

聚丙烯纤维在电池隔膜材料生产上的应用

汤人望 李红祝 王虹 余调娟 李荣年 (浙江省普瑞科技有限公司,杭州,310011)

摘要:介绍了湿法非织造工艺对原料和成型设备的要求;根据电池隔膜必须具备的性能要求,介绍了聚丙烯纤维亲水改性技术、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。

关键词:聚丙烯纤维,湿法非织造技术,电池隔膜

中图分类号:TS102.526;TS176.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-7093(2007)01-0024-03

聚丙烯纤维质轻、保暖、耐磨、熔点较低,具有良好的耐碱性,在产业用纺织品和非织造产品领域得到广泛应用。用聚丙烯纤维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,因此我国聚丙烯纤维在湿法非织造工艺上的应用尚处于起步阶段。

1 湿法非织造工艺对纤维原料的要求

湿法非织造布的纤维原料大多是合成纤维。合成纤维不能通过打浆设备切短,必须先切成所需的长度。湿法非织造工艺是以水为载体,纤维的长度一般控制在 4~6 mm,最长不超过 10 mm,不应有卷曲,否则将造成纤维分散性差、易缠结、产品均一性差。湿法非织造工艺采用的纤维比传统造纸工艺使用的纤维长,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,密度 0.92~0.93 g/cm³,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要求考虑,如生产电池隔膜材料,则必须对聚丙烯纤维进行改性处理,赋予其亲水性。

2 湿法非织造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,但湿法非织造布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和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。国外采用带真空箱的圆网笼,而长网则是倾斜的。笔者的试验表明,由于聚丙烯纤维密度小,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。

3 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,其性能的优劣对电池质量、放电容量和循环使用寿命有着至关重要的影响。电池隔膜的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,对隔膜材料都有相同的基本技术要求,如隔膜的耐化学腐蚀、吸收与保持电解液能力等(取决于所选用材料的性能);要求隔膜厚度薄且均匀,有一定的、均匀的孔径和孔率等(取

收稿日期:2006-08-23

作者简介:汤人望,男,1942年生,教授级高工。主要从事湿法和干法非织造材料的研究与开发工作。

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,高科技电池隔膜材料大都采用以合成纤维和无机纤维为原料的湿法工艺和干法工艺生产的非织造布。不同电池品种的隔膜所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。湿法工艺具有原料适应范围广、产品均匀性好、生产速度快、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聚乙烯醇、聚酰胺、聚丙烯等纤维,其明显的特点是耐碱性和抗氧化性好。

聚酰胺纤维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,具有优良的耐碱和耐氧化腐蚀能力,分子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,但聚酰胺纤维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。

聚乙烯醇缩甲醛纤维是碱性电池隔膜的良好原材料。不仅耐强碱腐蚀、强度高,而且吸液和保液性能相当好,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。该纤维可与其他纤维混合抄造碱锰电池隔膜。

聚丙烯纤维具有良好的耐碱性,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。但是聚丙烯最大的缺点是分子本身不含亲水基团,吸液和保液性差,因此用作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,以满足其要求。氢镍电池要求隔膜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。

4 聚丙烯纤维电池隔膜

4.1 聚丙烯纤维电池隔膜的制造方法

非织造工艺都可作为电池隔膜的制造工艺。

在聚丙烯纤维制造的电池隔膜中,干法产品主要是热轧非织造布,其机械强度高;纺粘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。随着科学技术的进步,电池向大容量和小型化发展,要求降低隔膜面密度,且不能造成电池短路,因而要求隔膜厚度与面密度均匀,即要求纤维分布均匀,湿法非织造工艺是一种较好的制造方法。

4.2 聚丙烯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。

经表面活性剂处理获得的亲水性只是暂时的。采用湿法工艺加工时,表面活性剂会溶解在水中,在隔膜成型时即会流失;采用干法工艺先制成非织造布再处理制成的电池隔膜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,隔膜同样会失去亲水性。

用辐射接枝、磺化和等离子体处理的电池隔膜不但亲水性好,而且耐久甚至永久。国外采用磺化工艺较多,近年国内外均有关于低压等离子体处理进行亲水改性的工艺应用于聚丙烯纤维电池隔膜生产方面的报道。

4.3 辐射接枝亲水改性技术

辐射接枝亲水改性技术应用于聚丙烯纤维电池隔膜的生产是公认的较理想的方法之一,我国在 20 世纪 90 年代开始研究。该技术是利用接枝共聚反应,将亲水性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。对以上三种辐射源进行对比研究后发现,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。预辐射法就是先对聚丙烯进行辐射,使之产生自由基,再用亲水性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性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。

生产电池隔膜的工艺可以是先将聚丙烯纤维加工成非织造布再接枝改性,也可以在纤维接枝后再加工成非织造布。笔者曾参照国外干法抄造的聚丙烯纤维电池隔膜,研究非织造卷材(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,卷筒大则要求接枝容器大,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入卷筒内部,卷筒大时问题更为突出,卷筒内外层非织造布接枝状况差异很大,极不均匀,甚至内层非织造布完全没有接枝;第三,接枝后成卷产品进行洗涤、碱处理、干燥等的设备复杂、工艺繁琐,因此该方法通常只适合对平张产品进行处理。

若采用纤维接枝后抄造电池隔膜的工艺路线,则改性后纤维的洗涤等相对比较方便,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、大容量发展趋势对配套的隔膜材料的要求。

5 国产聚丙烯纤维存在的问题

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。国内仅聚乙烯醇缩甲醛纤维有标注“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。国产聚丙烯纤维作为电池隔膜的原材料存在的问题更大。

5.1 纤维线密度大

国产聚丙烯纤维除个别厂家生产 1 dtex 左右的长丝外,短纤维最细 1.67 dtex(直径约 17 ~ 18 μm),且经辐射亲水改性接枝亲水单体后纤维增粗(直径约 21 ~ 22 μm),生产低面密度(65 g/m^2 以下)电池隔膜时孔径太大,使隔膜起不到隔离作用,甚至造成短路。

5.2 纤维中的并丝和僵丝多

纺丝过程不正常时会产生并丝、僵丝,目前湿法工艺设备难以将其除去,在抄造、后处理或使用过程中会造成隔膜出现破洞等现象。而进口纤维没有并丝和僵丝,且分散非常容易。

5.3 吸液性能差

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。

The application of polypropylene fiber for manufacture of battery separators

Tang Renwang, Li Hongzhu, Wang Hong, Yu Tiaojuan and Li Rongnian

(Zhejiang Province Prime Technology Co., Ltd.)

Abstract: The requirements of wet-laid nonwoven technology on raw material and equipment were introduced. Basing on essential performance of battery separators, modified hydrophilic technology for PP fibers and manufacture process for battery separators and existing problems of PP fibers used as raw material for battery separators were presented in the article.

Keywords: polypropylene fiber, wet-laid nonwoven technology, battery separator