

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97149863

※ 申請日期： 97.12.19

※IPC 分類：

G07C 317/14 (2006.01)

G07C 321/28 (2006.01)

G07F 14/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

可交聯單體

CROSSLINKABLE MONOMER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克 葛瑞特 羅夫斯
ROELOFS, MARK GERRIT
2. 馬克 F 堤斯雷
TEASLEY, MARK F.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 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；2007年12月20日；61/015,249

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】

本文描述一種可用作形成可交聯聚合物之單體的三氟苯乙烯化合物。

【先前技術】

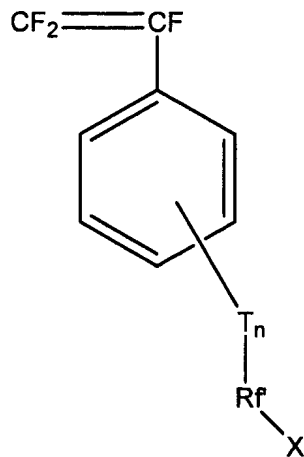
與慣用動力源相比，期望聚合物電解質膜燃料電池 (PEMFC) 可提供較高效率、較少環境污染物及較低運轉及維護成本。PEMFC 之一重要元件為聚合物電解質膜 (PEM)。可用作 PEMFC 中之膜材料的潛在候選物之範圍受許多要求限制，包括化學穩定性、熱穩定性及機械穩定性、高離子傳導性及低反應物滲透性。已在磺酸功能化聚合物之使用方面取得進展，包括諸如 Nafion[®] 全氟磺酸膜之膜。

可藉由降低磺酸功能化聚合物之當量重量來改良該等聚合物之傳導性，此舉正是改良燃料電池性能所需要的。目前，質子交換膜 (諸如 Nafion[®] 全氟磺酸膜) 受到之限制在於，在其失去其成膜特性之前或在其顯示過度水膨脹之前，其當量重量可降低之程度。較低當量重量之離聚物不具有賦予其膜完整性所需之結晶性及其在水中之抗膨脹性或甚至抗溶解性。

對適用於諸如燃料電池等應用中之傳導膜仍存在需要，該等膜應顯示出良好離子傳導性同時維持良好結晶性及水合作用，以及高溫下的化學穩定性、熱穩定性及機械穩定性。

【發明內容】

本文揭示一種式IV之化合物：



IV

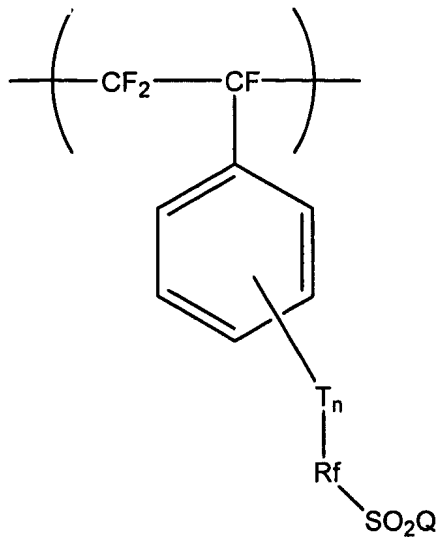
其中：Rf'為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；
T為S、SO或SO₂；n為0或1；且X為Br或Cl。

本文亦揭示一種由該化合物製備之共聚物。

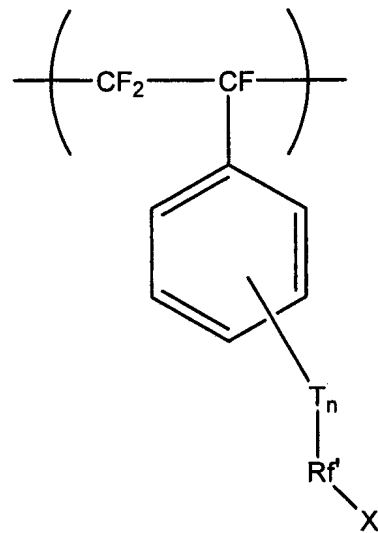
【實施方式】

本文描述一種可用於形成用作陽離子交換樹脂之聚合物及共聚物的三氟苯乙烯化合物。該陽離子交換樹脂適用於製造用於諸如燃料電池之電化電池的質子交換膜且可在任何需要陽離子交換能力(cation-exchange capacity)之應用中使用。該等樹脂亦可用作電解質；電極黏合劑；以鋰鹽之形式用於鋰電池中；及用於任何需要電荷轉移現象之應用中，諸如發光顯示器之元件。

一種可藉由本文所述之三氟苯乙烯化合物製備之共聚物包含式(I)及式(II)之重複單元



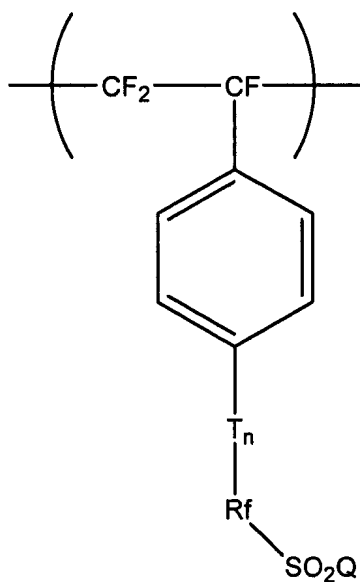
I



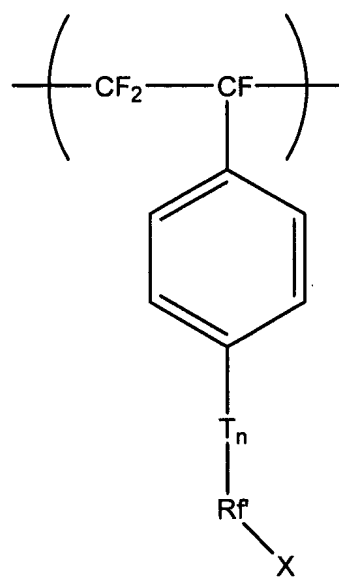
II

其中：Rf及Rf'獨立地為視情況含有氧或氟之直鏈或支鏈全氟伸烷基；T獨立地為S、SO或SO₂；n為0或1；X為Br或Cl；且Q為F、Br、Cl或OM，其中M為單價陽離子。

該等側基(pendant group)獨立地位於如所指出之該等環的任何開價(open valence)處。在一實施例中，式(I)及(II)為式(Ia)及(IIa)：



Ia



IIa

"全氟化伸烷基"意謂含有藉由單鍵連接之碳及氟的二價

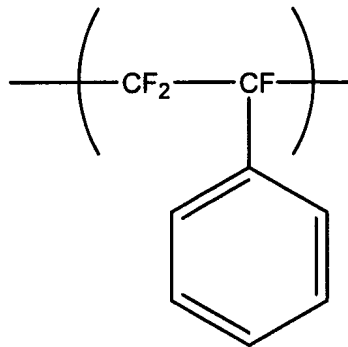
基團，其視情況經醚氧或其他鹵素取代，且含有兩個接至不同碳原子之自由價 (free valence)。通常，Rf及Rf'係獨立地選自由以下各基組成之群： $(CF_2)_r$ ，其中 $r=1$ 至 20； $(CF_2CF_2)_rOCF_2CF_2$ ，其中 $r=0$ 至 6；及 $(CF_2CF(CF_3)O)_rCF_2CF_2$ ，其中 $r=1$ 至 8；更常見地，Rf及Rf'係獨立地選自由 $(CF_2)_r$ 組成之群，其中 $r=1$ 至 4。通常 Q 為 F；X 為 Br；M 為 H；n 為 1 且 T 為 S 或 SO_2 。

術語"共聚物"意欲包括具有兩個或兩個以上不同重複單元的寡聚物及聚合物。一種具有衍生自第一不飽和單體 "A" 及第二不飽和單體 "B" 之重複單元的共聚物將具有重複單元 (-A-) 及 (-B-)。本文所描述之共聚物可為無規或嵌段共聚物。

聚合物中單體單元之數目的實際上限部分地由聚合物在一特定溶劑或一類溶劑中之所需溶解度決定。聚合物之分子量隨單體單元之總數目的增加而增加。分子量之增加通常將導致聚合物在特定溶劑中之溶解度降低。此外，在一實施例中，在聚合物於一給定溶劑中變得大體上不溶時之單體單元數目部分地依賴於該單體之結構。在一實施例中，在共聚物於一給定溶劑中變得大體上不溶時之單體單元數目部分地依賴於共聚單體之比率。例如，若包含可撓性單體之聚合物在聚合過程中變得過硬，則所產生之聚合物可能在有機溶劑中變得大體上不溶。另一實例為在包含若干單體之共聚物中當較硬單體單元與可撓性單體單元之比率過大時，則該共聚物可能在有機溶劑中變得大體上不

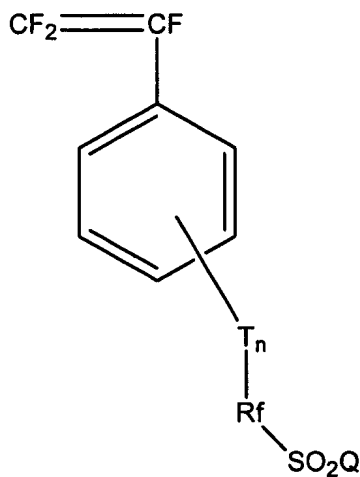
溶。對於聚合物分子量、聚合物及共聚物之組成、及溶劑的選擇處於熟習此項技術者之能力範圍內。

該共聚物可另外含有其他重複單元以對該聚合物之電特性、機械特性或化學性質進行改質。可併入之一適合之重複單元如式(VII)所示

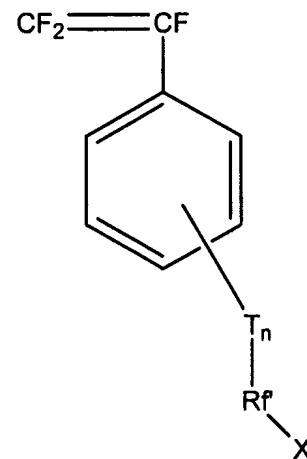


VII

可用於形成本文所描述之聚合物的適合之單體為該等重複單元之不飽和類似物，諸如式(III)及(IV)：



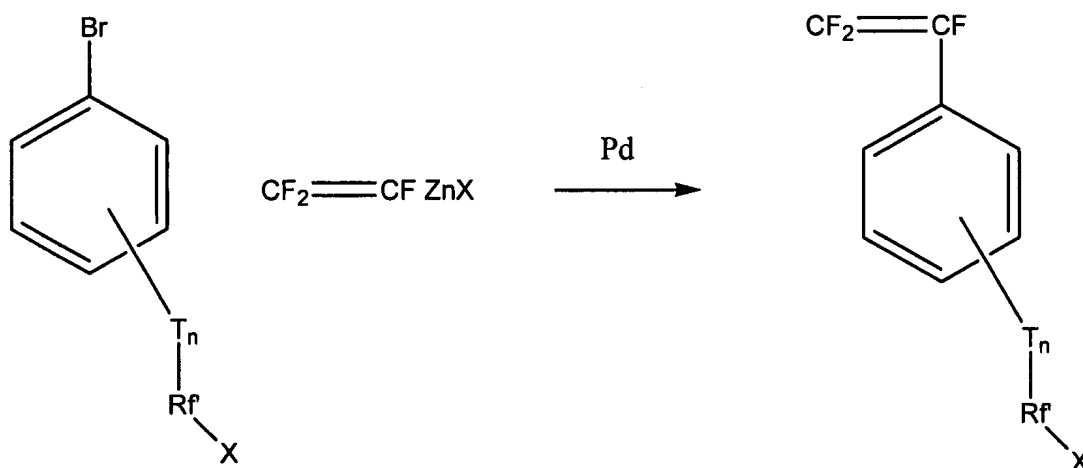
III



IV

其他可併入之適合單體應具有相似的不飽和性(unsaturation)。

製備該等單體可沿用的技術可見於 WO2005/03083 及 WO2005/113491 中。另一方法為使三氟乙烯鋅試劑與芳基溴進行 Pd 催化反應 (Feiring 等人, J. Fluorine Chem. 2000, 105, 129)。三氟乙烯鋅試劑可由 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 與鋅粉於 N,N-二甲基甲醯胺中反應而製得 (Burton 等人, J. Org. Chem. 1988, 53, 2714)。



式 IV 之化合物亦可在許多不同的共聚物中用作單體及用作進行交聯之位點。適合之共聚物係基於不飽和單體，包括：三氟苯乙烯及經取代三氟苯乙烯；苯乙烯及經取代苯乙烯；偏二氟乙烯；乙烯；四氟乙烯；烯烴；全氟化烯烴及乙烯基醚；丙烯酸酯；甲基丙烯酸酯；及其他功能性三氟乙烯基及乙烯基單體。可將含有苯乙烯與三氟苯乙烯單體之共聚物及由該等共聚物形成之膜進行磺化以產生用於聚合物電解質膜的離聚物。

單體 (其中 n 為 0) 可藉由使碘鹵苯與 $\text{I-R}_F\text{SO}_2\text{F}$ 在銅粉存在下反應得到偶合產物 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{R}_F\text{SO}_2\text{F}$ (其中 X 為 I、Br)，接著與 $\text{CF}_2=\text{CFZnX}$ 進行鈰催化偶合反應而製備。另一方法包括

首先將 $\text{CF}_2\text{ClCFICl}$ 添加至碘苯或溴苯以獲得 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_4\text{X}$ (其中X為I、Br)；且隨後在銅粉存在下與 $\text{I-R}_F\text{SO}_2\text{F}$ 偶合以產生偶合產物 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_4\text{R}_F\text{SO}_2\text{F}$ ；將該產物用Zn處理以製得所需單體 $\text{CF}_2=\text{CFC}_6\text{H}_4\text{R}_F\text{SO}_2\text{F}$ 。亦使 $\text{CF}_2\text{ClCFICl}$ 與二碘苯或二溴苯反應以獲得 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_3\text{X}_2$ (其中X為Br、I)；可將該 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_3\text{X}_2$ 與 $\text{I-R}_F\text{SO}_2\text{F}$ 及銅粉偶合而產生 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_3(\text{R}_F\text{SO}_2\text{F})_2$ 。最後，將 $\text{CF}_2\text{ClCFClC}_6\text{H}_3(\text{R}_F\text{SO}_2\text{F})_2$ 用鋅進行脫氯獲得 $\text{CF}_2=\text{CFC}_6\text{H}_3(\text{R}_F\text{SO}_2\text{F})_2$ 。

使用標準聚合技術用該等單體製備共聚物。可將單體以任何比率使用，但是對於產生式(I)之共聚物之重複單元，莫耳分數通常為0.99至0.80；對於式(II)，通常為0.01至0.10；而對於視情況之式(VII)，通常為0至0.10。可藉由無溶劑(neat)聚合、溶液聚合、懸浮液聚合或乳液聚合而進行聚合。諸如Lupersol® 11及全氟醯基過氧化物之常見引發劑可用於懸浮液聚合或溶液聚合中。在水性乳液聚合中，諸如得自Aldrich(Milwaukee, WI)之過硫酸鉀(KPS)及過硫酸銨(APS)之無機過氧化物可用作引發劑；而諸如全氟辛酸銨及氟化烷基磺酸鹽之氟化有機鹽、或諸如十二烷胺鹽酸鹽之非氟化界面活性劑可用作界面活性劑。可藉由添加諸如鹵化烴、氯仿、氟化碘化物及氟化溴化物、甲醇、醚、酯及烷烴之鏈轉移劑而控制聚合物之分子量。

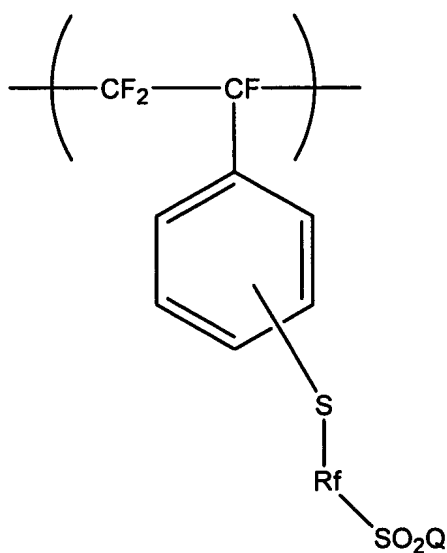
該等聚合物可藉由任何適合之方法分離，諸如將水性乳液冷凍及用硝酸處理使聚合物聚結或使用非溶劑使其自溶液中沈澱接著進行過濾。亦可將聚合物溶於諸如四氫呋

喃、三氟甲苯及2,5-二氯三氟甲苯之適合溶劑中來進行進一步處理。

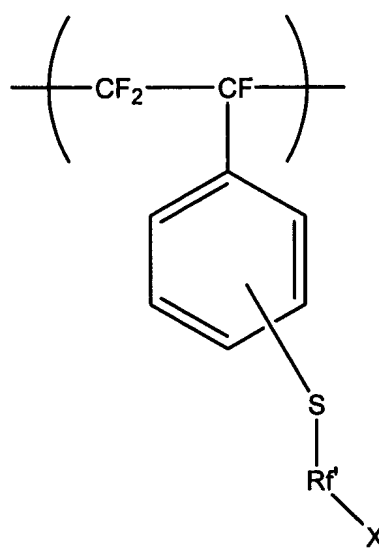
可藉由任何適合之方法由該等聚合物形成膜。亦可在形成為膜之前或之後將聚合物交聯。若重複單元之側基含有-S-部分，則可使用諸如氧化鉻(VI)、催化性氧化鉻(VI)與過碘酸、過氧化氫或次氯酸之氧化劑將其氧化為-SO₂-。該等氧化作用可在形成為膜之前或之後進行。通常，在形成膜之前於溶液中用催化性氧化鉻(VI)與過碘酸將共聚物氧化，或者在形成膜之後用次氯酸將共聚物氧化。可藉由改變執行該等程序之次序來製備具有不同性質之各種不同的聚合物。

一種製備交聯膜之方法包含以下步驟：

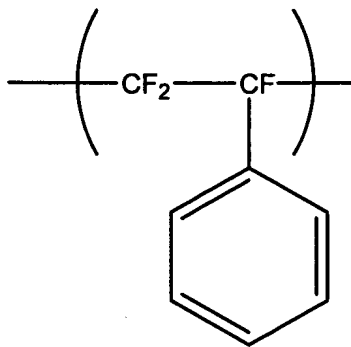
a. 提供一種共聚物，其包含式(V)、式(VI)及式(VII)之重複單元



V



VI



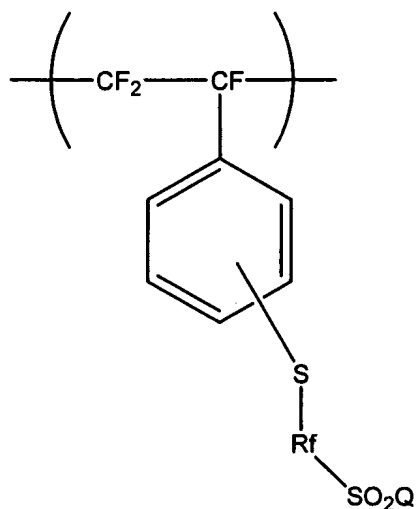
VII

其中 Rf 及 Rf' 獨立地為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；X 為 Br 或 Cl；且 Q 為 F、Br 或 Cl；

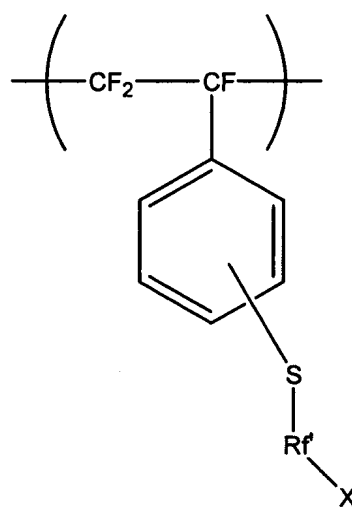
- b. 將 $-\text{SO}_2\text{Q}$ 部分水解以形成 $-\text{SO}_3\text{H}$ 部分或其鹽來形成水解共聚物；
- c. 視情況，將該水解共聚物與氧化劑接觸以將該 $-\text{S}-$ 部分轉化為 $-\text{SO}_2-$ 部分而形成氧化共聚物；
- d. 由步驟 (b) 之水解共聚物或步驟 (c) 之氧化共聚物形成一膜；及
- e. 將該膜暴露至輻射以形成一交聯膜。

另一種製備交聯膜之方法包含以下步驟：

- a. 提供一種共聚物，其包含式 (V) 及 (VI) 之重複單元



V



VI

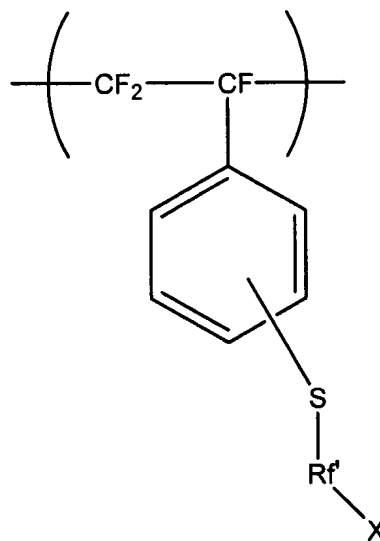
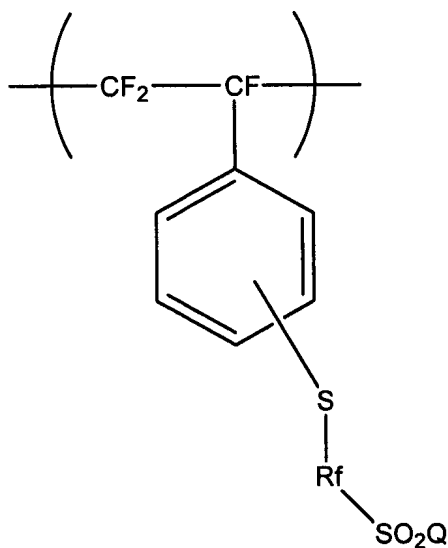
其中 Rf 及 Rf' 獨立地為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；X 為 Br 或 Cl；且 Q 為 F、Br 或 Cl；

- b. 由該共聚物形成一膜；
- c. 將該膜暴露至輻射以形成一交聯膜；
- d. 視情況，將該交聯膜與氧化劑接觸以將該 -S- 部分轉化為 -SO₂- 部分；及
- e. 將該 -SO₂Q 部分水解以形成 -SO₃H 部分或其鹽。

該方法亦可另外包含式 (VII) 之重複單元。

另一種製備交聯膜之方法包含以下步驟：

- a. 提供一種共聚物，其包含式 (V) 及 (VI) 之重複單元



其中 Rf 及 Rf' 獨立地為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；X 為 Br 或 Cl；且 Q 為 F、Br 或 Cl；

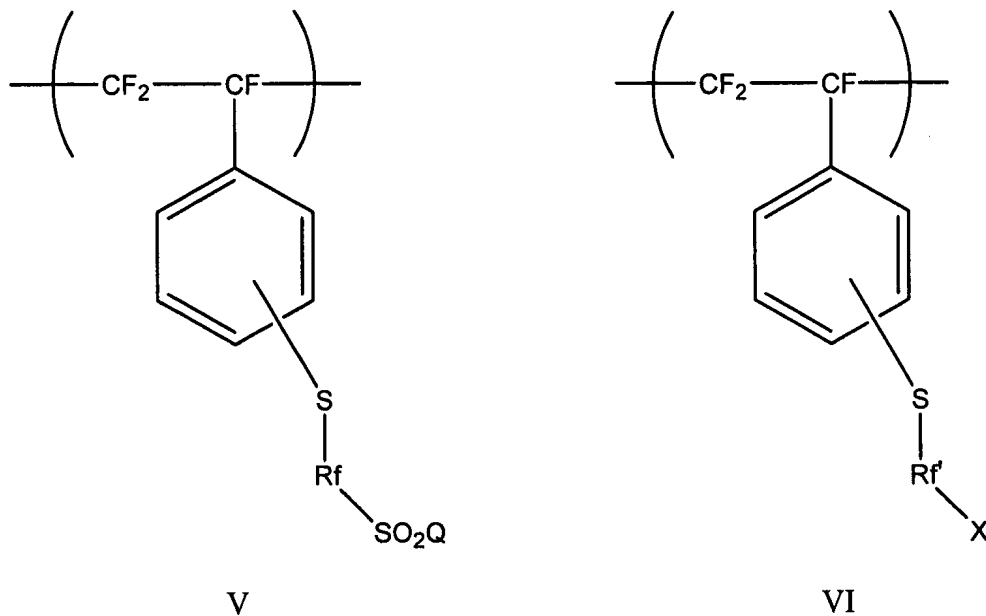
- b. 將該 -SO₂Q 部分水解以形成 -SO₃H 部分或其鹽來形成水解共聚物；
- c. 由該水解共聚物形成一膜；

- d. 將該膜暴露至輻射以形成一交聯膜；及
 e. 視情況，將該交聯膜與氧化劑接觸以將該-S-部分轉化為-SO₂-部分。

該方法亦可另外包含式(VII)之重複單元。

本文亦揭示一種製備交聯膜之方法，其包含以下步驟：

- a. 提供一種共聚物，其包含式(V)及(VI)之重複單元



其中 Rf 及 Rf' 係獨立地為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；X 為 Br 或 Cl；且 Q 為 F、Br 或 Cl；

- b. 由該共聚物形成一膜；
 c. 將該-SO₂Q 部分水解以形成-SO₃H 部分或其鹽；
 d. 將該水解膜暴露至輻射以形成一交聯膜；及
 e. 視情況，將該交聯膜與氧化劑接觸以將該-S-部分轉化為-SO₂-部分。

該方法可另外包含式(VII)之重複單元。

"全氟化伸烷基"意謂含有藉由單鍵連接之碳及氟的二價基團，其視情況經醚氧或其他鹵素取代，且含有兩個接至不同碳原子之自由價。通常，Rf及Rf'係獨立地選自由以下各基組成之群： $(CF_2)_r$ ，其中 $r=1$ 至 20 ； $(CF_2CF_2)_rOCF_2CF_2$ ，其中 $r=0$ 至 6 ；及 $(CF_2CF(CF_3)O)_rCF_2CF_2$ ，其中 $r=1$ 至 8 ；更常見地，Rf及Rf'係獨立地選自由 $(CF_2)_r$ 組成之群，其中 $r=1$ 至 4 。通常Q為F；X為Br；M為H；n為1；且T為S或 SO_2 。

藉由所揭示之方法製得之聚合物可根據習知技術進行回收，該等技術包括過濾及使用非溶劑進行沈澱。亦可將其溶解或分散於適合之溶劑中以進行進一步處理。

通常，在將聚合物形成為膜之後進行交聯步驟，包括如下文進一步描述該膜包含強化物或多孔支撐物之情況下。交聯可藉由此項技術已知之任何方法進行。一適合之方法包含將該聚合物暴露至輻射，諸如(但不限於)紫外輻射、 γ 射線輻射、電子束輻射及重離子輻射，從而形成交聯。可使用任何適合之裝置。通常使用劑量為 10 kGy - 100 kGy 之電子束輻射。

雖然並不希望受縛於理論，但據信該等交聯係經由側懸的-Rf'-X基團與任何重複單元之芳族環反應形成-Rf'-交聯而形成。

可使用任何習知方法，諸如(但不限於)溶液或分散液薄膜澆鑄或擠出技術來使本文中所描述之聚合物形成膜。膜厚度可視特定應用之需要而變化。通常，對於電化學用途，膜厚度係小於約 $350\text{ }\mu\text{m}$ ，更通常在約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 至約 175

μm 之範圍內。若需要，則膜可為兩種聚合物(諸如具有不同當量重量的兩種聚合物)之層壓物。該等薄膜可藉由層壓兩片膜而製得。或者，可由溶液或分散液澆鑄該等層壓物組分中之一或兩者。當膜為層壓物時，附加聚合物中單體單元之化學性質可獨立地與第一聚合物中類似單體單元之性質相同或不同。一般技術者將瞭解由分散液製備之膜可適用於包裝、非電化膜應用、作為多層薄膜或薄片結構中之黏著劑或其他功能層，及用於電化學領域以外之聚合物薄膜及薄片之其他經典應用。為達成本發明之目的，術語"膜"(電化學中常用技術術語)與術語"薄膜"或"薄片"(更常用，但指代相同物品之技術術語)同義。

出於降低成本及/或其他原因，膜可視情況包括多孔支撐物或強化物以達成改良機械特性之目的。多孔支撐物可由廣泛範圍之材料(諸如但不限於非編織品或編織品)使用各種織法(諸如平織、籃式編織、紗羅(leno)編織或其他織法)製得。多孔支撐物可由以下各物製得：玻璃；烴聚合物，諸如聚烯烴(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及共聚物)；及全鹵化聚合物，諸如聚氯三氯乙烯。亦可使用多孔無機或陶瓷材料。為對抗熱降解及化學降解，支撐物通常為由氟聚合物製得，更通常由全氟聚合物製得。例如，多孔支撐物之全氟聚合物可為聚四氟乙烯(PTFE)或四氟乙烯之共聚物之微孔薄膜。已知適合用作支撐層之微孔PTFE薄膜及薄片。例如，美國專利第3,664,915號揭示具有至少40%空隙之單軸拉伸薄膜。美國專利第3,953,566

號、第3,962,153號及第4,187,390號揭示具有至少70%空隙之多孔PTFE薄膜。美國專利第5,547,551號及第6,110,333號中揭示將膨脹PTFE(ePTFE)用全氟化磺酸聚合物浸漬。ePTFE可以商品名"Goretex"得自W. L. Gore and Associates, Inc. (Elkton, MD)及以商品名"Tetratex"得自Donaldson Company, Inc.(Bloomington, MN)。

膜電極組件(MEA)及由其製得之燃料電池為此項技術中所熟知且可包含任何以上描述之膜。本文中描述一種適合之實施例。使用離聚聚合物膜，藉由將其與催化劑層(其包含無支撐或支撐在碳粒子上的諸如鉑之催化劑)、黏合劑(諸如Nafion[®])、及氣體擴散襯底組合來形成MEA。催化劑層可由眾所熟知之導電、催化活性粒子或材料製成且可藉由此項技術中熟知之方法製備。可將該催化劑層形成為一聚合物薄膜，其中該聚合物用作催化劑粒子之黏合劑。該黏合劑聚合物可為疏水性聚合物、親水性聚合物或該等聚合物之混合物。黏合劑聚合物通常為離聚的且可為膜中相同之離聚物。一種燃料電池係由單個MEA或串聯堆疊之多個MEA，藉由進一步提供多孔的導電性陽極及陰極氣體擴散襯底、用於密封MEA邊緣之墊圈(其亦提供電絕緣層)、具有氣體分布流場之石墨集電器區塊、具有將燃料電池固持在一起的連接桿之鋁末端區塊、燃料(諸如氫)之陽極入口及出口，以及氧化劑(諸如空氣)之陰極氣體入口及出口而構築而成。

實例

根據 WO 2005/113491 中第 14 頁描述之程序來製備 2-(4-溴苯硫基)四氟乙基溴及 2-[(4-三氟乙烯基)苯硫基]四氟乙磺醯基氟。在 42-48°C/37-38 毫托 (mTorr) 下將 2-(4-溴苯硫基)四氟乙基溴真空蒸餾，取澄清餾出物之中間餾分。根據 P. L. Heinze 及 D. J. Burton *J. Org. Chem* 1988, 53, 2714，由在 N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 中之溴三氟乙烯製備三氟乙烯鋅試劑。

通面 (Through-Plane) 傳導率之量測

藉由其中電流垂直於膜之平面流動的技術量測膜之通面傳導率。下電極由直徑 12.7 mm 之不鏽鋼桿形成而上電極由直徑 6.35 mm 之不鏽鋼桿形成。將該等桿定尺寸剪切；加工出可容納 "O" 形密封環之凹槽；且拋光其末端並鍍金。下電極具有六個凹槽 (0.68 mm 寬及 0.68 mm 深) 以使濕潤空氣流動。形成一由下電極/GDE/膜/GDE/上電極組成之堆疊。該 GDE (氣體擴散電極) 為一經催化之 ELAT[®] (E-TEK Division, De Nora North America, Inc., Somerset, NJ)，其包含具有微孔層之碳布、鉑催化劑及在該催化劑層上 0.6-0.8 mg/cm² 之 Nafion[®] 塗層。將下 GDE 衝壓為直徑 9.5 mm 之圓盤，而將膜及上 GDE 衝壓為直徑 6.35 mm 之圓盤以匹配上電極。組裝該堆疊且保持在退火玻璃纖維強化之可切削 PEEK 之 46.0×21.0 mm×15.5 mm 之塊內適當的位置處，該 PEEK 具有一鑽進塊底部以容納下電極之 12.7 mm 直徑孔及一鑽進塊頂部以容納上電極之 6.4 mm 直徑同心孔。該 PEEK 塊亦具有直螺紋連接。使用具有 SAE 直螺紋及可接至

"O"形密封環之管的陽接頭(1M1SC2及2M1SC2，得自Parker Instruments)以連接至可變濕潤之供氣及排氣。將該固定件置於一具有橡皮手柄之小虎鉗內且使用扭矩扳手獲得10 lb-in之扭矩。將該含有膜之固定件連接至恆溫的強制對流烘箱內之1/16"管(濕潤供氣)及1/8"管(濕潤排氣)進行加熱。利用熱電偶量測該容器內之溫度。

由具有泵控制器之Isco 500D型注射泵供水。由經校正之質量流量控制器(具有Tylan[®] RO-28控制器箱之Porter F201)供給乾空氣(200 sccm標準)。為確保水蒸發，將空氣及水進料混合且經由烘箱內1.25 m長之1.6 mm(1/16")不鏽鋼管件循環。將所得之濕潤空氣給料至1/16"管入口。用具有DPI 280數位壓力指示器之Druck[®] PDCR 4010壓力傳感器量測電池電壓(大氣壓下)。假定為理想氣體狀態，使用液態水隨溫度變化之蒸氣壓、由兩個流動速率產生之氣體組成、容器溫度及電池電壓的表來計算相對濕度。下電極中之凹槽使濕潤空氣流動至膜而迅速達成與水蒸氣平衡。在100 kHz之頻率下使用帶有ZView 2及ZPlot 2軟體之Solartron SI 1260 Impedance/Gain Phase Analyzer及SI 1287 Electrochemical Interphase(得自Solartron Analytical, Farnborough, Hampshire, GU14 0NR, UK)來量測含有該膜之固定件之AC阻抗的實部 R_s 。對於無膜樣本而組裝之固定件及堆疊，亦藉由在100 kHz下量測AC阻抗之實部而確定固定件之短路阻抗 R_f 。接著，由下式計算膜之傳導率 κ

$$\kappa = t / ((R_s - R_f) * 0.317 \text{ cm}^2),$$

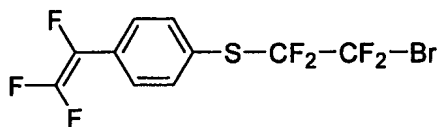
其中 t 為該膜以厘米計之厚度。

實例 1

在手套箱內，將 10 mL 無水 DMF、參(二亞苺基丙酮)二鈦(0)(0.572 公克，0.625 莫耳，2.0 莫耳% Pd)及於己烷中之 10 重量%三(第三丁基磷)(5.058 公克，2.50 毫莫耳)添加至配備回流冷凝器、攪拌棒及隔膜之 250 mL 三頸圓底燒瓶中；接著攪拌 30 分鐘以產生黑色-紫色漿液狀活性催化劑。將 2-(4-溴苺硫基)四氟乙基溴(23.0 公克，62.5 毫莫耳)溶於 25 mL DMF 中且添加至燒瓶中，將該燒瓶轉移至氮氣下的通風櫥。經 15 分鐘添加三氟乙烯鋅試劑於 DMF 中之 0.974 M 溶液(86 毫升，83.1 毫莫耳)而溫升至 53°C。將燒瓶在 50°C 下加熱隔夜。用己烷(100 mL)將反應混合物萃取兩次。將己烷萃取液用水洗滌兩次、經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發以得到 15.91 g 淺棕色油劑。隨後將反應混合物以 5% 鹽酸(150 mL)稀釋且用甲苺(100 mL)萃取兩次。將甲苺萃取液用水洗滌兩次、經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發以得到 4.04 g 深棕色油劑。將反應混合物及水洗滌物合併、接著用己烷(100 mL)萃取兩次。將己烷萃取液用水洗滌兩次、經硫酸鎂乾燥、過濾及蒸發以得到 2.34 g 深棕色油劑。

將深棕色油劑合併，且真空蒸餾以得到 3.93 g 淺黃色油劑(40-46°C/0.15 托)。將其與粗產物淺棕色油劑合併，且在 39-42°C/75 毫托下進行真空蒸餾，取中間餾分，以得到 8.49 g 呈淺黃色油狀的 2-[(4-三氟乙烯基)苺硫基]四氟乙基溴。¹H NMR (CDCl₃): 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J =$

8.4 Hz, 2H)。¹⁹F NMR (CD₃CN): -62.80 (t, J = 8.1 Hz, 2F), -85.41 (t, J = 8.1 Hz, 2F), -97.18 (dd, J = 63.8及33.5 Hz, 1F), -111.87 (dd, J = 109.1及63.8 Hz, 1F), -178.11 (dd, J = 109.1及33.5 Hz, 1F)。



實例 2

將去離子水(15 mL)及1.2 mL全氟辛酸銨之20重量%水溶液添加至配備攪拌棒及隔膜之250 mL三頸圓底燒瓶。攪拌該溶液且以氮充氣10分鐘，接著，藉由注射器注入2-[(4-三氟乙烯基)苯硫基]四氟乙磺醯基氟(2.00公克，5.37毫莫耳)與2-[(4-三氟乙烯基)苯硫基]四氟乙基溴(19.8毫克，0.0537毫莫耳，1.0莫耳%共聚單體)之摻合物。將該混合物充氣5分鐘接著超音波處理5分鐘以獲得穩定乳液。將燒瓶用三通旋塞密封且抽氣直至出現泡沫接著通氮氣。將此步驟重複約20次以將溶液去氧，隨後將燒瓶留於真空下且轉移至手套箱。將溶液轉移至配備攪拌棒、回流冷凝器及隔膜的100 mL Morton燒瓶，接著移回通風櫥且置於氮氣下。將該乳液加熱至50°C且在對溶液以氮充氣後逐份添加於去離子水(0.5 mL)中之過硫酸鉀(KPS)且隨後攪拌一段指定時間：6毫克(0.022毫莫耳)，22小時；6毫克，24小時；12毫克(0.044毫莫耳)，25小時；6毫克，15小時。將乳液冷凍4小時接著解凍且在90°C於強烈攪拌下用濃硝酸(20 mL)處理90分鐘。藉由真空過濾收集聚結之聚合物、用水

(50 mL)在90°C下洗滌三次且在真空烘箱中乾燥。將該聚合物溶於四氫呋喃(THF, 15 mL)中且在強烈攪拌下逐滴添加至甲醇(250 mL)中。藉由真空過濾收集精細白色纖維狀聚合物、用甲醇(500 mL)洗滌兩次且在70°C、氮氣淨化下於真空烘箱中乾燥。該聚合物稱重為0.872 g(產率43%)。THF中之凝膠滲透層析法(GPC)顯示分子量分布為 M_n 12,675、 M_w 390,862及 M_z 1,439,851。 ^{19}F NMR(THF)顯示該共聚單體基於積分之併入率為0.99莫耳%：46.30 (bs, SO_2F), -63至-64 (bm, 0.99莫耳% CF_2Br), -84至-86 (bm, SCF_2), -105至-105.6 (bm, CF_2SO_2), -102至-110 (bm, 主鏈 CF_2), -166至-178 (bm, 主鏈 CF)。X射線螢光光譜(XRF)顯示存在0.177重量%之溴, 而理論值為0.215重量%。

實例3

重複實例2之程序, 除了使用60 mg之2-[(4-三氟乙烯基)苯硫基]四氟乙基溴(0.163毫莫耳, 3莫耳%共聚單體)及如下添加KPS: 12 mg, 23小時; 6 mg, 18小時。該聚合物稱重為1.15 g(產率56%)。GPC顯示 M_n 為311,429, M_w 為35,213,692且 M_z 為340,509,845。 ^{19}F NMR(THF)顯示該共聚單體基於積分之併入率為2.93莫耳%。XRF顯示存在0.590重量%之溴, 而理論值為0.644重量%。

實例4

重複實例2之程序, 除了使用100 mg之2-[(4-三氟乙烯基)苯硫基]四氟乙基溴(0.268毫莫耳, 5莫耳%共聚單體)及如下添加KPS: 12毫克, 24小時; 6毫克, 20小時。該聚

合物稱重為0.939 g(產率45%)。GPC顯示 M_n 為254,682； M_w 為16,656,956；且 M_z 為327,960,785。 ^{19}F NMR (THF)顯示共聚單體基於積分之併入率為4.84莫耳%。XRF顯示存在0.983重量%之溴，而理論值為1.07重量%

實例5

藉由以下方法由實例2、實例3及實例4之聚合物製作膜：在3.5重量%至5重量%之聚合物下將聚合物溶於 α,α,α -三氟甲苯。使用0.25毫米或0.51毫米導葉高度之刮片將溶液澆鑄至Mylar[®]薄膜上。將膨脹聚四氟乙烯(ePTFE)之強化膜置於該濕薄膜中。使用兩種ePTFE膜：由Yeu Ming Tai Chemical Industrial Co., Ltd.提供之ePTFE-A，具有 10.8 g/m^2 之基重及 $24\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度；由Donaldson提供之ePTFE-B Tetratex[®]，具有 16 g/m^2 之基重及 $36\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。立即將聚合物溶液之第二塗層塗敷至ePTFE之上部，再次如第一次塗敷所使用而使用具有相同導葉高度之刮片。使溶劑在環境溫度下乾燥並將所產生之膜自Mylar[®]剝離。將膜在氮氣下密封於帶有鋁箔內襯的袋內且在環境溫度下以表1中所示之劑量使用4.3 MV電子束源進行照射。在照射期間，連接至芳族環之硫作為硫醚(sulfide)存在，而在側鏈末端之硫存在於磺醯基氟中；其氧化/水解狀態如S/SO₂F所指示。照射後，將膜於10重量%氫氧化鉀、10%甲醇、5%二甲基亞砷及75%水之混合物中在60°C下水解16 h。藉由在22°C下於過量14%硝酸中浸泡1 h將膜酸化，接著在去離子水中浸洗30 min，重複水沖洗，共浸洗三次。

為量測膜之膨脹，沿機向 (MD) 或沿橫向 (TD) 切下長 55 mm×10 mm 之條帶。將條帶在水中煮沸 30 min，且在維持膜為濕態時量測其長度 L_w 。將條帶在真空下於 100°C 乾燥 45 min，移至環境中且在膜仍為乾態時快速量測其長度 L_D 。以 $(L_w - L_D)/L_D$ 計算膨脹率。在 80°C 下藉由上面概述之方法在受控制之相對濕度條件下量測傳導率，且其中電流流過通面，亦即垂直於膜之平面。結果如表 1 中所示。

表 1

	溴基共聚 單體含量 莫耳%	聚合物 形式	ePTFE	電子束 照射 kGy	MD 膨脹 %	TD 膨脹 %	相對濕度 %	通面 傳導率 mS/cm
5A	0	S/SO ₂ F	A	20	54	110	-	-
5B	0	S/SO ₂ F	A	40	72	106	-	-
5C	0.99	S/SO ₂ F	B	20	125	128	-	-
5D	0.99	S/SO ₂ F	B	40	-	68	-	-
5E	2.93	S/SO ₂ F	B	20	76	78	25, 50, 95	13, 42, 106
5F	2.93	S/SO ₂ F	B	40	-	84	-	-
5G	4.84	S/SO ₂ F	B	20	58	57	-	-
5H	4.84	S/SO ₂ F	B	40	-	57	25, 50, 95	24, 61, 126

可見，藉由併入溴化共聚單體可減少膨脹。

在電子束照射之前使用以上程序將某些膜樣本水解及酸化。將該等膜在氮氣下密封在袋內且以表 2 中所示之劑量用電子束進行照射。其氧化/水解狀態如 S/SO₃H 所指示。對於其他兩個膜樣本，在水解及酸化後，藉由在 50°C 下浸入 10 重量%三氟乙酸、27%過氧化氫及 63%水之混合物中 23 小時而將硫醚部分氧化至磺部分。溶於 DMF-d₇ 中之聚

合物的 ^{19}F NMR分析表明：殘餘硫醚含量為0.1%且殘餘亞磺(形成磺之中間體)含量為~2%；表明以高轉化率轉化為磺形式。在用水沖洗及乾燥後，亦將該等膜在氮氣下密封於防潮袋中且進行照射。其在照射時的氧化/水解狀態如 $\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$ 所指示。照射後，將表2中之膜全部用硝酸再酸化並用水沖洗，測試其膨脹率，並在一例中測試其傳導率。

表 2

	溴基共聚 單體含量 莫耳%	聚合物 形式	ePTFE	電子束 照射 kGy	TD膨脹 %	相對濕度 %	通面 傳導率 mS/cm
5I	0	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	A	20	溶解	-	-
5J	0	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	A	40	溶解	-	-
5K	2.93	$\text{S}/\text{SO}_3\text{H}$	B	0	溶解	-	-
5L	2.93	$\text{S}/\text{SO}_3\text{H}$	B	20	68	25, 50, 95	19, 55, 137
5M	2.93	$\text{S}/\text{SO}_3\text{H}$	B	40	47	-	-

樣本5K未經電子束照射，溶解；而樣本5L及5M經電子束照射及溴基共聚單體處理，不溶解。

實例 6

將去離子水(75 mL)及6 mL 20重量%全氟辛酸銨水溶液添加至配備攪拌棒之500 mL圓底燒瓶。攪拌該溶液且以氮充氣20分鐘，接著藉由注射器注入2-[(4-三氟乙烯基)苯磺基]四氟乙磺醯基氟(10.0公克，26.86毫莫耳)及2-[(4-三氟乙烯基)苯磺基]四氟乙基溴(0.308公克，0.834毫莫耳，3莫耳%共聚單體)之摻合物。將該混合物充氣10分鐘接著用超

音波處理5分鐘以得到穩定乳液。將燒瓶用三通旋塞密封且抽氣直至出現泡沫接著通氮氣。將該步驟重複約30次以將溶液去氧，接著用套管將溶液轉移至經氮氣沖洗之500 mL Morton燒瓶，該燒瓶配備有：隔膜；回流冷凝器；及由精確聚四氟乙烯攪拌器支座與具有聚四氟乙烯葉片之拋光玻璃軸組成的機械攪拌器。將該乳液加熱至50°C且以高速攪拌。將KPS(150 mg)於去離子水(4 mL)中之溶液以氮充氣且藉由注射器添加至燒瓶。24小時後，將該半透明乳液冷凍隔夜接著解凍且在90°C下用濃硝酸(20 mL)伴隨強烈攪拌處理90分鐘。藉由真空過濾收集聚結之聚合物、在90°C下用水(100 mL)洗滌五次且在真空烘箱中乾燥。將聚合物溶於THF(150 mL)中且在強烈攪拌下逐滴添加至甲醇(800 mL)中。藉由真空過濾收集精細白色纖維狀聚合物、用甲醇(500 mL)洗滌兩次且在真空烘箱中於60°C在氮氣淨化下乾燥。該聚合物稱重為8.80 g(產率85%)。將聚合物之小樣溶於三氟甲苯中且澆鑄為薄膜以於THF中進行GPC分析，結果為： M_n 為88,824； M_w 為3,501,688；及 M_z 為9,766,157。 ^{19}F NMR(THF)顯示基於積分之溴共聚單體併入率為3.0莫耳%：46.0 (bs, SO_2F), -63.1 (bm, 3.0莫耳% CF_2Br), -84至-88 (bm, SCF_2), -105.5至-106.5 (bm, CF_2SO_2), -103至-112 (bm, 主鏈 CF_2), -168至-179 (bm, 主鏈 CF)。

實例7

將實例6之共聚物(6.90 g)添加至配備攪拌棒及回流冷凝

器之 500 mL 圓底燒瓶，繼而添加 10% KOH 於 5% 甲醇/10% DMSO/75% 水 (175 mL) 中之溶液。攪拌 30 分鐘後，溶液將聚合物濕潤且隨後加熱至 64°C 隔夜以得到淡黃色之細粒分散液。將該分散液傾倒至濃鹽酸 (150 mL) 中且進行離心以加固固體。使用離心機以濃鹽酸 (125 mL)、接著以去離子水 (5×100 mL) 洗滌該等固體。將膨脹聚合物轉移至裝有甲醇 (150 mL) 之圓底燒瓶，使用旋轉蒸發器進行蒸發。用甲醇 (150 mL) 再次處理聚合物，接著再蒸發以得到橡膠狀塊狀物，於 70-82°C 真空乾燥後稱重為 5.873 g (89.5%)。¹⁹F NMR (DMF-d₇): -63.1 (bm, ~2 莫耳 % CF₂Br), -76 至 -90 (bm, SCF₂), -110 至 -115 (bm, CF₂SO₃H), -100 至 -120 (bm, 主鏈 CF₂), -164 to -180 (bm, 主鏈 CF)。

將聚合物溶於總共 345 mL 之乙腈中，且將其緩慢添加至含有總共 19.15 g (84 mmol) 過碘酸及 192 mg 氧化鉻 (VI) (1.93 mmol) 於 215 mL 乙腈中之溶液。在添加過程中，自溶液沈澱出大量的白色固體。離心反應混合物之樣本 (3 mL) 以移除固體且進行 ¹⁹F NMR 分析 (DMF-d₇)，其顯示硫醚基團完全氧化為砒。

將一份反應混合物藉由使用離心機移除固體及用乙腈 (2×50 mL) 洗滌而進行處理。將合併之乙腈溶液蒸發隨後用濃硝酸 (50 mL) 洗滌，接著用水洗滌。所分離之聚合物在 65°C 於真空烘箱中在氮氣淨化下乾燥後稱重為 2.037 g。蒸發硝酸及水洗滌物得到約 0.25 g，將其與以下之第二份反應混合物合併。

將第二份反應混合物用氯化鈣之飽和水溶液處理。傾析去液體且用濃硝酸接著用水洗滌固體。所分離之聚合物在65°C於真空烘箱中在氮氣淨化下乾燥後稱重為1.445 g。

將合併之聚合物溶於乙腈及DMSO之混合物中。將該溶液逐滴添加至2 M鹽酸於乙醚(ether)中之溶液以沈澱聚合物，收集該聚合物且用乙醚洗滌。將固體溶於乙腈、在旋轉蒸發器上蒸發且在真空烘箱中於60°C下乾燥以得到3.85 g聚合物。¹⁹F NMR (DMF-d₇): -62.6 (bm, 2.6 莫耳 % CF₂Br), -108 至 -111 (bm, SO₂CF₂), -110 至 -115 (bm, CF₂SO₃H), -100 至 -115 (bm, 主鏈CF₂), -164 至 -177 (bm, 主鏈CF)。

實例 8

使用乙醇將以30重量%溶液出售之陰離子氟化界面活性劑 Zonyl[®] 1033 D(得自 E. I. DuPont de Nemours, Inc., Wilmington, DE)稀釋至10重量%固體溶液。將該溶液經酸式Dowex[®]離子交換樹脂珠粒攪拌以移除微量金屬陽離子污染物。藉由添加三-正丁胺將溶液中和直至pH~4以主要地獲得三-正丁基銨形式之界面活性劑。用乙醇將溶液進一步稀釋至0.5%固體。對膨脹聚四氟乙烯(ePTFE-B, Tetratex[®], 36 μm厚度)微孔膜噴淋界面活性劑溶液之薄塗層並蒸發乙醇，使得ePTFE更容易用極性溶劑濕潤。

將實例7之礬式/酸式聚合物(1 g)溶於5.6 g之N,N-二甲基甲醯胺中以製得15重量%之聚合物溶液。用於改良溶液對ePTFE之濕潤的替代方法為，由1.5 g聚合物、2.3 g之N,N-

二甲基甲醯胺及 1.5 g 正丙醇製備該聚合物溶液。將聚合物溶液經由 0.45 μm 玻璃微纖維過濾器過濾，且使用 0.51 mm 導葉高度之刮片澆鑄在 Mylar[®] 薄膜上。藉由將 ePTFE 固定於刺繡箍中而保持其無皺，且將 ePTFE 置於該濕膜中。拆除刺繡箍。將 Mylar[®] 基板及濕膜置放在一加熱至 50°C 之鋁板上，保持在氮氣淨化之箱內且使溶劑蒸發 30 min。將聚合物溶液之第二塗層塗敷至該 ePTFE 之上部，再次使用具有 0.51 mm 導葉高度之刮片。將所產生之膜自 Mylar[®] 基板移除。

將膜密封於袋中，經照射、酸化，且如實例 5 中所描述來量測其膨脹率。其在照射時的氧化/水解狀態為 $\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$ 。

表 3

	溴基共聚 單體含量 莫耳%	聚合物形式	ePTFE	電子束照射 kGy	TD膨脹 %
8A	2.6	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	B	0	溶解
8B	2.6	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	B	20	溶解
8C	2.6	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	B	40	溶解
8D	2.6	$\text{SO}_2/\text{SO}_3\text{H}$	B	80	溶解

在該實例中，併入含溴共聚單體及電子束照射未有效控制膨脹。據信，碓部分可能使得芳族環過於缺電子而無法有效交聯。在此等情況下，預計在聚合物組合物中包括不太缺電子之第三單體(termonomer)為有利的，例如包括三氟苯乙烯。

五、中文發明摘要：

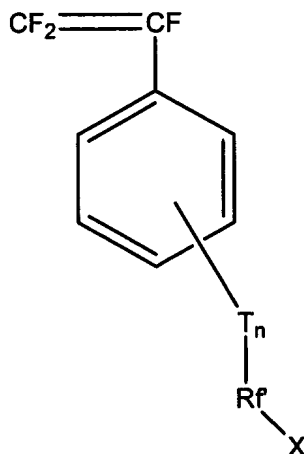
本文描述一種可用作形成可交聯聚合物之單體的三氟苯乙烯化合物。

六、英文發明摘要：

Described herein is a trifluorostyrene compound that can be used as a monomer to form crosslinkable polymers.

十、申請專利範圍：

1. 一種式(IV)之化合物：

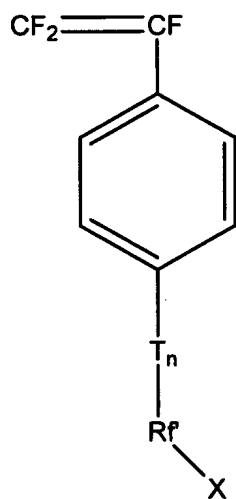


IV

其中 Rf' 為視情況含有氧或氯之直鏈或支鏈全氟伸烷基；

T 為 S、SO、或 SO₂；n 為 0 或 1；且 X 為 Br 或 Cl。

2. 如請求項 1 之化合物，其中 Rf' 係選自由下列各物組成之群： $(CF_2)_r$ ，其中 $r=1$ 至 20； $(CF_2CF_2)_rOCF_2CF_2$ ，其中 $r=0$ 至 6；及 $(CF_2CF(CF_3)O)_rCF_2CF_2$ ，其中 $r=1$ 至 8。
3. 如請求項 2 之化合物，其中 Rf' 為 $(CF_2)_r$ ，其中 r 為 1 至 4。
4. 如請求項 1 之化合物，其中 X 為 Br。
5. 如請求項 1 之化合物，其中 n 為 1 且 T 為 S 或 SO₂。
6. 如請求項 1 之化合物，其中式 IV 為式 IVa：



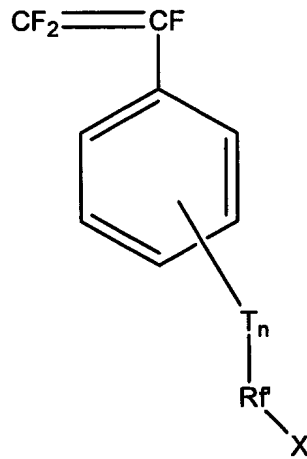
IVa .

7. 一種聚合物，其係由如請求項1之化合物製得。

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：

IV