

碱性电池隔膜用丙纶非织造布的等离子体改性

刘波 王红卫

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 利用低温等离子体技术对碱性电池隔膜用丙纶非织造布进行表面改性处理,探讨了影响电池隔膜性能的因素,利用红外光谱、扫描电镜对材料表面性能进行了表征分析。结果表明,不同气体的等离子体对丙纶非织造布进行表面处理的最佳工作参数放电气体、放电功率、放电时间、工作压强分别为:氩气,70 W,3 min,15 Pa;氧气,120 W,3 min,30 Pa;空气,100 W,3 min,50 Pa。通过等离子体表面活化处理,在丙纶表面引入了亲水性基团,同时产生了刻蚀,丙纶非织造布的吸碱速率可提高至每10 min 8 cm左右,吸碱率提高至250%,面电阻大幅降低至 $8 \Omega/\text{cm}^2$ 左右。

关键词: 聚丙烯纤维 非织造布 电池隔膜 等离子体 表面改性

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2005)04-0030-03

丙纶非织造布具有高度的化学稳定性(如耐碱、抗氧化)、较好的机械强度,是电池隔膜的主要的基材之一。但其吸碱率和吸碱速度低,制约了其广泛应用。为改善丙纶非织造布对碱性电解液的浸润性能,可采用等离子体改性技术对丙纶非织造布进行表面处理。在不损伤隔膜基材机械性能的前提下,在其表面引进极性基团,如—COOH、—OH等,使基材表面亲水性增强^[1],进而提高吸碱性能以达到电池隔膜的使用要求。作者探讨了在不同气体等离子体处理丙纶非织造布时处理条件对电池隔膜性能的影响,并对材料表面性质作了表征分析。

1 实验

1.1 材料和设备

丙纶非织造布:河南新乡环宇公司制,平均厚度0.20 mm,面密度 $55 \text{ g}/\text{cm}^2$ 。

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。

1.2 实验

基材洗涤:将试样置于丙酮溶剂中用超声波振荡清洗,去除表面的油迹和其它杂质。然后用蒸馏水洗净,放入 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干。

等离子体处理:将烘干冷却后的丙纶非织造布悬挂于等离子体处理室内,开启真空抽气阀,待达到一定背底真空度后,通入工作气体。将真空度调到所需的工作气压。打开射频电源,调至所需功率,处理一定时间后将试样取出。

1.3 性能测试

隔膜吸碱速率:将处理后的试样裁成约 $10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的尺寸,压平后,将其并非垂直悬挂在纤维湿态试验装置上;把试样的低端浸入深度为5 mm的质量分数为40% KOH溶液中,同时开始计时,测量10 min后碱液在试样上所爬高度,并求其平均值,以每10 min的碱液在试样上所爬高度表示吸碱速率。

隔膜吸碱量:根据标准 SJ/T10171.7—91 碱性电池隔膜吸碱率的测试方法进行测定。

隔膜面电阻:参考标准 SJ/T10171.5—91 及 SeongHo Choi^[2]等有关碱性电池隔膜面电阻的测试方法进行测定。

红外光谱分析:利用美国 Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪,通过衰减全反射技术对试样进行结构表征分析。

扫描电镜分析:采用日本电子 JSM5610-LV 型扫描电镜,放大倍数为5 000,电压10 kV。

2 结果与讨论

2.1 等离子体处理工作参数的选择

2.1.1 等离子体放电功率

由图1可见,随着放电功率的增加,吸碱速率和吸碱量均呈现先增大后减小的趋势。虽然最佳放电功率随工作气体的不同而有所不同,氩气为

收稿日期:2004-11-15;修改稿收到日期:2005-04-21。

作者简介:刘波(1981—),男,硕士研究生。主要研究方向为高分子材料表面改性。

70 W, 氧气为 120 W, 空气为 100 W, 但改性效果基本相近。这种变化趋势说明了等离子体与基材表面的作用主要为基团的活化、交联和表面刻蚀的相互竞争。较低的功率下, 等离子体中带电粒子的自身能量较小, 活化作用大于交联刻蚀作用。随着功率的增大, 带电粒子能量增大, 交联刻蚀作用占据了主导, 导致活性基团数量下降, 最终造成吸碱速率和吸碱量先升后降的变化趋势。从工业化角度考虑, 采用空气为工作气体最为经济。

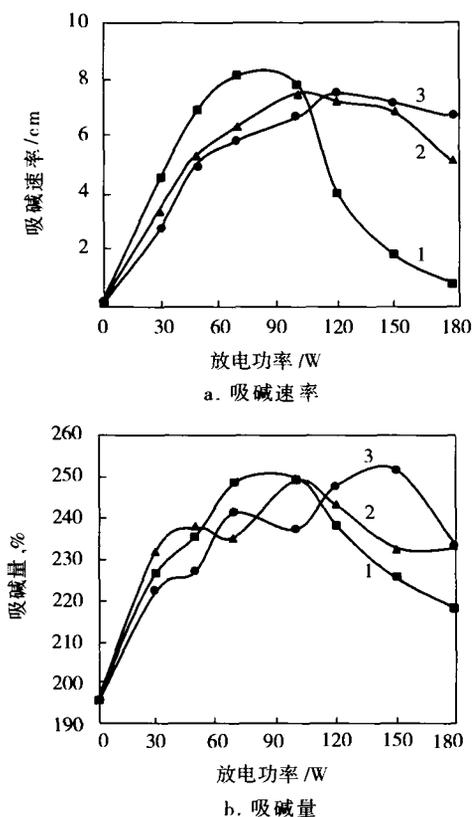


图1 放电功率对吸碱速率及吸碱量的影响
Fig.1 Effect of plasma power on alkali absorption rate and quantity of PP separator
工作压强 30 Pa, 处理时间 3 min。
1. 氩气; 2. 空气; 3. 氧气

2.1.2 放电时间

从图2可以看出, 吸碱速率和吸碱量都有明显的提高, 但随着处理时间的继续增加, 变化趋于平稳, 3种气体的最佳处理时间均在3 min左右。其中氩气处理的效果较优于氧气和空气。这可能是因为随着处理时间的增加, 基材表面有条件被引发的活性基团数目逐渐增加直至饱和, 因此吸碱速率和吸碱量随处理时间的增加先迅速增大后趋于平稳; 另一方面, 可能由于在70 W这样的较

低功率下, 基团活化作用仍占主导, 氩等离子体能量要高于氧或空气等离子体, 因此达到活化条件的基团数目较后两者多, 导致最终吸碱速率和吸碱量的差异。从图2中还可以看出, 经等离子体处理, 短时间内就可达到最佳效果, 使工业化生产成为可能。

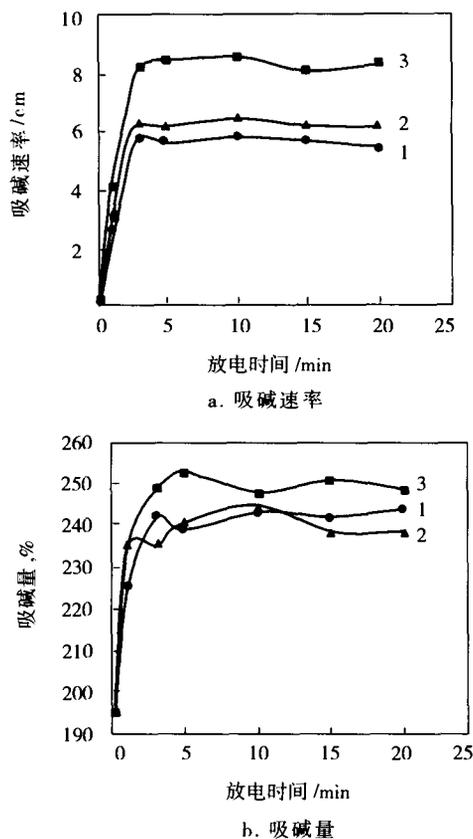


图2 放电时间对吸碱速率及吸碱量的影响
Fig.2 Effect of plasma treating time on alkali absorption rate and quantity of PP separator
工作压强 30 Pa, 放电功率 70 W。
1. 氧气; 2. 空气; 3. 氩气

2.1.3 工作压强

放电功率固定为70 W, 处理时间3 min时, 工作压强对吸碱速率和吸碱量的影响见图3。图3表明随工作压强增大吸碱速率和吸碱量都呈现先增大后减小的变化趋势, 3种气体的最佳工作压强分别为氩气15 Pa, 氧气30 Pa, 空气50 Pa。工作压强较低时, 气体分子数目相对较少, 带电粒子的数量也有限, 进而在固定时间内影响了基团活化概率。当压强过大时, 气体分子数目增多, 导致带电粒子间距减小, 动能减弱, 影响了活化效果。另一方面, 可能是因为低功率处理, 造成不同工作气体环境下吸碱速率和吸碱量的差异。

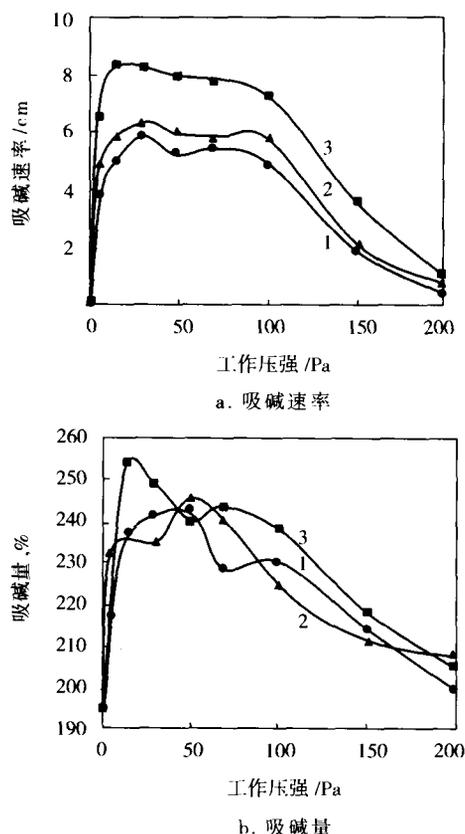


图3 工作压强对吸碱速率及吸碱量的影响
Fig. 3 Effect of working pressure on alkali absorption rate and quantity of PP separator

1. 氧气; 2. 空气; 3. 氩气

2.2 隔膜面电阻

将丙纶隔膜在不同工作气体的各自最佳工作参数条件下处理后的隔膜面电阻,与德国科德宝丙纶电池隔膜、日本宝翎电池隔膜的面电阻值相比较,如表1所示。由表1可见,国产丙纶非织造布隔膜经等离子体活化处理后,面电阻由处理前的 $418.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 大幅下降至 $8 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 左右,达到碱性二次电池隔膜的使用要求,且与国外同类产品的面电阻性能相近。

表1 隔膜面电阻比较

Tab. 1 Sheet resistivity of plasma-modified PP separator and foreign separator

试样	面电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	试样	面电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
未处理	418.6×10^3	空气处理	7.1
氩气处理	7.9	德国科德宝	6.4
氧气处理	6.6	日本宝翎	8.3

2.3 红外光谱分析

图4中,谱图2相对于谱图1在 $1550 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 处有较明显的吸收峰出现,应归属于C—O

伸缩振动,在 $1700 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ 下出现了明显的—C=O吸收峰。可见,丙纶非织造布经等离子体处理后,在表面引入了极性基团,如—COO, —OCH等,改变了材料的表面结构,提高了丙纶隔膜的亲水性。

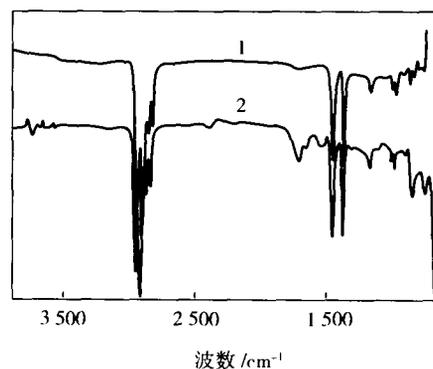


图4 丙纶隔膜等离子体处理前后的红外光谱图
Fig. 4 IR spectra of PP separator before and after plasma treatment
1. 处理前; 2. 处理后

2.4 扫描电镜分析

由图5可见,处理前丙纶表面平滑无凹坑,处理后表面粗糙度增加,出现明显的凹坑,这是由于等离子体中各种能量的粒子与纤维表面相互作用,产生表面刻蚀的结果。

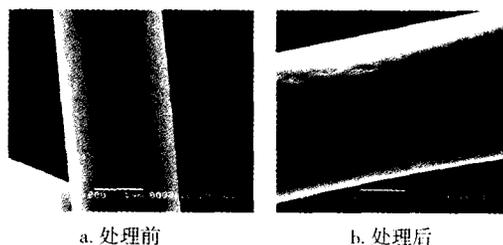


图5 丙纶隔膜处理前后的电镜照片
Fig. 5 SEM images of PP-separator before and after plasma treatment

3 结论

a. 不同气体的等离子体处理最佳工作参数有所不同,氩气为 70 W , 3 min , 15 Pa ,氧气为 120 W , 3 min , 30 Pa ,空气为 100 W , 3 min , 50 Pa 。

b. 丙纶非织造布经等离子体表面处理,其吸碱速率可提高至每 10 min 8 cm 以上,吸碱量提高至 250% 左右,面电阻大幅下降至 $8 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 左右。

c. 经等离子体活化处理后在丙纶表面引入了亲水性极性基团,同时产生刻蚀。这一结果是

(下转第36页)

- ence, 2004, 92(3): 1 388 ~ 1 391
- 15 Yinghong Chen, Yuan liu, Qi wang, et al. Performance of intumescent flame retardant master batch synthesized through twin-screw reactively extruding technology : effect of component ratio [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 215 ~ 224
- 16 Anna P, Marosia Gy, Bourbigot S, et al. Intumescent flame retardant systems of modified rheology [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 243 ~ 247
- 17 李宾杰, 吴志申, 周静芳. 超细氧化锑阻燃剂的研究进展 [J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 1 ~ 4
- 18 谢吉星, 焦运红. 聚磷酸铵的微胶囊化与阻燃应用 [J]. 阻燃材料与技术, 2004, 14(1): 1 ~ 2
- 19 Fox Douglas M, Bellayer Severine, Awad Walid H, et al. Research progress of silicon-based flame retardant [J]. Polymer Preprints, 2004, 45(1): 311 ~ 312
- 20 Laoutid F, Ferry L, Lopez-Cuesta J M, et al. Red phosphorus/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly (ethylene terephthalate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(2): 357 ~ 363
- 21 Marco Zanette, Giovanni Camino, Domenico Canacese, et al. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposite [J]. Chem Mater, 2002, 14 (2): 189 ~ 193
- 22 Ging Ho Hsiue, Ying Ling Liu, Hsin Hao Liao. Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites [J]. J Polym Sci Part A, 2001, 39(7): 986 ~ 996
- 23 Wei Ping, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina [J]. Journal of Fire Sciences, 2003, 21(1): 17 ~ 28
- 24 董秀洁. 抗静电阻燃技术与应用 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(3): 64 ~ 67
- 25 Kasturiya Nishkam, Katiyar Priyanka, Nishkam Anita, et al. Effect of fluorochemicals on flame-retardant fibers [J]. Journal of Industrial Textiles, 2003, 32(4): 245 ~ 254

Technological progress in flame retardant modification for synthetic fiber

Li Jianli, Qi Lu

(Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract: The technological progress in flame retardant modification for synthetic fiber, such as polyester, polyamide, polyacrylonitrile, polypropylene, were introduced, including adding and blending method and copolymerization reaction method. The novel modification technologies included superfine/nanotechnology, microcapsule technology, silica flame retardant processing, built technology and function composite technology. It was pointed out that the flame retardant modification technology should be towards multifunction processing.

Key words: synthetic fiber; flame retardant; current situation; progress; nanotechnology; microcapsule technology

(上接第32页)

否会影响到其力学性能,有待进一步研究。

参 考 文 献

1 蔡兵,李瑞霞. 等离子体处理对非织造布表面润湿性的效应

[J]. 四川大学学报, 2001, 38(1): 91

2 SeongHo Choi, HaeJeong Kang, EunNyoung Ryu, et al. Electrochemical properties of polyolefin nonwoven fabric modified with carboxylic acid group for battery separator [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, (60): 495 ~ 502

Plasma surface modification of polypropylene non-woven fabric for battery separator

Liu Bo, Wang Hongwei

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

Abstract: The surface modification of polypropylene non-woven fabric for battery separator was carried out by low-temperature plasma treatment technology. The factors affecting the properties of battery separator were discussed. The surface properties of the modified samples were characterized by IR and SEM. The results showed that the technological parameters, such as plasma gas, plasma power, treating time, working pressure, of plasma treatment were optimized as followed: 70 w, 3 min, 15 Pa for argon atmosphere; 120 w, 3 min, 30 Pa for oxygen atmosphere; 100 w, 3 min, 50 Pa for air atmosphere. The plasma surface modification contributed hydrophilic polar group on the surface of polypropylene fiber and caused etching. The alkali absorption speed and quantity were increased up to about 8 cm per 10 min and 250%, respectively, when the sheet resistivity was decreased to about $8 \Omega/\text{cm}^2$.

Key words: polypropylene fiber; non-woven fabric; battery separator; plasma; surface modification