

文章编号: 1008-9357(2025)05-0439-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250325001

羟基含量对羟基化聚丙烯共混预制膜亲水性能的影响

杨景皓¹, 李浩¹, 李明远^{1,2}, 蔡正国^{1,2}, 陈龙^{1,2}, 孙俊芬^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 2. 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要: 通过 10-十一烯-1-醇与丙烯的共聚反应, 成功制备了羟基含量(摩尔分数, x_{OH})分别为 0.5%、1.2%、3.0% 和 6.2% 的功能化羟基聚丙烯(PPOH)。将不同羟基含量的 PPOH 与聚丙烯(PP)进行熔融共混, 探究羟基含量对共混预制膜性能的影响。通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对 PPOH 的化学结构进行了表征, 对共混预制膜的亲水性能、力学性能、表面形貌等进行了测试。结果表明: 随着 PPOH 羟基含量的提高, 共混预制膜的亲水性能增强。当羟基含量过高时, PPOH 与 PP 两相体系不相容现象加剧, 力学性能下降。当 x_{OH} 为 1.2% 时, 共混预制膜的断裂强度和断裂伸长率分别为 36.4 MPa 和 269.6%, 水接触角为 92.7°, 结晶度为 50.4%。

关键词: 羟基含量; 共混预制膜; 羟基化聚丙烯; 相容性; 熔融共混

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Effect of Hydroxyl Content on Hydrophilic Properties of Hydroxylated Polypropylene Prefabricated Blend Membranes

YANG Jinghao¹, LI Hao¹, LI Mingyuan^{1,2}, CAI Zhengguo^{1,2}, CHEN Long^{1,2}, SUN Junfen^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering; 2. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The performance of lithium-ion battery prefabricated membranes has an important influence on the performance of the separators. Functionalized polypropylene (PPOH) with hydroxyl contents (mole fractions, x_{OH}) of 0.5%, 1.2%, 3.0%, and 6.2% was successfully prepared via the copolymerization reaction of 10-undecen-1-ol with propylene. PPOH at different hydroxyl contents was melt-blended with polypropylene (PP) to investigate the effect of hydroxyl content on the properties of the prefabricated blend membrane. The chemical structure of PPOH was characterized by proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The hydrophilicity, mechanical properties, and surface morphology of the prefabricated blend membranes were evaluated. The results indicate that with the increasing of hydroxyl content in PPOH, the hydrophilicity of the prefabricated blend membrane improves. However, excessively high hydroxyl content leads to enhanced incompatibility between the PPOH and PP phases, resulting in a reduction in mechanical properties.

收稿日期: 2025-03-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2232024D-04)

作者简介: 杨景皓(2000—), 男, 山东人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: 798724046@qq.com

通信联系人: 陈龙, E-mail: happyjack@dhu.edu.cn; 孙俊芬, E-mail: junfensun@dhu.edu.cn

引用格式: 杨景皓, 李浩, 李明远, 蔡正国, 陈龙, 孙俊芬. 羟基含量对羟基化聚丙烯共混预制膜亲水性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(5): 439-446.

Citation: YANG Jinghao, LI Hao, LI Mingyuan, CAI Zhengguo, CHEN Long, SUN Junfen. Effect of Hydroxyl Content on Hydrophilic Properties of Hydroxylated Polypropylene Prefabricated Blend Membranes [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(5): 439-446.

When x_{OH} is 1.2%, the blended membrane exhibits a tensile strength of 36.4 MPa, an elongation at break of 269.6%, a water contact angle of 92.7°, and a crystallinity of 50.4%. This study provides a guideline for separator preparation and a novel strategy for the hydrophilic modification of lithium-ion battery separators.

Key words: hydroxyl content; prefabricated blend membrane; hydroxylated polypropylene; compatibility; melt blending

随着新能源汽车的发展与应用,锂离子电池隔膜市场需求呈现爆发式增长。作为电池内部的一道精细屏障,锂离子电池隔膜不仅需具备优异的离子电导率,还应具有卓越的电子绝缘性能与机械强度。电子绝缘性能可有效阻止电子的跨区域迁移,机械强度则确保隔膜结构的稳定性^[1-3]。随着研究的深入,对锂离子电池隔膜有了更严格的要求,如更高的热稳定性、更低的电阻率以及良好的浸润性等,以适应更高能量密度、更快充电速率及更宽温度范围的应用需求^[4,5]。电池的预制膜经过冷热拉伸、热定型等后处理工艺后成为电池隔膜,因此对电池预制膜的研究为后续电池隔膜的研究提供了重要参考。

聚丙烯(PP)能够抵抗酸、碱、盐液以及有机溶剂的侵蚀,保证隔膜在各种环境下都能稳定运行;同时具有较高的机械强度和耐磨性,被广泛应用于电池隔膜^[6]。由于PP膜不含极性基团,电解质浸润性较差,阻碍了其在锂离子电池中的性能。膜材料表面功能化改性的技术路径主要包含以下4类:表面涂覆技术,构建功能性涂层;等离子体表面活化处理,通过高能粒子轰击引发表面化学重构;接枝共聚改性,实现分子链的定向化学键合;多相共混改性,通过相态调控优化体相性能。这些方法分别从表面工程与体相设计2个维度实现材料界面特性的可控调控,其中共性具有简单有效、赋予膜持久亲水性和适合工业化的优点^[7-9]。文献^[10-12]通过共混改性的方法将含有亲水基团的聚合物与PP进行熔融共混,通过引入亲水基团的方式来提高PP膜的亲水性能,这种方式简单有效。Zhang等^[10]以PP为基体树脂,通过聚丙烯(AA)接枝共聚物(PP-g-AA)与乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)熔融共混制备了具有表面润湿性增强特性的复合共混材料;随着PP-g-AA共混含量的不断增加,PP/PP-g-AA共混物的接触角不断下降;加入EAA后,PP/PP-g-AA/EAA三元共混物的接触角随EAA含量的增加而减小。Hakani等^[11]将聚环氧丙烷(PPO)-聚环氧乙烷(PEO)-PPO与PP进行熔融共混,与原始PP膜接触角112.71°相比,共混PP/PF127样品的水接触角明显降低;当PPO-PEO-PPO的共混质量分数为40%时,水接触角为39.2°。Saffar等^[12]将PP与不同质量的商业马来酸酐(PP-g-MA)或PP-g-AA熔融共混,与纯PP相比,PP与2%(质量分数)PPAAs(聚丙烯与丙烯酸接枝聚丙烯共混膜)共混物的渗透率显著增加。

羟基化聚丙烯(PPOH)因其在主链上带有极性基团羟基,因此具有较好的亲水性能,将PPOH与PP共混后制备的共混膜能有效提高膜的亲水性能。陶梦思^[13]以10-十一烯-1-醇为单体与丙烯进行共聚,合成了PPOH。当羟基含量(摩尔分数, x_{OH})为2%时,PPOH的接触角降低至85°,样条抗拉强度提高到55 MPa。聚丙烯的羟基功能化有效降低了接触角,改善了亲水性,证明PPOH比聚丙烯的亲水性能有所提高。陆言荣^[14]采用熔融拉伸法制备了PPOH/PP共混膜,当PPOH的质量分数为20%时,接触角降低到79.9°,亲水性能大幅提升。当制备共混膜时,随着PPOH共混质量分数的增加,由于PPOH相与PP相不相容,共混预制膜出现了明显的颗粒和相分离的双相结构,导致共混膜的力学性能下降,可能在电池使用过程中导致安全问题,因此需要提高PPOH相与PP相之间的相容性,降低分散相尺寸。共混预制膜经过后拉伸热定型后成为隔膜,预制膜的性能将直接影响到隔膜的性能。由于PP与PPOH的两相不相容影响了隔膜的性能,为了解决这个问题,可以通过降低PPOH中羟基含量的方式改善两相分离。

本文采用控制10-十一烯-1-醇加入量的方式调控PPOH的羟基含量,制备了不同羟基含量的PPOH与PP共混预制膜。通过降低羟基含量来减弱由于羟基之间形成氢键导致的分子链团聚,探究羟基含量对共混预制膜相容性、亲水性、热稳定性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PP: F401型,中国扬子石化公司;丙烯:上海旗辉科技有限公司;10-十一烯-1-醇:分析纯,安耐吉(上海)医

药化学有限公司; 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT): 色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲基铝氧烷 (MAO): 北京华威锐科化工科技有限公司; 三异丁基铝 (TIBA): 安耐吉(上海)医药化学有限公司; 甲苯、无水乙醇、盐酸: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 二甲基硅基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆: 上海化源世纪贸易有限公司; PPOH: 实验室自制。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$): 采用德国 Bruker 公司 AVANCE-600 型核磁共振仪, 通过微量取样技术, 将 (3.0 ± 0.5) mg 样品定量转移至 5 mm 样品管, 加入 500 μL 氘代氯仿进行振动分散辅助溶解。采用恒温吹风装置加热, 直至样品完全溶解后, 立即进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。PPOH 中的 x_{OH} 可通过式 (1) 计算。

$$x_{\text{OH}} = \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} + \frac{b-10a}{a}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: a 为 10-十一烯-1-醇单元中邻近羟基的亚甲基质子信号积分值; b 为体系内全部烷基质子特征峰积分总量; $10a$ 为 10-十一烯-1-醇单元中剩余 H 原子的峰积分总量^[14]。

傅里叶红外光谱 (FT-IR): 采用美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型红外光谱仪, 将样品粉末在烘箱中干燥 24 h 后, 用溴化钾压片。测试谱宽覆盖 $4500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 中红外特征区, 波数定位精度达 0.01 cm^{-1} , 光谱分辨率设定为 4 cm^{-1} , 信号采集通过 64 次扫描累加实现, 有效抑制随机噪声, 恒定实验温度为 $(23\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度小于 40%。

扫描电子显微镜 (SEM): 采用日本 Hitachi 公司 SU8010 型电子显微镜, 将样品贴在样品台上或用环氧树脂进行包埋后磨出截面喷金 90 s, 在 5.0 kV 的电压下观察样品的表面与截面。

差示扫描量热分析 (DSC): 采用瑞士梅特勒-托利多公司 HP DSC1 型差示扫描量热仪, 吹扫气体采用高纯氮气, 流量设定为 50 mL/min; 保护气体选用氮气, 流量控制在 25 mL/min。样品制备: 用精密电子天平(精度 $\pm 0.01\text{ mg}$)称取 3~5 mg 试样, 密封于标准铝制坩埚。温度程序设置包含 2 个阶段: 初始阶段以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将体系加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 min, 消除材料加工过程中形成的热机械历史; 第 2 阶段以相同速率程序降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ (室温条件), 完成材料再结晶过程。记录所有 DSC 曲线。结晶度 (X_c) 由式 (2) 计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_m 表示实测熔融焓值; ΔH_m^0 为聚丙烯全结晶参照基准值 (209 J/g)^[15]。

高温旋转流变仪: 奥地利安东帕公司 MCR302 e 型, 安装 25 mm 平行板夹具, 设定板间距 1.0 mm, 测试温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 预热平衡时间不小于 15 min。

电子万能试验机: 深圳市凯强利试验仪器有限公司 K0 III-2 型, 用最大量程为 200 N 的传感器。将共混膜样品裁成长方形: 长 $(15.0\pm 0.5)\text{ mm}$, 宽 $(10.0\pm 0.2)\text{ mm}$, 采用螺旋测微仪(精度 $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$)测量膜的厚度, 取 5 点平均值。调节夹具之间的距离为 10 cm, 首先使用专用夹具将样品的两端稳固固定, 随后对共混膜样条两端进行拉伸操作, 当样条断裂时停止测试。每个共混膜样品均重复测试 5 次, 取平均值作为结果。

热重分析 (TGA): 瑞士梅特勒-托利多公司 TGA 2 型, 控温准确度不大于 $1\text{ }^\circ\text{C}$, 天平全量程灵敏度不大于 $0.1\text{ }\mu\text{g}$, 实验前将样品置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱预处理 24 h, 消除吸湿性影响。吹扫气: 50 mL/min 氮气; 保护气: 20 mL/min 氮气; 程序升温速率: $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 测试区间 $40\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

接触角测量仪: 德国 Data physics 公司 OCA40 Micro 型, 将样品放入 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱预处理 24 h, 去除水分, 测量接触角, 每个样品平行测试 5 次后计算平均值。

1.3 实验步骤

1.3.1 PPOH 的合成 先通过减压蒸馏纯化 10-十一烯-1-醇后, 将反应瓶放在冰水浴中抽真空通氮气 3 次, 保证反应为无水无氧环境, 将 10-十一烯-1-醇通过氮气换气后的针管注入反应瓶中; 向装有 TIBA 的试剂瓶中通入氮气, 用氮气换过气的针管抽取单体体积 6 倍的 TIBA 逐滴缓慢注入反应瓶中(此步反应较为剧烈, 会产生大量异丁烷烟雾, 因此需要在冰水浴中滴加)。反应 2 h 后停止通入氮气, 搅拌过夜, 得到 TIBA 与 10-十一烯-1-醇混合溶液。

将高压反应釜升温到 120 °C 抽真空, 通氮气 3 次, 保证反应釜内处于无水无氧环境, 再将反应釜降温到 60 °C, 在氮气保护体系中, 按预设顺序向反应釜投料: 首先加入 10-十一烯-1-醇单体与稳定剂 BHT, 随后加入助催化剂 MAO 及作为反应介质的甲苯溶剂体系, 最后注入甲苯溶解的 10 μmol 二甲基硅双(2-甲基-4-苯基苄基) 二氧化锆催化剂。物料加完后, 启动搅拌装置, 接着关闭氮气阀门, 同时打开丙烯阀门, 通过调节减压阀保持反应压力为 0.4 MPa, 聚合反应在 51 °C 开始, 持续反应 15 min(在 51 °C 开始反应能够降低合成产物 PPOH 的数均分子量, 低数均分子量的 PPOH 有利于在 PP 中的分散; 最佳反应时间为 15 min, 继续延长反应时间会导致丙烯自聚^[13])。反应结束后停止搅拌, 关闭丙烯阀门, 打开泄压阀进行泄压。当反应釜内压力恢复常压后, 缓慢打开反应釜, 将反应釜中的产物倒入 5 mL 盐酸和 500 mL 无水乙醇的混合溶液中, 搅拌, 静置过夜以保证反应充分, 然后将其倒入甲苯中加热至呈现无色透明状, 趁热将此混合液倒入无水乙醇中搅拌使 PPOH 沉淀, 抽滤, 经真空烘箱干燥后得到 PPOH。通过控制 10-十一烯-1-醇的加入量为 5、10、25、70 mmol, 可以得到 x_{OH} 分别为 0.5%、1.2%、3.0%、6.2% 的 PPOH(数均分子量为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$), 样品分别标记为 PPOH-0.5%、PPOH-1.2%、PPOH-3.0%、PPOH-6.2%。

1.3.2 PPOH/PP 共混预制膜的制备 将微型双螺杆挤出机的输送段、熔融段和混炼段温度分别设定为 170、195、200 °C, 达到设定温度后通过微型双螺杆挤出机的加料筒将 PP 和 PPOH 按照质量比 9:1 加入, 将挤出的熔体均匀拉伸后切粒制备共混粒料。将粒料再加入微型双螺杆挤出机, 挤出的熔体经计量泵(温度 220 °C、转速 22 r/min) 后从模头(温度 235 °C) 挤出, 经风冷降温后进入牵伸辊进行拉伸得到共混预制膜, 熔体牵伸比始终保持为 80。

2 结果与讨论

2.1 PPOH 结构

PP 与 PPOH-3.0% 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。PPOH-3.0% 与 PP 的 FT-IR 谱图中均出现 C—H 伸缩振动区域($2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) 与 C—H 弯曲振动区域($1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), 这些峰是聚丙烯主链中甲基和亚甲基的特征吸收峰, 峰形尖锐且强度较高。与 PP 相比, PPOH-3.0% 在 $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 特征谱带区域呈现显著的羟基伸缩振动特征吸收峰。在 $1300 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 的 C—H 弯曲振动区域, PPOH 较 PP 的峰强度减弱, 这是因为羟基引入导致分子链无序化, 结晶度下降。基于这些特征, 可以判定已成功制备出 PPOH。

PPOH 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示。化学位移 0.85 处的多重峰对应端基甲基氢($-\text{CH}_3$), 1.25 和 1.60 处的 2 组信号分别归属于主链亚甲基($-\text{CH}_2-$) 和次甲基($-\text{CH}-$) 氢原子。值得注意的是, 在 3.67 处观测到特征性三重峰, 与 10-十一烯-1-醇分子中羟基邻位亚甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$) 的质子共振峰完全吻合。证实了 10-十一烯-1-醇单体已通过化学键合作用成功接枝到聚丙烯骨架上, 标志着具有可控羟基官能团含量的改性聚丙烯材料的有效合成^[13]。

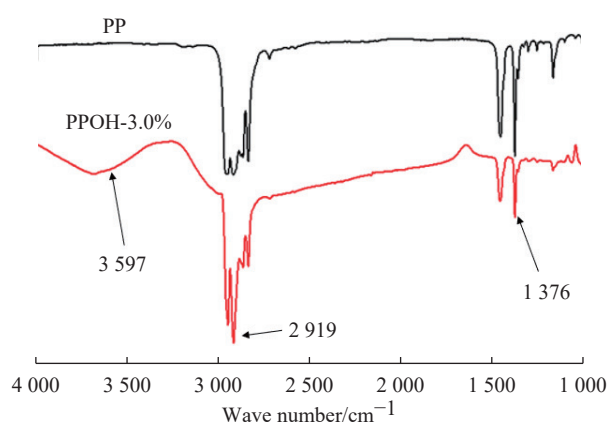


图1 PP 和 PPOH-3.0% 的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of PP and PPOH-3.0%

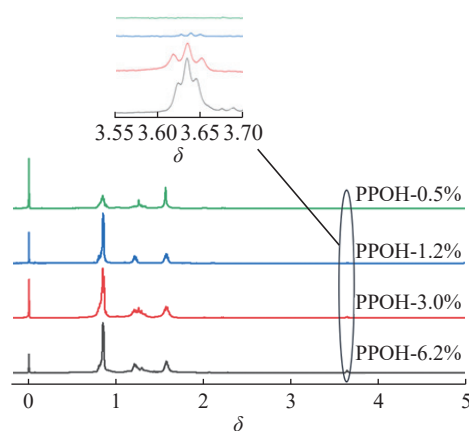
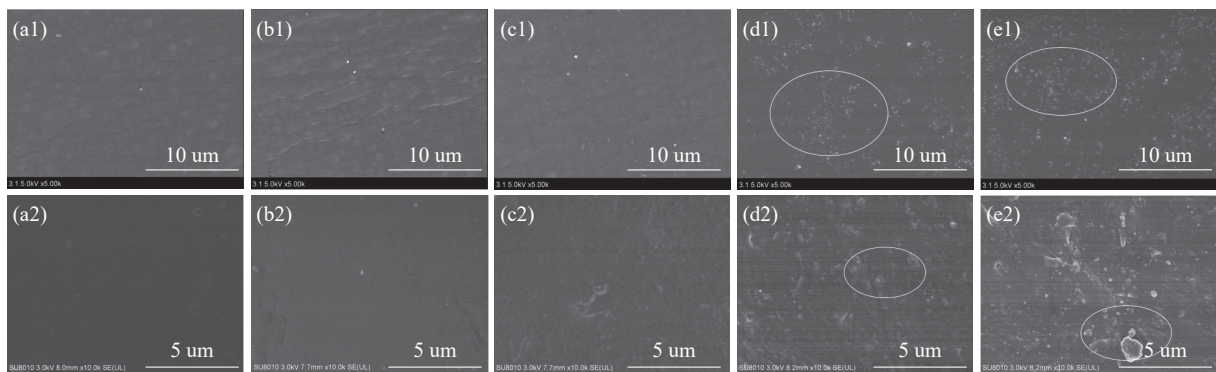


图2 PPOH 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PPOH

2.2 共混膜表面和截面形貌

图 3 为 PPOH/PP 共混预制膜表面与截面的 SEM 图。在纯 PP 膜上几乎没有颗粒 (图 3(a1,a2)), 当 x_{OH} 为 0.5% 与 1.2% 时, 表面与截面均出现细小的颗粒 (图 3(b1,b2,c1,c2)), 这是因为羟基的引入可能增加了表面粗糙度, 因 PPOH 极性增强导致分子链排列无序 (非晶区增加)。如图 3(d1,d2,e1,e2) 所示, 当 x_{OH} 进一步升高到 3.0% 与 6.2% 时, 圈出的区域出现明显的相分离区域, 典型特征为表面出现不相容的颗粒, 随着 PPOH 羟基含量的升高, 膜表面与截面出现的颗粒数量与粒径逐渐增大。这是因为随着 PPOH 中羟基数量的增多, 羟基彼此之间更容易形成氢键, 从而更容易团聚成颗粒。较差的相容性会导致共混膜的内部出现明显的缺陷使共混膜的力学性能下降。当 x_{OH} 为 0.5% 与 1.2% 时, 由于颗粒的数量不多、粒径不大, PPOH 与 PP 的两相结构有利于共混预制膜后拉伸的成孔, 两相的不相容会在较少降低力学性能的前提下提高共混预制膜的成孔性能。



(Top) Surface and (Bottom) cross-sectional views of (a) PP, (b) PPOH-0.5%/PP, (c) PPOH-1.2%/PP, (d) PPOH-3.0%/PP, and (e) PPOH-6.2%/PP

图 3 PPOH/PP 共混预制膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PPOH/PP blended preformed membranes

2.3 结晶性能

由于 PPOH 的引入改变了 PP 原有的分子链结构, 从而影响了共混预制膜的结晶行为。PPOH/PP 共混预制膜的 DSC 曲线与数据分别如图 4 和表 1 所示。共混预制膜的结晶度比 PP 膜的低, 这是因为羟基的加入阻碍了结晶。当 x_{OH} 从 0.5% 增加到 1.2% 时, PPOH/PP 共混预制膜的结晶度呈现上升的趋势。当在 PP 中混入 PPOH 时, 低羟基含量的 PPOH 加入可作为异相成核剂, 促进 PP 分子链在 PPOH 周围进行有序排列, 形成更多的晶核, 从而降低界面能^[16]。这些晶核有利于晶体的生长, 从而提高了 PPOH/PP 共混预制膜的结晶度, 此时异相成核占主导地位。当 PPOH 的 x_{OH} 从 3.0% 增加到 6.2% 时, PPOH/PP 共混预制膜的结晶度下降, 原因是当羟基含量进一步提升后, 插入的羟基被排除在晶体之外; 结晶活化能分为成核和晶体生长两个部分, PPOH 的加入使活化能的势垒变高, 且羟基含量升高形成稳定晶核需要更长时间, 结晶变困难。羟基含量的

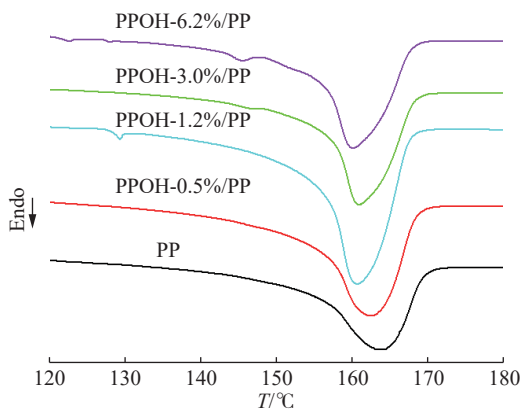


图 4 PPOH/PP 共混预制膜的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PPOH/PP blended preformed membranes

表 1 PPOH/PP 共混预制膜的 DSC 数据

Table 1 DSC data of PPOH/PP blended preformed membranes

Sample	Melting enthalpy/(J·g ⁻¹)	Crystallinity/%
PP	113.7±6.8	54.4±3.2
PPOH-0.5%/PP	100.1±9.4	47.9±4.4
PPOH-1.2%/PP	105.3±8.4	50.4±4.0
PPOH-3.0%/PP	104.1±11.3	49.8±5.4
PPOH-6.2%/PP	95.3±10.2	45.6±4.8

进一步增加还导致彼此间形成氢键,使分子链柔性降低,运动能力变差,进而降低了结晶速率,此时羟基的阻碍作用占主导地位^[17]。

2.4 流变性能

PPOH/PP 共混物的流变性能曲线如图 5 所示。PPOH/PP 共混物的黏度(η)低于纯 PP 的黏度,这是因为制备的 PPOH 的数均分子量为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$, 低于纯 PP 的数均分子量 (15.6×10^4)。当 x_{OH} 增加至 6.2% 时, PPOH/PP 共混物在低剪切速率($\dot{\gamma}$)下的黏度明显升高,这是因为羟基作为极性基团,通过分子间氢键形成物理交联网络,增强了链段间作用力。在低剪切速率下,剪切力促使高分子链逐渐沿流动方向取向。这种排列降低了链间的无序性,使带羟基的链段更容易接近,增加氢键形成概率,且剪切提供的能量不足以破坏氢键,氢键生成速率大于断裂速率^[15]。

羟基含量越高,氢键密度越大,分子链运动受阻,氢键主导的物理交联网络引发黏度上升。在高剪切速率下,剪切提供的机械能超过氢键的键能,氢键断裂的速率加快,此时氢键网络被破坏;氢键破坏速率大于氢键生成速率,剧烈剪切导致链段快速滑移,无法维持原有结构,表现为黏度下降。此外羟基破坏了 PP 链的规整性,降低结晶度,导致熔体中的“物理交联点”(晶区)减少,因而 PPOH/PP 共混物的黏度下降。

2.5 热稳定性

PPOH/PP 共混预制膜的热失重曲线如图 6 所示。当 $x_{OH} < 3.0\%$ 时,羟基含量的增加对于共混预制膜热稳定性的影响不大,原因在于 PP 基体中 PPOH 较少,共混预制膜的热稳定性主要由基体 PP 决定。当 x_{OH} 增加至 6.2% 时,共混预制膜的热分解温度明显下降。这是因为羟基本身是极性基团,其化学键的键能较低,相比 PP 主链的 C—C 键和 C—H 键,羟基在高温下更易断裂。羟基的引入可能在聚合物链中形成局部弱点,导致热分解起始温度降低。羟基通过空间位阻干扰 PP 分子链规整排列,降低了 PPOH/PP 共混预制膜的结晶度,增大了非晶区域。非晶区分子链运动更活跃,热传导性差,局部易积聚热量,加速分解反应。羟基的引入增大了分子间作用力(氢键),导致材料内部热传导效率降低,局部热量积聚加速热分解。

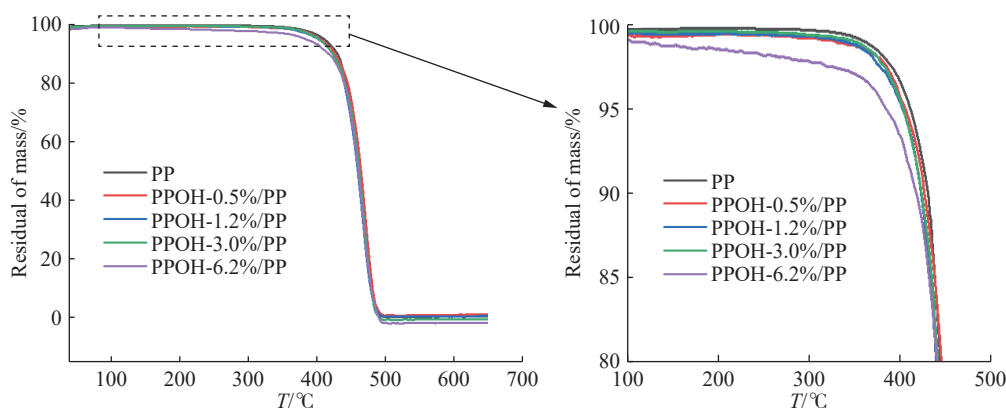


图 6 PPOH/PP 共混预制膜的热重曲线

Fig. 6 TGA curves of PPOH/PP blended preformed membranes

2.6 力学性能

PPOH/PP 共混预制膜的应力-应变曲线如图 7 所示。随着羟基含量逐渐提高, PPOH/PP 共混预制膜的断裂强度(σ)与断裂伸长率(ϵ)逐渐减小。PP 膜的断裂强度为 48.2 MPa, 断裂伸长率为 323.3%; PPOH-1.2%/PP 膜的断裂强度下降到 36.4 MPa, 断裂伸长率下降到 269.6%, 具体原因是 PPOH 与 PP 界面间的结合力较差, 两相之间的不相容部分在拉伸过程中成为了缺陷, 导致应力集中, 力学性能下降。由结晶结果分析可知, PPOH 的羟基基团通过空间位阻效应干扰 PP 的结晶过程, 羟基基团的引入导致分子链无序化, 结晶度下降, 因此

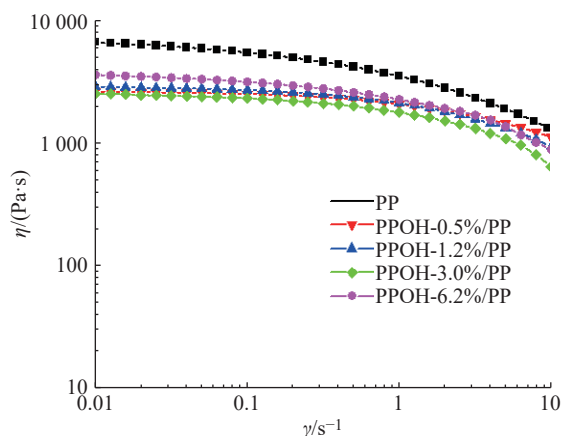


图 5 PPOH/PP 共混物的流变性能曲线

Fig. 5 Rheological property curves of PPOH/PP blends

PPOH/PP 共混预制膜相比于 PP 膜的断裂强度有所下降。加入 PPOH 后,共混预制膜的断裂伸长率下降,这是因为 PPOH 的极性结构限制了分子链的滑移,表现出断裂伸长率的下降^[18]。当 x_{OH} 为 0.5%~1.2% 时,共混预制膜内缺陷较小,相容性没有明显下降,且由表 1 可知,当共混低羟基含量的 PPOH 时,共混预制膜的结晶性能略微有所上升,因此力学拉伸模量些许下降。当 x_{OH} 为 3.0%~6.2% 时,两相结构的相容性下降,相分离加剧,PPOH 作为分散相在 PP 基体相中的尺寸增大,在拉伸过程中分散相作为缺陷会形成应力集中点,拉伸中的应力在应力集中点率先发生断裂,导致共混膜的断裂强度下降。随着羟基含量的进一步提高,共混预制膜的结晶度下降,拉伸模量出现明显下降。

2.7 亲水性能

PPOH/PP 共混预制膜的接触角如图 8 所示。纯 PP 膜的接触角为 107.8°,表现出疏水的性能,PPOH/PP 共混预制膜则表现出明显的亲水性能,水接触角明显下降(PPOH-1.2%/PP、PPOH-6.2%/PP 的水接触角分别为 92.7°、79.2°),这是因为 PPOH 分子链上的羟基通过氢键与水分子形成强相互作用,提升了 PPOH 与水分子之间的相互作用力,从而降低表面接触角;另外,PPOH 的羟基通过空间位阻干扰 PP 分子链规整排列,降低了 PPOH/PP 共混预制膜的结晶度,增大了无定形区域,有利于水的扩散,进而提升了共混膜的亲水性能。随着羟基含量的逐渐提高,共混预制膜的表面颗粒与粒径均有所上升,这也会导致共混预制膜的接触角逐渐下降,从而改善共混预制膜的亲水性能。

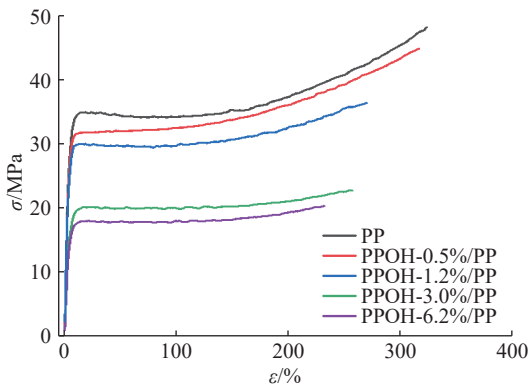


图 7 PPOH/PP 共混预制膜的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of PPOH/PP blended preformed membranes

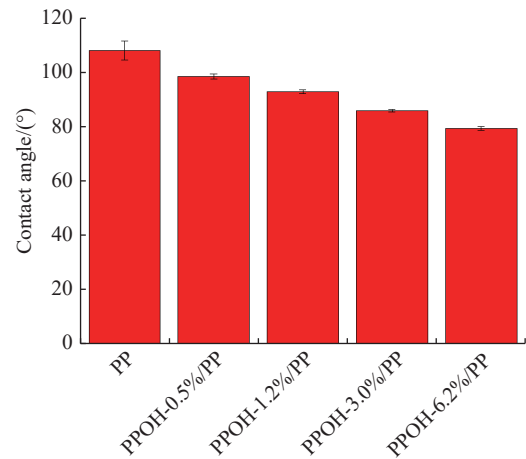


图 8 PPOH/PP 共混预制膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angles of PPOH/PP blended preformed membranes

3 结 论

(1)随着 PPOH 中羟基含量的提高,PPOH/PP 共混预制膜的结晶度先从 47.9% 上升到 50.4%,然后下降到 45.6%,PP 相与 PPOH 相的相容性逐渐下降,共混预制膜的热稳定性能无明显下降且流变性能符合加工需求。

(2)随着 PPOH 中羟基含量的提高,共混预制膜的亲水性能逐渐提升。当 x_{OH} 为 1.2% 时,共混预制膜的水接触角为 92.7°,断裂强度和断裂伸长率分别为 36.4 MPa 和 269.6%,该共混预制膜的综合性能较好。

参考文献:

- [1] LINGAPPAN N, LEE W, PASSERINI S, PECHT M. A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 187: 113726.
- [2] ORENDORFF C J. The role of separators in lithium-ion cell safety [J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2012, 21(2): 61.
- [3] 谢晓华, 李晓哲, 李为标, 邵光杰, 夏保佳. PET 基陶瓷隔膜的准备及性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(12): 1301-1305.
XIE X H, LI X Z, LI W B, SHAO G J, XIA B J. Preparation and performance study of PET-based ceramic separators [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(12): 1301-1305.

- [4] 肖琴, 岳勇, 任世杰. 锂离子电池用化学交联型凝胶聚合物电解质的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2019, 32(1): 28-44.
XIAO Q, YUE Y, REN S J. Research progress of chemically cross-linked gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(1): 28-44.
- [5] GOODENOUGH J B, GAO H. A perspective on the Li-ion battery [J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(12): 1555-1556.
- [6] WAQAS M, ALI S, FENG C, CHEN D, HAN J, HE W. Recent development in separators for high-temperature lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2019, 15(33): 1901689.
- [7] MOGHIM M H, NAHVI B A, EQRA R. Strain-rate-dependent mechanical properties of polypropylene separator for lithium-ion batteries [J]. *Polymer International*, 2020, 69(6): 545-551.
- [8] 苟红鹏. 聚烯烃锂离子电池隔膜的改性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2021.
GOU H P. Research on the modification of polyolefin lithium-ion battery separators [D]. Xi'an: Northwest University, 2021.
- [9] 廖海洋. 锂离子电池隔膜的制备与改性研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
LIAO H Y. Research on the preparation and modification of lithium-ion battery separators [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
- [10] ZHANG J, YAO Y, WANG X L, XU J H. Polypropylene/polypropylene-grafted acrylic acid copolymer/ethylene: Acrylic acid copolymer ternary blends for hydrophilic polypropylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(1): 436-442.
- [11] HAKANI M, HADDADI-ASL V, ZARGARIAN S S, MOGHADASI M H. Preparation of hydrophilic blood compatible polypropylene/pluronic F127 films [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2018, 106(3): 652-662.
- [12] SAFFAR A, CARREAU P J, AJJI A, KAMAL M R. Development of polypropylene microporous hydrophilic membranes by blending with PP-g-MA and PP-g-AA [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 462: 50-61.
- [13] 陶梦思. 羟基功能化聚丙烯的制备及应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
TAO M S. Preparation and application study of hydroxyl-functionalized polypropylene [D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [14] 陆言荣. 熔融拉伸法制备亲水性 PP/PPOH 微孔膜的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2022.
LU Y R. Preparation of hydrophilic PP/PPOH microporous membranes by melt stretching [D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [15] 段克尧. 羟基化聚丙烯中空纤维膜的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2023.
DUAN K Y. Research on hydroxylated polypropylene hollow fibre membrane [D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [16] 徐宁. 聚乙烯、聚丙烯基微晶纤维素复合材料的制备及其界面与性能的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
XU N. Preparation of polyethylene and polypropylene-based microcrystalline cellulose composites and research on their interface and properties [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [17] 李情情. 亲水性聚丙烯微孔膜的制备与研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
LI Q Q. Preparation and study of hydrophilic polypropylene microporous membrane [D]. Shanghai: Donghua University, 2021.
- [18] 张俊涛, 谢明, 段克尧, 蔡正国, 陈龙, 孙俊芬. 聚丙烯/羟基化聚丙烯共混膜的增容 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(6): 554-560.
ZHANG J T, XIE M, DUAN K Y, CAI Z G, CHEN L, SUN J F. Volume enhancement of polypropylene/hydroxylated polypropylene blended membranes [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(6): 554-560.

(责任编辑: 刘亚萍)