

文章编号:1004-793X(2005)05-0564-04

丙烯酸等离子体改性电池隔膜用无纺丙纶

刘波,王红卫

(苏州大学材料工程学院,江苏苏州 215021)

【摘要】 研究了利用等离子体接枝聚合技术对电池隔膜用无纺丙纶表面处理以达到预期性能的方法,并对处理时所涉及的工作参数(放电功率、放电时间、处理压强等)进行了探讨。结果表明,通过丙烯酸等离子体处理显著提高了无纺丙纶隔膜的吸碱速率和吸碱量,同时大幅降低了隔膜的面电阻。此外还采用红外光谱、扫描电镜对处理样品表面进行了表征分析。

【关键词】 等离子体; 丙纶; 电池隔膜; 丙烯酸

中图分类号:TS176.5 文献标识码:A

Surface Modification on PP Nonwoven Fabric Used for Battery Separator by Acrylic Acid Plasma Treatment

LIU Bo, WANG Hong-wei

(The Institute of Material Engineering of Suzhou University, Suzhou 215021, China)

【Abstract】 The surface of polypropylene nonwoven fabric was modified by cold plasma treatment for battery separator, and the parameters of treatment were studied including the plasma power, plasma treating time and pressure. IR and SEM were used to characterize the surface properties of the modified samples. It was found that the alkali absorption velocity and quantity increased by acrylic acid plasma treatment, whereas the electrical resistance decreased. As a result, the performance of battery separator was improved greatly.

【Key words】 plasma; polypropylene; battery separator; surface modification

1 引言

碱性二次电池由于具有充放电次数多、寿命长、可快速充放电、高倍率放电和耐过充等优良性能越来越被人们所重视^[1]。但我国国产碱性二次电池与进口电池(如松下、东芝等)始终存在很大差距,其中电池隔膜的质量问题是重要原因之一^[2]。改进隔膜性能是提高电池循环寿命最直接的手段^[3]。

由于丙纶非织造布具有高度的化学稳定性(如耐碱、耐氧化)、较好的机械强度及韧性等一系列优点,是较为理想的电池隔膜基材,但其吸碱速率和吸碱量较低,面电阻大,成为制约其广泛应用的根本原因^[4]。

利用等离子体接枝聚合技术处理无纺丙纶隔膜可显著改善其对电解液的浸润性能,降低面电阻。此方法可以在不损伤隔膜基材机械性能的前提下,在表面接枝亲水性基团如羧基等,同时沉积上亲水性聚合膜,克服了无机气体等离子体活化处理法中不可避免的时效性问题^[5],以达到电池隔膜的性能要求。目前此方法在国内外电池隔膜生产行

业的应用还少见报道。由于改性过程是在气相真空环境中进行的,又称为“干式”处理,在处理过程中无废液排放、无环境污染^[6],具有光明的应用前景。本文首先研究了无纺丙纶隔膜在丙烯酸等离子体处理中涉及的工作参数对电池隔膜性能的影响,并对处理后样品的表面进行了表征分析。

2 实验

2.1 试验材料和设备

丙纶非织造布(PP):河南新乡环宇电池隔膜用无纺丙纶,平均厚度0.20mm,面密度55g·cm⁻²。丙烯酸(AAc):化学纯,江苏永华精细化学品公司。

HD-1型等离子体处理仪:苏州鸿达等离子体技术有限公司研制,电容耦合外电极型。处理室为圆柱形,内径23cm,高30cm,采用高频振荡电源,电源频率13.56MHz。

2.2 制样

2.2.1 基材洗涤 将试样置于丙酮中用超声波振荡清洗,去除表面的油迹和其它杂质。再用蒸馏水洗净,放入50~60℃的烘箱中烘干。

2.2.2 活化处理 将烘干冷却后的隔膜试样悬挂于等离子体处理室内并开始抽真空,待达到一定背底真空度后,通入高纯氩,真空度保持在 30Pa。打开射频电源,功率调至 70W,处理 3min 后停止放电和供气。

2.2.3 接枝聚合反应 不取出试样,待处理室重新抽回到背底真空度后,再向其中通入丙烯酸蒸汽并稳定在一定的气压,打开射频电源,在一定的放电功率下处理一定时间后停止放电和供气。取出试样投入蒸馏水中用超声波振荡清洗,彻底除去残留在表面的单体和低聚物等,然后放入 50~60℃ 的烘箱中烘干并称重。

2.3 性能测试

2.3.1 隔膜吸碱速率的测定 I. 将处理后的试样裁成约 10mm×100mm 的尺寸 2 条,压平后,将其并排垂直悬挂在纤维湿态试验装置上。II. 将试样一端浸入 5mm 深的 40% KOH 溶液中,同时开始记时,测量十分钟后碱液在试样上的爬升高度,并求其平均值。

2.3.2 隔膜吸碱量的测定 参考中华人民共和国电子工业行业标准 SJ/T10171.7-91 的碱性电池隔膜吸碱量的测定方法,隔膜的吸碱量 A 按下式计算:

$$A(\%) = [(G_2 - G_1)/G_1] \times 100$$

式中:G₁ 和 G₂ 分别为试样浸碱前后的重量。取 3 次所得数据的平均值作为测试结果。

2.3.3 隔膜面电阻的测定 参考中华人民共和国电子工业行业标准 SJ/T10171.5-91 的碱性电池隔膜面电阻的测定方法。

2.3.4 隔膜表面性质表征 采用美国 Nicolet 公司 AVATAR360 型红外光谱仪通过衰减全反射技术检测试样的 IR 谱。采用日本电子 JSM5610-LV 型扫描电镜经喷金成像放大 5000 倍获得试样表面的电镜照片。

3 结果与讨论

3.1 不同因素对电池隔膜增重率的影响

丙纶隔膜经氩气等离子体活化处理后,在表面生成大量的活性基团,再与丙烯酸单体接触后可发生接枝反应,引入亲水性官能基团^[7]。更重要的是,通入的丙烯酸气体在放电过程中发生等离子体聚合,生成具有亲水性的聚丙烯酸膜沉积在丙纶纤维表面,改变了基材的表面性质。

3.1.1 等离子体放电功率的影响 图 1 为丙烯酸气体放电功率对隔膜增重率的影响曲线,处理时间 3min,工作压力 60Pa。由图可知,隔膜的增重率起初随处理功率的增加有大幅提高,直到出现最大值后又有所下降。这是因为在等离子体聚合反应中,反应生成的聚合物结构性质随放电功率的变化而变化。当功率较小时,聚合速率较小,生成的聚丙烯酸以低分子量的油状聚合物居多。随着功率的逐渐加大,等离子体聚合生成的聚丙烯酸以交联膜状物为主沉积在丙纶纤维表面。而继续加大放电功率后,导致聚合速率过大,在气相中生成粉末状聚合物^[8]。所以随着放电功率的增加,最终造成隔膜增重率先升后降的变化趋势。因此

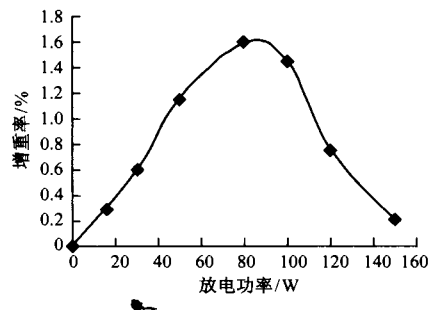


图 1 放电功率对隔膜增重的影响

Fig.1 The effect of plasma power on adding weight of PP separator

在处理过程中对放电功率参数的控制至关重要。

3.1.2 等离子体处理压强的影响 图 2 为处理压强对隔膜增重率的影响曲线,放电功率 80W,处理时间 3min。依图可见,隔膜增重率随处理压强的增加而呈现先增大后减小的变化趋势。这可能是由于在一定放电功率和时间下,随着处理压强的逐渐增大,腔体内单体的浓度也增大,丙烯酸的聚合速率随之上升^[9],生成的交联状聚丙烯酸膜含量增加。而压强的进一步增大,则会导致粘性膜甚至油状低聚物的产生。因此处理隔膜时反应压强的控制对改性效果的好坏也非常重要。

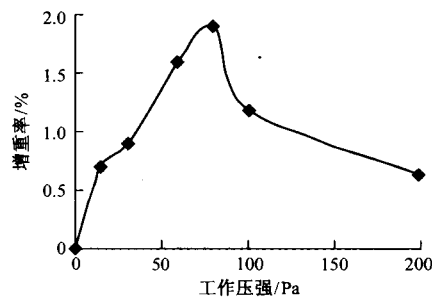


图 2 工作压力对隔膜增重的影响

Fig.2 The effect of working pressure on adding weight of PP separator

3.1.3 等离子体放电时间的影响 图 3 为丙烯酸气体放电时间对隔膜增重率的影响曲线,放电功率 80W,工作压力 60Pa。可以看出,在适当的放电功率下,随着放电时间的延长,丙纶隔膜表面的聚合物不断增加。

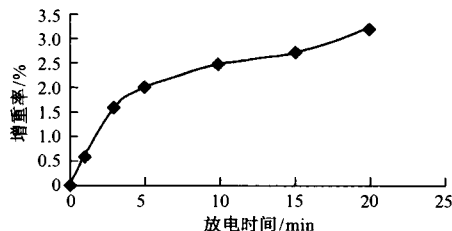


图 3 放电时间对隔膜增重的影响

Fig.3 The effect of plasma treating time on adding weight of PP separator

3.2 隔膜增重率对吸碱性能的影响

隔膜的吸碱性能与材料的表面性质密切相关,具有亲水性交联结构的聚丙烯酸紧密沉积在丙纶纤维表面可以使

隔膜的吸碱性能显著提高。而以低分子量油状聚合物和粉末状聚合物形式存在的聚丙烯酸经清洗处理后难以附着在丙纶纤维表面。

图4与图5分别为隔膜增重率对吸碱速率和吸碱量的影响曲线。可见随丙纶隔膜增重率的增加,其吸碱速率和吸碱量都明显提升,完全满足了碱性二次电池隔膜的使用要求。

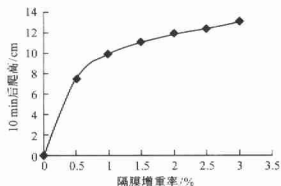


图4 增重对吸碱速率的影响

Fig.4 The effect of adding weight on alkali absorption velocity

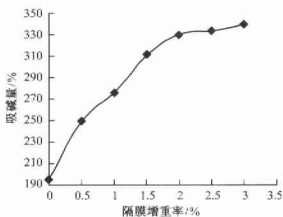


图5 增重对吸碱量的影响

Fig.5 The effect of adding weight on alkali absorption quantity

3.3 隔膜面电阻的变化

丙纶隔膜经丙烯酸等离子体处理后,除了吸碱性能得到明显改善,隔膜面电阻也大幅下降。由于篇幅关系,列举了处理前后隔膜在不同增重率下面电阻的变化情况及与国外同类产品的比较,结果如表1所示。从该表可知,国产丙纶隔膜经丙烯酸等离子体处理后,面电阻大幅下降,达到碱性二次电池隔膜的使用要求,与国外同类产品相比较,面电阻性能相近。

表1 处理前后隔膜面电阻的变化及与国外产品的比较

Table 1 Electrical resistance of AAC plasma modified PP separator and foreign separator

Variety	Separator Resistance/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Untreated	418.6K
Grafting Degree 0.9%	7.1
Grafting Degree 2.5%	6.7
SciMAT	6.9
Freudenberg	6.4
Vilene	8.3

3.4 红外光谱分析

图6为丙纶隔膜基材(a)和丙烯酸等离子体处理后隔膜(b)的红外光谱图。通过对比,可以明显见到谱线b中在 $1700 \sim 1725 \text{cm}^{-1}$ 下出现了 $>C=O$ 吸收峰,在 $3310 \sim 3550 \text{cm}^{-1}$ 处羧基中的-OH伸展峰变宽,说明经过丙烯酸等离子体处理后在丙纶纤维表面引入了亲水性羧基基团,同时在 $720 \sim 1500 \text{cm}^{-1}$ 区间,聚丙烯的特征峰仍然很好地保留,表明聚丙烯酸含量较低,丙纶基材没有被破坏。

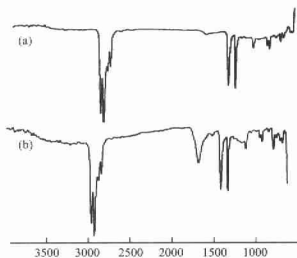


图6 丙纶隔膜处理前后的红外谱图

Fig.6 IR spectra of PP (a) and AAC plasma modified PP (b)

3.5 SEM分析

图7(a)、(b)分别为未处理和丙烯酸等离子体处理后的丙纶隔膜扫描电镜照片。从图中可以看出,未经处理的丙纶纤维表面比较平滑。而经丙烯酸等离子体处理后,可以明显看到有聚合物呈片状分布在丙纶纤维表面,但没有完全覆盖基材,表面变得比较粗糙。

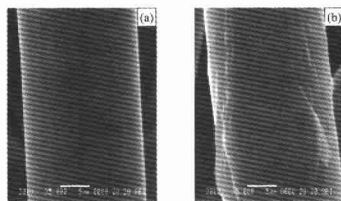


图7 丙纶隔膜处理前后的电镜照片

Fig.7 SEM of PP (a) and AAC Plasma modified PP (b)

4 结论

1. 无纺丙纶隔膜经丙烯酸等离子体接枝聚合处理,其吸碱速率和吸碱量得到显著提高,面电阻大幅下降,满足了碱性二次电池隔膜的性能要求。

2. 经丙烯酸等离子体处理后,具有亲水性极性基团的聚丙烯酸膜沉积在丙纶隔膜表面,改善了隔膜的吸碱性能。

参 考 文 献

- [1] 许景秀,郭秉臣.非织造布蓄电池隔膜材料及其工艺介绍[J].非织造布,2002,(4):11.
- [2] 尹翠玉,廖肃然,等.碱性蓄电池隔膜用非织造布探析[J].郑州纺织工学院学报,1998,(2):35.
- [3] 成少安,张鉴清,等.隔膜对 MH-Ni 电池放电容量和循环寿命的影响[J].中国电源学报,1999,(23):10.
- [4] 张春林.非织造布电池隔膜概述[J].非织造布,1999,13(2):26~28.
- [5] 刘 波,王红卫,等.电池隔膜用无纺丙纶等离子体改性研究[J].非织造布,2004,(47):16.
- [6] 王国全,王秀芬.聚合物改性[M].北京:中国轻工业出版社,2000.114~118.
- [7] 赵春田,祝 巍,等.聚丙烯微孔膜表面的等离子体接枝[J].功能高分子,1996,(9):537.
- [8] 陈杰熔.低温等离子体化学及其应用[M].北京:科学出版社,2001.205~220.
- [9] A. R. Westwood. [J]. Eur. Polym. J., (7): 363.

(上接第 559 页)

参 考 文 献

- [1] 张宏伟,郑玉梅.免疫磁珠性质及其应用[J].国外医学免疫学分册,2000,23(1):5.
- [2] Griwatz, C., Brandt, B., Assmann, G. et al. An immunological enrichment method for epithelial cells from peripheral blood [J]. Journal of Immunological Methods, 1995, 183(2): 251~265.
- [3] Skibinski, G., Skibinska, A., James, K. The effect of human splenic stromal cells on terminal differentiation of activated B lymphocytes [J]. Immunology Letters, 1997, 56(1-3):394~395.
- [4] Kulseng Bard, Thu Beate, Espevik Terje, et al. Alginate polylysine microcapsules as immune barrier: permeability of cytokines and immunoglobulins over the capsule membrane [J]. Cell transplantation, 1997, 6(4): 387~394.
- [5] 秦靖,刘顺爱,张卫华.用免疫磁珠检测 T 淋巴细胞亚群的方法评估[J].中国医刊,2001,36(11):59~60.
- [6] 寇运同,雷质文,林修光,等.用免疫磁珠捕集法快速检测食品中的单核细胞增生李斯特菌[J].检验检疫科学,2001,11(6):12~14.
- [7] 徐敏,姜丽丽.免疫磁性制剂的研究[J].药学进展,1999,23(1):23~26.
- [8] 陆东东.免疫磁珠技术的应用研究[J].陕西医学检验,1999,14(2):59~60.