

聚丙烯纤维在隔膜材料生产上的应用

浙江省普瑞科技有限公司（浙江省造纸研究所） 汤人望

摘要: 本文简要介绍了聚丙烯纤维湿法工艺对原料和成型设备的要求,从电池隔膜须具有的性能,介绍了聚丙烯纤维亲水改性技术与电池隔膜制造方法和国产聚丙烯纤维作为电池隔膜原材料存在的问题。

聚丙烯纤维具有良好的耐碱性,熔点较低,质轻、保暖,耐磨擦等特性,在产业用纺织品和非织造产品领域得到广泛应用。制成的电池隔膜在抗氧化性等性能上,具有独特的优点。由于聚丙烯纤维自身的性能、湿法工艺制成品生产技术的复杂程度及对设备的特殊要求,加上国产纤维规格、质量等存在众多不足,因此在湿法工艺上的应用尚处于起步阶段。本文就湿法工艺应用聚丙烯纤维相关的技术作一简要阐述。

一、湿法工艺对纤维原料的要求

湿法非织造的纤维原料大多是合成纤维,不能通过打浆设备切短,必须事先切成所需的长度。湿法非织造工艺是以水为载体,纤维的长度一般控制在4mm-6mm,最长也不超过10mm,应不卷曲,否则分散性差,易产生缠结,产品均一性严重恶化。湿法非织造工艺采用的纤维比传统造纸工艺的长,对分散、流送、成形系统的要求更高。聚丙烯纤维分子不带亲水基团,比重 $0.92-0.93\text{g}/\text{cm}^3$,采用湿法工艺时会飘浮在水面,增加了生产难度,从某些制品加工工艺和产品性能出发,如生产电池隔膜材料,则必须进行改性处理赋予亲水性。

二、湿法工艺对成型设备的要求

传统造纸与湿法非织造的成型器虽然都有圆网与长网之分,但湿法非织造原料的长度和疏水性,决定了上网浓度比传统造纸要低,在网部结构上有很大区别。在国产造纸设备中,我国特有的侧流式圆网槽结构,长网的侧浪式网前箱,都是以满足长纤维造纸设计的,也能用于湿法非织造布的生产。国外则采用带真空箱的圆网笼,长网则是倾斜的。笔者的试验表明,由于聚丙烯纤维比重轻,国产成型器中的侧流式圆网难以适应。具有中国长纤维造纸机

特色的侧浪式长网，其特殊的网部结构对于采用聚丙烯纤维生产 30 g/m² 左右或以下的薄型产品，不失为一种良好的机型。

三、热封型茶叶袋纸和干燥剂袋纸

这是一类国内采用聚丙烯纤维生产湿法非织造材料的典型产品，大多选用聚丙烯纤维或 ES 纤维等热塑性合成纤维与木浆的混合浆料抄造，再经热处理而成。聚丙烯纤维的主要作用是热封，在热处理后有热粘合性，产生增强效果。这类产品对使用的聚丙烯纤维的性能、规格要求不太严，通常 2.75-3.3dtex，4mm-6mm 长。根据纤维配比、设备配置与结构或工艺流程不同，可生产双面热封型或单面热封型。类似的产品还有咖啡滤纸、口罩纸等。

四、碱性电池隔膜材料

隔膜材料是电池（化学电源）的一个主要组成部分。它的性能优劣对电池质量、放电容量和循环使用寿命有着至关重要的影响。其作用是在电池使用过程中，隔离正负极，防止两极间直接形成电子通路，同时允许电解液中的离子自由通过。不论何种电池，对隔膜材料有相同的基本技术要求。除耐化学腐蚀、吸收与保持电解液能力等取决于选用材料外，厚度要薄且均匀，有一定的、均匀的孔径和孔率等则是取决于采用的工艺与纤维规格、质量。

随着高性能电池品种的开发，高科技的电池隔膜材料大都采用化学合成纤维和无机纤维为原料，湿法工艺和干法工艺生产的非织造材料。不同的电池品种的隔膜选用的原料品种有差别，往往需要多种纤维混合抄造。二次电池、电池的无汞化、电池的自动化生产线对电池隔膜的要求有很大的提高。湿法工艺具有原料的适应范围广、产品均匀性好、生产车速快、可多种纤维混合等优点，因此大部分纤维质电池隔膜采用湿法工艺生产。

适应生产碱性电池隔膜的主体纤维原料有维纶、尼龙、聚丙烯等。这些纤维品种明显的特点是耐碱性、抗氧化性好。

尼龙隔膜是我国第一种以合成纤维为原料生产的隔膜，也是碱性电池中使用较多的隔膜之一。它具有优良的耐碱、耐氧化腐蚀能力，聚酰胺结构中含有的酰胺基团易与水形成氢键，有较好的吸碱性能，但在充放电过程中易降解，化学稳定性较差，使电池自放电严重，影响电池寿命。

维纶是碱性电池隔膜的良好原材料。不仅耐强碱腐蚀，强度高，而且吸液、保液性能相当好，是合成纤维中最好的一种，与棉花接近。主要用于镉镍电池，也可用于部分品种的氢

镍电池中。维纶与其他纤维混合抄造碱锰电池隔膜。

聚丙烯具有良好的耐碱性，在适应电池对隔膜的某些性能上，如抗氧化性能等，具有独特的优点。用聚丙烯纤维制成的隔膜被认为是氢镍电池的首选隔膜材料。但是聚烯烃最大的缺点是分子本身不含亲水基团，吸液保液性差，因此作为氢镍电池隔膜的纤维原料时，必须进行永久性亲水改性处理，才能满足氢镍电池要求隔膜具有的吸收和储存电解液能力优良，离子导通能力强，面电阻低，耐碱，耐新生氧气的氧化能力优异，变形较小，抗压缩能力较强，能有效控制正极产生的氧气的传输等能力。

五、聚烯烃纤维电池隔膜

（一）、聚烯烃纤维电池隔膜的制造方法

非织造布的制造方法都可作为电池隔膜的制造工艺。聚烯烃纤维制造的电池隔膜中，干法产品主要是热轧非织造布，机械强度高；纺粘法非织造布的机械强度高但不均匀；熔喷非织造布纤维细，质地致密但强度差。科学技术进步，电池向高容量、小型化发展，要求隔膜克重降低，而不能造成电池短路，这就要求隔膜厚度与克重均匀，也就是纤维分布均匀，湿法非织造工艺是一种较好的制造方法。

（二）、聚烯烃纤维电池隔膜的亲水改性方法

亲水改性方法很多，主要有表面活性剂处理、磺化处理、等离子体处理和辐射接枝处理等等。

经表面活性剂处理获得的亲水性只是暂时的，尤其采用湿法工艺，表面活性剂溶解在水中，隔膜成型时流失；采用干法工艺先成布再处理，电池只在使用初期具有亲水性，反复充放电后，表面活性剂溶解在电解液中隔膜同样失去亲水性。

辐射接枝处理、磺化处理和等离子体处理不但亲水性好，而且耐久甚至永久。据资料介绍，国外采用磺化工艺的较多，近年国内外均有低压等离子体处理进行亲水改性的工艺应用于聚烯烃纤维电池隔膜生产的报导。

（三）、辐射接枝亲水改性技术

辐射接枝亲水改性技术应用于聚烯烃纤维电池隔膜的生产是公认为较理想的方法之一。我国在 20 世纪 90 年代开始研究。它是利用接枝共聚反应，将亲水单体用化学键的形式，与聚烯烃类纤维牢固结合，可以使聚烯烃类纤维具有永久的亲水性。

能引发接枝共聚反应的辐射源有 ^{60}Co γ 射线、具有一定波长的紫外线、高能物理射线等。我们对这三种辐射源进行过对比研究，发现紫外线和高能物理射线的辐射穿透效果不理想，

^{60}Co γ 射线穿透能力强，接枝率高，效果明显。

辐射接枝亲水改性方法按辐射和接枝反应进行的先后次序可分为预辐射法和共辐射法。预辐射法就是先将聚丙烯进行辐射，使之产生自由基，再用亲水单体与聚丙烯在反应容器中混合发生接枝反应。共辐射法是将聚丙烯和亲水单体混合后一起进行辐射，在辐射的同时发生接枝反应。试验研究发现，采用预辐射接枝工艺对聚丙烯的强度损伤十分明显，且接枝反应需在辐射后单独进行，整个接枝工艺较为复杂。共辐射法辐射和接枝同时完成，接枝工艺相对简单。

聚烯烃纤维电池隔膜生产工艺可先加工成非织造材料，再接枝改性；也可以纤维接枝后再加工成非织造材料。我们曾参照国外干法抄造的聚烯烃纤维电池隔膜，研究成卷的非织造材料（热轧、纺粘或熔喷基布）接枝工艺，发现存在许多不适合之处。首先，非织造卷筒不能太大，卷筒大则接枝容器要大，而接枝容器中主要是接枝改性液，造成搬运十分不便；第二，改性液无法均匀地渗透入卷筒内部，卷筒大时问题更突出，卷内外接枝状况相差很大，极不均匀，甚至卷内完全没有接枝；第三，接枝后成卷产品的洗涤、碱处理、干燥工序等的设备复杂、工艺麻烦，因此该方法通常适合对平张产品进行处理。

采用纤维接枝后抄造电池隔膜的工艺路线，改性后纤维的洗涤等相对比较方便些，尤其是采用湿法工艺按常规的方法即可生产卷筒产品，也符合电池的小型化、高容量发展趋势对配套的隔膜材料的要求。

六、国产聚烯烃纤维存在的问题

国外的纤维原料除满足纺织需求外，还有非织造布专用纤维，湿法非织造布（造纸）专用纤维，甚至电池隔膜专用纤维等等。国内仅维纶有标注“造纸专用纤维”的产品，性能上还不能满足发展中的湿法非织造布的需求。国产聚烯烃纤维作为电池隔膜的原材料存在的问题更大。

（一）、纤维线密度太粗

隔膜的作用是隔离正负极，防止两极间直接形成电子通路，同时允许电解液中的离子自由通过，因此隔膜材料孔径要小而孔率要大，厚度要薄且均匀，这就要求纤维细。但国产聚丙烯纤维除个别厂家生产 1dtex 左右的长丝外，短纤维最细 1.67dtex（约 17-18 μm ）。尤其是经辐射亲水改性后纤维增粗（约 21-22 μm ），生产低克重（65g/m² 以下）电池隔膜时孔径太大，不能起到隔离作用，甚至会造成短路。

（二）、纤维中并丝、僵丝太多

纺丝过程不正常时，纤维中混入的并丝、僵丝是目前湿法工艺设备难以除去的，隔膜在抄造过程、后处理过程或使用过程中造成破洞等。本公司使用进口纤维一点没有并丝、僵丝，而且分散非常容易。

(三)、聚丙烯纤维作为电池隔膜原料的必要条件之一的吸液性目前只能由研制、生产单位自行开展改性处理，不但工艺复杂、生产能力低、劳动强度大、成本高，而且大规模生产时废弃物的处理也存在问题。迫切希望国内聚丙烯纤维研究、生产单位能开发永久亲水性聚丙烯纤维，改善聚丙烯纤维性能，提高工艺适应性，拓宽应用领域。