

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 69/48 H01M 2/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97107123.3

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1096482C

[22] 申请日 1997.9.19 [21] 申请号 97107123.3

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 杨昌正 陈 雷

[56] 参考文献

JP3 - 70735A 1991. 3. 26

JP5704229A 1982. 3. 10

JP60222919A 1985. 11. 7

JP63297424 1988. 12. 5

US4442268A 1984. 4. 10

US4995708 1986. 6. 17

US5578241 1996. 11. 26

审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 黄嘉栋

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种磺化聚酰胺及其制法和用途

[57] 摘要

磺化聚酰胺及其制备方法是利用聚酰胺中酰胺键上的活性氢在 DMSO, 氢化钠(NaH) 溶液中形成聚酰胺阴离子, 然后将其与 γ -丙磺酸内酯或 2-溴乙基磺酸钠反应得到磺化聚酰胺。所得到的磺化聚酰胺溶液既可涂覆于其它薄膜材料表面也可与其它高分子或无机填料共混成膜。制成具有良好电学和力学性能的电池隔离膜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种磺化聚酰胺，其特征是在聚芳酰胺分子的部分或全部氮原子上接有烷基磺酸侧链。
2. 根据权利要求1所述的磺化聚酰胺，其特征是分子量为0.2万至5万的芳香族聚酰胺。
3. 根据权利要求2所述的磺化聚酰胺，其特征是主链为聚对亚苯基对苯二甲酰胺或聚间亚苯基间苯二甲酰胺。
4. 根据权利要求1、2或3所述的磺化聚酰胺的制法，其特征是在溶媒中用强碱处理聚酰胺使部分或全部NH基团转变成N⁻，然后与γ-丙磺酸内酯或2-溴乙基磺酸钠反应，得到磺化聚酰胺。
5. 根据权利要求4所述的磺化聚酰胺的制法，其特征为溶媒是二甲亚砜，强碱是氢化钠。
6. 磺化聚酰胺的用途，其特征是将磺化聚酰胺涂覆在原有电池隔膜的表面，得到磺化聚酰胺改性电池隔膜。
7. 磺化聚酰胺的用途，其特征是将磺化聚酰胺溶解在溶媒中，然后与其它高分子材料共混制成磺化聚酰胺改性高分子电池隔膜。
8. 磺化聚酰胺的用途，其特征是将磺化聚酰胺溶解在含有一定量碳酸钙微粒溶媒中，挥发去溶媒后再用酸浸泡得到多孔磺化聚酰胺电池隔膜。

一种磺化聚酰胺及其制法和用途

本发明涉及聚酰胺，具体地说，是一种磺化聚芳酰胺，本发明还涉及化学电池隔离膜。

目前以聚酰胺作为电池隔膜已有研究，这类材料的优点是耐碱及耐氧化腐蚀能力强，但它们的导电和保电解液等能力较差。

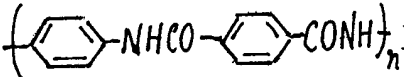
本发明的目的是提供一种耐碱及耐氧化腐蚀能力强，且导电和保电解液能力都好的磺化聚芳酰胺，本发明的另一个目的是提供本发明的磺化聚芳酰胺的制法，本发明的再一个目的是提供用磺化聚芳酰胺制作的化学电池用的隔离膜。

本发明的技术方案如下：

本发明的磺化聚酰胺是在聚芳酰胺分子的部分或全部氮原子上接有烷基磺酸侧链，它是利用酰胺键上的活性氢与 γ -丙磺酸内酯或2-溴乙基磺酸钠反应，在聚酰胺分子上接枝磺酸基侧链，从而降低酰胺分子的结晶度，以提高其在DMSO（二甲亚砜）中的溶解度使其能涂覆或其它材料共混。另外磺化聚酰胺中磺酸钠基团的离子导电性和吸湿性可改善电池隔膜的导电及吸碱性。聚芳酰胺的分子量以0.2-5万为宜，聚芳酰胺可以是聚对（间）亚苯基对（间）苯二甲酰胺。

磺化芳香族聚芳酰胺的特征是其红外光谱中1600、1512、1446 cm^{-1} 有芳环的骨架伸缩振动，1640 cm^{-1} 有C=O伸缩振动（酰胺I带），1528 cm^{-1} 的N-H面内弯曲振动（酰胺II带）。在1184 cm^{-1} ，1043 cm^{-1} 处有两个强峰，它们分别是磺酸基团（ SO_3^- ）的对称伸缩振动和不对称伸缩振动。

磺化聚酰胺可以由分子量为0.2-5万的聚对（间）亚苯基对（间）苯二甲酰胺（PPA）

直接制备：

用强碱（如NaH）在DMSO溶液中直接处理聚酰胺分子使（15-100%）的NH基团转变成N⁻，然后加入与N⁻等当量的 γ -丙磺酸内酯或2-溴乙基磺酸钠反应得到磺化聚酰胺。

本发明的电池隔膜可用下述方法制备：

1、磺化聚酰胺涂覆薄膜

先将磺化程度为（15-100%）的磺化聚酰胺溶于DMSO，如粘度太大可加入不多于聚酰胺量20%的氢化钠，然后将聚乙烯或维尼纶无纺布或玻璃纤维纸浸泡在此溶液4-24小时后取出并用HCl蒸汽中和，涂覆后的薄膜在120℃以下干燥。即得磺化聚酰胺涂覆的化学电池用隔离膜。

2、磺化聚酰胺共混膜

先将磺化程度为（15-100%）的磺化聚酰胺溶于DMSO，然后按比例加入聚乙烯醇，或聚丙烯酸共聚物，或羟（羧）甲基纤维素（5-90%），搅拌均匀后滴加少量盐酸将溶液中和至pH=7，将共混溶液倒入聚四氟乙烯模盘于120℃以下烘干成膜。得到的薄膜还需进行化学交联以提高其耐碱性。

具体方法如下：

与聚乙烯醇或羟甲基纤维素共混所成之膜可浸入浓度为30%的戊二醛水溶液在40℃反应3-6小时使部分羟基（10-80%）缩醛化形成交联网络，用水洗去多余戊二醛后烘干，即得磺化聚酰胺与聚乙烯醇或羟甲基纤维素共混的化学电池用隔离膜。

与聚丙烯酸或羧甲基纤维素共混所成之膜则浸入浓度为30%的六甲氧基三聚氰胺（含2%对甲基苯磺酸催化剂）溶液在130℃反应0.3-1小时使部分羧基（10-80%）交联形成网络。即得磺化聚酰胺与聚丙烯醇或羟甲基纤维素共混的化学电池用隔离膜。

上述交联网络的密度决定于交联反应时间，交联时间长则交联密度高，薄膜硬

且耐碱性好，反之则交联密度低。

3、磺化聚酰胺多孔膜

先将磺化程度为(15-100%)的磺化聚酰胺溶于DMSO，然后按比例加入500-1500目的碳酸钙(2-50%)，搅拌均匀后滴加少量盐酸将溶液中和至pH=7，将共混溶液倒入聚四氟乙烯模盘于120℃以下烘干成膜。得到的薄膜还需再浸入浓盐酸在室温至80℃浸泡以除去薄膜中的碳酸钙得到多孔磺化聚酰胺薄膜。在薄膜中引入微孔可提高薄膜的离子导电性和吸液能力。

本发明中的聚酰胺，其磺化程度可由NaH及 γ -丙磺酸内酯或2-溴乙基磺酸钠的用量控制。磺化产物的结晶度、溶解性、导电性和吸碱性均取决于聚酰胺的磺化度，磺化程度越高则产物的结晶度越低但离子导电和吸碱能力增强。所得到的磺化聚酰胺可涂覆于其它膜材料的表面或与其它材料共混，故所制成的磺化聚酰胺复合薄膜既保留了原基材的特性又表现出磺化聚酰胺的优点。

本发明磺化聚酰胺及其改性薄膜具有良好的电子阻隔、离子电导和吸碱性，满足电池隔膜的各项技术指标。

以下为实施例：

磺化聚酰胺的制备：

1、在1000ml四颈瓶中加入500ml DMSO和0.79克NaH，通氮气后搅拌于20℃反应30分钟后升温至80℃反应至NaH完全溶解，此时溶液由初时的白色混浊转变成绿色，待溶液冷却至室温后加入分子量为5万的聚对(间)亚苯基对(间)苯甲酰胺(PPA)4.88克并在30℃搅拌使PPA完全溶解，此时溶液呈深红色粘稠状，随后再加入 γ -丙磺酸内酯2.93克并在30℃反应8小时即得到磺化程度为50%的磺化聚酰胺。

2、在1000ml四颈瓶中加入500ml DMSO和0.81克NaH，通氮气后搅拌于20℃反应30分钟后升温至80℃反应至NaH完全溶解，此时溶液由初时的白色混浊转变成绿色，待溶液冷却至室温后加入分子量为5万的聚对(间)亚苯基对(间)苯甲酰胺(PPA)7.4克并在30℃搅拌使PPA完全溶解，此时溶液呈深红色粘稠状，随后再加入 γ -丙磺酸内酯2.9克并在30℃反应8小时即得到磺化程度为30%的磺化聚酰胺。

3、在1000ml四颈瓶中加入500ml DMSO和2.36克NaH，通氮气后搅拌于20℃反应50分钟后升温至70℃反应至NaH完全溶解，此时溶液由初时的白色混浊转变成绿色，待溶液冷却至室温后加入分子量为5万的聚对(间)亚苯基对(间)苯甲酰胺(PPA)4.88克并在30℃搅拌使PPA完全溶解，此时溶液呈深红色粘稠状，随后再加入 γ -丙磺酸内酯8.8克并在30℃反应4小时即得到磺化程度为100%的磺化聚酰胺。

4、在1000ml四颈瓶中加入500ml DMSO和0.8克NaH，通氮气后搅拌于20℃反应60分钟后升温至70℃反应至NaH完全溶解，此时溶液由初时的白色混浊转变成绿色，待溶液冷却至室温后加入分子量为5万的聚对(间)亚苯基对(间)苯甲酰胺(PPA)4.8克并在30℃搅拌使PPA完全溶解，此时溶液呈深红色粘稠状，随后再加入2-溴乙基磺酸钠5.0克并在30℃反应16小时即得到磺化程度为50%的磺化聚酰胺。

5、在1000ml四颈瓶中加入500ml DMSO和0.7克NaH，通氮气后搅拌于20℃反应30分钟后升温至75℃反应至NaH完全溶解，此时溶液由初时的白色混浊转变成绿色，待溶液冷却至室温后加入分子量为5万的聚对(间)亚苯基对(间)苯甲酰胺(PPA)14.8克并在30℃搅拌使PPA完全溶解，此时溶液呈深红色粘稠状，随后再加5.0克2-溴乙基磺酸钠并在30℃反应20小时即得到磺化程度为15%的磺化聚酰胺。

6、PPA的分子量为1万，其余过程与实施例1相同。

7、PPA的分子量为0.2万，其余过程与实施例1相同。

化学电池用隔离膜的制备：

8、将聚乙烯(PE)无纺布用浓盐酸处理24小时以除去其中所含填料等杂质，烘干后将其浸入实施例1得到的磺化聚酰胺的DMSO溶液，浸润后将薄膜在120℃以下烘干，即得化学电池用隔离膜。

9、磺化聚酰胺溶液改为实施例2的产物，其余过程同实施例8。

10、磺化聚酰胺溶液改为实施例3的产物，其余过程同实施例8。

11、磺化聚酰胺溶液改为实施例4的产物，其余过程同实施例8。

- 1 2、磺化聚酰胺溶液改为实施例 5 的产物，其余过程同实施例 8。
- 1 3、磺化聚酰胺溶液改为实施例 6 的产物，其余过程同实施例 8。
- 1 4、磺化聚酰胺溶液改为实施例 7 的产物，其余过程同实施例 8。
- 1 5、将实施例 8 中的PE换成玻璃纤维膜，其余操作相同。玻璃纤维纸的孔隙大，离子导电性能好。
- 1 6、将实施例 8 中的PE换成维尼纶膜，其余操作相同。维尼纶膜成本低，综合性能好。
- 1 7、将实施例 8 中的PE换成纤维素膜，其余操作相同。纤维素膜强度高，综合性能好。
- 1 8、磺化聚酰胺与聚乙烯醇(PVA)共混膜
按实施例 1 合成1g磺化程度50%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入9g PVA溶解，搅拌均匀后用少量盐酸中和溶液中的 NaH 至 pH=7，然后将该溶液倒入聚四氟乙烯模盘在120℃以下成膜。得到的薄膜浸泡于30%的戊二醛水溶液中，400℃下恒温反应12小时，使80%羟基缩醛化从而形成交联网络。用水洗去多余戊二醛后烘干，即得化学电池用隔离膜。
- 1 9、按实施例 2 合成2g磺化程度30%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入8g PVA溶解，搅拌均匀后用少量盐酸中和溶液中的 NaH 至 pH=7，然后将该溶液倒入聚四氟乙烯模盘在120℃以下成膜。得到的薄膜浸泡于30%的戊二醛水溶液中，400℃下恒温反应12小时，使80%羟基缩醛化从而形成交联网络。用水洗去多余戊二醛后烘干，即得化学电池用隔离膜。
- 2 0、按实施例 3 合成1g磺化度100%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入9g PVA溶解，搅拌均匀后用少量盐酸中和溶液中的NaH 至 pH=7，然后将该溶液倒入聚四氟乙烯模盘在120℃以下成膜。得到的薄膜浸泡于30%的戊二醛水溶液中，400℃下恒温反应6小时，使40%羟基缩醛化从而形成交联网络。用水洗去多余戊二醛后烘干，即得化学电池用隔离膜。
- 2 1、固化时间减至2小时使10%的羟基交联。其余过程同实施例 2 0。
- 2 2、按实施例 1 合成5g磺化度50%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入5g PVA溶解，搅拌均匀后用少量盐酸中和溶液中的NaH 至 pH=7，然后将该溶液倒入聚四氟乙烯模盘在120℃以下成膜。得到的薄膜浸泡于30%的戊二醛水溶液中，400℃下恒温反应12小时，使80%羟基缩醛化从而形成交联网络。用水洗去多余戊二醛后烘干，即得化学电池用隔离膜。
- 2 3、磺化聚酰胺:PVA改为8g:2g，其余同实施例 2 2。
- 2 4、磺化聚酰胺分子量为0.2万，其余同实施例 1 8。
- 2 5、按实施例 1 合成2g磺化程度50%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入8g聚丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物(90:10)溶解，搅拌均匀后用少量盐酸中和溶液中的NaH至pH=7，然后将该溶液倒入聚四氟乙烯模盘在120℃以下成膜。得到的薄膜浸泡于30%的六甲氧基羟甲基三聚氰胺(含2%对甲基苯磺酸催化剂)溶液在130℃反应0.3小时使部分羧基(10%)交联形成网络。洗净烘干即得化学电池用隔离膜。与丙烯酸共聚物的亲水性和与PVA共聚的不同。
- 2 6、将实施例 2 5 中的固化时间改为1小时使80%羧基交联。其余同实施例 25。
- 2 7、将实施例 2 5 中的聚丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物(90:10)改为羧甲基纤维素，其余相同。羧甲基纤维素成膜性与PVA和丙烯酸共聚物不同。
- 2 8、磺化聚酰胺多孔膜
按实施例 1 合成1g磺化程度50%的磺化聚酰胺，然后加入200ml DMSO，搅拌并加热直至溶解，然后加入0.05g 1500目超细碳酸钙，然后将该溶液在120℃以下成膜。所得到的薄膜再经浓盐酸溶液在40度浸泡24小时除去其中碳酸钙即得到多孔磺化聚酰胺薄膜。
- 2 9、按实施例 2 合成1g磺化程度30%的磺化聚酰胺，然后按实施例 2 8 的步骤制备多孔磺化聚酰胺薄膜。
- 3 0、将实施例 2 8 中的碳酸钙改为0.5克，其余步骤同实施例 2 8，使薄膜的

孔容增加。

3 1、将实施例 2 8 中的碳酸钙改为 500 目，其余步骤同实施例 2 8，使薄膜的孔径增加。

所制得的化学电池用隔离膜的技术指标见下表。

代表性样品的技术指标

样品/技术要求	厚度 (mm)	抗张强度 (N/mm ²)	吸碱率 (%)	耐碱损失 (%)	膜电阻 (Ωcm ²)
Nafion (参比)	0.1	3.5	100	1	0.7
K-15 [®] 涂覆 PE	0.018	--	--	0.03	0.8
K-30 涂覆 PE	0.012	31	86	0.04	0.7
K-50 涂覆 PE	0.018	40	96	0.05	0.7
K-100 涂覆 PE	0.017	50	100	0.08	0.5
K-50 [®] 涂覆 PE	0.01	--	--	--	0.7
K-50* 涂覆 PE	0.021	30	100	0.07	0.7
K-50涂覆玻璃纤维纸	0.2	0.8	1200	0.03	0.03
K-50涂覆纤维素膜	0.03	100	200	--	0.1
K-50涂覆维尼纶无纺布	0.02	20	180	--	0.1
K-30/PVA (2:8)	0.02	--	50	0.04	0.7
K-50/PVA(1:9)	0.01	33	56	0.05	1.1
K-50*/PVA(1:9)	0.02	--	60	0.05	1.0
K-50/PVA(1:9) [#]	0.01	--	58	0.05	1.0
K-50/PVA(5:5)	0.01	54	--	0.06	0.6
K-50/PVA(8:2)	0.01	--	219	0.04	0.6
K-50/丙烯酸共聚物(2:8)	0.05	--	--	--	0.3
K-50/丙烯酸共聚物(2:8) [#]	0.04	--	--	--	0.3
多孔薄膜 K-30-1	0.02	20	106	21	0.2
多孔薄膜 K-30-2	0.04	--	--	--	0.1
多孔薄膜 K-30-3	0.02	20	110	25	0.2

K-n (n%磺化PPA)；表中PPA分子量为5万 (*号样品分子量为2000)；表中样品磺化试剂为丙磺酸内酯 (@号样品为2-溴乙基磺酸钠)；表中共混物的交联度为80% (#号样品交联度为10%)。K-30-1 (K-30中加5% 1500目碳酸钙)；K-30-2 (K-30中加50% 1500目碳酸钙)。K-30-3 (K-30中加5% 500目碳酸钙)。