

# 静电纺丝制备聚酰亚胺无纺布纤维膜工艺及性能研究

罗少伶<sup>1,2</sup>, 陈建<sup>1,2</sup>, 胥会<sup>1,2</sup>, 聂松<sup>1,2</sup>, 代祖洋<sup>1,2</sup>

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:**利用含氟聚酰胺酸(PAA)为原料,采用静电纺丝技术制备聚酰胺酸无纺布毛毡,通过热处理亚胺化制备含氟聚酰亚胺(PI)无纺布用作锂电池隔膜。实验探讨了制备PAA毛毡的纺丝参数:浓度、电压、流量和PI隔膜热处理温度。表征热处理前后无纺布隔膜拉伸性能、孔隙率和吸液率,并与商用隔膜Celgard 2320进行对比。PAA毛毡具有较高的吸液率和空隙率,是理想的锂电池隔膜材料,但是热处理后PI隔膜孔隙率和吸液率低至3.86%和78.17%,根本原因是热处理过程出现纤维热熔,堵塞了空隙。实验为后续研究提供一系列合理的纺丝参数。

**关键词:**含氟聚酰胺酸;聚酰亚胺;静电纺丝;无纺布纤维膜;锂电池隔膜

**中图分类号:** TB43

**文献标志码:** A

## 引言

锂离子二次电池因具有高安全性、高能量密度和高循环稳定性,被作为绿色能源的重要方向之一,广泛应用于便携式电子产品<sup>[1-5]</sup>,伴随人们对生活水平和环保意识的提高,对锂电池提出更高的要求,目前正逐步应用于电动汽车领域<sup>[6-7]</sup>,而且要求更高的能量密度和充放电速度<sup>[8]</sup>,推动了锂电池的发展。制备高热稳定性电池隔膜,保障电池安全性,对促进锂离子电池发展具有至关重要的意义<sup>[4]</sup>。

静电纺丝技术是一种新型纳米纤维制备技术<sup>[9]</sup>,因其制备的无纺布薄膜具有高孔隙率、孔隙交错重叠且孔径小等优点<sup>[10]</sup>,近年来在锂离子电池领域得到了广泛应用,有望成为大幅改善锂离子动力电池性能的关键技术<sup>[14,11]</sup>。聚酰亚胺作为一种高性能工程塑料<sup>[12]</sup>,主要归功于聚酰亚胺材料优异的热性能、机械性能和电化学性能<sup>[1,3,13]</sup>。聚酰亚胺的耐温性很高,即使燃烧,发烟率也很低,而且聚酰亚胺自身可以作为阻燃材料<sup>[14]</sup>。当氟

元素引入聚酰亚胺之后,能提升隔膜材料的润湿性<sup>[15]</sup>。故含氟聚酰亚胺是一种理想的锂电池隔膜材料。本实验以聚酰胺酸为原料,利用静电纺丝技术制备聚酰胺酸毛毡,再热处理制得聚酰亚胺纤维膜,研究聚酰亚胺无纺布薄膜性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品与仪器

聚酰胺酸(含氟)PAA(自贡中天胜新材料科技有限公司);玻纤(任丘市博达工贸玻纤制品有限公司);商用隔膜 Celgard 2320(美国 Celgard 公司)。

静电纺丝机(FM-1107)(北京富友马科技有限公司);扫描电子显微镜(VEGE 3)(TESCAN);综合热分析仪(STA409PC)(德国耐驰公司);电子拉伸试验机(BLJ-B)(济南三泉中石实验仪器有限公司)。

### 1.2 PI隔膜的制备

取聚酰胺酸PAA液体于20 mL注射器中,与7#平头针(内径0.51 mm)针头连接。在针头和接收锡箔纸

收稿日期:2016-03-11

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川理工学院研究生创新基金项目(y2015007);自贡市科技创新苗子工程(2015CXM06)

作者简介:罗少伶(1992-),男,四川邻水人,硕士生,主要从事新型碳材料方面的研究,(E-mail)luoshaoqing@foxmail.com;

陈建(1963-),男,四川自贡人,教授,主要从事新型碳材料、专用树脂方面的研究,(E-mail)jchenzg@aliyun.com

间加高压电场纺丝。

将质量分数 25wt% 的 PAA 均涂覆在玻纤上,然后在 140 °C 真空环境下干燥,230 °C 真空环境下热处理,制得玻纤-PI 膜。

将制得的 PAA 毛毡在真空干燥箱里 60 °C 干燥 24 h,去除溶剂。在一定温度下发生胺化交联得到 PI 隔膜。温度达到 145 °C 恒温两小时后,再升温到 230 °C 保温半小时,制得无纺布 PI 隔膜。

### 1.3 PI 隔膜检测

将在不同参数下制备的 PAA 毛毡、热处理后所得的 PI 隔膜喷金,采用扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌。

孔隙率采用正丁醇(密度  $\rho_b = 0.810/\text{cm}^3$ )吸收方法测定,将制得 PI 纤维膜用纽扣电池隔膜打孔器截取直径为 1.96 cm 的圆形样品,每个样品各 5 份,用千分尺测量样品的厚度,称取干燥的隔膜质量  $W_{dry}$  之后放入正丁醇中浸泡 12 h,再用滤纸将样品表面擦干后称取湿膜质量  $W_{wet}$ 。孔隙率计算公式为:

$$Porosity(\%) = (W_{wet} - W_{dry}) / \rho_b V_{dry} \times 100\%$$

将直径为 1.96 cm 的圆形 PI 隔膜在真空干燥箱中(60 °C)干燥 24 h,称取干膜质量,再放入 1 M LiPF<sub>6</sub>/(EC:DMC = 1:1) 电解液中浸泡 12 h,用滤纸将样品表面擦干后迅速称取膜质量。浸泡前后质量为  $W_0$ 、 $W$ ,吸液率的计算公式为:

$$Uptake(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100\%$$

用 PI 隔膜、商用的 PE 隔膜、玻纤-PI 裁剪成长 10 cm、宽 1 cm 的样条(测试前于 60 °C 干燥 1 h),然后用电子拉伸实验机以 5 mm/min 速率拉伸试样。

采用热失重分析法(TG)用型号为 STA409PC 的综合热分析仪测量 PAA 毛毡和 PI 隔膜的热性能,通入氮气冷却,温度范围为 25 °C ~ 950 °C,升温速率为 10 K/min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 不同纺丝工艺研究

图 1 是不同质量分数 PAA 在电压为 26 kV、推速为 3 mL/h、接受距离为 16 cm 制备的毛毡的 SEM 图。

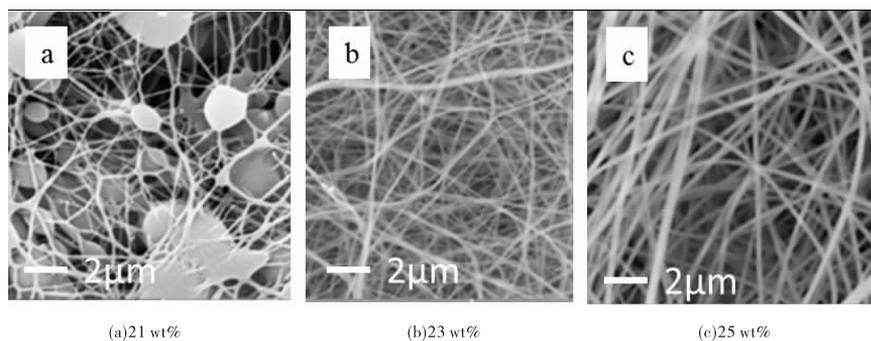


图 1 不同纺丝浓度下的毛毡 SEM 图

由图 1 可知,质量分数为 21 wt% 时有许多的球形颗粒,原因是质量分数过低致使粘度低而造成的滴液现象;在质量分数为 23 wt% 与 25 wt% 时,都是呈丝状,23 wt% 成丝明显、但有少量结点存在且丝的直径分布不均匀,在质量分数为 25 wt% 时纤维较 23 wt% 粗,但是基

本无结点存在,纤维直径分布更均匀、无序,故选择最佳质量分数为 25 wt%。

图 2 是在质量分数为 25 wt%,推速为 3 mL/h,接受距离为 16 cm,电压分别为 24 kV、26 kV 和 28 kV 的 PAA 用静电纺丝制备的 PI 隔膜的 SEM 图。

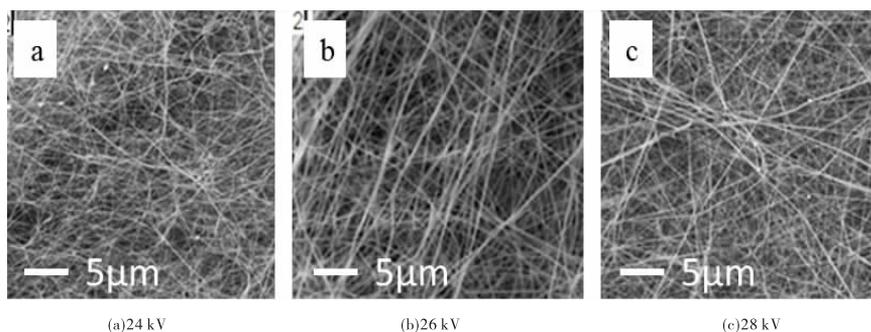


图 2 不同电压下毛毡 SEM 图

由图2可知,在24 kV下纤维细而均匀,有结点存在,杂乱无章,其产生原因是电压偏小,有轻微滴液现象;而26 kV和28 kV,纤维丝细而均匀,基本无结点存在,从安全和能源角度出发,因而最佳电压选择26 kV。

图3是在质量分数为25 wt%的PAA在静电纺丝电压为26 kV,接受距离为16 cm,推送速度为1 mL/h、3 mL/h、4 mL/h下制备的PI隔膜的SEM图。

图3(a)、(b)都成细丝网状,纺丝效果很好,但图3

(b)中,细丝更均匀,相对速度也更平滑。因此最佳推送速度选择3 mL/h。

最终得出最佳参数为,在接受距离为16 cm时,PAA的质量分数25 wt%,纺丝电压为26 kV,推送速度为3 mL/h。

## 2.2 热处理分析

### 2.2.1 热处理工艺参数的确定

图4为静电纺丝制备的PAA毛毡的综合热分析结果。

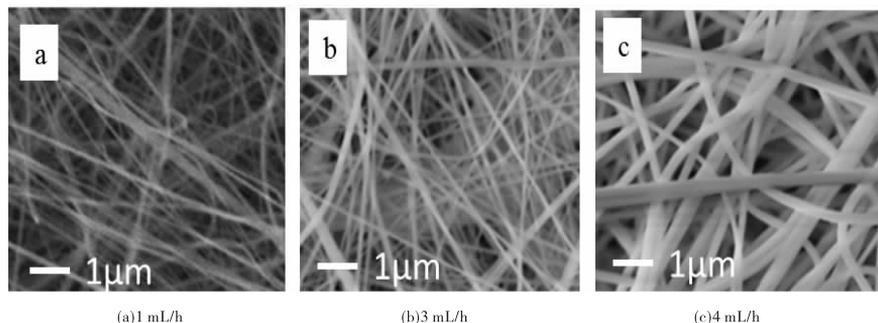


图3 不同流量下的毛毡 SEM 图

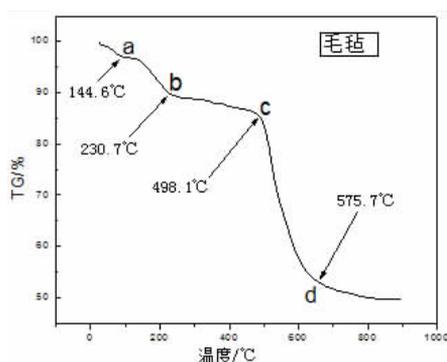


图4 PAA毛毡TG曲线

由图4可知,在a点144.6 °C时,曲线出现了明显的下降,是由于毛毡中的溶剂大量挥发。所以确定毛毡的干燥温度为140 °C。在b点230.7 °C时,毛毡质量下降基本停止,说明溶剂完全挥发,在230.7 °C至498.1 °C出现了平台,此时认为毛毡质量基本没有改变,说明毛毡已经胺化完成且PI隔膜在该段温度内热稳定性十分良好。因此,在热处理中,实验采取第一段升温至140 °C,完成溶剂挥发,第二段升至230 °C进行亚胺化。

### 2.2.2 热处理前后电镜扫描分析

图5(a)是静电纺丝制备的聚酰胺酸毛毡的SEM图,图5(b)是热处理后的PI隔膜的SEM图。

由图5(a)可知,PAA毛毡呈均匀的细丝状,丝的直径范围在150 nm~400 nm间,可知细丝之间相互交错,

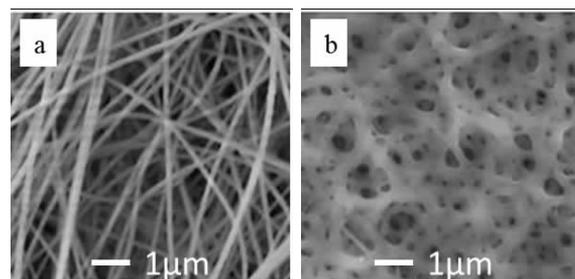


图5 PAA毛毡和PI无纺布纤维膜 SEM 图

且细丝之间有很多缝隙,并且缝隙是相互交错分布的,这提高了隔膜的孔隙率。

由图5(b)可知,PI隔膜呈由许多环构成网状结构图,并且有许多小孔。其原因可能是在热处理过程因为聚合物交联而在丝的交错位置产生节点,在几个节点与细丝围绕组成一个环,所以在无数节点中也组成了无数的环,同时环与环之间也在发生交联固化,使得PI薄膜呈网状结构。其中环的直径范围在300 nm~700 nm之间。

前后直径的改变可能是在热处理中使得部分丝融在一起,减小了表面积,而表面积减小孔隙率也将减小。从图5(a)的丝状到图5(b)的网状也导致表面积变小,原因是在发生交联固化时,分子链发生交缠,这也可能使孔隙率过低。因此可以得出热处理后的隔膜产生熔并,致使孔隙率降低。从图5(a)的丝状到图5(b)的网状它们的力学性能也将发生改变。

## 2.3 PI隔膜的性能测试

### 2.3.1 热重分析(TG)

图6表示25 wt%的PAA通过静电纺丝(电压26 kV,推送速度为3 mL/h)制备的聚酰胺酸毛毡在经过热处理制得PI隔膜的综合热分析结果。

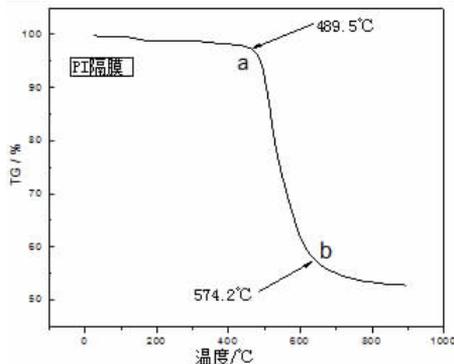


图6 PI隔膜TG曲线

测试结果表明:PI隔膜的一阶失重了1.14%,在这个阶段应该是PI隔膜中残留的溶剂在制样时与空气接触残留的空气中的水分挥发而引起失重。所以可能存在干燥阶段不彻底。PI隔膜的二阶失重了45.92%,在这个阶段PI隔膜组分发生热裂解失重。在a点开始失重,此时的温度为489.5℃。在b点时结束,结束温度为574.2℃。在574.2℃时发生三阶失重,可能是在二阶失重得到的产物再次发生裂解,而引起失重。

由实验结果可知。PI隔膜在489.5℃时分解,要明显高于商用PE隔膜的240℃。说明了PI隔膜的耐高温性比PE隔膜好。

### 2.3.2 孔隙率吸液率

隔膜的吸液率、孔隙率测试结果表明:PI隔膜平均吸液率为78.17%、平均孔隙率仅为3.86%,低于商用锂电池隔膜(Celgard 2320<sup>[16]</sup>吸液率:82.43%,孔隙率:47.62%)。分析原因,在热处理中使得部分丝融在一起,减小了表面积,从而使得孔隙率减小;此外,高聚物发生交联固化,分子链发生交缠,减小表面积;同时,可能由于所用的聚酰胺酸中含大量的小分子物质,在固化的时候,穿插在隔膜孔隙中,使孔隙率降低。

### 2.3.4 力学性能测试结果

从表1可知PI隔膜的屈服强度为1.37 MPa,抗拉强度为23.31 MPa,伸长率为4.43%。而商用隔膜Celgard 2320的屈服强度为2.40 MPa,抗拉强度为24.68 MPa,伸长率为105%。其中屈服强度和抗拉强度差异不大,PI膜的伸长率远小于商用隔膜。

表1 各种隔膜拉伸测试数据

类别	屈服强度 /MPa	断裂强度 /MPa	断裂力值 /N	伸长率 /%	抗拉强度 /MPa	最大力值 /N
玻纤	15.08	44.45	26.67	18.83	69.68	133.42
玻纤-PI	19.10	50.12	40.10	26.61	250.68	200.55
PI	1.37	4.46	3.57	4.43	23.31	8.65
2320	2.40	5.44	25.85	105	24.68	32.33

为了增强PI隔膜的力学性能,所以在此基础上选用热性能与力学性能好的玻纤为PI做支撑制备玻纤-PI隔膜。实验结果表明:玻纤-PI隔膜的屈服强度为19.10 MPa,抗拉强度为250.68 MPa,拉伸率为23.31%。玻纤-PI隔膜的力学性能比玻纤好,在抗拉强度上提升了近4倍,所以可以用涂覆的方法增强玻纤的抗拉强度,改善PI隔膜力学性能不好的缺陷。

## 3 结论

(1)PI无纺布隔膜热分解温度高,热收缩率极低,是提高锂电池隔膜的安全稳定性的理想材料。

(2)热处理后的PI薄膜,平均孔隙率为3.86%,平均吸液率为78.17%,低于锂电池隔膜的要求,并且力学性能差,机械拉伸伸长率只有4.43%,但是将PI涂覆到玻璃纤维上可增加PI隔膜的力学性能。

## 参考文献:

- [1] JARITPHUN S, CHUNG O H, PARK J S. Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 170: 110-121.
- [2] PANKAJ A, ZHANG Zheng Ming. Battery Separators [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [3] CHEN Wei Ya, LIU Yan Bo, MA Ying, et al. Improved performance of PVdF-HFP/PI nanofiber membrane for lithium-ion battery separator prepared by a bicomponent cross-electrospinning method[J]. *Materials Letters*, 2014, 133: 67-70.
- [4] MIAO Yue-E, ZHU Guan Nan, HOU Hao Qing, et al. Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 82-86.
- [5] 陈玉红, 致远, 卢星河, 等. 锂离子电池爆炸机理研究[J]. *化学进展*, 2006, 18(6): 825-831.
- [6] Deng Da. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges[J]. *Energy Science and Engineering*, 2015, 3(5): 385-418.

- [7] BRUNO S, JUSEF H, YANG K S. Lithium-ion batteries. A look into the future[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3287-3295.
- [8] MIRANDA D, COSTA C M, LANCEROS M S. Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 739: 97-110.
- [9] MOGHE A K, GUPTA B S. Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications [J]. Polymer Reviews, 2008, 48: 353-377.
- [10] ZHANG Xiang Wu, JI Li Wen, OZAN T, et al. Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries[J]. Polymer Reviews, 2011, 51: 239-264.
- [11] CHERUVALLY G, KIM J K, CHOI J W, et al. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 48(68): 172-863.
- [12] 胥会, 陈建, 朱林英, 等. 聚酰亚胺和聚苯硫醚耐甲烷氯化物的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 42(11): 191-193.
- [13] 潘晓娣, 钱明球, 虞鑫海, 等. 聚酰亚胺薄膜及纤维的探索研究[J]. 合成技术及应用, 2015, 30(1): 12-43.
- [14] 陈培玉. 阻燃用聚酰亚胺纤维混纺纱的开发与工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [15] 冯涛. 含氟聚酰亚胺纳米纤维的制备与性能研究[D]. 上海: 华南理工大学, 2012.
- [16] ZHAI Yun Yun, XIAO Ke, YU Jian Yong, et al. Fabrication of hierarchical structured SiO<sub>2</sub>-polyetherimide polyurethane nanofibrous separators with high performance for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 154: 219-226.

## Study on the Technology and Properties of Polyimide Nonwoven Fabric by Electrospun

LUO Shaoling<sup>1,2</sup>, CHEN Jian<sup>1,2</sup>, XU Hui<sup>1,2</sup>, NIE Song<sup>1,2</sup>, DAI Zuyang<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Polyamic acid felt, used the polyamic acid (PAA) contained fluorine as raw material, was fabricated by electrospinning technology. Then PI nonwoven membrane after heat treatment is used for the lithium battery separator. The parameters of electrospinning: density, voltage, flow capacity of PAA solution, and the temperature of heat treatment for PI nonwoven membrane separator were studied. The properties of tension, porosity and electrolyte uptake of the nonwoven membrane separator with heat treatment of before and after were characterized and compared with commercial Celgard 2320. The PAA felt, which has large porosity and high electrolyte uptake like other electrospinning separator, is good separator for lithium, but after heat treatment, the PI separator has low porosity of 3.86% and electrolyte uptake of 78.17%, and the basic problem is that hot-melt fiber blocks the porosity in the process of heat treatment. The experiments provide a series of better PAA nonwoven membrane electrospinning parameter for subsequent study.

**Key words:** polyamide acid contained fluorine (PAA); polyimide (PI); electrospinning; nonwoven fiber membranes; lithium-ion battery separator