



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920912 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710244525.3

(22)申请日 2017.04.14

(71)申请人 上海恩捷新材料科技股份有限公司

地址 201399 上海市浦东新区南芦公路
155#

(72)发明人 程跃 孟宪伟 何方波 王伟强
顾亮

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 张睿

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

C08J 9/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种锂离子电池隔离膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池隔离膜的制备方法。所述方法包括如下步骤:(1)将混合的原料挤出形成聚乙烯溶液;(2)冷却聚乙烯溶液形成片材;(3)拉伸片材成薄膜;(4)对薄膜进行萃取形成微孔膜;和(5)对微孔膜进行热定型得到锂离子电池隔离膜;步骤(1)中所述混合的原料包括硅烷接枝改性可交联聚乙烯和填充剂。采用本发明的制备方法制备的电池隔离膜,闭孔温度较低和的破膜温度较高,有效提高了该膜所制造电池的安全性。

1. 一种锂离子电池隔离膜的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

- (1) 将混合的原料挤出形成聚乙烯溶液;
- (2) 冷却聚乙烯溶液形成片材;
- (3) 拉伸片材成薄膜;
- (4) 对薄膜进行萃取形成微孔膜;和
- (5) 对微孔膜进行热定型得到锂离子电池隔离膜;

其中,所述混合的原料包括硅烷接枝改性可交联聚乙烯和填充剂。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述填充剂为沸点200℃以上的小分子化合物。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,硅烷接枝改性可交联聚乙烯是将聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂混合后熔融混炼挤出而获得。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,以所述聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂的总重量计,其中含有92-99.7wt%的聚乙烯树脂、0.01-4wt%的含有乙烯基的硅烷偶联剂、0.01-2wt%的过氧化物引发剂和0.01-2wt%的交联催化剂。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯树脂和含有乙烯基的硅烷偶联剂的重量比为50-200:1。

6. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯树脂为粘均分子量为100-150万的超高分子量聚乙烯和/或密度为0.941-0.965g/cm³范围内的高密度聚乙烯。

7. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述含有乙烯基的硅烷偶联剂选自乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙基硅烷;所述过氧化物引发剂选自过氧化二异丙苯或过氧化苯甲酰;所述交联催化剂选自无机酸或脂肪酸类交联催化剂。

8. 如权利要求1-7任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(4)和步骤(5)之间,对薄膜进行萃取后在水蒸气或70-90℃环境中进行交联缩聚;缩聚时间为10-60分钟。

9. 一种通过如权利要求1-8任一项所述的制备方法得到的锂离子电池隔离膜;所述隔离膜的交联度为30-60%,闭孔温度与破膜温度差大于35℃,热收缩率在2%以下,拉伸强度在1700kgf/cm²以上,针刺强度在750gf以上。

10. 一种如权利要求9所述的锂离子电池隔离膜的应用。

一种锂离子电池隔离膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学领域,尤其涉及一种锂离子电池隔离膜的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池隔膜是一种具有纳米级微孔结构的电绝缘性薄膜,是锂电池的重要组成部分,起着防止正负极接触、防止电池短路和传输锂离子的作用。隔膜性能的优劣直接影响到锂电池的倍率性能、循环使用寿命、高低温性能以及安全性能等。

[0003] 电池隔离膜的主要性能参数包括强度,热收缩率,闭孔温度和破膜温度等。电池组件在其生产组装过程中需要对隔膜进行牵引,在组装完成后还需要保证隔膜不会被电极材料刺穿,因此隔膜不仅需要足够的拉伸强度还需要一定的刺穿强度。聚合物隔离膜在一定的受热条件下会发生热收缩,为避免热收缩带来的正负极直接接触而造成的内部短路,对隔膜的热收缩率也有一定的要求。锂离子电池在异常条件下,如外部线路发生短路时,由于电流过大,电池内部温度急剧升高,这就需要隔膜能够及时关闭导电离子的迁移通道。因此,将电池隔离膜的微孔发生熔融闭合的温度称为闭孔温度。当温度继续升高时,发生隔离膜熔断破裂,将此熔断破裂温度称为破膜温度。从锂离子电池的安全角度来考虑,隔膜的闭孔温度和破膜温度必须有一定的温度差,以保证隔膜闭孔切断电流后即使温度继续上升,也有足够温度缓冲区间不发生隔膜破裂。

[0004] 随着动力汽车在生活中的广泛应用,由于较大数量串并联电池组的出现,锂离子电池的一致性和安全性能备受关注,而锂离子电池中作为隔断正负极材料的隔膜对电池的安全性的要求则越来越高,尤其是隔膜的耐高温性和高强度。至今商品化锂电池隔膜材料仍主要采用聚乙烯、聚丙烯微孔膜。而现有技术对锂离子电池隔膜性能的提升主要是在隔膜的表面涂覆一层耐热材料,其工艺较为复杂,成本较高。

[0005] 因此,本领域迫切需要提供一种显著改进了破膜温度与闭孔温度差值以及热收缩率,同时兼具常规聚合物隔离膜良好的强度,从而在保证优异电池性能的基础上,提高电池的可靠性和安全性的电池隔离膜。

发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种性能更为优异的电池隔离膜。

[0007] 在本发明的第一方面,提供了一种锂离子电池隔离膜的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0008] (1) 将混合的原料挤出形成聚乙烯溶液;

[0009] (2) 冷却聚乙烯溶液形成片材;

[0010] (3) 拉伸片材成薄膜;

[0011] (4) 对薄膜进行萃取形成微孔膜;和

[0012] (5) 对微孔膜进行热定型得到锂离子电池隔离膜;

[0013] 其中,所述混合的原料包括硅烷接枝改性可交联聚乙烯和填充剂。

[0014] 在另一优选例中,所述混合的原料还包括聚乙烯树脂。

[0015] 在另一优选例中,所述混合的原料还包括助剂;以混合的原料的总重量计,所述助剂的用量为0.1-3wt%。

[0016] 在另一优选例中,所述填充剂为沸点200℃以上的小分子化合物。

[0017] 在另一优选例中,所述填充剂为矿物油类,二苯醚类、邻苯二甲酸酯类沸点200℃以上的小分子化合物;更优选矿物质油类。

[0018] 在另一优选例中,硅烷接枝改性可交联聚乙烯是将聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂混合后熔融混炼挤出而获得。

[0019] 在另一优选例中,以所述聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂的总重量计,其中含有92-99.7wt%的聚乙烯树脂、0.01-4wt%的含有乙烯基的硅烷偶联剂、0.01-2wt%的过氧化物引发剂和0.01-2wt%的交联催化剂。

[0020] 在另一优选例中,所述聚乙烯树脂和含有乙烯基的硅烷偶联剂的重量比为50-200:1。

[0021] 在另一优选例中,所述聚乙烯树脂为粘均分子量为100-150万的超高分子量聚乙烯和/或密度为0.941-0.965g/cm³范围内的高密度聚乙烯。

[0022] 在另一优选例中,所述含有乙烯基的硅烷偶联剂选自乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙基硅烷;所述过氧化物引发剂选自过氧化二异丙苯或过氧化苯甲酰;所述交联催化剂选自无机酸或脂肪酸类交联催化剂。

[0023] 在另一优选例中,所述脂肪酸类交联催化剂包括二丁基锡二月桂酸、马来酸二丁基锡、和月桂酸马来酸二丁基锡;更佳优选自二丁基锡二月桂酸或马来酸。

[0024] 在另一优选例中,在步骤(4)和步骤(5)之间,对薄膜进行萃取后在水蒸气或70-90℃环境中进行交联缩聚;缩聚时间为10-60分钟。

[0025] 在另一优选例中,在交联催化剂的作用下,发生快速交联缩聚。

[0026] 在本发明的第二方面,提供了一种通过如上所述的本发明提供的制备方法得到的锂离子电池隔离膜;所述隔离膜的交联度为30-60%,闭孔温度与破膜温度差大于35℃,热收缩率在2%以下,拉伸强度在1700kgf/cm²以上,针刺强度在750gf以上。

[0027] 在本发明的第三方面,提供了一种如上所述的本发明提供的锂离子电池隔离膜的应用。

[0028] 据此,本发明提供了一种能够显著改进破膜温度与闭孔温度差值以及热收缩率,同时兼具常规聚合物隔离膜良好的强度,从而在保证优异电池性能的基础上,提高电池的可靠性和安全性的电池隔离膜。

具体实施方式

[0029] 发明人经过广泛而深入的研究发现,利用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和/或高密度聚乙烯(HDPE)为基础树脂,通过双螺杆挤出机完成硅烷接枝反应,从而获得可交联的硅烷接枝聚乙烯制品,然后以可交联的聚乙烯制品和高沸点的小分子量化合物为原料,通过配料-挤出-铸片冷却成型-双向拉伸-萃取-缩聚交联-干燥-热定型等湿法工艺过程得到高耐热性、高机械强度的锂电池隔膜,该工艺得到的隔膜具有较低的闭孔温度和较高的破膜温度,大大提高该膜所制造电池的安全性。在此基础上,完成了本发明。

[0030] 制备方法

[0031] 本发明提供的锂离子电池隔离膜的制备方法包括步骤：

[0032] 第一步，制备可交联聚乙烯；

[0033] 第二步，双螺杆挤出得到液相稳定体系；

[0034] 第三步，铸片冷却成型；

[0035] 第四步，拉伸成膜；

[0036] 第五步，萃取和缩聚交联；

[0037] 第六步，老化过程。

[0038] 本发明提供的制备方法选用聚乙烯材料为基础树脂，通过双螺杆挤出机完成硅烷接枝反应，从而获得可交联聚乙烯，然后和高沸点、低分子量的小分子填充剂混合，形成热力学的单相体高分子溶液，通过降温、使溶液发生相分离，同时高聚物固化成厚片，使用双拉系统将厚片沿MD、TD方向拉伸取向，赋予材料MD、TD方向的强度，并使其内部微孔结构进行扩大，以便于填充剂能够更好的从微孔结构中析出，然后再使用有机溶剂提取填充剂形成孔径均一的微多孔膜。微孔膜再经过高温高水蒸汽环境下，发生交联缩聚，从而形成耐高温、高机械强度的交联聚乙烯微孔膜。

[0039] 上述第一步是将含有乙烯基的硅烷偶联剂、聚乙烯树脂、过氧化物引发剂和交联催化剂等原料混合后熔融混炼，挤出得到硅烷接枝改性聚乙烯材料。

[0040] 以这些原料的混合物的总重量计，其中聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂的用量分别为92-99.7wt%、0.01-4wt%、0.01-2wt%和0.01-2wt%；其中聚乙烯树脂和含有乙烯基的硅烷偶联剂的重量比为50-200:1。

[0041] 在本发明的一种实施方式中，聚乙烯树脂、含有乙烯基的硅烷偶联剂、过氧化物引发剂和交联催化剂按上述用量要求混合后加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯，即可交联聚乙烯。

[0042] 上述第一步中使用的聚乙烯树脂为超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯的一种或者两种以上。优选为超高分子量聚乙烯和/或高密度聚乙烯。

[0043] 在本发明的一种实施方式中，所述超高分子量聚乙烯，其粘均分子量为 1.0×10^6 - 10.0×10^6 ，更优选为 1.0×10^6 - 1.5×10^6 。

[0044] 在本发明的一种实施方式中，所述高密度聚乙烯的密度为 0.940 - 0.976 g/cm^3 ，优选为 0.941 - 0.965 g/cm^3 ；所述高密度聚乙烯的粘均分子量为20~100万，优选为30~70万。

[0045] 上述第一步中使用的含有乙烯基的硅烷偶联剂为用于制备硅烷交联聚乙烯的乙烯基烷氧基硅烷，在本发明的一种实施方式中，选用乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙基硅烷。

[0046] 上述第一步中使用的过氧化物引发剂为在反应条件下可以在聚合物分子链上产生自由基的引发剂，在本发明的一种实施方式中，选用过氧化二异丙苯或过氧化苯甲酰。

[0047] 上述第一步中使用的交联催化剂可以是无机酸或脂肪酸类的，例如但不限于，二丁基锡二月桂酸、马来酸二丁基锡、或月桂酸马来酸二丁基锡；优选自二丁基锡二月桂酸或马来酸。

[0048] 上述第二步是将可交联聚乙烯与填充剂的混合物挤出，形成液相稳定体系。在本发明的一种实施方式中，所述混合物中还可以含有助剂(如抗氧化剂、X-RAY透视剂和抗静

电剂)来改善功能;以混合物的总重量计,助剂的用量为0.1-3wt%。在本发明的另一种实施方式中,所述混合物中还可以含有第一步中使用的高密度聚乙烯。

[0049] 在本发明的一种实施方式中,混合物中的其他物质与填充剂的用量比为15-30:70。

[0050] 上述第二步中使用的填充剂一般为高沸点、低分子的有机物,优选沸点200℃以上的小分子化合物,例如但不限于,矿物油类,二苯醚类、邻苯二甲酸酯类,优选矿物质油类,如石蜡油。

[0051] 上述第二步中的挤出温度一般为150-270℃;优选为150-250℃。

[0052] 上述第三步是将液相体系在铸片辊上冷却形成带有液相填充剂的片材。

[0053] 在本发明的一种实施方式中,是将第二步所述的化合物通过双螺杆挤出机混炼挤出,然后进入铸片辊上冷却得到固液组合厚片,通过调整压辊的间隙控制厚片相应厚度为400-1800μm,并通过控制接触辊和铸片辊的温度来调整冷却淬火的效果。

[0054] 上述第四步是将片材预热后,从纵横两个方向上拉伸制成薄膜。在本发明的一种实施方式中,是将第三步获得的厚片通过纵向、横向两个方向的拉伸形成薄膜,所述的拉伸总倍率为4-60倍,其中纵向拉伸倍率为2-8倍,横向拉伸倍率为2-8倍,拉伸温度为100-150℃(优选110-120℃);所述的拉伸方法包含同步双向拉伸和异步双向拉伸。

[0055] 上述第五步是对拉伸后的薄膜使用萃取剂将其中的填充剂溶解出来,形成聚乙烯微孔膜,然后聚乙烯微孔膜在催化剂的作用下进行缩聚交联,并经干燥热定型后形成交联聚乙烯微孔膜。

[0056] 在本发明的一种实施方式中,该步骤中使用交联催化剂,是第一步中的催化剂遗留到此处发挥相关作用,不需要新加入催化剂。

[0057] 所述萃取剂包括但不限于能够提取用于挤出薄膜中的填充剂的溶剂,优选为环己烷、戊烷、庚烷、己烷、癸烷、卤代烃,优选自癸烷或二氯甲烷。为了提高萃取效率可以采用浸渍、超声渗漉法等,这些方法单独或组合使用,萃取后剩余填充剂的量应为0.8重量百分比或更小。

[0058] 在本发明的一种实施方式中,缩聚交联在温水或水蒸气的氛围下进行;温水一般在70-90℃;交联时间为10-60min,优选为20-50min。

[0059] 在本发明的一种实施方式中,干燥后的膜进行热定型处理以除去残余应力,并减少最终膜的收缩,固定膜的空隙结构,得到交联聚乙烯微孔膜。热定型温度100-150℃,时间为0-300S。

[0060] 上述第六步是将得到的交联聚乙烯隔膜置于恒温恒湿的环境中进行熟化,使产品性能更加稳定。

[0061] 锂离子电池隔离膜

[0062] 通过上述本发明提供的制备方法获得的电池隔离膜是的交联度为30-60%,闭孔温度与破膜温度差大于35℃,热收缩率在2%以下,拉伸强度在1700kgf/cm²以上,针刺强度在750gf以上。

[0063] 所述隔离膜的闭孔温度与破膜温度差优选大于40℃,更优选在40-70℃。

[0064] 所述隔离膜的热收缩率(MD)在2%以下,优选在0.5-1.8%;热收缩率(TD)在0.2%以下,优选在0.15%以下。

[0065] 所述隔离膜的拉伸强度(MD)优选在1800kgf/cm²以上,更优选在1800-2500kgf/cm²;所述隔离膜的拉伸强度(TD)在1700-2300kgf/cm²。

[0066] 所述隔离膜的针刺强度优选在780-950gf。

[0067] 本发明提供的锂离子电池隔离膜可用于动力锂离子电池。

[0068] 本发明提到的上述特征,或实施例提到的特征可以任意组合。本案说明书所揭示的所有特征可与任何组合物形式并用,说明书中所揭示的各个特征,可以任何可提供相同、均等或相似目的的替代性特征取代。因此除有特别说明,所揭示的特征仅为均等或相似特征的一般性例子。

[0069] 本发明的主要优点在于:

[0070] 1、本发明提供的方法工艺流程简单,成本较低,充分有效的利用材料本身的性质。

[0071] 2、本发明提供的方法有效提高了锂离子电池隔离膜的耐热性及机械强度,有效提高了该膜所制造电池的安全性。

[0072] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明,否则所有的百分数、比率、比例、或份数按重量计。本发明中的重量体积百分比中的单位是本领域技术人员所熟知的,例如是指100毫升的溶液中溶质的重量。除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0073] 实施例1

[0074] 使用高密度聚乙烯(HDPE, $M_w = 5 \times 10^5$, 熔点124℃)作为聚乙烯原料,将100份重量的HDPE、2份重量乙烯基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125二丁基锡二月桂酸混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为140℃-180℃-200℃-210℃-200℃。

[0075] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I, 100℃运动黏度为(7~8)mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\Phi = 30\text{mm}$)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着115℃下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过二氯甲烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间为10-60min,优选为20-50min,然后干燥热定型。得到16μm的聚乙烯微孔膜。

[0076] 实施例2

[0077] 使用高密度聚乙烯(HDPE, $M_w = 5 \times 10^5$, 熔点124℃)作为聚乙烯原料,将100份重量的HDPE、1份重量乙烯基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125二丁基锡二月桂酸混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为140℃-180℃-200℃-210℃-200℃。

[0078] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I, 100℃运动黏度为(7~8)mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\Phi = 30\text{mm}$)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为

200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着115℃下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过二氯甲烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间为35-45min,然后干燥热定型。得到16μm的聚乙烯微孔膜。

[0079] 实施例3

[0080] 使用高密度聚乙烯(HDPE, $M_w = 5 \times 10^5$, 熔点124℃)作为聚乙烯原料,将100份重量的HDPE、0.5份重量乙烯基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为140℃-180℃-200℃-210℃。

[0081] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I, 100℃运动黏度为(7~8)mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\Phi = 30\text{mm}$)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着115℃下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过二氯甲烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间为35-44min,然后干燥热定型。得到16μm的聚乙烯微孔膜。

[0082] 实施例4

[0083] 使用超高分子量聚乙烯(UHMWPE, $M_w = 1 \times 10^6$, 熔点134℃)作为聚乙烯原料,将100份重量的UHMWPE、1份重量乙烯基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125二丁基锡二月桂酸混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为150℃-190℃-210℃-220℃-210℃。

[0084] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I, 100℃运动黏度为(7~8)mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\Phi = 30\text{mm}$)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着125℃下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过二氯甲烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间为32-43min,然后干燥热定型。得到16μm的聚乙烯微孔膜。

[0085] 实施例5

[0086] 使用高密度聚乙烯(HDPE, $M_w = 5 \times 10^5$, 熔点124℃)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE, $M_w = 1 \times 10^6$, 熔点134℃)作为聚乙烯原料,将70份重量的HDPE、30份的UHMWPE、0.5乙烯基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为140℃-180℃-200℃-210℃。

[0087] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I, 100℃运动黏度为(7~8)mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\Phi = 30\text{mm}$)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着118℃下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过癸烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间

为36-42min,然后干燥热定型。得到16 μ m的聚乙烯微孔膜。

[0088] 实施例6

[0089] 使用高密度聚乙烯(HDPE, $M_w=5 \times 10^5$, 熔点124 $^{\circ}$ C)作为聚乙烯原料,将100份重量的HDPE、2乙基三甲氧基硅烷、0.075重量份数的过氧化二异丙苯和0.0125混合均匀,经过精确的计量系统加入到双螺杆挤出机中得到硅烷接枝聚乙烯。挤出机各段温度为140 $^{\circ}$ C-180 $^{\circ}$ C-200 $^{\circ}$ C-210 $^{\circ}$ C。

[0090] 使用上述制备的硅烷交联聚乙烯作为组份I,高密度聚乙烯(HDPE, $M_w=5 \times 10^5$, 熔点124 $^{\circ}$ C)作为组份II,100 $^{\circ}$ C运动黏度为(7~8) mm²/s的石蜡油作为组份III,组份I、组份II、组份III的含量分别为15重量百分比、15重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\phi=30$ mm)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着115 $^{\circ}$ C下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过癸烷洗涤,并经过蒸汽1-2kg/m²装置进行缩聚交联,交联时间为34-43min,然后干燥热定型。得到16 μ m的聚乙烯微孔膜。

[0091] 对比例1

[0092] 使用超高分子量聚乙烯($M_w=1 \times 10^6$, 熔点134 $^{\circ}$ C)作为组份I,100 $^{\circ}$ C运动黏度为(7~8) mm²/s的石蜡油作为组份II。组份I和组份II的含量分别为30重量百分比和70重量百分比。通过双螺杆挤出机($\phi=30$ mm)熔融混合,形成聚乙烯溶液,挤出温度为150~250摄氏度,转速为200rpm。得到的溶液通过计量泵从模头挤出,然后用含有压辊的冷却系统将挤出的熔融体形成厚度为400~1800的膜片。膜片接着120 $^{\circ}$ C下预热,预热后的膜片沿着纵横两个方向各拉伸6倍,拉伸后的薄膜经过二氯甲烷洗涤,然后干燥热定型,得到16 μ m的聚乙烯微孔膜。

[0093] 将上述的实施例得到的交联聚乙烯隔膜与对比例得到的超高分子量聚乙烯隔膜进行各项性能测试,性能测试结果详见表1。

[0094] 实验方法

[0095] 1.厚度测定

[0096] 采用德国马尔薄膜测厚仪1216根据GB/T6672-2001塑料薄膜与薄片厚度的测定方法进行测定。

[0097] 2.透过率测定

[0098] 采用Gurley透气度测试仪4110根据GB/T1037塑料薄膜和片材透水蒸汽性试验方法进行测定。

[0099] 3.孔隙率测定

[0100] 采用康塔PoreMaster-33全自动压汞仪测定。

[0101] 4.针刺强度测定

[0102] 采用上海倾技QJ210A万能试验机根据GB/T 2679.7纸板戳穿强度标准测定方法进行测定。

[0103] 5.拉伸强度测定

[0104] 采用上海倾技QJ210A万能试验机根据ASTM d882-2002塑料薄片的拉伸标准测试方法进行测定。

[0105] 表1

[0106]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例
厚度	μm	16	16	16	16	16	16	16
拉伸 强度	MD	kgf/cm ² 2356	2058	1973	1816	2116	2415	1653
	TD	kgf/cm ² 2157	2003	1865	1766	2066	2232	1523
针刺强度	gf	897	850	800	790	875	923	720
透气度	sec/100 ml	256	236	221	227	230	243	235
孔隙率	%	41	42	40	42	41	40	42
热 收 缩 率	MD	% 0.75	1.12	1.55	1.72	1.0	0.64	2.62
	TD	% 0.00	0.10	0.15	0.14	0.0	0.1	0.14
闭孔温度	℃	127	127	125	125	127	126	135
破膜温度	℃	190	187	183	179	183	193	149
交联度	%	55	52	45	32	48	58	\

[0107] 注：交联度测试方法：精确称取一定量的交联聚乙烯微孔膜，包于滤纸内，在外包200mesh的通往，用细铜网丝悬吊在有回流装置的烧瓶中，已二甲苯为溶剂回流6h后，取出试样包，在将试样包放在盛有二甲苯的索氏提取器中，提取24h，取出试样包，烘干至恒重，取出称重。

[0108] $\text{交联度}\% = (W3 - W1) / (W2 - W1) * 100\%$

[0109] W1——试样包质量；W2——试样包和试样质量；W3——试样包和残余试样质量

[0110] 表1结果表明，本发明的制备方法得到的交联聚乙烯隔膜在机械强度和热收缩性能上明显优于普通聚乙烯隔膜。

[0111] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并非用以限定本发明的实质技术内容范围，本发明的实质技术内容是广义地定义于申请的权利要求范围中，任何他人完成的技术实体或方法，若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同，也或是一种等效的变更，均将被视为涵盖于该权利要求范围之内。