

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06M 14/28 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03820341.3

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320200C

[22] 申请日 2003.8.11 [21] 申请号 03820341.3
[30] 优先权
 [32] 2002. 8. 28 [33] GB [31] 0220044.2
 [32] 2002. 10. 25 [33] GB [31] 0224810.2
[86] 国际申请 PCT/GB2003/003494 2003.8.11
[87] 国际公布 WO2004/020730 英 2004.3.11
[85] 进入国家阶段日期 2005.2.28
[73] 专利权人 希麦特有限公司
 地址 英国斯温顿
[72] 发明人 乔瓦尼·真蒂尔科雷 特蕾西·霍尔
[56] 参考文献
 US - 6242041 2001.6.5
 审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
 代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称

多孔聚合物制品

[57] 摘要

由聚合物材料制成的多孔制品，其中由聚合物材料提供的制品表面特征通过在其表面接枝聚合的乙烯基单体单元的链来改性，其中每条链包括若干第一乙烯基单体单元以及不同于第一乙烯基单体的第二乙烯基单体的单元。优选地，每条链中第一乙烯基单体单元与第二乙烯基单体单元的个数比不超过约 60。当每条链中第二乙烯基单体单元的个数为 1 时，每条链中第一乙烯基单体单元的平均个数将不超过 60。

1. 一种由聚合物材料形成的多孔制品，其中由聚合物材料提供的制品表面特征通过在其表面接枝聚合的乙烯基单体单元的链来改性，其中每条链包括若干第一乙烯基单体单元和至少一个第二乙烯基单体的单元，所述第二乙烯基单体选自乙烯基磺酸和乙烯基膦酸，并且不同于所述第一乙烯基单体。

2. 如权利要求1所述的制品，其中每条链中第一乙烯基单体单元与第二乙烯基单体单元的个数比不超过约60。

3. 如权利要求1所述的制品，其中每条链中第一乙烯基单体单元的平均数量不超过60。

4. 如权利要求1所述的制品，其中第一乙烯基单体的链由第二乙烯基单体单元封端。

5. 如权利要求3所述的制品，其中每条链中第一乙烯基单体的平均个数不超过30。

6. 如权利要求1所述的制品，其中聚合物制品包括由纤维制成的无纺布，所述无纺布的表面由聚合物材料制成。

7. 如权利要求1所述的制品，其中聚合物制品包括微孔片(sheet)。

8. 如权利要求1所述的制品，其中第一乙烯基单体包括烯键式不饱和羧酸或其酯。

9. 如权利要求8所述的制品，其中第一乙烯基单体包括丙烯酸或其酯。

10. 如权利要求1所述的制品，其中制品的聚合物包括聚丙烯。

11. 一种电化学装置包括阳极、阴极、电解液和电极隔板，其中电极隔板由权利要求1所述的制品提供。

12. 一种制备其表面接枝了聚合的乙烯基单体基团的链的多孔聚合物制品的方法，其中包括：

a. 用第一乙烯基单体和第二乙烯基单体的溶液浸渍多孔聚合物制品，

其中，所述第二乙烯基单体选自乙烯基磺酸和乙烯基膦酸，并且不同于所述第一乙烯基单体，

b. 将浸渍制品暴露于紫外光时限制其暴露于氧气中以引起 (i) 第一乙烯基单体形成接枝到聚合物制品表面的聚合物链，和 (ii) 第二乙烯基单体与第一乙烯基单体的聚合物链反应。

13. 如权利要求 12 的方法，其中聚合物制品包括由纤维制成的无纺布，该无纺布的表面由聚合物材料提供。

14. 如权利要求 12 的方法，其中聚合物制品包括微孔片。

15. 如权利要求 12 的方法，其中第一乙烯基单体包括烯键式不饱和羧酸或其酯。

16. 如权利要求 15 的方法，其中第一乙烯基单体包括丙烯酸或其酯。

17. 如权利要求 12 的方法，其中溶液中第一乙烯基单体与第二乙烯基单体的摩尔浓度比值至少约为 1.5。

18. 如权利要求 12 的方法，其中制品的聚合物包括聚丙烯。

多孔聚合物制品

本发明涉及由聚合物材料制成的多孔制品，以及制备多孔聚合物制品的方法。

很多聚合物材料是疏水的。由于由所述材料制备的制品不能被浸湿，因此这一性质限制了该材料在与水或水溶液接触中的应用。同样，亲水的聚合物材料也不适用于要求疏水性的应用。

用于处理疏水聚合物材料以使它们能够被水溶液浸湿的技术是已有的。例如，WO-93/01622 公开了一种当由聚烯烃如聚丙烯制成的无纺布被丙烯酸浸渍时将其暴露在紫外线中的技术。这促使了丙烯酸和纤维表面的聚丙烯之间的接枝反应，并导致了聚丙烯的交联。所获得的织物能够被水溶液浸湿。此外，当其暴露于碱时可湿性不会降低，而且织物的拉伸强度不会受接枝处理的负面影响。由该处理获得的织物能够用作电化学装置中的电极隔板，该电化学装置中的电解液包含水溶液。

由 WO-93/01622 公开的技术制备的织物性质取决于接枝到该织物上的乙烯基单体的量。将足够的单体接枝到织物上对于该织物的浸湿是非常重要的。然而，当织物暴露在水溶液中时，接枝到织物上的乙烯基单体会膨胀。由于这样会降低织物的孔隙度，因此是不合要求的。因此，接枝到织物表面的乙烯基单体的量要足够使织物被浸湿，也需要控制用量以避免其达到不必要的高水平。

本发明提供了一种用第一和第二乙烯基单体混合物处理多孔聚合物制品的技术，其中第二乙烯基单体的反应活性比第一乙烯基单体低，并且能够限制织物表面上第一乙烯基单体接枝链的形成。

因此，一方面，本发明提供一种由聚合物材料形成的多孔制品，该聚合物材料接枝有聚合的第一乙烯基单体单元的链，其中每条链中的乙烯基

单体单元的平均数量不超过 60。

优选地，第一乙烯基单体链中包括第二乙烯基单体单元。

另一方面，本发明提供一种由聚合物材料形成的多孔制品，该聚合物材料接枝有聚合的乙烯基单体单元的链，其中每条链都包含若干第一乙烯基单体单元并且包括不同于第一乙烯基单体的第二乙烯基单体的单元。

优选地，每条链中的第一乙烯基单体单元的平均数量不超过 50，更优选地不超过约 40，尤其不超过约 30，例如不超过约 20。每条链中的第一乙烯基单体单元的数量可以通过(a)鉴定在第一乙烯基单体单元中的可用适当分析技术识别的可见标志特征，用这种技术可以计算每个乙烯基单体单元，以及(b)在每条链中添加标记物以使链可以被计算。接枝链中的第一乙烯基单体单元的平均数量可以由第一乙烯基单体单元的数量（得自可被鉴定的标志特征的数量）与制品中标记物的数量的比率确定。当每条链中有约一个第二乙烯基单体单元并且第二乙烯基单体具有用适当的分析技术可见的标志特征时，由第二乙烯基单体单元提供标记物是方便的。用来确定标志特征与标记物相对比例的技术包括 X 射线光电子分光光谱（如下有详细的描述），其它分光技术如红外线和 NMR 光谱，以及同位素标记。当使用分光技术时，标志特征可以是，例如，丙烯酸中的碳—氧羰基键，或乙烯基磺酸中的硫—氧键。

通常，期望第一乙烯基单体单元的每条链都包括一个第二乙烯基单体单元。然而，通常是一些或少许的第一乙烯基单体单元链中很可能不包括或包括超过一个的第二乙烯基单体单元。

优选地，每条链中的第一乙烯基单体单元与第二乙烯基单体单元的数量比不超过约 60，更优选地不超过约 45，例如，不超过约 30。当每条链中的第二乙烯基单体单元的数量为 1 时，那么第一乙烯基单体单元与第二乙烯基单体单元的数量比将近似等于每条链中第一乙烯基单体单元的数量。

本发明的多孔制品具有的优点是聚合物材料的表面性质可以通过接枝单体单元的存在形式得到改进。特别是，通过选择包括亲水基团的乙烯基

单体，可以使制品表面的聚合物材料变成可浸湿的。并且，如 WO-93/01622 中公开的产品，由接枝反应产生的制品的性质不受长期暴露于碱的影响，而且制品的拉伸强度和其它物理性质可以通过该处理得到加强。

已经发现在第一乙烯基单体溶液中存在第二乙烯基单体能够控制多孔制品的聚合物材料与第一乙烯基单体之间接枝反应的程度。通常选择的第一乙烯基单体与多孔制品的聚合物材料的反应活性比第二乙烯基单体大得多。第一乙烯基单体必须能够聚合以便形成接枝到聚合物多孔制品表面的第一乙烯基单体聚合链。第二乙烯基单体反应活性通常比第一乙烯基单体低，这样在本发明所用的在聚合物制品的表面上形成第一乙烯基单体的接枝链的条件下第二乙烯基单体单元将不反应形成接枝聚合物链。第一乙烯基单体延长接枝链的反应由于该链中第二乙烯基单体单元的存在而受到抑制是很有可能。第二乙烯基单体单元能够对第一乙烯基单体单元链进行封端。

控制第一乙烯基单体和多孔制品间的反应意味着为了按要求改进制品的性质（例如确保疏水聚合物制品的表面能够被浸湿）而确保有足够多的单体结合到制品表面上时，制品的多孔结构的效果是可以控制的。例如，当在制品所处的使用条件下接枝的单体单元会膨胀时，通过控制接枝到多孔聚合物制品表面的单体的数量，最大降低该膨胀的程度是非常重要的。还发现制品的多孔结构上单体单元的接枝受控度有助于在极短的时间内使制品被浸湿液体浸湿，而且还能降低通过制品的液体的芯吸速度。在某些情况下这些优点是重要的，例如，本发明的制品用作电化学装置中的电极隔板，它能减少浸湿时间和增加芯吸速度以使装置配置的效率最优化。另外，增加的芯吸速度对确保电极表面被电解液覆盖也是重要的。由于减少了气体流过制品的阻碍，维持开孔结构（由于接枝单体单元的膨胀具有最小的阻碍）更有优势。这对减少氧气流过制品的阻碍，防止气体在过载期间的积聚是重要的。此外，根据本发明，多孔聚合物制品的处理能够增强其化学稳定性，例如通过延迟接枝链的重新排列。

本发明的制品可以是纤维形成的机织物或无纺布，所述机织布或无纺布表面由聚合物材料形成。无纺布可以通过下述过程制备，该过程包括(a)熔喷，(b)纺丝，和(c)湿法或干法成网。通过纺丝和湿法或干法成网制备的织物的纤维可以相互结合以使该织物具有完整性，并且具有为了达到良好的性能所必需的机械性质。对通过纺丝制备的织物来说，通过加热和加压，纤维可以相互结合。对通过湿法或干法成网制备的织物来说，可以通过在织物中使用加热时变软的材料来实现纤维间的相互结合。例如，可以将聚乙烯结合到织物中，所述的聚乙烯可以是主要由聚乙烯构成的纤维或者由聚丙烯芯和聚乙烯皮构成的双组分纤维。将织物加热到高于聚乙烯软化点的温度时，织物中的聚乙烯能够提供必要的结合。

优选地，无纺布纤维的平均厚度（可以测量其平均直径，特别是当该纤维具有近似圆形的横截面时）不超过约 $30\ \mu\text{m}$ ，更优选地不超过约 $20\ \mu\text{m}$ 。该平均厚度可以更小，特别是当通过纺丝方法形成该纤维时，例如不超过约 $8\ \mu\text{m}$ ，优选地不超过约 $5\ \mu\text{m}$ 。织物纤维的厚度通常最小约为 $0.5\ \mu\text{m}$ ，且可以约为 $5\ \mu\text{m}$ 或更多，例如当通过如湿法或干法成网技术形成织物时，至少约 $10\ \mu\text{m}$ 。

本发明的制品可以是微孔聚合物片。这种片是已知的。它们可以通过挤出，然后通过例如机械形变或从两种或更多种成分的挤出混合物中移出成分（例如溶液中），或发泡过程来形成。优选地，用库尔特气孔计测量的该聚合物片的孔径大小至少约 $0.01\ \mu\text{m}$ ，更优选地至少约 $0.1\ \mu\text{m}$ 。优选地，该片的孔径大小不超过约 $5\ \mu\text{m}$ ，更优选地不超过 $1.0\ \mu\text{m}$ 。

对于许多应用来说，本发明制品的厚度优选地大于约 $25\ \mu\text{m}$ ，更优选地大于约 $50\ \mu\text{m}$ ；优选地，该厚度小于约 $400\ \mu\text{m}$ ，更优选地小于约 $250\ \mu\text{m}$ 。当该制品是可压缩的时，例如由于它是由纤维形成的织物，其厚度可以用 DIN 53105 试验方法测量，该方法使 2.0kg 砝码以 $2.0\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度下落到面积为 2.0cm^2 的样品片上。制造该制品的方法包括压延制品的步骤以将它的厚度减小到上述的范围内，该缩减量至少约 5% ，优选地至少约 15% ，

更优选地至少约 25%，而且小于约 60%，优选地小于约 45%，更优选地小于约 40%。压延步骤可以在制品材料与乙烯基单体溶液反应之前或之后进行。已发现在接枝反应之前压延织物可以增加反应速率。

当将含有光敏引发剂或其它必需添加组分的乙烯基单体和聚合物材料暴露到紫外线中时，本发明制品所基于的聚合物材料要能够与乙烯基单体反应。本发明制品所基于的聚合物材料的实例包括聚酰胺、聚酯、聚醚、聚酰亚胺、聚碳酸酯和卤化的聚合物如聚氯乙烯、氟化的乙烯丙烯（FEP）聚合物、以及聚偏氟乙烯。优选地，聚合物材料由聚烯烃构成。适宜的聚烯烃包括聚乙烯和聚丙烯。聚合物材料可以包括超过一种材料的混合物。例如，可以使用聚烯烃的混合物。特别优选地使用聚乙烯和聚丙烯的混合物。本发明的技术可以用于处理表面具有全部或部分聚丙烯的聚合物制品的这一事实具有显著的优越性。

本发明制品所基于的聚合物材料可以包括两种或更多种材料的混合物。该制品可以由两种或更多种聚合物材料形成，例如该制品包括第一区域中的第一聚合物材料和第二区域中的第二聚合物材料。例如，制品可以由包括两种或更多种材料的纤维形成的织物。纤维可以通过共挤出制成，例如其中纤维的芯由一种材料提供，围绕该芯构成的外皮由另一种材料提供。另外，纤维可以由连续并排排列的这两种材料形成。

优选地，形成聚合物织物的纤维材料中至少有一些要在整个厚度上充分均匀，例如至少约 40 重量%，优选地至少约 60%，更优选地至少约 80%。对于很多应用来说最好是基本所有纤维材料在整个厚度上都充分均匀，这些纤维只由聚丙烯或其它合适的材料形成（需要时具有适当的添加剂）。

本发明的优点是它能够使聚丙烯制品表面进行处理时制品没有任何机械性质（例如拉伸强度）的退化。

第一乙烯基单体通常能够直接与酸或碱反应生成盐，或在适当逐步反应后间接生成盐，可能涉及诸如水解或磺化反应。优选地第一乙烯基单体包括烯键式不饱和羧酸及其酯如丙烯酸和丙烯酸甲酯。其它可用的第一乙

烯基单体包括丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺如 N,N-二甲基丙烯酰胺、乙烯基吡啶和乙烯基吡咯烷酮。

第二乙烯基单体通常比第一乙烯基单体的反应活性低，在本发明所用的形成第一乙烯基单体接枝链的条件下它不会反应形成接枝链。第二乙烯基单体的适宜的材料实例包括乙烯基磺酸、乙烯基磷酸，和它们的盐和酯，尤其是碱金属盐（第 IA 族）。

对于一些应用来说第一乙烯基单体或第二乙烯基单体，或第一和第二乙烯基单体中的每一种都不包括氮原子。

优选地，第二乙烯基单体的分子量不超过约 200，更优选地不超过约 175，尤其不超过约 150，例如不超过约 135。

更进一步，本发明提供一种制备其表面接枝了乙烯基单体的聚合物链的多孔聚合物制品的方法，其中包括：

- a. 用第一乙烯基单体和第二乙烯基单体的溶液浸渍多孔聚合物制品，
- b. 将浸渍制品暴露于紫外光并限制其与氧气接触，引起 (i) 第一乙烯基单体形成接枝到聚合物制品表面的聚合物链，和 (ii) 第二乙烯基单体与第一乙烯基单体的聚合物链反应。

优选地，溶液中第一乙烯基单体的摩尔浓度与第二乙烯基单体的摩尔浓度的比值至少约为 1.5，更优选地至少约为 1.75，例如至少约为 1.9。优选地，所述比率不超过约 35，更优选地不超过约 25，尤其不超过 15，特别不超过约 10，例如不超过约 7.5。

已经发现接枝溶液中第一和第二乙烯基单体的相对浓度能够影响制品表面上第一乙烯基单体单元链的长度。对该链长的控制显示了本发明方法的重要优点。

用于第一和第二乙烯基单体的溶剂在该方法的辐射步骤中不能有显著的蒸发。已发现这能使制得的整个制品在厚度上具有更大的均一性。因而整个制品厚度上的接枝度更加均匀，整个制品的离子交换性质得到改进。可以认为达到这种效果的原因至少部分在于制品的透明度由于溶剂在织物

孔隙中保留下来而保持不变。同时还发现通过选择适当的溶剂能够降低乙烯基单体（尤其是第一乙烯基单体）的均聚程度或其不利影响或这两方面。

本发明方法中使用的适宜的溶剂通常对紫外线是透明的，不具有当暴露于辐射时可提取的原子，具有高比热和高汽化潜热，并且不与多孔制品材料发生逆反应。优选的溶剂具有大于约 50°C 的沸点，优选地大于约 70°C。同样优选的是溶剂的沸点不高于在该方法的辐射步骤期间会损害多孔制品的温度。例如，溶剂的沸点可选择低于制品材料的熔融或软化温度。特别优选的是溶剂具有大于约 1000 J.g⁻¹ 的汽化潜热，优选地大于约 1500 J.g⁻¹，更优选地大于约 2000 J.g⁻¹，和/或大于约 2.0 J.g⁻¹.K⁻¹ 的比热容，优选地大于约 3.0 J.g⁻¹.K⁻¹，更优选地大于约 4.0 J.g⁻¹.K⁻¹。选择在这些范围内的比热容值或汽化潜热值的优点是反应中溶剂增强了散热能力而且不会显著地蒸发，从而具备了上述的优点。更重要的一个优点是由乙烯基单体或每种乙烯基单体均聚反应的产物生成受到限制，并且形成的任何这种产物都保留在溶液中而不沉淀在制品内的孔隙中。这样通过洗涤就能从制品中容易地去除这种产物。在不使用抑制剂的情况下可以控制均聚产物的形成，抑制剂会在该制品的某些应用中引起污染问题。

水（包括水基溶液）是特别优选的溶剂。

浸渍溶液可包括附加成分如表面活性剂来优化反应条件以确保该溶液充分浸渍无纺布，如适当的溶剂混合物以确保溶液的均匀性等等。当溶液包含溶剂混合物时，通常优选至少一种溶剂具有上述的一个或多个特征（沸点、汽化潜热、比热容等）；优选地，该溶剂至少以约 70 重量%的量存在（基于溶剂总重量），更优选地至少约 80%，例如约 85%或更多。使用的溶剂混合物可以包含水与一种或多种可混有机溶剂的混合物。适宜的有机溶剂的实例包括 2-丙醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、2-丁酮、乙二醇等。

紫外线引发的反应能以极快的速度完成，例如，将浸渍过的制品暴露到射线中在 15 秒的短时间内，甚至 5 或 10 秒的短时间内，发现反应后的制品包含大量的接枝单体，这足够使该制品能被诸如在某些电化学装置中

的水溶液浸湿。与引发接枝反应使用的技术如电子轰击相比较，为了获得高度接枝，不论是浸渍过的制品还是没有接触单体溶液的制品，所需的反应时间为若干分钟，甚至长达 50 分钟，而且即使经过如此长时间的反应后，接枝反应程度对于许多应用来说还是过低。因此这种已有的技术不能用于本发明方法的连续工艺。

限制将浸渍过的制品暴露到氧气中的技术包括，例如，在惰性气氛中进行紫外线辐射步骤，例如在氩气或氮气中，或把浸渍过的制品密封在不渗透氧气但对适当波长的紫外线是透明的以引发接枝反应的材料片之间。

优选地，浸渍溶液包括用于聚合反应的引发剂。优选地，引发剂通过从一种反应材料中提取某一类原子来引发反应，例如通过从多孔制品的聚合物中提取氢原子以产生聚合物自由基。上述提取后，和溶液中的第一乙烯基单体接触的聚合物自由基能够引发接枝分支的形成。当从制品的聚合物中提取原子时，活化的聚合物分子能与另一个聚合物分子反应以使制品的聚合物交联，或在接枝反应中与乙烯基单体反应。适宜的引发剂的实例是二苯酮。第一乙烯基单体与引发剂的摩尔比值优选地至少约 50，更优选地至少约 100，尤其至少约 175；该比率优选地小于约 1500，更优选地小于约 1000，尤其小于约 500，更尤其小于约 350；例如该比率约为 250。

本发明的制品可以用于要求通过接枝反应在多孔聚合物制品上具有适宜的表面性质的应用中。特别是，由具有疏水性质的聚合物制备的制品可以通过与适当的第一乙烯基单体的反应而具备亲水性。那么该制品可以用在可浸湿性非常重要的应用中。这些可以包括，例如过滤和分离应用。它能够用在医学和卫生学应用中，例如对制品表面的处理会影响制品对体液的可浸湿性的。尤其当本发明包含纤维时，所述复合制品包含以本发明的制品增强的固化聚合物材料时，它能够用于增强复合制品中可固化聚合物材料的应用中。

对本发明制品的应用还包括用作电化学装置中的电极隔板。因此进一步，本发明提供包括阳极、阴极、电解液和由本发明的制品提供的电极隔

板的电化学装置。

单体比例的测量

接枝链长度的测量要求识别每条链中的第一乙烯基单体单元包括的标志特征以及在每条链中加入的标记物。第一乙烯基单体单元的平均个数取决于第一乙烯基单体单元的个数（可被识别的标志特征的个数）与制品中标记物的个数的比率。由第二乙烯基单体单元提供标记物是方便的。可以用于确定标志特征和标记物相对比例的技术包括同位素标记技术和光谱分析技术（例如使用红外线、NMR 和 X 射线光电子分光光谱技术），只要对于选择的技术来说，加入到每条链中的标记物是可见的。当通常只有一个第二乙烯基单体结合到每条接枝链时可由第二乙烯基单体单元提供标记物。

在下述的实施例中，用 XPS 分析来测量链长，该分析使用具有 270 瓦特(13.5kV, 20mA)的镁 K α X 射线源以及 90° 的光电子输出角的 Escascope X 射线光电子分光计（VG Scientific, East Grinstead, England）。

使用不锈钢螺丝将分析样品装在不锈钢样品支架上，然后将其引入分光计。样品分析区域约 4mm \times 3mm。用结合能范围为 0—1000eV 的宽扫描测量光谱来识别存在的元素，接着用较高能量分辨率扫描来确定目标元素的结合能范围。

峰面积和表面成分（原子%）由分光计提供的 VG5250 软件决定。根据参考文献(J F Moulder, W F Stickle, P E Sobol, K D Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectra-A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data", edited by J Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992)将光谱进行电荷校正（charge-corrected）到 284.8eV 的脂肪烃峰值。

作为实施例，接枝丙烯酸（结合能 289eV）羰基上的碳原子（C_{1s}）的表面组成可以和乙烯基磺酸第二乙烯基单体上的硫原子（S_{2p}，结合能

167.9eV) 或乙烯基磷酸第二乙烯基单体上的磷原子 (P_{2p} , 结合能 130eV) 的表面组成一起计算。当乙烯基磺酸是第二乙烯基单体时, 决定接枝丙烯酸链长的每条链中第一乙烯基单体单元与第二乙烯基单体单元的个数比根据下述方程式计算:

单体比率 = 第一乙烯基单体的羰基 C_{1s} 原子% / 第二乙烯基单体的 S_{2p} 原子%

当第二乙烯基单体单元的数量约为 1 时, 单体比率近似等于每条链中第一乙烯基单体单元的数量。

接枝共聚的重量增加

经受接枝共聚处理后多孔聚合物制品的重量增加百分率根据下述方程式计算:

$$\text{重量增加(\%)} = (W_G - W_0) \times 100 / W_0$$

其中 W_G 是接枝共聚处理后多孔聚合物制品的重量和 W_0 是处理前多孔聚合物制品的重量。

浸湿时间

将一条处理过的多孔聚合物制品平铺在光滑表面上。用 50ml 滴液吸移管在该制品的表面上滴加一滴去离子水或 40%w/w 氢氧化钾溶液 (注意吸移管不要接触材料表面)。记录液滴完全被制品吸收所用的时间 (以秒)。在制品表面的六个不同位置上重复该过程。计算液滴被吸收的平均时间。

芯吸速度

在一盆测试溶液上方悬挂制品并监测制品上该溶液的增加来测量本发明制品液体的芯吸速度。

以最长的边平行于加工方向准备一条 15mm × 150mm 的制品。将该条制品悬挂在一盆氢氧化钾溶液 (30%w/w 或 40%w/w) 的上方, 并将 5mm

的条浸没到该溶液中。记录 10 分钟后盆表面上方溶液增加的高度。

干燥贮藏试验

进行以下的加速贮藏试验以估计处理过的多孔聚合物材料的保存期限。由上述步骤测量垂直芯吸高度。将另外一批样品在 70°C 干燥贮藏。按不同时间期限取出并测量它们的垂直芯吸高度。

比较例

该例子说明了不同的亲水单体接枝共聚到多孔聚合基质上的反应活性。

制备一些包含不同亲水单体的接枝溶液。如下配制这些溶液（重量百分率）：

	接枝溶液			
	C1	C2	C3	C4
乙烯基磺酸钠盐 (BASF AG)	20			
乙烯基膦酸 (97%, Sigma-Aldrich)		20		
乙烯基乙酸 (97%, Sigma-Aldrich)			20	
丙烯酸 (99%, Sigma-Aldrich)				20
二苯酮 (99%, Lambson Fine Chemicals)	0.15	0.15	0.15	0.15
2-丙醇 (99+%, Sigma-Aldrich)	19.85	20	20	20
去离子水	60	58.85	59.85	59.85

选择 Nippon Kodoshi Corporation, Japan 提供的无纺聚丙烯切段 (spun) 纤维织物进行接枝共聚。该织物具有 $53\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的基重和 $115\ \mu\text{m}$ 的标称厚度。纤维平均直径为 $11.3\ \mu\text{m}$ 。

接枝过程如下进行。精确称量 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的正方形织物样品，然后

用上述溶液 C1 通过将织物浸没在溶液中直到完全浸湿的方法浸渍。

将浸渍过的织物放置在两片聚乙烯薄膜（厚度 $50\ \mu\text{m}$ ）之间并排尽所有空气。然后将织物和聚乙烯薄膜放置在两片石英玻璃之间。然后将织物制品的每一面顺序地暴露在放置在离样品 22 cm 的中压汞灯发出的 UV 辐射中，每面 30 秒。汞灯具有 $43\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的输出功率。

然后将处理过的织物在沸腾的去离子水中洗涤 20 分钟，于 70°C 烘干并再次称重。

将另外的织物样品用每面 120 秒的 UV 辐射进行上述处理。

然后用其它的三种接枝溶液在织物上重复进行上述工序。

处理后的织物的增重百分率和浸湿时间记录于下文中。用去离子水测量浸湿时间并用 30%w/w 氢氧化钾溶液测量垂直芯吸高度。原始材料未被浸湿，设定为零垂直芯吸高度。

	接枝溶液							
	C1		C2		C3		C4	
每面 UV 辐射时间 (s)	30	120	30	120	30	120	30	120
增重 (%)	0.0	0.17	0.0	0.19	0.16	0.16	0.35	6.23
浸湿时间(s)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
垂直芯吸高度 (mm)	0	0	0	0	0	0	5	20

数据表明溶液 C1 至 C3 中的单体不能有效地接枝到无纺布上。溶液 C4（丙烯酸）中单体的接枝引起了较大的增重。

实施例 1

用与上述比较例相同的无纺布和工序，用下列以重量百分比表示比例

的接枝溶液处理其它的材料。该表还列出丙烯酸与第二乙烯基单体（乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、乙烯基乙酸等）的摩尔比值：

	接枝溶液		
	1.1	1.2	1.3
乙烯基磺酸钠盐	10		
乙烯基磷酸		10	
乙烯基乙酸			10
丙烯酸	16	16	16
二苯酮	0.15	0.15	0.15
2-丙醇	10	10	10
去离子水	63.85	63.85	63.85
摩尔比值	2.9	2.4	1.9

接枝共聚织物的性质记录如下，并且与在上述比较例中用溶液 4 处理的织物相比较：

	接枝溶液							
	1.1		1.2		1.3		C4	
每面 UV 辐射时间 (s)	30	120	30	120	30	120	30	120
增重(%)	0.9	1.8	1.5	2.9	0.6	1.5	0.4	6.2
浸湿时间(s)	5	5	6	5	>300	16	>300	>300
垂直芯吸高度(mm)	63	10	62	65	0	40	5	20
链长度	15.0	9.0	20.5	12.2	-	-	-	-

上述数据表明通过结合使用活性亲水单体丙烯酸与惰性共聚单体制备的接枝共聚织物可以具有短的接枝链长度和良好的浸湿性和芯吸性。

实施例 2

选择包含约 80%w/w 的直径 $18\ \mu\text{m}$ 的具有聚乙烯外皮和聚丙烯芯的双组分纤维，和约 20%w/w 的直径 $12\ \mu\text{m}$ 的单组分聚丙烯纤维的以湿法成网方法制备的无纺布。该无纺布具有 $65\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的平均基重和 $160\ \mu\text{m}$ 的平均厚度。该材料由 Freudenberg Nonwovens Group, Germany 提供。

根据上述比较例所述的工序用下面的接枝溶液（重量百分比）处理该无纺布。UV 辐射时间为每面 120 秒。

	接枝溶液					
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
乙烯基磺酸钠盐	10	7.5	5	2.46	2.46	2.46
丙烯酸	8	8	8	8	16	32
二苯酮	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
2-丙醇	10	10	10	10	10	10
去离子水	71.85	74.35	76.85	79.39	71.39	55.39
摩尔比值	1.44	1.93	2.89	5.87	11.74	23.49

处理过的织物的性质记录如下：

	接枝溶液					
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
浸湿时间(s)	3	4	2	1	7	92
垂直芯吸高度(mm)	60	58	37	60	31	9
链长	11.4	13.9	20.1	16.5	24.3	33.5

这些数据表明当链长增加到大于约 30 个丙烯酸单元时，浸湿时间增加而垂直芯吸高度降低到使织物不适合用于蓄电池隔板的水平。数据还表明

当丙烯酸与共聚单体（乙烯基磺酸钠盐）的摩尔比值增加时，接枝链的长度增加。图 1 是链长随摩尔比值（乙烯基磺酸钠盐：丙烯酸）变化的曲线图。通过使用幂定律曲线拟合方程来估算无共聚单体存在的接枝链长度。如曲线图所示，该值约为 100 个丙烯酸单元。

实施例 3

采用比较例中的无纺布条，并浸渍于如下所述的不同接枝溶液中（重量百分比），通过使该无纺布条连续地通过设置在含氮气处理室的滚筒来接触通过溶液。

	接枝溶液					
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
乙烯基磺酸钠盐	10	7.5	5	2.5	2.5	-
丙烯酸	16	16	16	16	32	16
二苯酮	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
2-丙醇	10	10	10	10	10	10
去离子水	63.85	66.35	68.85	71.35	55.35	68.85
摩尔比值	2.89	3.85	5.78	11.55	23.10	-

使仍在氮气中的浸渍过的织物在四盏中压汞灯之间通过，这些汞灯相互平行设置，处理室的每面两盏，该处的处理室提供有石英窗。每盏灯具具有 $79\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的输出功率，并设置在距织物 10cm 处。每盏灯产生 10cm 宽的平行光束。织物在射线中的总暴露时间约为 10 秒。

然后在去离子水中洗涤该织物以除去未反应的成分，并且于 60°C 在两个滚筒上干燥。

接枝共聚织物的性质记录如下：

	接枝溶液					
	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
浸湿时间(s)	51	56	63	116	151	190
垂直芯吸高度(mm)	83	80	70	52	59	46
链长度	15.7	17.5	20.1	29.3	36.7	(180)

数据表明当链长增加到大于约 40 个丙烯酸单元时，浸湿时间增加而垂直芯吸高度降低到使织物不适用于蓄电池隔板的水平。图 2 是链长度随摩尔比值（乙烯基磺酸钠盐：丙烯酸）变化的曲线图。无第二乙烯基单体存在（接枝溶液 3.6）的接枝链长度估计约为 180 个丙烯酸单元。为了使接枝链长度小于 40 个丙烯酸单元，接枝溶液中单体（丙烯酸：乙烯基磺酸钠盐）的摩尔比值应当小于 25。

实施例 4

用下述的接枝溶液（重量百分比），根据实施例 1 所述的工序处理实施例 2 所用的无纺布材料。溶液 4.3 不含第二乙烯基单体以作为比较。UV 辐射时间为每面 30 秒：

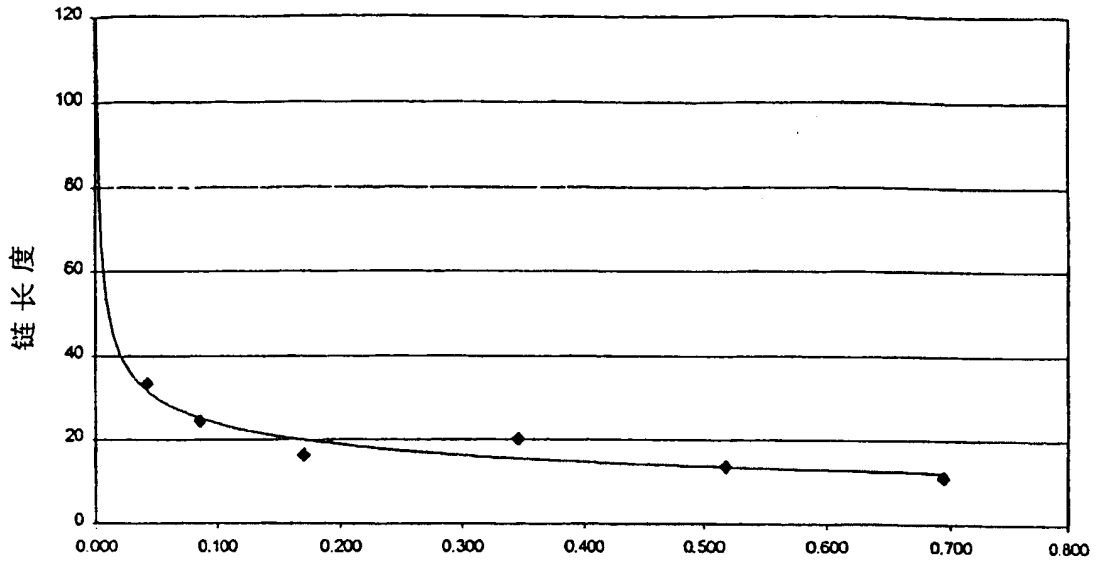
	接枝溶液		
	4.1	4.2	4.3
乙烯基磺酸钠盐	10		
乙烯基膦酸		10	
丙烯酸	16	16	16
二苯酮	0.15	0.15	0.15
2-丙醇	10	10	10
去离子水	63.85	63.85	73.85
摩尔比值	2.9	2.4	-

用上述的干燥贮藏试验估计处理过的织物的保存期限。垂直芯吸速度 (mm) 的试验结果记录如下并且清楚地表明本发明 (接枝溶液 4.1 和 4.2) 制备的织物与比较例 (接枝溶液 4.3) 中的织物相比较具有超长的保存期限。

溶液	70°C贮藏天数				
	0	3	4	6	10
4.1	74	57	58	53	53
4.2	59	58	58	51	60
4.3	58	32	35	2	0

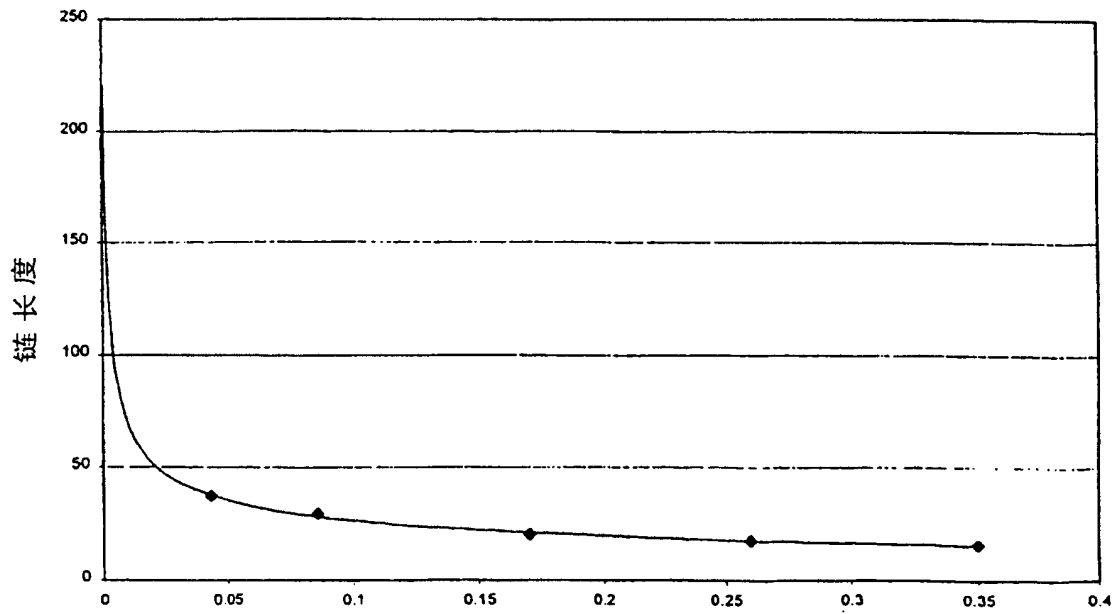
实施例 5

用实施例 3 (接枝溶液 3.3) 所述类型的隔板构造镍-金属氢化物 (稀土金属混合物电极) 微型电池。每个电极为直径 20mm 的圆形。电解液为包含 1 摩尔氢氧化锂的 6 摩尔氢氧化钾。该电池的额定容量为 300mAh。该电池以 30mA (0.1 C 比率) 充电 12 小时, 然后以 30mA 放电到 1.0 伏特截止点。该电池具有超过 300mAh 放电容量, 能够重复的充电和放电。



摩尔比(乙烯基磺酸钠盐: 丙烯酸)

图1



摩尔比(乙烯基磺酸钠盐: 丙烯酸)

图2