

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.03.021

# 聚乙烯薄膜的氟化研究

李加加, 胡舜钦

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 为了改善聚乙烯薄膜材料表面的反应性能, 对聚乙烯薄膜进行了氟化改性研究。在恒定的温度下, 通过改变氟化反应的压强参数值, 制备了氟化薄膜改性样品, 并采用红外光谱和扫描电镜等对样品进行分析, 以探究聚乙烯薄膜氟化的较佳条件。研究表明, 在氟化温度为 60 °C, 且以氮气为保护气的条件下, 进行 130, 220 mPa 压力下的递进氟化, 能较好地实现聚乙烯薄膜表面的羧化和氟化改性, 提高聚乙烯薄膜表面的反应能力。

**关键词:** 聚乙烯薄膜; 氟化; 红外光谱检测; 扫描电镜分析

**中图分类号:** TB324

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2014)03-0105-04

## Investigation on the Fluorination of Polyethylene Membrane

Li Jiajia, Hu Shunqin

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract :** To improve the reactive performance of polyethylene film, the fluorination of polyethylene film was investigated. At constant temperature, the modified polyethylene film samples were prepared by changing the pressure parameters of fluorination reaction, and the FTIR and SEM techniques were applied to analyze the surface of polyethylene film to reveal the optimal reaction condition for fluorination of polyethylene membrane. The experimental result shows that with the nitrogen as the protection gas, the progressive fluorination under 130 and 220 mPa at 60 °C can achieve carboxylation and fluorination modification on polyethylene film surface, which improves the reaction performance of polyethylene film.

**Keywords :** polyethylene membrane; fluorination; FTIR detection; SEM analysis

## 0 引言

聚烯烃材料具有强度高、耐酸碱腐蚀性好、防水、耐化学试剂、生物相容性好、无毒性等优点, 在众多领域得到了广泛的应用。当前, 商品化的液态锂离子电池中大多使用微孔聚烯烃薄膜, 这主要是因为聚烯烃化合物在合理的成本范围内可以提供良好的机械性能和化学稳定性, 而且具有高温自闭性能, 能确保锂离子二次电池在日常使用上的安全性<sup>[1-4]</sup>。

已有对聚烯烃薄膜材料改性方面的研究比较多, 如掺杂、表面涂覆等<sup>[5-6]</sup>。这些措施虽然对薄膜的性能有所改善, 但是工艺过程较为复杂, 增加了其制造成本, 并不适用现阶段的产业化要求<sup>[7]</sup>。通过电子束辐射或热处理聚烯烃材料薄膜, 可以提高聚烯烃材料薄膜的热机械强度<sup>[8-9]</sup>。聚烯烃材料氟化也是聚烯烃材料改性的研究热点之一, 但是对于厚度为 5 μm 以下的聚烯烃膜材料的氟化改性、提高薄膜的反应性的研究较少。本文开展了对聚乙烯薄膜的氟

收稿日期: 2014-04-20

作者简介: 李加加 (1991-), 男, 河南鹤壁人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为材料替代及工艺更新,

E-mail: 718190469@qq.com

化研究,研究聚乙烯薄膜的氟化条件,以提高聚乙烯薄膜的反应活泼性,为进一步开展聚乙烯薄膜表面改性研究提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 材料与仪器

氟化仪,德国哈斯特进出口有限责任公司;红外光谱仪,IR Affinity-1型,日本岛津公司;扫描电镜,JCM-6000 NeoScope型,日本日立公司。

聚乙烯薄膜,旭化成(中国)投资有限公司;氟气,工业级,连云港希曼尼氟材料有限公司;氮气,工业级,长沙中益气体有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 聚乙烯氟化

1) 将氟化仪开机预热 30 min,且将氟化温度设置为 60 ℃;

2) 当温度恒定在 60 ℃时,充入氮气,将仪器中的空气尽量排除,并将压强控制在 120 mPa;

3) 充入氟气,将压强分别控制在 130, 140 mPa,对聚乙烯薄膜氟化处理 3 min;

4) 再次充入氟气,并且将压强分别控制在 220, 240 mPa,氟化反应 90 s后,终止反应。

将压强控制在 130, 220 mPa 氟化条件下所得的聚乙烯薄膜标记为1号样品,将压强控制在 140, 240 mPa 的记录为 2 号样品。

#### 1.2.2 红外光谱检测

利用机械刀,将样品剪切成 5 mm × 5 mm 的小方块,然后将样品固定在红外检测探头上进行检测。

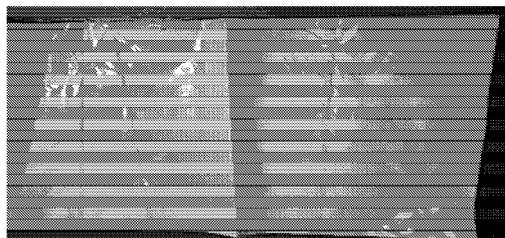
#### 1.2.3 扫描电镜检测

将剪切好的 5 mm × 5 mm 小方块样品先进行喷镀金处理,然后放置在 JCM-6000 NeoScope 台式扫描电镜中,按照实验仪器给出的操作步骤操作,并且记录测量所得数据。

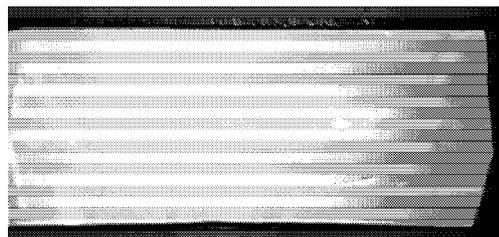
## 2 结果与讨论

### 2.1 氟化薄膜外观对比

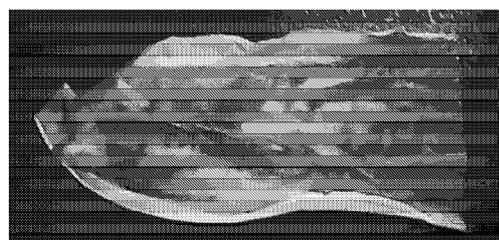
聚乙烯薄膜氟化前后外观的变化如图 1 所示。



a) 氟化前



b) 样品 1

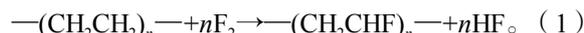


c) 样品 2

图 1 聚乙烯薄膜氟化前后外观对比

Fig. 1 Contrast of the appearance of polyethylene film before and after fluorination

由图 1 可看出,聚乙烯薄膜氟化后的外观发生了变化。氟化前,聚乙烯薄膜是乳白色的,其整体外观洁净明亮;样品 1 是采用第一种氟化方法处理后的聚乙烯薄膜,其外观变化很小,跟氟化前的聚乙烯薄膜相似,但其整体表现出微小的收缩;样品 2 为采用第二种氟化方法氟化的聚乙烯薄膜,其外观变化较大:整体上出现透明化现象,平整度较差,且出现高温融化收缩现象。出现这一现象的原因,可通过化学反应中的能量守恒定律来解释。聚乙烯氟化反应的方程式如式(1)所示:



C—H 的键能为 414.2 kJ/mol,它是一种很稳定的  $\sigma$  键; C—F 的键能为 444.1 kJ/mol,碳氟键比碳氢键的活性高,稳定性强; H—F 的键能为 565.1 kJ/mol, F—F 的键能为 157.0 kJ/mol。

在聚乙烯氟化反应中,氟气首先发生基元反应,使得 F—F 键断裂;之后,氟原子取代聚乙烯上的氢原子,碳氢键断裂,碳氟键生成,同时还伴随着氟化氢气体的产生,生成氟氢键。根据化学反应中的能量守恒定律可知,在化学键的破坏过程中需要吸收相应的能量,而生成化学键则会释放出相应的能量。所以在聚乙烯的氟化反应过程中,整个体系放出的热量为:

$$565.1 \text{ kJ/mol} + 444.1 \text{ kJ/mol} - 157.0 \text{ kJ/mol} - 414.2 \text{ kJ/mol} = 438.0 \text{ kJ/mol}$$

通过对聚乙烯氟化反应过程中所释放的热量的计算可知,氟化反应过程中,氟气的加入量会影响整个体系的放热量;同时,大量放热会导致反应体

系温度上升, 使得聚乙烯薄膜出现高温热收缩现象。

由以上分析可知, 在氟化反应过程中, 应控制氟气的加入量, 同时控制体系反应温度, 降低氟化反应的强度, 以此实现聚乙烯薄膜的有效氟化。通过对氟化聚乙烯薄膜外观的对比, 可以初步推测第一种氟化方法较为成功, 方法2因出现了氟化过度的现象而不宜采用。

### 2.2 红外光谱检测

本文采用红外光谱检测设备来检测聚乙烯薄膜氟化后的情况, 图2所示为聚乙烯薄膜氟化前后的红外光谱检测结果。

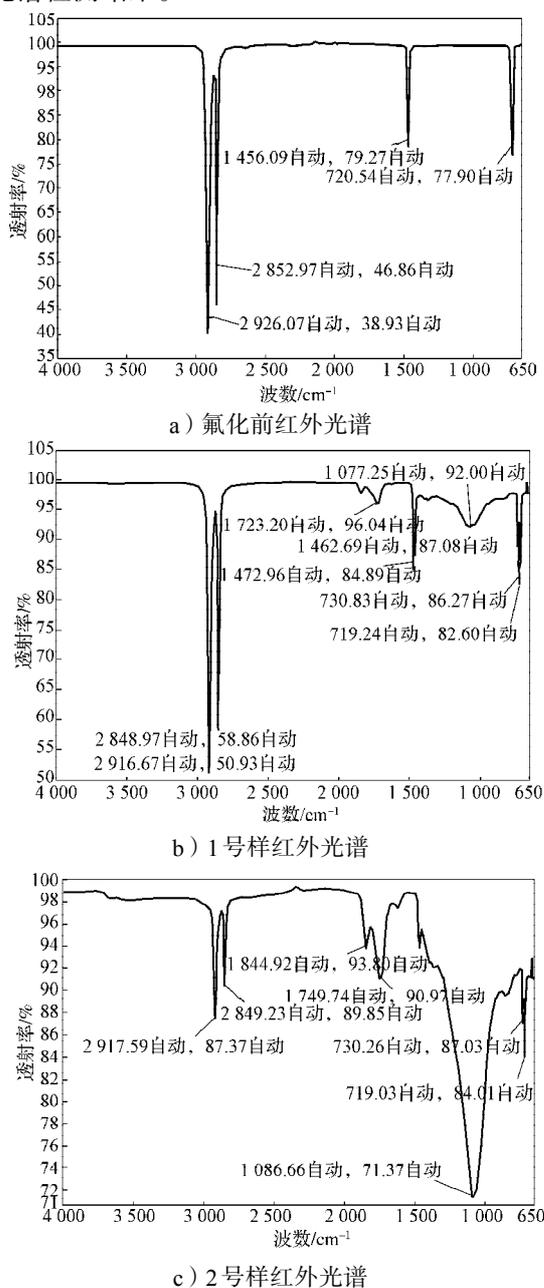


图2 聚乙烯薄膜氟化红外检测结果

Fig. 2 Infrared spectrogram of fluorinated polyethylene film  
图2所示聚乙烯红外光谱图中, 有4种基本振动

形式及频率: 1) 亚甲基的反对称伸缩振动特征峰, 其峰值约为  $2\,926\text{ cm}^{-1}$  处; 2) 亚甲基的对称伸缩振动特征峰, 其峰值约为  $2\,853\text{ cm}^{-1}$  处; 3) 亚甲基的对称弯曲振动特征峰, 其峰值约为  $1\,456\text{ cm}^{-1}$  处; 4) 长亚甲基链的面内摇摆振动特征峰, 其峰值约为  $720\text{ cm}^{-1}$  处。氟化前的聚乙烯薄膜不含氟基和羧基, 而氟化后的聚乙烯薄膜的红外光谱图中, 显示出在  $1\,200\text{ cm}^{-1}$  左右有较强的碳氟键振动吸收特征峰, 在  $1\,800\text{ cm}^{-1}$  左右有微弱的羧基振动吸收特征峰。由此可知, 氟化后的聚乙烯薄膜材料的化学结构发生了变化。

通过对氟化反应机理的研究可知, 在氟化过程中: 首先, 氟气先发生基元反应导致氟氟键断裂, 之后氟原子取代聚乙烯上的氢原子进入聚乙烯中, 同时生成氟化氢气体。氟化氢也可以与聚乙烯薄膜发生反应, 从而将氟原子氟化到聚乙烯薄膜上。在整个氟化过程中, 氟化设备中存在着一一定的空气, 空气中的氧气也可与聚乙烯薄膜发生化学反应, 生成羧基基团。

### 2.3 扫描电镜

聚乙烯薄膜氟化前后的扫描电镜分析见图3。

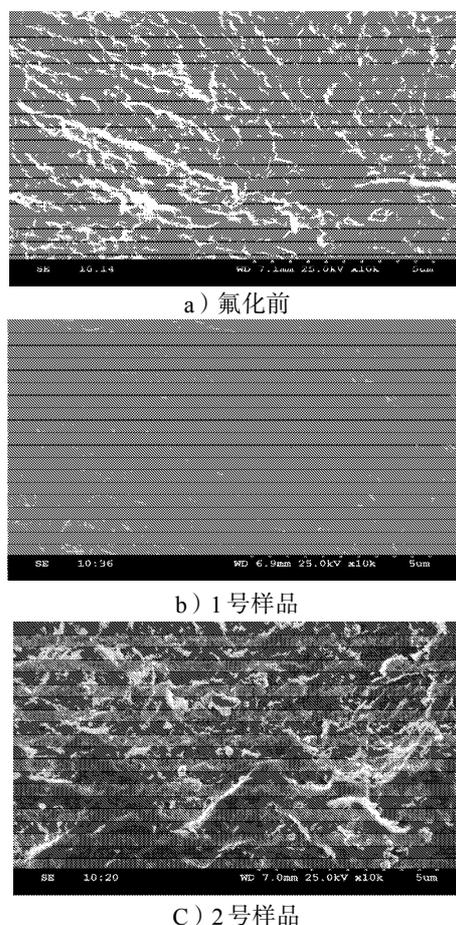


图3 聚乙烯薄膜氟化前后SEM图

Fig. 3 Scanning electron microscopy (SEM) pictures of polyethylene diaphragm before and after fluorination

对比图3中样品的扫描电镜分析图可看出：氟化前，聚乙烯薄膜上的微孔分布极不均匀，但其孔径尺寸良好，并且整体结构非常完整；氟化聚乙烯薄膜样品1与氟化前的聚乙烯薄膜相比，其整体比较完整，孔径分布良好，结构基本上与原样相似，但孔径尺寸有所缩小，分布较为规则；氟化聚乙烯薄膜样品2出现了较大的变化，虽然其表面上还存在这些微孔，但是已经大幅度收缩，同时其结构也发生了较大的变化，与原样品相比，第2种方法氟化的聚乙烯薄膜已经不能再应用于锂离子电池的生产。因此，第一种氟化方法是较为成功的氟化方法，第二种氟化方法是一种过度氟化的方法，不宜采用。

### 3 结论

1) 通过对薄膜外观的对比可知，氟化聚乙烯薄膜在整个结构上与原聚乙烯薄膜相比，其整体的外观、结构都没有发生太大的变化。在氟化反应过程中，控制氟气的加入量，并控制反应温度，适当降低氟化反应的强度，可以实现聚乙烯薄膜的有效氟化。

2) 红外光谱检测结果表明，氟化后的聚乙烯薄膜材料的化学结构发生了变化，可在聚乙烯薄膜上成功地嫁接氟基、羧基。

3) 扫描电镜分析图表明，本文对聚乙烯薄膜的氟化方法能较好地保持聚乙烯薄膜的微孔结构。

故此，在氟化温度为60℃，且以氮气为保护气的条件下，进行130, 220 mPa压力下的递进氟化，能在保持氟化聚乙烯薄膜基本性能不变的同时，可对聚乙烯薄膜表面进行羧化和氟化改性，提高聚乙烯薄膜表面的反应活性。

#### 参考文献：

[1] 谭永东. 锂离子电池市场趋势与产业格局[J]. 新材料产业, 2004(8): 31-35.  
Tan Yongdong. Market Trends and Industry Structure of Lithium-Ion Battery[J]. Advanced Materials Industry, 2004(8): 31-35.

[2] 莫名月, 陈红雨. 锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 电源技

术, 2011, 135(11): 1438-1440, 1466.

Mo Mingyue, Chen Hongyu. Research Progress on Separator Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 135(11): 1438-1440, 1466.

- [3] 高昆, 胡信国, 伊廷锋. 锂离子电池聚烯烃隔膜的特性及发展现状[J]. 电池工业, 2007, 12(2): 122-126.  
Gao Kun, Hu Xinguo, Yi Tingfeng. Characteristics and Development Situation of the Polyolefin Separators for Li-Ion Battery[J]. Chinese Battery Industry, 2007, 12(2): 122-126.
- [4] 颜光旻, 卢世刚, 韩沧. 聚合物锂离子电池用强化电解质薄膜的研制[J]. 电池, 2002, 32(增刊1): 63-64.  
Yan Guangjiong, Lu Shigang, Han Cang. Modified Polymer Electrolyte in Polymer Lithium-Ion Battery[J]. Battery Bimonthly, 2002, 32(S1): 63-64.
- [5] 孙小青, 孙卫东, 王华, 等. 微孔滤膜在锂离子电池薄膜中的应用塑料[J]. 塑料, 2003, 33(2): 39-43.  
Sun Xiaoqing, Sun Weidong, Wang Hua, et al. Application of Microporous Membrane in Li-Ion Battery[J]. Plastics, 2003, 33(2): 39-43.
- [6] 程琥, 杜洪彦, 杨勇. 新型锂电池用复合薄膜的制备及其电化学性能表征[J]. 电化学, 2004, 10(3): 303-306.  
Cheng Hu, Du Hongyan, Yang Yong. Preparation and Electrochemical Performance of New Composite Separators for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochemistry, 2004, 10(3): 303-306.
- [7] Kim J Y, Lee Y, Lim D Y. Plasma-Modified Polyethylene Membrane as a Separator for Lithium-Ion Polymer Battery[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(14): 3714-3719.
- [8] 李贺, 陈志奎, 侯小贺, 等. 薄膜热处理对锂离子电池性能的影响[J]. 电池, 2010, 40(2): 87-89.  
Li He, Chen Zhikui, Hou Xiaohu, et al. Effect of Separator Heat Treating on the Performance of Li-Ion Battery[J]. Battery Bimonthly, 2010, 40(2): 87-89.
- [9] 白莹, 吴川, 吴峰, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>对聚合物隔膜的影响[J]. 电池, 2006, 36(3): 165-167.  
Bai Ying, Wu Chuan, Wu Feng, et al. Effects of Nano SiO<sub>2</sub> on the Polymer Membrane[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(3): 165-167.

(责任编辑: 廖友媛)

