

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710126383.7

[51] Int. Cl.

H01M 4/94 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101127401A

[22] 申请日 2001.10.19

[21] 申请号 200710126383.7

分案原申请号 01817703.4

[30] 优先权

[32] 2000.10.19 [33] JP [31] 2000-319390

[32] 2001.7.4 [33] JP [31] 2001-204097

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 伊藤维厚 陆川政弘

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈昕

权利要求书5页 说明书21页 附图4页

[54] 发明名称

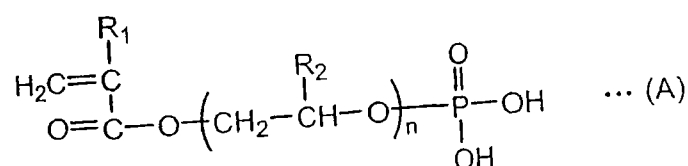
含有磷酸基的固体高分子电解质(复合)膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及固体高分子电解质膜及其制造方法。作为固体高分子材料,已知的是在全氟骨架的侧链上导入有磺酸基的氟类高分子、烷基磺酸基或者烷基磷酸基,具有烃骨架的耐热性树脂等。上述氟类高分子虽然耐热性及耐药性优良,但存在价格非常高的问题,上述具有烃骨架的耐热性树脂存在耐药性不好等问题。期盼开发出具有更高导电性的固体高分子电解质材料。本发明的目的是提供具有足够高的导电性,同时耐热性及耐药性优良的固体高分子电解质膜及其制造方法。用分子内有磷酸基和乙烯性不饱和键的单体与分子内有磺酸基和乙烯性不饱和键的单体共聚构成的含磷酸基/磺酸基的树脂形成固体高分子电解质膜。

1. 固体高分子电解质膜，其由含磷酸基/磺酸基的树脂构成，其特征在于上述含磷酸基/磺酸基的树脂由分子内有1个以上的磷酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有1个以上的磺酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体形成共聚物构成。

2. 根据权利要求1记载的固体高分子电解质膜，其特征在于上述含磷酸基的不饱和单体用下述通式(A)表示，



式中 R_1 为氢或者烷基， R_2 为氢或取代或无取代的烷基， n 为1~6的整数。

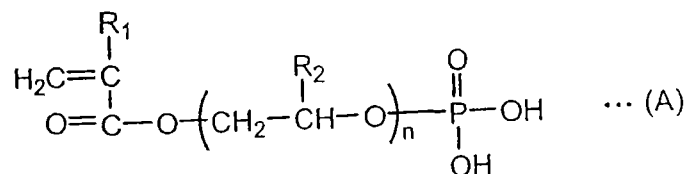
3. 根据权利要求2记载的固体高分子电解质膜，其特征在于 R_1 为H或者 CH_3 ， R_2 为H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。

4. 根据权利要求1~3的任一项记载的固体高分子电解质膜，其特征在于上述含有磺酸基的不饱和单体为对苯乙烯磺酸。

5. 有质子传导性的固体高分子电解质膜的制造方法，所述有质子传导性的固体高分子电解质膜由含有磷酸基/磺酸基的树脂构成，其特征在于将分子内有1个以上的磷酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有1个以上的磺酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的混合物进行流延后，共聚。

6. 根据权利要求5记载的固体高分子电解质膜的制造方法，其特征在于将光聚合引发剂添加到上述含磷酸基的不饱和单体和上述含磺酸基的不饱和单体的混合物中，在成形模上将所得组合物流延后，至少一面用紫外线透过性板覆盖，通过紫外线照射使上述含磷酸基的不饱和单体和上述含磺酸基的不饱和单体进行共聚。

7. 根据权利要求 5 或 6 记载的方法, 其特征在于上述含磷酸基的不饱和单体用下述通式 (A) 表示,



式中 R_1 为氢或者烷基, R_2 为氢或取代或无取代的烷基, n 为 1~6 的整数。

8. 根据权利要求 7 记载的方法, 其特征在于 R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。

9. 根据权利要求 5~8 的任一项记载的方法, 其特征在于上述含有磺酸基的不饱和单体为对苯乙烯磺酸。

10. 根据权利要求 1~4 的任一项记载的有质子传导性的固体高分子电解质复合膜, 其是进一步包括加固片材的复合膜。

11. 根据权利要求 10 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为由无机质或者有机质的纤维构成的片材。

12. 根据权利要求 11 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为织布、无纺布或者纸。

13. 根据权利要求 10 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为树脂薄膜。

14. 根据权利要求 13 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述树脂薄膜为微多孔性。

15. 根据权利要求 5~9 的任一项记载的有质子传导性的固体高分子电解质复合膜的制造方法, 所述有质子传导性的固体高分子电解质复合膜进一步包括加固片材, 其特征在于用包括分子内有 1 个以上磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有 1 个以上磺酸基和 1 个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基不饱和单体的组合物浸渍加固片材或涂布, 然后将上述含有磷酸基的不饱和单体和上述含磺酸基的不饱和单体共聚。

16. 根据权利要求 15 记载的方法, 其特征在于用包括有上述含磷酸基的不饱和单体、上述含磺酸基的不饱和单体及光聚合引发剂的组合物浸渍或涂布后, 将上述加固片材夹在紫外线透过性的支撑基板中, 通过照射紫外线, 将上述含有磷酸基的不饱和单体和上述含磺酸基的不饱和单体共聚。

17. 根据权利要求 15 或 16 记载的方法, 其特征在于上述加固片材为由无机质或者有机质的纤维构成的片材。

18. 根据权利要求 17 记载的方法, 其特征在于上述加固片材为织布、无纺布或者纸。

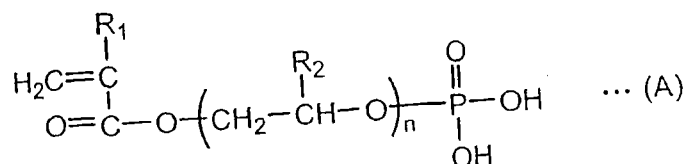
19. 根据权利要求 15 或 16 记载的方法, 其特征在于上述加固片材为树脂薄膜。

20. 根据权利要求 19 记载的方法, 其特征在于上述树脂薄膜为微多孔性。

21. 具有质子传导性的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于包含含磷酸基/磺酸基的树脂和加固片材。

22. 根据权利要求 21 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述含磷酸基/磺酸基的树脂为分子内有 1 个以上磷酸基和 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体与分子内有 1 个以上的磺酸基和 1 个以上的乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的共聚物。

23. 根据权利要求 21 或 22 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述含磷酸基的不饱和单体用下述通式 (A) 表示,



式中 R_1 为氢或者烷基, R_2 为氢或取代或无取代的烷基, n 为 1~6 的整数。

24. 根据权利要求 23 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于 R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。

25. 根据权利要求 21~24 的任一项记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述含磺酸基的不饱和单体为对苯乙烯磺酸。

26. 根据权利要求 21~25 的任一项记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为由无机质或者有机质的纤维构成的片材。

27. 根据权利要求 26 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为织布、无纺布或者纸。

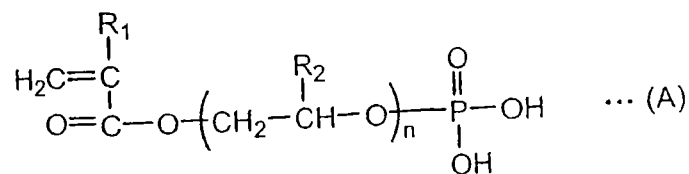
28. 根据权利要求 21~25 的任一项记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述加固片材为树脂薄膜。

29. 根据权利要求 28 记载的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于上述树脂薄膜为微多孔性。

30. 有质子传导性的固体高分子电解质复合膜的制造方法, 所述有质子传导性的固体高分子电解质复合膜包括含有磷酸基/磺酸基的树脂和加固片材, 其特征在于用包括分子内有 1 个以上的磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有 1 个以上的磺酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的组合物浸渍加固片材或涂布, 然后使上述含磷酸基的不饱和单体与上述含磺酸基的不饱和单体进行共聚。

31. 根据权利要求 30 记载的方法, 其特征在于将包括有上述含磷酸基的不饱和单体, 上述含磺酸基的不饱和单体及光聚合引发剂的组合物浸渍或涂布后, 将上述加固片材夹在紫外线透过性的支撑基板中, 通过照射紫外线, 将上述含有磷酸基的不饱和单体与上述含磺酸基的不饱和单体共聚。

32. 根据权利要求 30 或 31 记载的方法, 其特征在于上述含磷酸基的不饱和单体用下述通式 (A) 表示,



式中 R_1 为氢或者烷基, R_2 为氢或取代或无取代的烷基, n 为 1~6 的整数。

33. 根据权利要求 32 记载的方法, 其特征在于 R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。

34. 根据权利要求 30~33 的任一项记载的方法, 其特征在于上述含磺酸基的不饱和单体为对苯乙烯磺酸。

35. 根据权利要求 30~34 的任一项记载的方法, 其特征在于上述加固片材为由无机质或者有机质的纤维构成的片材。

36. 根据权利要求 35 记载的方法, 其特征在于上述加固片材为织布、无纺布或者纸。

37. 根据权利要求 30~34 的任一项记载的对方法, 其特征在于上述加固片材为树脂薄膜。

38. 根据权利要求 37 记载的方法, 其特征在于上述树脂薄膜为微多孔性。

含有磷酸基的固体高分子电解质（复合）膜及其制造方法

本分案申请是基于国家申请号为 01817703.4（国际申请号：PCT/JP01/09209）、申请日为 2001 年 10 月 19 日、发明名称为“含有磷酸基的固体高分子电解质（复合）膜及其制造方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及适于用于一次电池、二次电池、燃料电池等的电解质膜，表示元件，各种传感器，信号传达介质，固体电容器，离子交换膜等的固体高分子电解质（复合）膜及其制造方法，特别是涉及不使用有机溶剂，耐热性、耐药性及尺寸稳定性优良的在宽的温度范围及湿度范围具有高的质子传导性的固体高分子电解质（复合）膜及其制造方法。

背景技术

固体高分子电解质材料，即所谓的属于阳离子交换树脂的聚合物，例如报道的有聚苯乙烯磺酸，聚乙烯磺酸，全氟磺酸聚合物，全氟羧酸聚合物 [Polymer Preprints, Japan Vol. 42, No. 7, pp. 2490~2492 (1993), Polymer Preprints, Japan Vol. 43, No. 3, pp. 735~736 (1994), Polymer Preprints, Japan Vol. 42, No. 3, pp. 730 (1993)] 等。

尤其是在侧链上有磺酸基的固体高分子材料，因为与特定的离子牢固的结合，或者具有选择性透过阳离子或阴离子的性质，所以形成粒状，纤维状或者膜状，可以用于电透析膜、扩散透析膜、电池隔膜等各种用途。其中，商标为 Nafion (DuPont 公司制) 的在全氟骨架的侧链上有磺酸基的氟类高分子电解质膜，耐热性及耐药性优良，作为在苛刻的条件下能使用的电解质膜已经实用化。但是，因为制造上述那样的氟类电解质膜困难，所以存在价格非常高的问题。

另一方面，在聚苯并咪唑等有炔骨架结构的耐热性树脂中导入烷基磺酸基或者烷基磷酸基的固体高分子电解质也有报道（特开平 9-87570 号，特开平 9-110982 号）。该固体高分子电解质，在含水状态下即使在 100℃ 的高温下也有高导电性 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$)，同时有优良的耐热性（开始减重温度在 250℃ 以上），但在无水状态下没有导电性，而且制成流延

薄膜 (cast film) 时必须使用二甲基乙酰胺等有害溶剂。另外因为聚苯并咪唑等耐热性树脂的价格非常高, 所以从成本方面考虑用作汽车的燃料电池等常用材料有很多问题。另外据报道因为不仅聚苯并咪唑骨架, 一般的具有烃骨架的树脂的耐氧化劣化性不好, 所以存在耐久性问题(特开 2000-11755 号)。人们在盼望具有更高导电性的固体高分子电解质。

因此本发明的目的是提供能用于燃料电池的具有足够高的导电性, 同时耐热性及耐药性优良的固体高分子电解质膜及其制造方法。

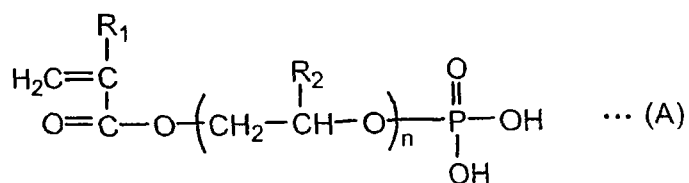
本发明的另一目的是提供能用于燃料电池的具有足够高的导电性, 同时机械强度和耐热性、耐药性、尺寸稳定性等耐久性优良的固体高分子电解质膜及其制造方法。

发明内容

为达到上述目的本发明人等进行了深入的研究, 结果发现由分子内有 1 个以上的磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有 1 个以上的磺酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的共聚物构成的固体高分子电解质膜, 导电性显著提高, 导电性的温度依赖性降低, 耐热性及耐药性优良。本发明人等还发现将含磷酸基的不饱和单体(或者含有磷酸基的不饱和单体及含有磺酸基的不饱和单体)和含有聚合引发剂的组合物含浸在加固片材上涂布在其上后, 通过聚合, 不用使用有机溶剂, 在宽的温度范围和湿度范围有高的质子传导性, 可以得到机械强度及耐久性优良的固体高分子电解质复合膜。本发明是基于这些发明完成的。

即, 本发明的固体高分子电解质复合膜, 其特征在于由是分子内有 1 个以上的磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有 1 个以上的磺酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体形成共聚物构成含有磷酸基/磺酸基的树脂。

含有磷酸基的不饱和单体, 优选的是用下述通式(A)



表示的物质 (R_1 为氢或者烷基, R_2 为氢或取代或无取代的烷基, n 为 1~6 的整数)。 R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。

含有磺酸基的不饱和单体优选为对苯乙烯磺酸。

制造由含有磷酸基/磺酸基的树脂构成的具有质子传导性的固体高分子电解质膜的方法, 其特征在于将分子内有 1 个以上的磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有 1 个以上的磺酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的混合物进行流延 (casting) 后, 进行共聚。

优选的是将光聚合引发剂添加到由含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体组成的混合物中, 在成形模上将所得组合物流延后, 至少一面用紫外线透过性板覆盖, 通过紫外线照射将含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体共聚。

本发明的有质子传导性的第一种固体高分子电解质复合膜, 其特征在于由含磷酸基的树脂和加固片材构成。含有磷酸基的树脂优选为分子内有 1 个以上磷酸基和 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体进行聚合形成的质子传导性固体高分子。加固片材优选为由无机物质或者有机物质的纤维构成的片材。加固片材优选为织布, 无纺布, 纸或者树脂薄膜。树脂薄膜优选的为微多孔性的。

本发明的制造由含磷酸基的树脂和加固片材构成的具有质子传导性的第一种固体高分子电解质复合膜的方法, 其特征在于将分子内有 1 个以上的磷酸基及 1 个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体含浸在加固片材上涂布后, 将含有磷酸基的不饱和单体聚合。

上述方法中优选的是, 将包括有含磷酸基的不饱和单体及光聚合引发剂的组合物含浸在加固片材上涂布后, 加固片材夹在紫外线透过性的

支撑基板中，通过照射紫外线，将含有磷酸基的不饱和单体聚合。

本发明的有质子传导性的第二种固体高分子电解质复合膜，其特征在于由含有磷酸基/磺酸基的树脂和加固片材构成。含有磷酸基/磺酸基的树脂优选的是分子内有1个以上的磷酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有1个以上的磺酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的共聚物。

制造由含有磷酸基/磺酸基的树脂和加固片材构成的有质子传导性的第二种固体高分子电解质复合膜的方法，其特征在于将分子内有1个以上的磷酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磷酸基的不饱和单体和分子内有1个以上的磺酸基及1个以上乙烯性不饱和键的含磺酸基的不饱和单体的组合物含浸在加固片材上涂布后，使含磷酸基的不饱和单体与含磺酸基的不饱和单体共聚。

上述方法中，优选的是将包括含磷酸基的不饱和单体、含磺酸基的不饱和单体及光聚合引发剂的组合物含浸在加固片材上涂布后，将加固片材夹在紫外线透过性的支撑基板中，通过照射紫外线，将含有磷酸基的不饱和单体与含磺酸基的不饱和单体共聚。

本发明的第一及第二种固体高分子电解质复合膜的任何一种在含水状态下在30~80℃的温度范围，具有 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 范围的高的导电性，且具有重量开始减少的温度在200℃以上这样的优良耐热性，在30~100℃的范围没有引起伸缩、反卷、层间剥离等外形的变化，具有优良的尺寸稳定性。尤其是包括有含磷酸基/磺酸基树脂的固体高分子电解质复合膜，导电性的温度依赖性显著降低，在30~80℃的温度范围具有 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 范围的高的导电性。

常规方法中在制备质子传导性高分子电解质膜时，将预先配制的高分子电解质溶解在有机溶剂中，流延制膜，而本发明的制造方法是通过紫外线照射单体组合物进行聚合或者共聚，所以避免了使用有机溶剂的麻烦。

附图说明

图1是表示在2张玻璃平板之间夹有固体高分子电解质复合膜状态

的部分断面的侧面图,

图 2 是表示在 2 张玻璃平板之间夹有固体高分子电解质复合膜状态的平面图,

图 3(a) 是实施例 3 和 4 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

图 3(b) 是实施例 7 和 8 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

图 3(c) 是实施例 9 和 10 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

图 3(d) 是实施例 11 和 12 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

图 3(e) 是实施例 15 和比较例 3 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

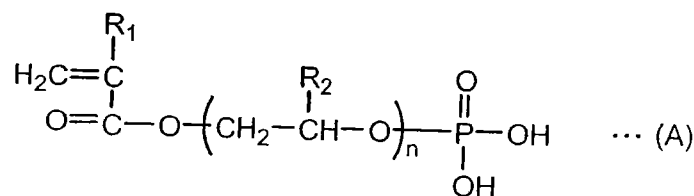
图 3(f) 是实施例 16 和比较例 4 的固体高分子电解质复合膜, 温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 和导电率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ 关系的曲线图,

具体实施方式

以下对本发明的包括有含磷酸基的树脂或者含有磷酸基/磺酸基的树脂的质子传导性固体高分子电解质(复合)膜及其制造方法进行详细说明。

[I]含磷酸基树脂及含磷酸基/磺酸基树脂

本发明所用的含磷酸基树脂及含磷酸基/磺酸基树脂是用下述通式 (A)



(R_1 为氢或者烷基, R_2 为氢或取代或无取代的烷基, n 为 1~6 的整数) 表示的以含磷酸基的不饱和单体为必须成分进行聚合或者共聚的物质。

优选 R_1 为 H 或者 CH_3 , R_2 为 H、 CH_3 或者 CH_2Cl 。上述含有磷酸基的不饱和单体也可以与其它的能与它进行共聚的不饱和单体进行共聚。

(1) 含磷酸基的不饱和单体

通式 (A) 表示的含有磷酸基的不饱和单体中, 本发明适于使用的单体结构式示于表 1, 这些单体的物性示于表 2。这些单体是 unichemical (株) 的商品名为 Phosmer™ 的市售品。但是, 本发明能使用的含磷酸基的不饱和单体并不限于此。

表 1

名称	结构式	商标名
甲基丙烯酰基氧乙基磷酸	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM M
甲基丙烯酰基氧乙基磷酸 单乙醇胺的盐	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}^- + \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} $	Phosmer TM MH
3-氯-2-磷酸基丙基甲基丙 烯酸酯	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM CL
丙烯酰基氧乙基磷酸	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM A
磷酸基聚乙二醇单甲基丙烯 酸酯	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_n-\text{P}(\text{OH})_2 \\ n=4\sim 5 \end{array} $	Phosmer TM PE
磷酸基聚丙二醇甲基丙烯 酸酯	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}\right)_n-\text{P}(\text{OH})_2 \\ n=5\sim 6 \end{array} $	Phosmer TM PP

表 2

商标(Phosmer™)		M	MH	CL	A	PE	PP
分子量(g)/磷酸当量(g)		210	271	258.5	196	333	440
比重(20℃)		1.392	1.302	1.453	1.468	1.248	1.157
折光率(nd at 20℃)		1.4562	1.4815	1.4785	1.4664	1.4696	1.4577
粘度(poise at 20℃) 用 Brook field 型粘度 计测定(批号)		80 (No. 1)	800 (No. 2)	700 (No. 2)	320 (No. 2)	25 (No. 1)	55 (No. 2)
氧化	理论值	533.3	206.6	433.3	571.4	—	—
	实测值	500以下	196	410以下	—	320	255
产品的 pH 值		—	9.4	—	—	—	—
水溶性	(wt % at 20℃)	4.1	4.3	1.3	9.4	—	—
	(wt % at 25℃)	—	—	—	—	4.0	3.2
单体可溶的溶剂		有机酸, 酮, 醇	2-羟乙基甲基丙 烯酸酯, 甲醇, 乙醇, 异丙醇, 丙烯酸, 醋酸	有机酸, 酮, 醇	同左	同左	苯, 甲苯, 二甲苯

可以单独使用通式(A)的含磷酸基的不饱和单体,也可以2种以上合用。

(2) 能进行共聚的其它不饱和单体

与上述含磷酸基的不饱和单体能进行共聚的不饱和单体可以分成以下的2组(2-1)和(2-2)。

(2-1) 含酸基的不饱和单体

含酸基的不饱和单体为分子内具有至少1个酸基、至少1个乙烯性不饱和键的化合物。作为酸基可以举出磺酸基、羧酸基等。其中优选含磺酸基的不饱和单体,通过含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和

单体共聚，制得含磷酸基/磺酸基的树脂。包括有含磷酸基/磺酸基树脂的固体高分子电解质（复合）膜不但具有更加优良的导电性，而且导电性的温度依赖性显著降低。

作为含磺酸基的不饱和单体的例子可以举出烯丙基磺酸、间烯丙基磺酸，乙烯基磺酸、对苯乙烯磺酸、（甲基）丙烯酸丁酯-4-磺酸、甲基丙烯酰氧基苯磺酸、叔丁基丙烯酰胺磺酸、2-丙烯酰基-2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸等。其中优选对苯乙烯磺酸。但是烯丙基磺酸、间烯丙基磺酸因为其烯丙基引起降解性链转移，所以使用量优选低于65重量%。这些含有磺酸基的不饱和单体可以单独使用，也可以2种以上合用。

作为含有羧酸基的不饱和单体的例子，可以举出（甲基）丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐等。这些含有羧酸基的不饱和单体可以单独使用，也可以2种以上合用。

（2-2）不含酸基的不饱和单体

除（2-1）记载的以外，在常温不是气体、分子内有1个以上的乙烯性不饱和键的不饱和单体都包含在该不饱和单体中，其中适合的是（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸酯类、取代或者无取代的苯乙烯类。为了改良固体高分子电解质（复合）膜的耐药性，优选使用1分子内含有多个苯乙烯性不饱和键的二（甲基）丙烯酸乙二醇酯，三（甲基）丙烯酸三羟甲基丙酯、二（甲基）丙烯酸乙二醇酯等。

（3）各不饱和单体的重量比

含磷酸基不饱和单体（1）和其它不饱和单体（2）的重量比（1）/（2）在100/0~20/80的范围，优选为（1）/（2）=80/20~50/50。另外，其它的不饱和单体（2）中，含酸基的不饱和单体（2-1）和除此以外的不饱和单体（2-2）的重量比，为了能控制增加质子传导性的（2-1），（2-1）/（2-2）=100/0~50/50的范围是优选的。因此，尤其是含有酸基的不饱和单体（2-1）为含磺酸基的不饱和单体时，含磷酸基不饱和单体/含磺酸基不饱和单体的重量比为100/0~20/80，优选为80/20~50/50，含磺酸基不饱和单体/其它含酸基不饱和单体的重量比为100/0~50/50。

[II]光聚合引发剂

作为加入到本发明单体组合物中的光聚合引发剂,有

(1) 用 $R-(CO)_x-R'$ ($R, R' =$ 氢或者烷基, $x = 2 \sim 3$) 表示的邻多酮化合物类 (例如联乙酰化合物, 联苄基等),

(2) 用 $R-CO-CHOH-R'$ ($R, R' =$ 氢或者烷基) 表示的 α -羧基醇类 (例如苯偶姻等),

(3) 用 $R-CH(OR'')-CO-R'$ ($R, R', R'' =$ 烷基) 表示的偶姻醚类 (例如苯偶姻甲醚等),

(4) 用 $Ar-CR(OH)-CO-Ar$ ($Ar =$ 芳基, $R =$ 烷基) 表示的 α -取代偶姻类 (例如 α -烷基苯偶姻等) 和

(5) 多核苯醌类 (例如 9, 10-蒽醌等)。

这些光聚合引发剂可以分别单独使用或者合用。

光聚合引发剂的使用量, 相对于不饱和单体的合计重量, 在 0.5~5 重量% 的范围, 优选为 1~3 重量% 的范围。低于 0.5 重量%, 在规定的紫外线照射时间聚合或者共聚没有结束, 残留未反应的单体, 不优选。光聚合引发剂的使用量超过 5 重量%, 所得树脂的聚合度过低, 树脂有着色倾向, 不优选。

本发明中, 为了达到光聚合引发剂易于溶解于单体混合物中、不饱和单体的粘度下降、容易含浸在加固片材上、使附着在加固片材上的量减少、使固体高分子电解质(复合)膜的膜厚变薄等目的, 也可以添加稀释剂甲醇、丙酮等沸点低的溶剂。

[III]加固片材

本发明所用的加固片材, 分为以下的 3 类。

(1) 由无机质纤维构成的片材

可以举出由玻璃纤维、氧化铝纤维、石棉纤维、矿渣纤维等构成的织布、无纺布、纸等。由无机质纤维构成的片材的坪量为 $10 \sim 60 \text{ mg/cm}^2$ 、优选为 $10 \sim 40 \text{ mg/cm}^2$ 、厚为 $1 \sim 60 \mu\text{m}$, 优选在 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 的范围。

(2) 由有机质纤维构成的片材

可以举出由尼龙纤维、聚酯纤维、丙烯酸纤维、芳族聚酰胺纤维等

构成的织布、无纺布、纸等。但是在紫外线照射时固体高分子电解质(复合)膜的温度上升到接近 100°C ,所以需要其具有能耐得住这种温度的足够的耐热性。有机质纤维构成的片材的坪量和厚度与(1)的情况相同。但是在含浸或者涂布的单体组合物中包括有含磺酸基等强酸基的不饱和单体的情况下,由尼龙纤维构成的织布、无纺布、纸等因为耐酸性弱而不适合。

(3) 树脂薄膜

作为含浸或涂布了单体组合物的树脂薄膜,优选聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚3-甲基戊烯树脂、尼龙-6树脂、聚酯树脂、热塑性聚氨酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂、芳族聚酰胺树脂、聚亚酰胺树脂、氟类树脂等薄膜。树脂薄膜可以是微多孔性薄膜也可以是无孔薄膜,从单体组合物的含浸性观点考虑优选前者。但是,含浸的单体组合物包括含磺酸基等强酸基的不饱和单体的情况下,因为尼龙薄膜耐酸性不强,所以不适合。

微多孔性薄膜的情况下,优选微孔的孔径尽量小,特别优选亚微米径的。另外微多孔性薄膜全部的开孔率优选尽量大,特别优选 $40\sim 50\%$ (相对于表面积)的,树脂薄膜的厚度优选 $1\sim 40\mu\text{m}$,更优选在 $5\sim 25\mu\text{m}$ 的范围。

加固片材和单体组合物的重量比,换言之加固片材对单体组合物的亲和性,因单体组合物的吸收性而有很大不同,一般加固片材/单体组合物的重量比优选在 $1/20\sim 1/2$ 的范围。

[IV] 固体高分子电解质(复合)膜的制造方法

由含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体构成固体高分子电解质膜的情况下,将含两种不饱和单体及光聚合引发剂的组合物在成形模中流延,用紫外线透过性板覆盖,然后照射紫外线,使两种不饱和单体共聚来制备。

由含磷酸基的不饱和单体(或含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体)和加固片材构成固体高分子电解质复合膜的情况下,将含有不饱和单体及光聚合引发剂的组合物含浸在加固片材上涂布后,将加

固片材夹在紫外线透过性支撑基板中，照射紫外线使不饱和单体光聚合来制备。

含浸了不饱和单体组合物的加固片材进行紫外线照射聚合时，夹着它的2张支撑基板不仅紫外线透过率高，还必须具有对紫外线照射引起聚合时升温的耐热性，与不饱和单体组合物及与其聚合得到的固体高分子电解质不粘合，有良好的剥离性。

虽然通常使用的玻璃平板对紫外线透过率和耐热性非常好，但因为与本发明使用的通过不饱和单体的聚合或者共聚所得固体高分子电解质粘合，所以优选预先在玻璃平板表面上涂布硅酮类或者氟类剥离剂，或者贴上氟树脂类的薄的透明薄膜后使用。

除玻璃平板以外，可以使用聚全氟乙烯基醚树脂(PFA)、聚氟化乙烯叉树脂(PVDF)等氟类树脂，还可以使用聚3-甲基戊烯树脂、聚丙烯树脂等紫外线透过率好耐热性达到100℃以上的树脂平板。

流延不饱和单体组合物后用紫外线透过性板覆盖进行紫外线照射，或者将含浸涂布了不饱和单体组合物的涂覆加固片材夹在2张支撑基板之间进行紫外线照射时，有必要将空气和多余的不饱和单体组合物挤出系统以外。例如使用加固片材时，如图1所示，优选在2张支撑基板之间施加均等的压力，用铆钉或夹子保持在静止的状态，保持水平的同时进行紫外线照射。光聚合时的紫外线照射强度为5~50mW/cm²，优选为10~25 mW/cm²。

固体高分子电解质(复合)膜的膜厚在300μm以下，优选为10~100μm，更优选为10~30μm。

用以下的实施例对本发明进行更详细的说明，本发明并不限于此。

实施例1~16、比较例1~4

在表3所示不饱和单体组合物中添加稀释剂甲醇，调整粘度后，以全部不饱和单体为100重量%，溶解作为光聚合引发剂的2重量%的イルガキユア651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)和1重量%のイルガキユア500(1-羟基环己基苯基酮+二苯甲酮)。采用各种无纺布或者纸作为加固片材，将不饱和单体组合物含浸在加固片材上后，

如图 1 和图 2 所示, 在涂布了硅酮剥离剂的 2 张玻璃平板之间夹着含浸了不饱和单体组合物的加固片材。用高压水银灯 (东芝电材 (株) 制トスキユア 400, HC-0411 型), 在规定的时间内向含浸了不饱和单体组合物的加固片材上照射 20 mW/cm^2 的紫外线, 使不饱和单体组合物进行光聚合, 制成固体高分子电解质复合膜。不饱和单体组合物、加固片材的种类及坪量、紫外线照射时间及复合膜的性状示于表 3。

表 3

No.		实施例 1			实施例 2			实施例 3	
不饱和单体组合物 (wt. %)	Phosmer M	50			—			50	
	Phosmer PP	50			95			50	
	PSSA ⁽¹⁾	—			—			—	
	HDDA ⁽²⁾	—			5			—	
稀释剂 MeOH (wt. %)		0	50	75	0	50	75	50	75
加固片材	种类	GF 无纺布 GHN-30CGL ⁽³⁾			GF 无纺布 GHN-30CGL			GF 无纺布 GMC-050E ⁽⁴⁾	
	坪量(mg/cm ²)	30			30			50	
照射时间 [表 + 里 (sec)]		40 + 40			40 + 40			40 + 40	
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	9.6	7.5	4.7	8.5	6.1	4.2	7.2	4.0
	平滑性	良好			良好			良好	
	针孔	无			无			无	
	厚度(μm)	170	140	110	160	130	110	170	120
	是否测定导电率	否			否			是	否

表 3 (续)

No.		实施例 4		实施例 5	实施例 6
不饱和单体组合物 (wt.%)	Phosmer M	—		50	—
	Phosmer PP	95		50	95
	PSSA ⁽¹⁾	—		—	—
	HDDA ⁽²⁾	5		—	5
稀释剂 MeOH (wt.%)		50	75	75	50
加固片材	种类	GF 不織布 GMC-050E		GF 紙 ⁽⁵⁾	GF 紙
	坪量(mg/cm ²)	50		40	40
照射时间 [表 + 里 (sec)]		40 + 40		40 + 40	40 + 40
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	6.0	5.0	4.5	5.3
	平滑性	良好		良好	良好
	针孔	无		无	无
	厚度(μm)	160	100	90	87
	是否测定导电率	是	否	否	否

表 3 (续)

No.		实施例 7	实施例 8	实施例 9
不饱和单体组合物 (wt.%)	Phosmer M	50	—	50
	Phosmer PP	50	95	50
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	—
	HDDA ⁽²⁾	—	5	—
稀释剂 MeOH (wt.%)		75	50	75
加固片材	种类	PAN 纸 ⁽⁶⁾	PAN 纸	芳族聚酰胺无纺布 XL-1040 ⁽⁷⁾
	坪量(mg/cm ²)	38	38	40
照射时间 [表+里 (sec)]		40 + 40	40 + 40	120 + 120
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	3.8	5.0	13.3
	平滑性	良好	良好	良好
	针孔	无	无	无
	厚度(μm)	75	70	200
	是否测定导电率	是	是	是

表 3 (续)

No.		实施例 10	实施例 11	实施例 12
不饱和单体组合物 (wt. %)	Phosmer M	—	50	—
	Phosmer PP	95	50	95
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	—
	HDDA ⁽²⁾	5	—	5
稀释剂 MeOH (wt. %)		50	75	50
加固片材	种类	芳族聚酰胺无纺布 XL-1040	芳族聚酰胺纸 ⁽⁸⁾	芳族聚酰胺纸
	坪量(mg/cm ²)	40	35	35
照射时间 [表+里 (sec)]		120 + 120	120 + 120	120 + 120
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	10.1	5.6	4.7
	平滑性	良好	良好	良好
	针孔	无	无	无
	厚度(μm)	190	45	38
	是否测定导电率	是	是	是

表 3 (续)

No.		实施例 13	实施例 14	实施例 15
不饱和单体组合物 (wt.%)	Phosmer M	50	—	50
	Phosmer PP	50	95	—
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	50
	HDDA ⁽²⁾	—	5	—
稀释剂 MeOH (wt.%)		50	50	70
加固片材	种类	ハイポア 6022 ⁽⁹⁾	ハイポア 6022	GF 无纺布 GHN-30CGL
	坪量(mg/cm ²)	25	25	30
照射时间 [表 + 里 (sec)]		40 + 40	40 + 40	60 + 60
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	3.1	2.7	2.3
	平滑性	良好	良好	良好
	针孔	无	无	无
	厚度(μm)	37	20	104
	是否测定导电率	否	否	是

表 3 (续)

No.		实施例 16	比较例 1	比较例 2
不饱和单体组合物 (wt. %)	Phosmer M	50	50	—
	Phosmer PP	—	50	95
	PSSA ⁽¹⁾	50	—	—
	HDDA ⁽²⁾	—	—	5
稀释剂 MeOH (wt. %)		70	50	50
加固片材	种类	尼龙网	—	—
	坪量(mg/cm ²)	50	—	—
照射时间 [表十, 里 (sec)]		60 + 60	40 + 40	40 + 40
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	0.8	—	—
	平滑性	良好	良好	良好
	针孔	无	无	无
	厚度(μm)	約 100	約 30	約 20
	是否测定导电率	是	否	否

表 3 (续)

No.		比较例 3	比较例 4
不饱和单体组合物 (wt. %)	Phosmer M	—	—
	Phosmer PP	—	—
	PSSA ⁽¹⁾	100	100
	HDDA ⁽²⁾	—	—
稀释剂 MeOH (wt. %)		82	82
加固片材	种类	GF 无纺布 GHN-30CGL	尼龙网
	坪量(mg/cm ²)	30	50
照射时间 [表 + 里 (sec)]		60 + 60	60 + 60
复合膜	树脂/ 加固片材 ⁽¹⁰⁾	1.4	0.3
	平滑性	良好	良好
	针孔	无	无
	厚度(μm)	52	100
	是否测定导电率	是	是

- 注: (1) PSSA: 对苯乙烯磺酸
(2) HDDA: 二丙烯酸乙二醇酯
(3) GF (玻璃纤维) 无纺布 GHN-30CGL (王子制纸 (株) 制的市售品)
(4) GF (玻璃纤维) 无纺布 GMC-050E (王子制纸 (株) 制的市售品)
(5) GF (玻璃纤维) 纸 (阿波制纸 (株) 制的试验品)
(6) PAN (聚丙烯腈) 纸 (阿波制纸 (株) 制的试验品)
(7) 芳族聚酰胺无纺布 XL-1040 (日本バイリーン (株) 制的试验品)
(8) 芳族聚酰胺纸 (阿波制纸 (株) 制的试验品)
(9) PE (聚乙烯) 微多孔薄膜 ハイポア™6022 (旭化成工业 (株) 制)
(10) 树脂/加固片材的重量比

测定实施例和比较例的代表高分子电解质复合膜, 在相对湿度 90% 和温度范围 30~80℃ 的导电率。结果如图 3 (a) ~ (f) 所示。

从表 3 (a) ~ (f) 的结果可以看出用本发明的方法, 用任何加固片材都可以制成表面平滑没有针孔的固体高分子电解质复合膜。通过使用稀释剂, 可以使附着在加固片材上的树脂量在几分之一以下。虽然实施例的固体高分子电解质复合膜的厚度在 20~200 μm 的范围, 但通过适当调整加固片材的坪量、加固片材和不饱和单体组合物的亲和性、树脂的附着比例, 换言之通过适当调整单体组合物的附着量和挤出它的压力, 可以得到所需的厚度。

从图 3 (a) ~ (f) 的结果可以看出本发明的固体高分子电解质复合膜的导电率在 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$, 以磷酸基为官能基的高分子电解质达到良好的水平。特别是由含有磷酸基的不饱和单体和对苯乙烯磺酸的共聚物构成的包括含磷酸基/磺酸基的树脂的固体高分子电解质复合膜 (实施例 15 和 16), 导电性的温度依赖性显著降低, 在 30~80℃ 的温度范围有 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 的高导电性。与此相对, 比较例 3 和 4 的固体高分子电解

质复合膜因为使用对苯乙烯磺酸的单独聚合物，所以与实施例 15 和 16 的固体高分子电解质复合膜相比导电性降低，导电性的温度依赖性高。

以上的实施例中，表示了有加固片材的固体高分子电解质复合膜的实验结果，可以看出没有加固片材的固体高分子电解质膜也有相同的电解质特性。因此在不需要具有高的机械强度的用途方面，没有加固片材的固体高分子电解质膜适合使用。

如以上叙述，包括有含磷酸基不饱和单体和含磺酸基不饱和单体的组合物在流延后，通过紫外线照射等进行共聚，或者包括有含磷酸基的不饱和单体（或者含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体）的组合物含浸在加固片材上进行涂布后，通过紫外线照射等进行聚合或者共聚，可以制得没有放出有机溶剂、在宽的温度范围和湿度范围具有高的质子传导性的固体高分子电解质（复合）膜。特别是使用了加固片材的固体高分子电解质复合膜，具有耐热性、耐药品性和尺寸稳定性优良的优点。

另外，由含磷酸基的不饱和单体和含磺酸基的不饱和单体的共聚物构成的包括有含磷酸基/磺酸基的树脂的固体高分子电解质（复合）膜，导电性更高，导电性的温度依赖性低。

具有这样特征的本发明的固体高分子电解质（复合）膜，适于用作一次电池、二次电池、燃料电池等的固体电解质膜，表示元件、各种传感器、信号传达介质、固体电容器、离子交换膜等。

图1

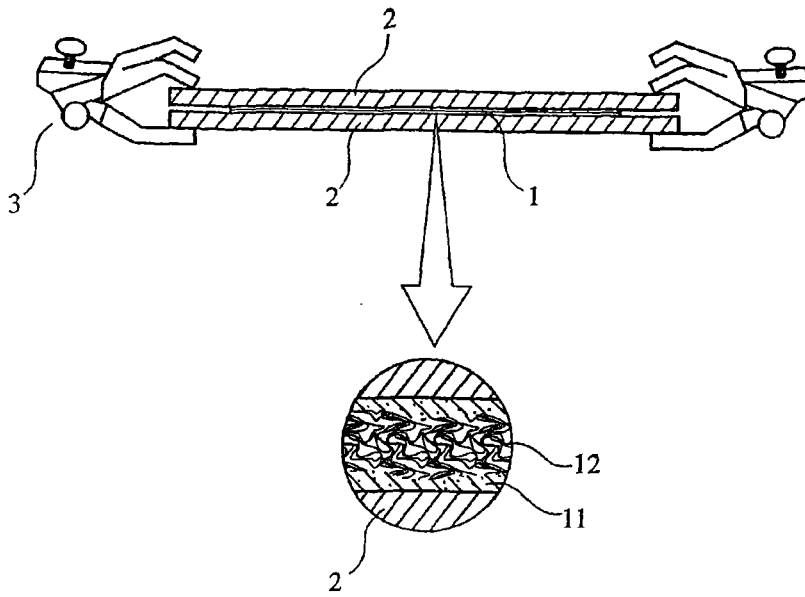


图2

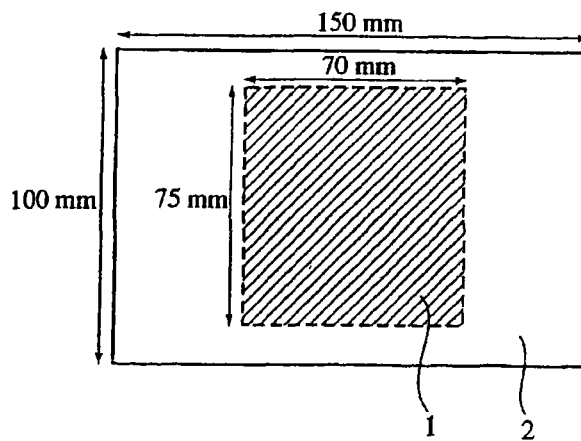


图 3 (a)

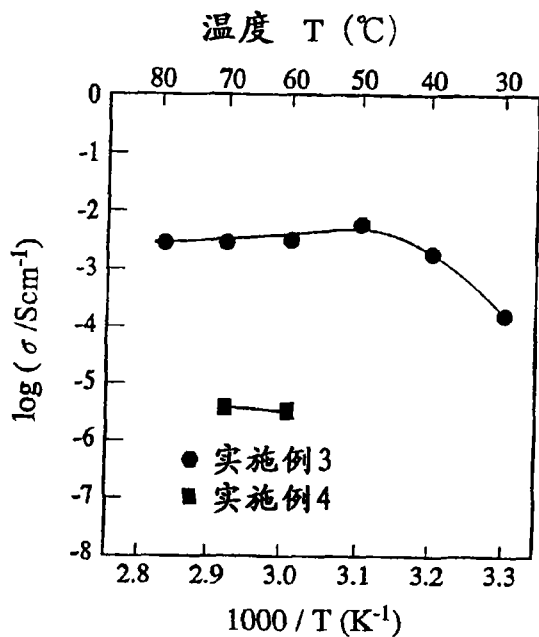


图 3 (b)

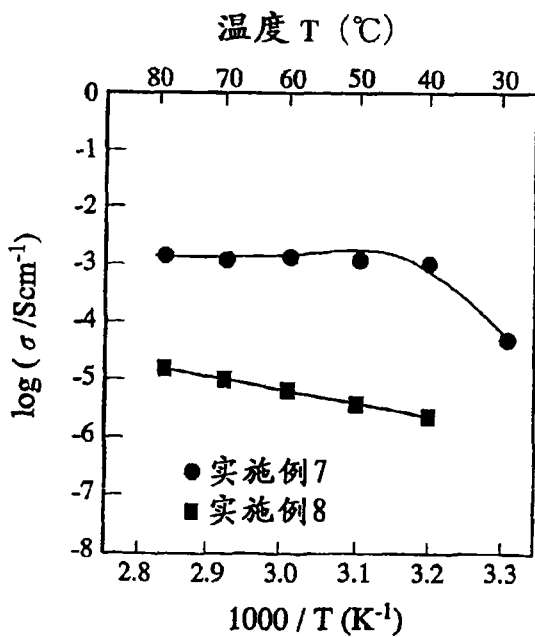


图 3 (c)

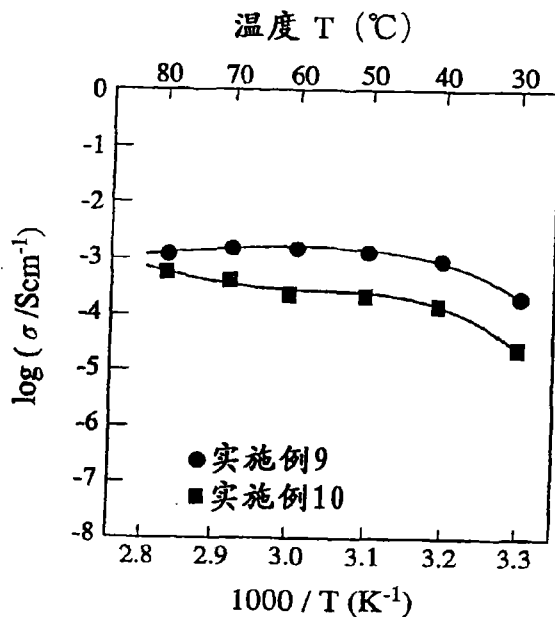


图 3 (d)

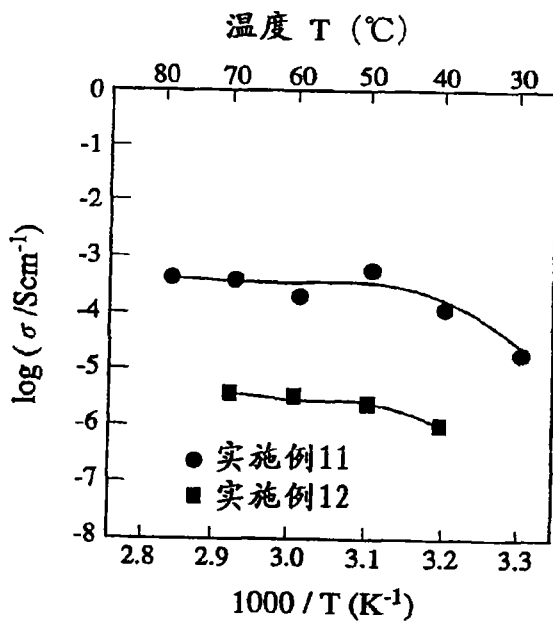


图 3 (e)

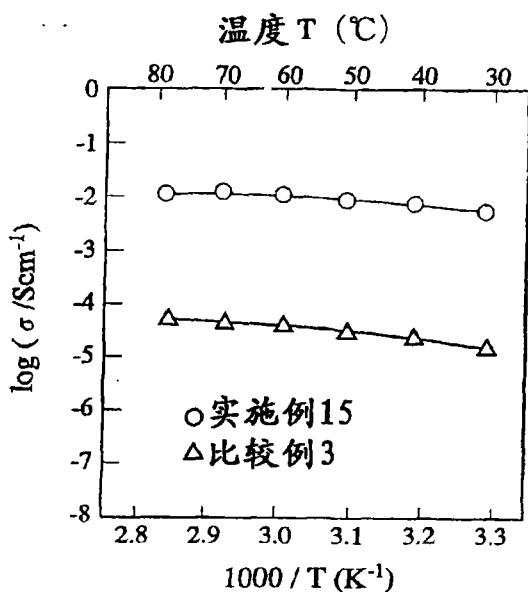


图 3 (f)

