ 此處 n 為 1, 2 或 3

$(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$ 此處 n 為 1, 2, 3, 4 或 5

$(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n$ 此處 n 為 1, 2 或 3

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 此處 n 為 1, 2, 3 或 4

$(-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 此處 n 為 1, 2 或 3

$(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 此處 n 為 1, 2, 3 或 4

$(-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_n-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2$ - 此處 n 為 1, 2 或 3

$-\text{O}-(\text{CF}_2)_n$ - 此處 n 為 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 或 14

R^{10} 典型為 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}$, 而最佳為 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{X}$ 。聚合反應期間, 最典型的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基團為 $-\text{SO}_2\text{F}$, 也就是 X 為 F 。在氟聚合物被使用作為一聚合物電解質之前的某一時點, $-\text{SO}_2\text{X}$ 基本上會轉換為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。可以任何適當的方式合成具有第一側基 R^{10} 的氟單體, 包括美國專利第 6,624,328 號中所揭示的方法。

該聚合物可以任何適當的方法製得, 包括乳液聚合法, 擠出聚合法, 於超臨界二氧化碳中的聚合反應, 溶液或懸浮液聚合法等等, 包括 2003 年 10 月 30 日申請之美國專利申

請案第10/697,768號[律師檔案編號為58585US002]和該申請案中所述之參考資料中所揭示的方法。

聚合反應期間當 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基為 $-\text{SO}_2\text{F}$ 時，某些 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團在交聯以前或可轉換成為較具反應性的基團，像是 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ， $-\text{SO}_2\text{Br}$ ， $-\text{SO}_2\text{I}$ 或 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ，其中 R^2 為包含1-18個碳原子之可經取代的脂肪族基團，尤佳為包含1-8個碳原子，而最佳為甲基或乙基。介於1到50%的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團通常會被轉換為較具反應性的基團。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團可以任何適當的方式轉換。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團可以任何適當的方式轉換為 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基。這種方法之一為利用一適當的還原劑(像是肼或像是巰基乙醇的硫醇)將 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基還原成 $-\text{SO}_2\text{H}$ ，接著用次氯酸鹽將其轉換為 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 。這種方法的另一種為使用吡啶觸媒，讓 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團和草醯氯於無水的甲苯中反應，轉換為 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團可以任何適當的方式轉換為 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ 基。這種方法之一為和 $\text{R}^2-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ 作交換而轉換，例如轉換為 $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ 。這種方法的另一種為讓 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團和 $\text{R}^2-\text{SO}_3\text{H}$ 與 P_2O_5 反應而轉換。

本發明之一具體實施例中，該聚合物另外包含包括 $-\text{Ar}$ 基團的第二側基，其中每一 Ar 係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代。典型的 Ar 基包括苯基，萘基，蒽基，苯蒽基，聯苯基，三聯苯，芴基，吲哚基，熒蒽基，吡啶基，普爾基(puryl)等等。當存在有取代基時，其等通常為電子供給取代基，像是烷氧基，羥基，胺，烷基等等。可利用和像是 $\text{CF}_2=\text{CY}-\text{R}^{20}$ 之單

體的三聚作用，將第二側基併入該聚合物中，此處Y通常為F，但也可以是CF₃，而此處R²⁰為第二側基。另一具體實施例中，可利用接枝的方式將第一側基R²⁰加入骨幹中。第二側基R²⁰可為化學式-R¹¹-Ar，此處R¹¹如上文所述。本發明之該具體實施例中，該聚合物係以連結第一和第二側基的方式交聯。如下所述，也可以添加其他的交聯劑，但並非必要者。該聚合物中所存在第二側基的數目(莫耳量)小於第一側基者，相對第一側基的量通常為低於90%，而尤佳為低於50%。

本發明之一具體實施例中，該聚合物與一化學式為Ar_nR¹的交聯劑反應而交聯，其中Ar係如上所述，其中R¹為一直接的鍵或芳族或脂肪族的連接基團，其中R¹可為直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代，且此處n至少為2，n通常為2-4，尤佳為2-3，而最佳為2。R¹通常包含1-120個碳，氧或氮原子，但如果是聚合型的話，則可以更大。R¹通常為脂肪族。R¹尤佳為一直鏈或支鏈的伸烷基，包含1-20個碳或氧原子的烷氧基或聚醚基。R¹也可以是一種聚合物或低聚物，特別是當n為比較大的數目時，例如大於4。R¹通常為經氟化，尤佳為高度氟化，而最佳為全氟化。當R¹為一直接鍵時，n一定等於2，並且交聯劑為Ar-Ar，例如聯苯。通常R¹是透過氧原子和每一個Ar連接。通常R¹是-O-R³-O-，此處R³為包含1-18個碳或氧原子的脂肪族連接基，尤佳為包含1-8個碳或氧原子。根據本發明之交聯劑的實例包括：二苯醚，二苯氧烷，二苯氧醚，

二苯氧聚醚等等。

交聯劑和聚合物可以任何適當的方法混合，包括混合於溶液或懸浮液中，捏和，碾磨等等。和聚合物混合之交聯劑用量的選擇為必須使得所得交聯聚合物符合下述水合量和當量重量的參數值。

本發明之一具體實施例中，該聚合物或聚合物/交聯劑摻合物在交聯之前會先形成一薄膜。可使用任何適當形成薄膜的方法。該聚合物通常是由一懸浮液澆鑄而得。可使用任何適當的澆鑄方法，包括棒塗覆，噴霧塗覆，縫隙塗覆，刷塗覆等等。另擇，此等薄膜可於一熔化製程中(像是擠製)，由平滑的聚合物形成。之後，薄膜可加以退火。該薄膜的厚度通常為90微米或以下，尤佳為60微米或以下，而最佳為30微米或以下。一個比較薄的薄膜對離子通行而言較不具阻力。在燃料電池使用中，這會導致比較冷的操作環境以及較大輸出的可利用電能。比較薄的薄膜必定是由在使用時可維持其結構完整性的材質製作。

交聯反應可以任何適當的方法進行。通常反應的完成需使用熱，一般為使用160°C或以上的溫度。通常可併用像是路易士酸的觸媒。交聯聚合物的步驟可全部或部份發生在薄膜退火期間，或是和所有的退火步驟分開進行。交聯步驟中會形成化學式為： $-\text{SO}_2\text{Ar}-$ 的芳族磺基。使用交聯劑時，所得交聯物會包含化學式為 $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$ 的單元。在第一和第二側基連結形成交聯物的情況下，其包含化學式為 $-\text{SO}_2\text{Ar}-$ 的單元。

交聯後，側基剩餘的含硫官能基可以任何適當的方法轉換為磺酸的形式。可透過水解的方法轉換磺醯鹵基團。一典型方法中，係將聚合物浸入一強鹼水溶液中，然後予以酸化。一典型具體實施例中，係將聚合物薄膜於80℃下浸入溶於水中之15%的KOH 1小時，之後於80℃下用20%的硝酸清洗兩次，然後放入去離子水中沸騰兩次。可透過水解，轉換磺醯基無水物基團，其中伴隨移除剩餘的 R^2-SO_3H 基團。

酸官能的側基含量通常需足夠讓水含量(HP)大於15,000，較佳為大於18,000，尤佳為大於22,000，而最佳為大於25,000。通常，較高的HP和較高的離子導電性是有關連的。

酸官能的側基含量通常需足夠讓當量重量(EW)小於1200，較佳為小於1100，尤佳為小於1000，而最佳為小於900。

另一具體實施例中，交聯前，聚合物或聚合物/交聯劑的摻合物可能被吸入一多孔性的撐體基質中，通常為薄膜的形式，其厚度為90微米或90微米以下，尤佳為60微米或60微米以下，而最佳為30微米或30微米以下。可使用任何適當的方法將該聚合物吸入該撐載基質的孔洞中，包括使用過大的壓力，抽真空的方式，毛細作用，沉浸方式等等。該聚合物一旦和脒基團反應就會被埋入基質中。可使用任何適當的撐載基質。通常該撐載基質是不導電的。該撐載基質通常由氟聚合物組成，其較佳為全氟者。基質通常包

括多孔性的聚四氟乙烯(PTFE)，像是雙軸延伸的PTFE網。

可理解地是，根據本發明方法製得薄膜的化學結構，交聯結構，交聯的配置，酸官能基的配置等等和以其他方法製造者皆不相同。

本發明可用來製造用於電解電池(像是燃料電池)中的聚合物電解質薄膜。

本發明之各種修飾和改變對嫺熟本技藝人士而言皆為顯而易知，不會偏離本發明的範圍和原則，並且應可以瞭解地是，本發明不應被不合理地限制於上文所述之說明性的具體實施例。

五、中文發明摘要：

提供一種獲得具有磺酸側基之交聯聚合物的方法，其係透過磺酸基或其先質與芳族交聯劑或芳族的交聯側基行交聯反應形成芳族磺。可利用該等交聯聚合物製造可用於電解電池(像是燃料電池)的聚合物電解質薄膜(PEM)。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製造交聯聚合物的方法，包含以下步驟：

a) 提供一包含側基的高度氟化聚合物，該側基包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{X}$ 的基團，其中每一 X 係各別選自 F ， Cl ， Br ， I ， $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ，其中 R^2 為一包含1-18個碳原子之可經取代的脂肪族基；和

b) 令該聚合物與化學式為 Ar_nR^1 的交聯劑反應，其中每一 Ar 係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代，其中 R^1 為一直接的鍵或芳族或脂肪族的連接基團，其中 R^1 可為直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代，且此處 n 至少為2，以形成交聯物。

2. 如請求項1之方法，其中該交聯物包括化學式為 $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$ 的單元。

3. 一種製造交聯聚合物的方法，包含以下步驟：

a) 提供一包含第一側基和第二側基的高度氟化聚合物，該第一側基包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{X}$ 的基團，其中每一 X 係各別選自 F ， Cl ， Br ， I ， $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$ ，其中 R^2 為一包含1-18個碳原子之可經取代的脂肪族基，並且該第二側基包含基團 $-\text{Ar}$ ，其中每一 Ar 係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一 Ar 可經取代；和

b) 令該聚合物進行反應，以於第一和第二側基間形成交聯物。

4. 如請求項3之方法，其中該交聯物包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{Ar}-$

的單元。

5. 如請求項1-4中任一項之方法，其中該方法在該步驟b)之前另外包含以下步驟：

c) 該聚合物被形成為一薄膜。

6. 如請求項1-5中任一項之方法，其中該方法在該步驟b)之前另外包含以下步驟：

d) 轉換所有剩餘化學式為 $-\text{SO}_2\text{X}$ 的基團為磺酸基。

7. 如請求項1-6中任一項之方法，其中步驟a)提供一高度氟化的聚合物，包含以下步驟：

e) 提供一包含側基的高度氟化聚合物，該側基包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{F}$ 的基團；和

f) 將至少一部份的該 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基團轉換為 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 。

8. 一種高度氟化的交聯聚合物，包括：一骨幹，包括磺酸基團的側基，和包括化學式為 $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$ 單元的交聯物，其中每一Ar係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一Ar可經取代，其中 R^1 為一直接的鍵或芳族或脂肪族的連接基團，其中 R^1 可為直鏈，支鏈，環狀，雜原子，聚合型，經鹵化，經氟化或經取代，且此處n至少為2。

9. 一種高度氟化的交聯聚合物，包括：一骨幹，包括磺酸基團的側基，和包括化學式為 $-\text{SO}_2\text{Ar}$ 單元的交聯物，其中每一Ar係各別選自包含6-24個碳原子或氮原子的芳族基團，且其中每一Ar可經取代。

10. 一種聚合物電解質薄膜，包含如請求項9之高度氟化的交聯聚合物。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)