



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101616968 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200880003516. 4

(22) 申请日 2008. 01. 23

(30) 优先权数据

019461/2007 2007. 01. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/050846 2008. 01. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02008/093572 JA 2008. 08. 07

(73) 专利权人 旭化成电子材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池本贵志 今村吉宏 鬼泽健

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08J 9/26(2006. 01)

C08J 9/00(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 6212006 A, 1994. 08. 02, 全文.

CN 1875058 A, 2006. 12. 06, 全文.

JP 6336535 A, 1994. 12. 06, 全文.

CN 1317837 A, 2001. 10. 17, 全文.

审查员 涂赤枫

权利要求书 1 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

聚烯烃制微多孔膜

(57) 摘要

本发明提供聚烯烃制微多孔膜,是气孔率为45%~85%的聚烯烃制微多孔膜,其特征在于,通过设定最大孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 0.23\mu\text{m}$,MD弹性模量为400~2000MPa,MD弹性模量/TD弹性模量的比值为1.5~9,使得受压缩时容易吸收形变,压缩后也具有优异的透过性和优异的绝缘性能。

1. 一种聚烯烃制微多孔膜,是气孔率为 45%~85%的聚烯烃制微多孔膜,其特征在于,最大孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 0.23\mu\text{m}$,长度方向弹性模量为 $400\text{MPa}\sim 2000\text{MPa}$,长度方向弹性模量/宽度方向弹性模量的比值为 $1.5\sim 9$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,长度方向拉伸断裂强度为 $50\sim 500\text{MPa}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,宽度方向拉伸断裂强度为 $10\text{MPa}\sim 200\text{MPa}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,宽度方向弹性模量为 $60\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,宽度方向最大收缩应力为 500kPa 以下。

6. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,最大孔径与平均孔径的孔径比为最大孔径/平均孔径= $1\sim 1.55$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其含有 5 质量%~90 质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为 $5.5\text{dl/g}\sim 33\text{dl/g}$ 的超高分子量聚乙烯。

8. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其气孔率为 $50\sim 85\%$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其气孔率为 $53\sim 85\%$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的聚烯烃制微多孔膜,其气孔率为 $53\sim 80\%$ 。

11. 一种非水电解液系二次电池用隔膜,其使用了权利要求 1~10 的任一项所述的聚烯烃制微多孔膜。

12. 根据权利要求 11 所述的非水电解液系二次电池用隔膜,其作为合金系负极电极锂离子二次电池用隔膜、或者方型锂离子二次电池用隔膜来使用。

13. 一种非水电解液系二次电池,其使用权利要求 11 或 12 所述的非水电解液系二次电池用隔膜而形成。

聚烯烃制微多孔膜

技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃制微多孔膜以及使用该膜的非水电解液系二次电池用隔膜、非水电解液系二次电池。

背景技术

[0002] 聚烯烃制微多孔膜被广泛用于各种物质的分离、选择性透过分离膜以及隔离材料等。作为其用途实例可以列举精密过滤膜、燃料电池用隔膜、电容器用隔膜、或者在孔中填充功能材料用于产生新功能的功能膜的基材、电池用隔膜等。其中,作为在笔记本型个人电脑、手机、数码相机等移动设备中广泛使用的锂离子电池用的隔膜,聚烯烃制微多孔膜是合适的。其理由可以列举:聚烯烃制微多孔膜具有良好的机械强度、绝缘性能、闭孔(shutdown)功能等。

[0003] 一直以来,使用难石墨化碳或者石墨等碳材料作为锂离子电池的负极材料。近年来,以电池的高容量化为目的,这种碳材料(碳系活性物质)的填充密度正逐年升高。其中,已知使用了碳系活性物质的负极在充电时会发生膨胀。而且,在提高碳系活性物质的填充密度时,负极的膨胀有进一步增大的倾向。

[0004] 另一方面,作为以高容量化为目的的新型负极材料,正研究使用了金属类、半金属类(例如硅(Si)、锡(Sn)等)的合金系负极材料。这些合金系负极材料能够实现远远高于碳系活性物质的容量。但是,这些合金系负极材料通常比碳系活性物质膨胀大很多。

[0005] 专利文献1中公开了一种碳系活性物质的填充密度高的锂离子二次电池,为了吸收由于电极的膨胀而产生的形变,减少方型电池的弯曲角部的负极活性物质质量的技术。

[0006] 专利文献2公开了一种技术,其通过在包含溶剂的状态下的同时双轴拉伸与提取溶剂后的拉伸相结合,可减小压缩时的透过性变化、并吸收电极膨胀。

[0007] 另外,专利文献3、4公开了气孔率高、离子透过性高的膜。

[0008] 专利文献1:日本特开2006-278182号公报

[0009] 专利文献2:国际公开2006/106783号小册子

[0010] 专利文献3:日本特许第2961387号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2002-88188号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 但是,从进一步提高包括使用了填充密度高的电极和合金负极电极的电池的安全性在内的实用性的观点出发,期望进一步改进用作隔膜的聚烯烃制微多孔膜。

[0014] 即,以往的聚烯烃制微多孔膜适用于电极膨胀大的电池时,会出现下面这样的问题。

[0015] (1) 由于隔膜受压缩而使膜被压碎、锂离子的透过性降低。因此,表示电池寿命的循环特性差。

[0016] (2) 特别是对于方型电池,由于电极的膨胀而容易发生褶曲。因此,电池发生膨胀时,会发生放电性能的恶化、循环特性的恶化。

[0017] (3) 膨胀了的电极导致隔膜断裂而使绝缘性降低。因此,会发生内部短路、电池的安全性降低。

[0018] 这样的情况下,本发明的课题是提供一种聚烯烃制微多孔膜,其受压缩时容易吸收形变,压缩后也具有优异的透过性和优异的绝缘性能。

[0019] 用于解决问题的方法

[0020] 本发明人等为了解决上述问题,着眼于微多孔膜的缓冲性。这里所说的缓冲性是指,在膜厚方向施加压力时,表示膜厚和离子透过性怎样变化的指标。“缓冲性良好”是指,在膜厚方向施加压力时适度发生膜厚减少(形变吸收性良好),且压缩后也维持良好的离子透过性。

[0021] 即,本发明人等的目的并不是指不会因为电极的膨胀而变形的所谓的“难破碎膜”,而是指容易变形的膜。形变吸收性良好是指,在电池内能够确保可以吸收充放电时电极的膨胀部分的空间。因此,形变吸收性良好时,有不易产生由形变引起的微多孔膜的孔堵塞、透过性的降低、褶曲等倾向。结果,能够实现抑制循环恶化和电池膨胀的电池。

[0022] 另外,除了形变吸收性以外,期望微多孔膜即使由于电极的膨胀引起变形时也具备高的透过性和高的绝缘性。这里所说的透过性是指受压缩后的离子透过性,是能够用压缩后的透气度评价的指标。如果其透过性不高,即使吸收了由于电极的膨胀产生的形变,离子透过性也会变差,而且循环特性恶化。也就是说,认为保证形变吸收性的同时确保压缩后的透过性对于微多孔膜来说是重要的因素。

[0023] 另外,这里所说的绝缘性是指电池内部的微多孔膜的绝缘性能,是能够用微多孔膜的穿刺强度和耐电压评价的指标。特别是对于电极膨胀大的电池,电池的膨胀可能导致电极活性物质的凹凸刺破微多孔膜,电极活性物质的涂层边缘部分可能会使微多孔膜破裂(切断)。为了使电池具有优异的安全性,期望经过电池卷绕由电极的压缩或被加上电压后,也能确保电池的绝缘性能(微多孔膜不受损伤)。

[0024] 本发明人等基于以上考虑进行了深入研究,结果发现,对气孔率适当高的微多孔膜,通过将最大孔径、长度方向的弹性模量以及长度方向弹性模量与宽度方向弹性模量的比值设定在各自的一定范围内并进行组合,可以得到受压缩时容易吸收形变、且压缩后也具有优异的透过性以及优异的绝缘性能的聚烯烃制微多孔膜。

[0025] 即,本发明如下所述。

[0026] 聚烯烃制微多孔膜,是气孔率为45%~85%的聚烯烃制微多孔膜,其特征在于,最大孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 0.23\mu\text{m}$ 、长度方向(MD)弹性模量为 $400\text{MPa}\sim 2000\text{MPa}$ 、MD弹性模量/宽度方向(TD)弹性模量的比值为 $1.5\sim 9$ 。

[0027] 根据[1]所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,MD拉伸断裂强度为 $50\sim 500\text{MPa}$ 。

[0028] 根据[1]或[2]所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,TD拉伸断裂强度为 $10\text{MPa}\sim 200\text{MPa}$ 。

[0029] 根据[1]~[3]任一项所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,TD弹性模量为 $60\text{MPa}\sim 1000\text{MPa}$ 。

[0030] 根据[1]~[4]任一项所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,TD最大收缩应力为

500kPa 以下。

[0031] 根据 [1] ~ [5] 任一项所述的聚烯烃制微多孔膜,其中,最大孔径与平均孔径的孔径比(最大孔径/平均孔径)为 1 ~ 1.55。

[0032] 根据 [1] ~ [6] 任一项所述的聚烯烃制微多孔膜,其含有 5 质量%~90 质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为 5.5dl/g ~ 33dl/g 的超高分子量聚乙烯。

[0033] 一种非水电解液系二次电池用隔膜,其使用了 [1] ~ [7] 任一项所述的聚烯烃制微多孔膜。

[0034] 根据 [8] 所述的非水电解液系二次电池用隔膜,其作为合金系负极电极锂离子二次电池用隔膜或者方型锂离子二次电池用隔膜来使用。

[0035] 一种非水电解液系二次电池,其使用 [8] 或 [9] 所述的非水电解液系二次电池用隔膜而形成。

[0036] 发明效果

[0037] 本发明的聚烯烃制微多孔膜是受压缩时容易吸收形变、压缩后也具有优异的透过性和优异的绝缘性能的聚烯烃制微多孔膜。

具体实施方式

[0038] 以下,关于本发明的具体实施方式(以下简述为“实施方式”。)进行详细说明。而且,本发明不受以下实施方式的限定,可以在这些要点的范围内实施各种变形。

[0039] 本实施方式的聚烯烃制微多孔膜由含有聚烯烃树脂为主成分的聚烯烃树脂组合物形成。从作为电池用隔膜使用时实现良好的闭孔性能的观点来看,含有以聚烯烃树脂为主成分是合适的。

[0040] 另外,本实施方式的“主成分”是指特定的成分在全部成分中所占比例优选为 50 质量%以上、更优选为 55 质量%以上、进一步优选为 60 质量%以上、特别优选为 80 质量%以上、最优选为 90 质量%以上,100 质量%也可以。

[0041] 作为前述聚烯烃树脂,可以使用在通常的挤出、注塑、吹胀以及吹塑成形等中使用的聚烯烃树脂。作为该聚烯烃树脂,更具体来说,可以列举出使用例如选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯所组成的组中的 1 种或 2 种以上作为单体而得到的均聚物、共聚物、或者多段聚合物等。这些物质可以单独使用 1 种或者并用 2 种以上。

[0042] 另外,作为前述聚烯烃树脂,例如可以列举低密度聚乙烯(密度低于 0.93g/cm³)、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯(密度为 0.93 ~ 0.94g/cm³)、高密度聚乙烯(密度超过 0.94g/cm³)、超高分子量聚乙烯、丙烯均聚物(例如,等规聚丙烯、无规聚丙烯等。这里说的“丙烯均聚物”是指,乙烯单体单元的含量为 1 摩尔%以下的聚丙烯。)、乙烯-丙烯无规共聚物、聚丁烯、乙烯丙烯橡胶等。

[0043] 另外,作为前述聚烯烃树脂,从提高透过性和机械强度的观点出发,优选单独使用聚乙烯。特别地,从膜强度的观点出发,优选使用高密度聚乙烯、中密度聚乙烯。

[0044] 作为前述聚烯烃树脂,从进一步提高机械强度的观点出发,优选使用特性粘度 $[\eta]$ 为 5.5dl/g ~ 33dl/g 的超高分子量聚乙烯或者特性粘度 $[\eta]$ 为 1dl/g ~ 25dl/g(更优选为 2dl/g ~ 7dl/g)的聚丙烯。

[0045] 另外,作为该超高分子量聚乙烯或者聚丙烯在前述聚烯烃树脂组合物中所占的比

例,优选为 5 质量%以上、更优选为 10 质量%以上,作为上限,优选为 95 质量%以下、优选为 90 质量%以下、更优选为 80 质量%以下。从提高机械强度的观点出发,优选使用 5 ~ 90 质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为 5.5dl/g ~ 33dl/g 的超高分子量聚乙烯。另外,从成形性的观点出发,优选使用 5 ~ 80 质量%的特性粘度 $[\eta]$ 为 5.5dl/g ~ 33dl/g 的超高分子量聚乙烯。进一步,从提高聚烯烃制微多孔膜的透过性的观点出发,优选使用 10 ~ 95 质量%的高密度聚乙烯。

[0046] 前述聚烯烃树脂组合物可以含有无机粉体(也记为“无机填充材料”)。作为这样的无机填充材料,优选使用具有 200℃ 以上的熔点、电绝缘性高、而且在锂离子二次电池的使用范围内电化学稳定的无机填充材料。

[0047] 作为这样的无机填充材料,更具体来说,可以列举例如二氧化硅、硅酸钙、硅酸铝、氧化铝、碳酸钙、碳酸镁、高岭土粘土、滑石、二氧化钛、炭黑、硅藻土类等。这些材料可以单独使用 1 种也可以并用 2 种以上。从分散性、容易提取的观点出发,优选使用二氧化硅。

[0048] 作为前述无机填充材料在前述聚烯烃树脂与该无机填充材料的总量中所占的比例(质量百分率),优选为 0% 以上、进一步优选为 1% 以上、更优选为 3% 以上、特别优选为 5% 以上,作为上限,优选为 90% 以下、进一步优选为 80% 以下、更优选为 70% 以下、特别优选为 60% 以下。从提高与电解液的亲和性、提高电解液的浸渍性的观点出发,优选添加无机填充材料。另一方面,从不损害生产率、通过熔融制膜可以形成均匀且为片状的多孔膜前体(后述)的观点出发,优选使无机填充材料的质量百分率为 90% 以下。

[0049] 另外,前述聚烯烃树脂组合物中根据需要可以配合各种添加剂。作为这样的添加剂,可以列举例如苯酚系、磷系、硫系等抗氧化剂、硬脂酸钙、硬脂酸锌等金属皂类、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防雾剂、着色颜料、润滑剂、防粘连剂等。

[0050] 本实施方式中,作为聚烯烃制微多孔膜的制造方法,没有特别的制限,可以列举例如,

[0051] (I) 熔融混炼聚烯烃树脂与增塑剂并成形为片状后,通过提取增塑剂而使其多孔化的方法,

[0052] (II) 熔融混炼聚烯烃树脂并以高拉伸比挤出后,通过热处理和拉伸使得聚烯烃结晶界面剥离而使其多孔化的方法,

[0053] (III) 熔融混炼聚烯烃树脂与无机填充材料并成形为片状后,通过拉伸使得聚烯烃树脂与无机填充材料的界面剥离而使 其多孔化的方法,

[0054] (IV) 熔解聚烯烃树脂后,使其浸渍于相对于聚烯烃树脂的不良溶剂中并使得聚烯烃树脂凝固的同时除去溶剂而使其多孔化的方法等。

[0055] 其中,从更好地调节孔径、机械强度的观点出发,优选前述 (I) 的方法。该 (I) 的方法包含例如下述的 (a) ~ (e) 的各工序。

[0056] (a) 用亨舍尔混合器等将聚烯烃树脂(上述)、增塑剂、添加剂(上述)和根据需要添加的无机填充材料(上述)混合,进行造粒的工序。

[0057] (b) 在顶端装有 T 型模头的挤出机中,对 (a) 工序制成的混合物进行熔融混炼的工序。

[0058] (c) 将 (b) 工序中得到的混炼物从 T 型模头挤出,从两侧用加热辊压延后,冷却成形为片状(形成片状的微多孔膜前体)的工序。

[0059] (d) 从片状的微多孔膜前体提取除去增塑剂以及根据需要添加的无机粉体,干燥该提取后的片材的工序。

[0060] (e) 拉伸前述干燥后的片材,同时进行热处理的工序。

[0061] 作为前述增塑剂,可以使用例如有机液状物、有机固体物。更具体来说,可以列举如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二丁酯这样的邻苯二甲酸酯、己二酸酯、甘油酸酯等有机酸酯类、磷酸三辛酯等磷酸酯类、液体石蜡、固体蜡、矿物油等。这些物质可以单独使用 1 种或者并用 2 种以上。

[0062] 其中,从与聚乙烯的相容性、低透气度化及低泡点化考虑,优选邻苯二甲酸酯。

[0063] 前述 (a) 工序或者全部工序中,前述可塑剂相对于前述聚烯烃树脂的配合比,优选可以均匀熔融混炼、能形成片状的微 多孔膜前体、而且不损害生产率的程度。

[0064] 作为前述增塑剂在前述聚烯烃树脂、该增塑剂以及根据需要配合的无机填充材料的总量中所占的比例(质量百分率),优选为 30% 以上、进一步优选为 40% 以上,作为上限,优选为 80% 以下、进一步优选为 70% 以下。从维持熔融成形时的熔体张力、确保成形性的观点出发,增塑剂的质量百分率优选为 80% 以下。另一方面,从得到均匀质地的薄膜的观点来看,增塑剂的质量百分率优选为 30% 以上。即,通过使其为 30% 以上可以得到充分的增塑效果,呈结晶状折叠的片状晶体可以有效地被拉伸,即使高倍率的拉伸也不会造成聚烯烃链的切断,能得到均匀而且微细的孔结构,其结果,可以实现高的膜强度。进一步,从降低挤出成形时的挤出负荷、实现高生产率的观点出发,优选使其为 30% 以上。

[0065] 另外,作为前述聚烯烃树脂在该聚烯烃树脂、增塑剂以及根据需要配合的无机填充材料的总量中所占的比例(质量百分率),优选为 10% 以上、进一步优选为 20% 以上,作为上限,优选为 50% 以下、进一步优选为 40% 以下。为了提高微多孔膜的机械强度,聚烯烃树脂的比例优选为 10% 以上,为了提高挤出成形时的制膜性、以及提高微多孔膜的透过性,聚烯烃树脂的比例优选为 50% 以下。

[0066] 在前述 (a)、(b) 工序中,作为得到含有前述聚烯烃树脂及前述增塑剂的熔融混炼物、或者含有前述聚烯烃树脂、前述无机填充材料和前述增塑剂的熔融混炼物的方法,优选下述方法:将聚烯烃树脂单独或者将聚烯烃树脂与其他的配合物投入到树脂混炼装置(挤出机、捏合机、实验磨机(Laboplasto mill)、混炼辊、班伯里密炼机等)中,使树脂加热熔融的同时按照任意的比例导入增塑剂并混炼,得到均匀溶液的方法。

[0067] 其中优选下述方法:经过通过用亨舍尔混合器等按规定比例事先混炼聚烯烃树脂和增塑剂,或者聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂的工序,将该混炼物投入到挤出机(例如双螺杆挤出机)中,在加热熔融的同时将规定增塑剂添加量的其余成分(例如通过侧向进料等方法)按任意比率导入,进而混炼的方法。通过使用这种方法,可以得到分散性更好的片材,且可以实施高倍率拉伸而不会导致膜破裂。

[0068] 在前述 (c) 工序中,上述熔融混炼物成形为片状。作为挤出熔融混炼物并冷却固化制造片状成形体的方法,可以使用如下方法:通过 T 型模头等将聚烯烃树脂与增塑剂、或者聚烯烃树脂、无机填充材料和增塑剂的均匀熔融物挤出成片状,并与热导体接触而冷却到比树脂的结晶化温度足够低的温度的方法。

[0069] 在前述 (d) 工序中,增塑剂等从片状的微多孔膜前体中被提取出来。

[0070] 作为提取增塑剂等的方法,可以使用间歇式、连续式的任意一种,但通过将微多孔

膜前体浸渍于提取溶剂来提取增塑剂等,再充分干燥,使增塑剂等从多孔膜中基本上除去是优选的。为了抑制多孔膜的收缩,优选在浸渍、干燥的一连串工序中将多孔膜的端部束缚。另外,优选提取后的多孔膜中的增塑剂等的残余量不足 1 质量%。

[0071] 作为提取溶剂,优选对于聚烯烃树脂为不良溶剂、且对于增塑剂和无机填充材料为良溶剂。另外,作为提取溶剂,希望其沸点比聚烯烃树脂多孔膜的熔点低。

[0072] 作为这样的提取溶剂,可以列举例如正己烷、环己烷等烃类,二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷等卤化烃类,氢氟醚、氢氟碳等非氯系卤化溶剂,乙醇、异丙醇等醇类,二乙醚、四氢呋喃 等醚类,丙酮、甲乙酮等酮类,氢氧化钠、氢氧化钾等碱水溶液等。

[0073] 作为前述(e)工序中的拉伸处理,可以适当使用单轴拉伸或者双轴拉伸的任意一种。其中,从得到的膜强度等观点出发,优选双轴拉伸。沿双轴方向高倍率拉伸时,分子在面方向取向,所以有可能不易开裂、成为稳定的结构、得到高的穿刺强度。另外,拉伸方法可以使用同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸、多段拉伸、多次拉伸等方法的任意一种或者并用两种以上,从增加穿刺强度、均匀拉伸、闭孔性的观点出发,拉伸方法最优选为同时双轴拉伸。这里所说的同时双轴拉伸是指同时实施 MD 方向的拉伸和 TD 方向的拉伸的方法,各方向的变形率(拉伸倍率)可以不同。逐次双轴拉伸是指在 MD 方向或 TD 方向独立实施拉伸的方法,沿 MD 方向或 TD 方向拉伸时,其他方向为非束缚状态或者固定为固定长度的状态。

[0074] 另外,本实施方式中,MD 方向如上所述是指“长度方向”,是树脂的挤出方向(机械方向、流动方向)。另一方面,TD 方向如上所述是指“宽度方向”,是挤出成片状的片材的宽度方向(与前述机械方向大致垂直的方向)。

[0075] 作为各轴方向的拉伸倍率,优选 MD 方向为 3.5 倍以上 8 倍以下、TD 方向为 1.2 倍以上 3.5 倍以下的范围,进一步优选 MD 方向为 4 倍以上 7 倍以下、TD 方向为 1.5 倍以上 3 倍以下的范围。为了得到优异的形变吸收性及优异的透过性,MD 拉伸倍率优选为 3.5 倍以上,为了提高压缩时的绝缘性能,MD 拉伸倍率优选为 8 倍以下。另外,拉伸工序分为几个时,考虑总的拉伸倍率。

[0076] 另外,为了得到优异的形变吸收性、优异的透过性、提高压缩时的绝缘性能,优选 TD 拉伸倍率为 1.2 倍以上。进行 1.2 倍以上的拉伸时,在 TD 方向也发生聚合物取向,微多孔膜的孔在 TD 方向也发生伸展,进而压缩时不易开裂、压缩时可以实现优异的绝缘性能。另外,为了提高高温时的绝缘性能,优选 TD 倍率为 3.5 倍以下。拉伸工序分为几个时,考虑总的拉伸倍率。

[0077] 作为 MD 拉伸倍率与 TD 拉伸倍率的比,优选为 1.5 ~ 5、进一步优选为 2 ~ 5、更优选为 2.5 ~ 5。从得到优异的形变吸收性和优异的高温时的绝缘性能的观点出发,拉伸倍率的比优选为 1.5 以上,从提高压缩时的绝缘性能的观点出发,拉伸倍率的比优选为 5 以下。在该范围时,容易控制膜厚方向、长度方向、宽度方向的机械强度及其比率。

[0078] 从提高机械强度和耐膜破裂性的观点出发,MD 拉伸速度优选为 10 ~ 400% / 秒、进一步优选为 50 ~ 400% / 秒、更优选为 80 ~ 400% / 秒。拉伸速度是控制最大孔径和机械强度及其比率的重要因素。从得到适当的最大孔径、优异的透过性和优异的绝缘性能的观点出发,MD 拉伸速度优选为 10% / 秒以上。进一步,从得到压缩时的优异的绝缘性能的观点出发,MD 拉伸速度优选为 400% / 秒以下。从得到压缩时不易开裂的微多孔膜的观点出发,MD 拉伸速度优选为 400% / 秒以下。

[0079] 另一方面,从提高透过性能及绝缘性能的观点出发,TD 拉伸速度优选为 10 ~ 100% / 秒、进一步优选为 15 ~ 100% / 秒、更优选为 20 ~ 100% / 秒。为了得到适当的最大孔径、优异的透过性和优异的绝缘性能,TD 拉伸速度优选为 10% / 秒以上。进一步,为了得到高温时的优异的绝缘性能,TD 拉伸速度优选为 100% / 秒以下。

[0080] 另外,这里所说的拉伸速度由基本上不包含预热、热固定的拉伸部分的长度和拉伸倍率求得。另外,拉伸工序为几次时,拉伸速度由总的长度、总的拉伸倍率求得。

[0081] MD/TD 的拉伸速度比优选为 2 ~ 4.5、更优选为 2.5 ~ 4。为了得到优异的透过性和优异的高温时的绝缘性能,拉伸速度的比优选为 2 以上,为了提高压缩时的绝缘性能,拉伸速度的比优选为 4.5 以下。在该范围时,容易控制膜厚方向、长度方向、宽度方向的机械强度及其比率。

[0082] 另外,关于本实施方式,可以在提取增塑剂、无机粉体前进行拉伸处理,但更优选在提取增塑剂、无机粉体后进行拉伸处理(尤其是实施在纵向拉伸后再进行横向拉伸的逐次双轴拉伸法)。作为提取后再进行拉伸的优点,可以列举易于得到高气孔率以及具有优异透过性的微多孔膜的优点。

[0083] 另外,作为拉伸方法,可以使用拉伸一张膜的方法,也可以使用几张重叠来进行拉伸的方法。为了得到高的强机械强度,优选重叠二张以上来进行拉伸。

[0084] 作为前述(e)工序中的热处理,使用热固定、热松弛等热处理方法。从抑制聚烯烃制微多孔膜的热收缩的观点出发,优选进行这样的热处理。另外,作为这样的热处理工序,更具体来说,可以列举例如通过拉幅热固定机进行热固定的方法等。

[0085] 作为本实施方式的微多孔膜的最大孔径,为 0.1 μm 以上、优选为 0.12 μm 以上,作为上限,为 0.23 μm 以下、优选为 0.22 μm 以下、更优选为 0.2 μm 以下、最优选为 0.19 μm 以下。

[0086] 从提高离子透过性、循环特性的观点出发,最大孔径优选为 0.1 μm 以上。另一方面,从提高绝缘性能的观点出发,最大孔径优选为 0.23 μm 以下。特别地,本实施方式的耐电压与最大孔径关系密切,从提高耐电压、实现良好的绝缘性的观点出发。最大孔径在一定范围以下是优选的。

[0087] 从绝缘性能的观点出发,本实施方式的微多孔膜具有特定的 MD 弹性模量以及特定的 MD 弹性模量 / TD 弹性模量的比值。在电池内部,隔膜的 MD 与电极涂层的边缘方向多为相同方向。

[0088] 作为本实施方式的微多孔膜的 MD 弹性模量,为 400MPa 以上、优选为 500MPa 以上、更优选为 600MPa 以上、最优选为 800MPa 以上,作为上限,为 2000MPa 以下。从微多孔膜受压缩时抑制由电极活性物质引起的膜破裂、确保良好的绝缘性能的观点以及从抑制在电池卷绕时 MD 方向发生形变而使宽度变窄、抑制在卷绕后电极间发生接触这一问题的观点出发,MD 弹性模量优选为 400MPa 以上。另一方面,从微多孔膜受压缩时显示良好的形变吸收性,并且抑制涂层边缘引起的开裂的观点出发,为 2000MPa 以下是合适的。

[0089] 作为本实施方式的微多孔膜的 TD 弹性模量,优选为 60MPa 以上、进一步优选为 70MPa 以上、更优选为 80MPa 以上,作为上限,优选为 1000MPa 以下。从提高受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发,TD 弹性模量优选为 60MPa 以上时。另一方面,从提高高温时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发,TD 弹性模量优选为 200MPa 以下。

[0090] 作为本实施方式的微多孔膜的 MD 弹性模量与 TD 弹性模量的比（以下表述为“MD 弹性模量 /TD 弹性模量”、“MD/TD 弹性模量比”。），为 1.5 以上、优选为 2 以上，作为上限，为 9 以下、优选为 8.5 以下、更优选为 8 以下。从电池暴露于高温时、抑制收缩引起的短路、实现优异的绝缘性能的观点出发，该比为 1.5 以上是合适的，另一方面，从受压缩时可以抑制由电极活性物质的涂层边缘引起的微多孔膜开裂的观点出发，优选为 9 以下。

[0091] 作为本实施方式的微多孔膜的气孔率，为 45% 以上、优选为 50% 以上、进一步优选为 53% 以上、更优选为 56% 以上、特别优选为 59% 以上、最优选为 59% 以上，作为上限，为 85% 以下、优选为 80% 以下、进一步优选为 75% 以下、更优选为 70% 以下。从实现优异的形变吸收性、提高循环特性的观点出发，气孔率 优选为 45% 以上。另一方面，从提高受压缩时的绝缘性能的观点出发，优选为 85% 以下。

[0092] 作为本实施方式的微多孔膜的透气度，优选为 10 秒 /100cc 以上，作为上限，优选为 200 秒 /100cc 以下、进一步优选为 150 秒 /100cc 以下、更优选为 120 秒 /100cc 以下、进一步更优选为 80 秒 /100cc 以下、特别优选为 70 秒 /100cc 以下、最优选为 60 秒 /100cc 以下。从提高受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，透气度优选为 10 秒 /100cc 以上。另一方面，从提高透过性能、实现优异的循环特性的观点出发，透气度优选为 200 秒 /100cc 以下。

[0093] 作为本实施方式的微多孔膜的穿刺强度，优选为 0.07N/ μm 以上、进一步优选为 0.08N/ μm 以上、更优选为 0.09N/ μm 以上、特别优选为 0.1N/ μm 以上，作为上限，优选为 0.5N/ μm 以下、进一步优选为 0.3N/ μm 以下。从提高受压缩时的绝缘性能的观点出发，微多孔膜的穿刺强度优选为 0.07N/ μm 以上。另一方面，从显示优异的形变吸收性、提高循环特性的观点出发，微多孔膜的穿刺强度优选为 0.5N/ μm 以下。

[0094] 作为本实施方式的微多孔膜的 MD 拉伸断裂强度，优选为 50MPa 以上、进一步优选为 100MPa 以上、更优选为 150MPa 以上，作为上限，优选为 500MPa 以下、进一步优选为 250MPa 以下、更优选为 200MPa 以下。从提高受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，MD 拉伸断裂强度优选为 50MPa 以上。另一方面，从提高卷绕时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，MD 拉伸断裂强度优选为 500MPa 以下。

[0095] 作为本实施方式的微多孔膜的 TD 拉伸断裂强度，优选为 10MPa 以上、进一步优选为 15MPa 以上，作为上限，优选为 200MPa 以下、进一步优选为 100MPa 以下、更优选为 50MPa 以下。从提高受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，TD 拉伸断裂强度优选为 10MPa 以上。另一方面，从提高高温时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，TD 拉伸断裂强度优选为 200MPa 以下。

[0096] 作为本实施方式的微多孔膜的 TD 最大收缩应力，优选为 0kPa 以上，作为上限，优选为 500kPa 以下、进一步优选为 400kPa 以下、更优选为 300kPa 以下、特别优选为 200kPa 以下、最优选为 150kPa 以下。从提高高温时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发，TD 最大收缩应力优选为 500kPa 以下。

[0097] 作为本实施方式的微多孔膜的膜厚，优选为 10 μm 以上、进一步优选为 15 μm 以上，作为上限，优选为 80 μm 以下、进一步优选为 60 μm 以下、更优选为 40 μm 以下、特别优选为 35 μm 以下、最优选为 30 μm 以下。从实现优异的形变吸收性的观点出发，膜厚优选为 10 μm 以上。另一方面，从实现优异的透过性的观点出发，膜厚优选为 80 μm 以下。

[0098] 另外,作为从电池取出的隔膜确认受压缩前的膜厚的方法,可以使用测定与电极未连接部分的厚度的方法。

[0099] 作为本实施方式的微多孔膜的孔径比(最大孔径/平均孔径),优选为1以上,作为上限,优选1.55以下、进一步优选为1.45以下、更优选为1.4以下。从提高优异的透过性及受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发,孔径比优选为1.55以下。

[0100] 作为本实施方式的微多孔膜的耐电压,优选为高于0.3KV、更优选为高于0.5KV、最优选为高于0.7KV。在所有情况中,为了得到优异的绝缘性能,耐电压优选为高于0.3KV。

[0101] 作为在温度55℃、压力5MPa下对本实施方式的微多孔膜进行压制30秒后的膜厚变化量,优选为5μm以上、进一步优选为6μm以上、更优选为7μm以上,作为上限,优选为15μm以下。从实现优异的形变吸收性的观点出发,膜厚变化量优选为5μm以上。另一方面,从实现压缩后的优异的绝缘性能的观点出发,膜厚变化量优选为15μm以下。

[0102] 例如,对于方型电池的制造工序,将正极、负极、隔膜卷绕后通过热压制成形卷绕体、然后插入到电池罐中。本实施方式的微多孔膜在压制时的膜厚变化量大的情况下,不但可以使膜厚减少部分的厚度变薄,也能够解决压制后卷绕体膨胀的问题,所以具有易于插入到电池罐中的优点。进一步,压制后,与电极未连接部分的隔膜将电极边缘包入其中,具有即使电池变为高温时也不易发生由于隔膜收缩引起的短路这一优点。

[0103] 作为在温度55℃、压力5MPa下对本实施方式的微多孔膜压制30秒时的透气度(压制后透气度。对于本实施方式的“压制后”的情况,是指在实施同样的压制处理后测得的评价值。),优选为10秒/100cc以上,作为上限,优选为300秒/100cc以下、进一步优选为250秒/100cc以下、更优选为200秒/100cc以下。从提高受压缩时的微多孔膜的绝缘性能的观点出发,压制后透气度优选为10秒/100cc以上。另一方面,从提高透过性能,得到优异的循环特性的观点出发,压制后透气度优选为300秒/100cc以下。

[0104] 作为本实施方式的微多孔膜的压制后耐电压,优选高于0.3KV、更优选高于0.5KV、最优选高于0.7KV。为了得到电池内的优异的绝缘性能,耐电压优选高于0.3KV。

[0105] 作为本实施方式的微多孔膜的特性粘度[η],优选为3.0dl/g以上、进一步优选为3.5dl/g以上,作为上限,优选为9.0dl/g以下、优选为8.0dl/g以下。从提高压缩时的绝缘性能的观点出发,特性粘度[η]为3.0dl/g以上是合适的。另一方面,从获得微多孔膜的高的成形性观点出发,特性粘度[η]优选为9.0dl/g以下。

[0106] 另外,关于上述各种参数,可以基于后述实施例中的测定法测定。

[0107] 另外,关于上述各种参数的调整,可以使用公知的方法。

[0108] 本实施方式的微多孔膜可以广泛用作物质的分离、选择透过分离膜、隔离材料等。其中,作为近几年正进行开发的高填充密度的负极或合金负极所使用的、电极的膨胀、收缩大的非水电解液系二次电池(例如、合金系负极电极锂离子二次电池)用隔膜使用时具有突出的效果(受压缩时的形变吸收性与压缩后优异的离子透过性以及绝缘性能平衡良好)。特别地,作为方型锂离子二次电池用隔膜使用时,这种效果变得更显著。使用本实施方式的微多孔膜的非水电解液系二次电池可以得到循环特性优异、电池膨胀降低、安全性优异的电池。

[0109] 实施例

[0110] 下面列举实施例及比较例对本实施方式进一步具体的说明,但只要不超过其主

旨,本实施方式不受以下的实施例限制。另外,实施例中的物性通过以下的方法进一步测定。

[0111] [膜厚 (μm)]

[0112] 使用东洋精机制的微型测厚器 (KBN 型,端子直径 $\Phi 5\text{mm}$ 、测定压力 62.47kPa)、在气氛温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 下进行测定。

[0113] [气孔率 (%)]]

[0114] 从微多孔膜切取 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 见方的试样,求得其体积 (mm^3) 和质量 (mg),由这些值和膜密度 (g/cm^3) 使用下式计算气孔率。

[0115] 气孔率 = (体积 - 质量 / 膜密度) / 体积 $\times 100$

[0116] 另外,体积根据试样的大小及膜厚计算,膜密度根据材料密度计算。

[0117] [透气度 (秒 / 100cc)]]

[0118] 基于 JIS P-8117,使用 Gurley 式透气度计 (东洋精器 (株) 制、G-B2 (商标)),测定 100ml 空气通过内筒重量为 567g 、直径 28.6mm 、 645mm^2 的面积的时间。

[0119] [穿刺强度 ($\text{N}/\mu\text{m}$)]]

[0120] 使用 KATO TECH CO., LTD. 制造的便携压缩试验机 KES-G5 (商标),用开口部直径为 11.3mm 的试样夹持器将微多孔膜固定。然后在针尖的曲率半径为 0.5mm 、穿刺速度为 $2\text{mm}/\text{sec}$ 的条件下,在 25°C 气氛下对固定的微多孔膜的中央部进行穿刺试验并评价。将得到的值进行膜厚换算,计算出穿刺强度 (膜厚换算)。

[0121] [最大孔径 (μm)]]

[0122] 基于 ASTM E-128-61,通过在乙醇中的泡点法进行测定。

[0123] [平均孔径 (μm)]]

[0124] 基于 ASTM F-316-86,通过使用乙醇的半干法进行测定。

[0125] [孔径比]]

[0126] 使用上述最大孔径及平均孔径的测定值,通过下式算出孔径比。

[0127] 孔径比 = 最大孔径 / 平均孔径

[0128] [弹性模量 (MPa)、拉伸断裂强度 (MPa)、拉伸断裂伸长率 (%)]]

[0129] 基于 JIS K7127,使用岛津制作所制的拉伸试验机、Autograph AG-A 型 (商标),对 MD 及 TD 样品 (形状:宽度 $10\text{mm}\times$ 长度 100mm) 进行测定。另外,样品的夹具间距为 50mm 。

[0130] 拉伸断裂伸长率 (%) 是通过用直到膜断裂时的伸长量 (mm) 除以夹具间距 (50mm) 再乘以 100 求得。

[0131] 拉伸断裂强度 (MPa) 通过断裂时的强度除以试验前样品的截面积求得。另外,在温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、夹具压力为 0.30MPa 、拉伸速度 $200\text{mm}/\text{分钟}$ 下进行测定。

[0132] 拉伸弹性模量 (MPa) 通过得到的应力 - 形变曲线的伸长率为 $1\sim 4\%$ 区间的斜率来得到。

[0133] [TD 最大收缩应力 (Pa)]]

[0134] 在热机械分析装置 (岛津 TMA50) 中,在样品长度为 10mm 、样品宽度为 3mm 、初期荷重 1.0g 、升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下测定。利用收缩应力曲线求得最大收缩荷重 (g),通过下述式算出 TD 最大收缩应力 (Pa)。

[0135] 最大收缩应力 = { 最大收缩荷重 / ($3\times T$) } $\times 100\times 9.807\times 10000$

[0136] T:样品厚度 (μm)

[0137] 在这里,样品长度 (10mm) 的方向为 TD。

[0138] [特性粘度 (dl/g)]

[0139] 对于原料聚烯烃及用其制得的微多孔膜,它们的特性粘度 $[\eta]$ 的测定,基于 ASTM D4020、在十氢萘溶剂中评价 135°C 下的特性粘度 $[\eta]$ 。

[0140] [耐电压 (KV)]

[0141] 用直径为 3cm 的铝制电极,将微多孔膜夹住并施加 15g 的荷重,并将其设置于菊水电子工业制的耐电压测定机 (TOS9201) 来进行测定。测定条件为:以 1.0KV/sec 的速度施加交流电压 (60Hz),将短路了的电压值作为微多孔膜的耐电压测定值。

[0142] [压制后膜厚变化量 (μm)]

[0143] 将样品切割为 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$, 20 张重叠,然后夹于具有高平滑面的不锈钢制的板中,在 55°C 的温度条件下、 5MPa 下进行 30 秒压制。测定压制前后的膜厚,其变化量通过下述式算出。压制后膜厚变化量取 20 张的平均值。

[0144] 压制后膜厚变化量 (μm) = 压制前的膜厚 (20 张平均) - 压制后的膜厚 (20 张平均)

[0145] [压制后透气度 (秒 / 100cc)]

[0146] 与上述压制后膜厚变化量的测定时同样制作压制后的膜。通过上述方法进一步测定其透气度,取 20 张的平均值作为压制后透气度。

[0147] [压制后耐电压 (KV)]

[0148] 与上述压制后膜厚变化量的测定时同样制作压制后的膜。通过上述方法进一步测定其耐电压,取 20 张的平均值作为压制后耐电压。

[0149] [卷绕性]

[0150] 基于以下基准进行评价。

[0151] ○:可以卷绕而不产生褶皱。

[0152] ×:卷绕时产生褶皱。

[0153] [方型电池评价]

[0154] 正极的制作:将 92.2 质量%的作为活性物质的锂钴复合氧化物 LiCoO_2 、各 2.3 质量%的作为导电剂的鳞片状石墨以及乙炔黑、3.2 质量%的作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVDF) 分散于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中调制成浆料。利用模涂布机将该浆料涂覆于作为正极集电体的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的其中一面,在 130°C 下干燥 3 分钟后,通过辊压机压缩成形。这时正极的活性物质涂覆量为 250g/m^2 ,活性物质体积密度为 3.00g/cm^3 。将其切断为宽约 40mm 的带状。

[0155] 负极的制作:将 96.9 质量%的作为活性物质的人造石墨、1.4 质量%的作为粘合剂的羧甲基纤维素的铵盐、1.7 质量%的苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳分散于精制水中调制成浆料。利用模涂布机将该浆料涂覆于作为负极集电体的厚度为 $12\mu\text{m}$ 的铜箔的其中一面,在 120°C 下干燥 3 分钟后,通过辊压机压缩成形。这时,负极的活性物质涂覆量为 106g/m^2 ,活性物质体积密度为 1.55g/cm^3 ,为高填充密度。将其切断为宽约 40mm 的带状。

[0156] 非水电解液的调制:在碳酸乙二酯:碳酸甲乙酯 = 1 : 2 (体积比) 的混合溶剂中,溶解溶质 LiPF_6 ,调制为浓度 1.0mol/L 。

[0157] 电池的组装:将上述的微多孔膜隔膜、带状正极和带状负极按照带状负极、隔膜、带状正极、隔膜的顺序重叠,螺旋状卷绕 12 次制作电极板层压体。在 55℃ 的温度条件下、5MPa 下将该电极板层压体进行 30 秒压制,成为平板状,得到电池卷绕体。用游标卡尺测定该电池卷绕体的厚度。

[0158] 将制作的电池卷绕体置于铝制容器中,从正极集电体导出的铝制导线连接到容器壁,从负极集电体导出的镍制导线连接到容器盖端子部。这样制作的锂离子电池的大小为纵向(厚度)6.3mm,宽 30mm,高 48mm。该电池容量为 600mAh。

[0159] 卷绕体压制后短路:对组装后的电池施加 100V 的电压来进行短路试验。基于以下的基准进行评价。对于短路后的电池进行拆卸来确认原因。

[0160] ○:未短路。

[0161] ×:短路。

[0162] 500 次循环特性:作为容量维持率(%)来评价。作为组装后的电池的初次充放电,首先以 1/6C 的电流值,恒定电流充电直到电压为 4.2V 后,保持 4.2V 的恒定电压,开始调整电流值进行总计 8 小时的初次充电,然后使用 1/6C 的电流放电直到终止电压为 2.5V。接着作为循环充放电,在(i) 电流 0.5C、上限电压 4.2V,进行总计 8 小时的恒定电流恒定电压充电;(ii) 停止 10 分钟;(iii) 进行电流 0.5C、终止电压为 2.5V 的恒定电流放电;(iv) 停止 10 分钟的循环条件下进行 50 次充放电。以上的充放电处理全部在 20℃ 及 45℃ 的气氛下各自实施。之后,将上述第 500 次循环的放电容量于上述初次充电的放电容量的比值乘以 100,求得容量维持率(%)。

[0163] 炉试验:为了进行组装后电池的炉试验,以 5℃/分钟将充电后的电池从室温升温到 150℃,在 150℃ 放置 30 分钟后,基于以下基准进行评价。

[0164] ○:未着火。

[0165] ×:着火。

[0166] [圆筒电池评价]

[0167] 正极、非水电解液的制作与上述方型电池的评价时相同。负极的制作,电池的组装按以下方法进行。

[0168] 负极的制作:将 85 质量%的作为活性物质的由使用机械合金化法调节的 Co-Sn-C 粉末(元素组成比 10-50-40%)、5 质量%的作为导电助剂的碳黑、10 质量%的作为粘合剂的 PVdF 构成的混合物分散于 NMP 中,调制成浆料。使用模涂布机将该浆料涂覆于作为负极集电体的厚度为 12 μm 的铜箔的其中一面,在 125℃ 下干燥 3 分钟后,用辊压制机压缩成形。这时,负极的活性物质涂覆量为 53g/m²、活性物质体积密度为 1.35g/cm³。将其切断为宽度 56mm 的带状。

[0169] 电池的组装:将上述的聚烯烃制微多孔膜、带状正极和带状负极按照带状负极、隔膜、带状正极、隔膜的顺序重叠并螺旋状卷绕几次,制作电极板层压体。这时,除非另有说明,将该隔膜设有突起的面与该带状负极的活性物质相连接进行重叠。该电极板层压体置于外径为 18mm、高 65mm 的不锈钢制容器中,从正极集电体导出的铝制片焊接于容器盖端子部、从负极集电体导出的镍制片焊接于容器壁。然后,在真空下 85℃ 干燥 12 小时,接着,在氩气箱内将前述非水电解液注入到容器内,封口。该电池容量为 1800mAh。

[0170] 50 次循环特性:作为容量维持率(%)来评价。作为组装后的电池的初次充放电,

首先以 1/6C 的电流值,恒定电流充电直到电压为 4.2V 后,保持 4.2V 的恒定电压,开始调整电流值进行总计 8 小时的初次充电,然后以 1/6C 的电流放电直到终止电压为 2.5V。接着作为循环充放电,在 (i) 电流量 0.5C、上限电压 4.2V、进行总计 8 小时的恒定电流恒定电压充电;(ii) 停止 10 分钟;(iii) 进行电流量 0.5C、终止电压为 2.5V 的恒定电流放电、(iv) 停止 10 分钟的循环条件下进行 50 次充放电。以上的充放电处理全部在 20℃ 及 45℃ 的气氛下各自实施。之后,将上述第 50 次循环的放电容量与上述初次充电的放电容量的比值乘以 100,求得容量维持率(%)。

[0171] [实施例 1]

[0172] 将 19.2 质量%的 $[\eta]$ 为 7.0dl/g 的超高分子量聚乙烯、12.8 质量%的 $[\eta]$ 为 2.8dl/g 的高密度聚乙烯、48 质量%的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、20 质量%的微粉二氧化硅混合造粒后,在前端装有 T 模头的双螺杆挤出机内熔融混炼后挤出,用加热的辊从两侧压延后,冷却成形为厚度为 110 μm 的片状。提取除去该成型物中的 DOP、微粉二氧化硅,制得微多孔膜(提取膜)。该微多孔膜 2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍后、在 120℃ 以拉伸速度为 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 138℃ 进行热处理。得到的微多孔膜的物性示于表 1。

[0173] [实施例 2]

[0174] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 120% / 秒沿 MD 拉伸 6 倍、在 120℃ 以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 135℃ 进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0175] [实施例 3]

[0176] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 90% / 秒沿 MD 拉伸 4.5 倍、在 120℃ 以拉伸速度 35% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后在 135℃ 进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0177] [实施例 4]

[0178] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 120% / 秒沿 MD 拉伸 6 倍、在 120℃ 以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 132℃ 进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0179] [实施例 5]

[0180] 与实施例 1 同样进行熔融混炼后挤出,制得厚度为 130 μm 的压延膜,然后进行提取,2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 90% / 秒沿 MD 拉伸 4.5 倍、在 120℃ 以拉伸速度 35% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后在 135℃ 进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0181] [实施例 6]

[0182] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 120℃ 以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 120℃ 以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 132℃ 进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0183] [实施例 7]

[0184] 使用 10.2 质量%的 $[\eta]$ 为 11.5dl/g 的超高分子量聚乙烯、10.2 质量%的 $[\eta]$ 为 1.8dl/g 的高密度聚乙烯、13.6 质量%的 $[\eta]$ 为 1.8dl/g 的直链状低密度聚乙烯的聚烯烃,制成厚度为 110 μm 的压延膜后进行提取,2 张重叠,在 115℃ 以拉伸速度 100% / 秒沿

MD 拉伸 5 倍、在 115℃以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0185] [实施例 8]

[0186] 将实施例 7 制得的提取膜在 115℃以拉伸速度 130% / 秒沿 MD 拉伸 6.5 倍、在 115℃以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0187] [实施例 9]

[0188] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 120% / 秒沿 MD 拉伸 6 倍、在 115℃以拉伸速度 45% / 秒沿 TD 拉伸 2.2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0189] [实施例 10]

[0190] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 4.5 倍、在 115℃以拉伸速度 35% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0191] [实施例 11]

[0192] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 120% / 秒沿 MD 拉伸 4 倍、在 115℃以拉伸速度 50% / 秒沿 TD 拉伸 2.5 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0193] [实施例 12]

[0194] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 300% / 秒沿 MD 拉伸 6 倍、在 115℃以拉伸速度 90% / 秒沿 TD 拉伸 1.5 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0195] [实施例 13]

[0196] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 140% / 秒沿 MD 拉伸 4.5 倍、在 115℃以拉伸速度 50% / 秒沿 TD 拉伸 2.5 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0197] [实施例 14]

[0198] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 350% / 秒沿 MD 拉伸 6.5 倍、在 115℃以拉伸速度 90% / 秒沿 TD 拉伸 1.5 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0199] [实施例 15]

[0200] 将实施例 5 制得的提取膜在 120℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 115℃以拉伸速度 35% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后 在 135℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0201] [实施例 16]

[0202] 将实施例 7 制得的提取膜在 115℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 5.5 倍、在 115℃以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0203] [实施例 17]

[0204] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 200% / 秒沿 MD 拉伸 5

倍、在 115℃以拉伸速度 45% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0205] [实施例 18]

[0206] 将实施例 5 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 4 倍、在 115℃以拉伸速度 45% / 秒沿 TD 拉伸 2.5 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 1。

[0207]

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18
提取前 MD 拉伸 速度 %/秒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
提取后 MD 拉伸 速度 %/秒	5.0	6.0	4.5	6.0	4.5	5.0	5.0	6.5	6.0	4.5	4.0	6.0	4.5	6.5	5.0	5.5	5.0	4.0
提取前 TD 拉伸 速度 %/秒	100	120	90	120	90	100	100	130	120	100	120	300	140	350	90	100	200	100
提取后 TD 拉伸 速度 %/秒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MD/TD 延伸 速率比	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MD/TD 延伸 速率比	2.0	2.0	1.8	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.2	2.0	2.5	1.5	2.5	1.5	1.8	2.0	1.8	2.5
膜厚	40	40	35	40	35	40	40	40	45	35	50	90	50	90	35	40	45	45
气孔率	2.5	3.0	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	3.3	2.7	2.3	1.6	4.0	1.8	4.3	2.5	2.5	2.8	1.6
透气度 (膜厚 换算)	2.5	3.0	2.6	3.0	2.6	2.5	2.5	3.3	2.7	2.9	2.4	3.3	2.8	3.9	2.6	2.5	4.4	2.2
最大孔径	20	20	25	25	30	35	20	25	30	25	25	25	30	30	15	9	20	25
平均孔径	62	66	61	70	62	66	62	61	78	53	58	60	65	65	59	56	48	82
孔径比	55	30	55	35	60	50	55	45	20	70	60	70	40	50	30	27	100	15
穿刺强度	2.8	1.5	2.2	1.4	2.0	1.4	2.8	1.8	0.7	2.8	2.4	2.8	1.3	1.7	2.0	3.0	5.0	0.6
穿刺强度 (膜厚 换算)	0.16	0.19	0.17	0.19	0.17	0.18	0.15	0.17	0.21	0.13	0.12	0.13	0.21	0.22	0.16	0.14	0.12	0.22
孔径比	0.12	0.15	0.13	0.15	0.13	0.13	0.11	0.13	0.16	0.11	0.10	0.11	0.16	0.17	0.13	0.11	0.10	0.16
穿刺强度	1.33	1.27	1.31	1.27	1.31	1.38	1.36	1.31	1.31	1.18	1.20	1.18	1.31	1.29	1.23	1.27	1.20	1.38
穿刺强度 (膜厚 换算)	3.6	2.7	4.2	3.3	4.3	4.3	4.1	3.5	3.0	3.5	3.3	3.5	3.1	3.3	2.3	2.1	4.0	2.5
物性	0.1800	0.1350	0.1680	0.1320	0.1430	0.1230	0.2050	0.1400	0.1000	0.1400	0.1320	0.1400	0.1030	0.1100	0.1530	0.2330	0.2000	0.100

[0208]

表 1 续

微多孔膜物性	MD 弹性模量	MPa	850	900	530	650	490	470	630	950	700	600	500	1000	600	1100	510	650	900	420
	TD 弹性模量	MPa	160	110	110	80	100	90	110	120	140	110	200	125	200	130	100	110	100	170
	MD/TD 弹性模量的比值		5.3	8.2	4.8	8.1	4.9	5.2	5.7	7.9	5.0	5.5	2.5	8.0	3.0	8.5	5.1	5.9	9.0	2.5
	MD 拉伸断裂强度	MPa	220	210	140	150	130	110	180	230	190	160	120	230	130	240	140	190	200	100
	TD 拉伸断裂强度	MPa	30	26	21	20	20	20	180	190	30	30	50	40	50	40	30	30	20	40
	MD 拉伸断裂伸长率	%	30	25	35	20	35	35	40	20	20	50	50	25	40	20	30	35	30	40
	TD 拉伸断裂伸长率	%	170	180	150	150	190	190	320	360	150	180	120	150	120	160	190	310	190	150
	TD 最大收缩应力	kPa	120	120	110	140	240	260	230	240	120	120	130	260	140	270	120	110	240	240
	耐电压	KV	1.1	0.9	1.3	1.0	1.5	1.4	1.2	1.3	0.8	1.4	1.4	1.2	1.1	1.1	0.9	0.8	1.1	0.6
	压制后膜厚度变化量	μm	5.5	7.0	7.0	10.0	9.5	12.5	6.0	7.5	14.0	6.5	7.0	6.5	10.0	9.0	5.0	4.5	4.0	13.0
压制评价	压制后透气度	秒/100cc	180	80	170	190	210	230	200	210	130	190	180	210	190	200	110	90	280	130
	压制后耐电压	KV	1.1	0.9	1.3	1.0	1.5	1.3	1.2	1.3	0.9	1.4	1.4	1.2	1.1	1.1	0.9	0.8	1.1	0.6
方形电极评价	卷绕性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	卷绕体厚度	mm	4.5	4.3	4.6	4.3	4.6	4.7	4.5	4.4	4.3	4.4	4.5	4.6	4.4	4.4	4.6	4.5	5.0	4.3
	卷绕体压制后短路		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	500 次循环特性	%	90	95	90	90	90	90	90	90	95	90	90	85	90	85	90	90	70	95

[0209]

表 1 续

方型电 池评价	电池厚度	mm	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
	炉试验		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	圆筒电 池评价	50 次循环特性	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

[0210] [比较例 1]

[0211] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 120℃以拉伸速度 40% / 秒沿 MD 拉伸 2 倍、

在 120℃以拉伸速度 40% / 秒沿 TD 拉伸 8 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。因为 MD 弹性模量低所以卷绕性差。另外,由于最大孔径过大,绝缘性能差。

[0212] [比较例 2]

[0213] 将实施例 1 制得的提取膜 1 张在 120℃以拉伸速度 80% / 秒沿 MD 拉伸 4 倍。得到的物性示于表 2。因为 MD 弹性模量 /TD 弹性模量比高,在方型电池卷绕体的短路试验中发生开裂引起的短路。

[0214] [比较例 3]

[0215] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 4 倍、在 118℃以拉伸速度 20% / 秒沿 TD 拉伸 4 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。由于最大孔径过大,绝缘性能差。另外,因为 MD/TD 弹性模量比低,炉试验不合格。

[0216] [比较例 4]

[0217] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 100% / 秒沿 MD 拉伸 4.5 倍、在 115℃以拉伸速度 2% / 秒沿 TD 拉伸 2.2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。由于最大孔径过大,绝缘性能差。另外,由于孔径分布宽,压缩后的透过性能不充分。

[0218] [比较例 5]

[0219] 将 25 质量%的 $[\eta]$ 为 2.8dl/g 的高密度聚乙烯、50 质量%的 DOP、25 质量%的微粉二氧化硅混合造粒后,在前端装有 T 型模头的挤出机中熔融混炼后挤出,用加热的辊从两侧压延后,成形为厚度为 110 μm 的片状。将实施例 1 制得的提取膜 1 张在 115℃以拉伸速度 70% / 秒沿 MD 拉伸 3.5 倍、在 115℃以拉伸速度 30% / 秒沿 TD 拉伸 1.5 倍,最后在 120℃进行热处理。得到的物性示于表 2。由于 MD 弹性模量低,所以卷绕性差。另外,由于穿刺强度低,在方型电池卷绕体的短路试验中发生破裂引起的短路。

[0220] [比较例 6]

[0221] 将 60 质量%的 $[\eta]$ 为 7.0dl/g 的超高分子量聚乙烯、40 质量%的 $[\eta]$ 为 2.8dl/g 的高密度聚乙烯,使用转鼓混合器进行干混,得到聚合物混合物。得到的聚合物混合物通过进料器向双螺杆挤出机供给的同时,通过泵向挤出机机筒中注入液体石蜡。熔融混炼中,调整进料器和泵,使得挤出的全部混合物中液体石蜡的量所占的比为 60 质量%。挤出后,使用表面温度控制在 30℃的冷却辊通过 T 型模头进行压延,成形为 1600 μm 片状。

[0222] 然后,导入到同时双轴拉幅拉伸机中,在 120℃以拉伸速度 40% / 秒进行 MD 倍率为 7 倍、TD 倍率为 6.3 倍的同时双轴拉伸后,提取除去液体石蜡。

[0223] 进一步,利用 TD 拉幅热固定机在 120℃以拉伸速度 10% / 秒拉伸 1.1 倍,最后在 135℃进行热处理。得到的微多孔膜的物性示于表 2。

[0224] 由于气孔率低,压制膜厚变化量小,并且由于透气度高,压制后透气度增加,结果导致缓冲性差,使用膨胀大的负极时的循环特性差。另外,由于 MD/TD 弹性模量比低,炉试验不合格。

[0225] [比较例 7]

[0226] 将比较例 6 的压延膜在 120℃以拉伸速度 30% / 秒进行 MD 倍率为 5 倍、TD 倍率为 5 倍的同时双轴拉伸后,提取除去液体石蜡。

[0227] 进一步,利用 TD 拉幅热固定机在 120℃以拉伸速度 20% / 秒 拉伸 1.5 倍,最后在

135℃进行热处理。得到的微多孔膜的物性示于表 2。

[0228] 由于透气度高,压制后透气度增加,结果导致缓冲性差,使用膨胀大的负极时的循环特性差。另外,由于 MD/TD 弹性模量比低,炉试验不合格。

[0229] [比较例 8]

[0230] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 200% / 秒沿 MD 拉伸 3.5 倍、在 115℃以拉伸速度 120% / 秒沿 TD 拉伸 1.2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0231] [比较例 9]

[0232] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 250% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 115℃以拉伸速度 120% / 秒沿 TD 拉伸 1.2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0233] [比较例 10]

[0234] 将实施例 1 制得的提取膜 2 张重叠,在 115℃以拉伸速度 300% / 秒沿 MD 拉伸 6 倍、在 115℃以拉伸速度 110% / 秒沿 TD 拉伸 1.1 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0235] [比较例 11]

[0236] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 1000% / 秒沿 MD 拉伸 5.3 倍、在 118℃以拉伸速度 20% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0237] [比较例 12]

[0238] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 500% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 118℃以拉伸速度 2% / 秒沿 TD 拉伸 1.6 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0239] [比较例 13]

[0240] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 1000% / 秒沿 MD 拉伸 6.2 倍、在 118℃以拉伸速度 20% / 秒沿 TD 拉伸 1.8 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0241] [比较例 14]

[0242] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 5% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 118℃以拉伸速度 2% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0243] [比较例 15]

[0244] 将实施例 7 制得的提取膜 2 张重叠,在 118℃以拉伸速度 10% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、在 118℃以拉伸速度 1% / 秒沿 TD 拉伸 2 倍,最后在 125℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0245] [比较例 16]

[0246] 将 5 质量%的 $[\eta]$ 为 11.5dl/g 的超高分子量聚乙烯、23 质量%的 $[\eta]$ 为 2.8dl/g 的高密度聚乙烯,使用转鼓混合器进行干混,得到聚合物混合物。得到的聚合物混合物通过进料器向双螺杆挤出机供给的同时,通过泵向挤出机机筒中注入液体石蜡。熔融混炼时,

调整进料器和泵,使得挤出的全部混合物中液体石蜡的量所占的比为 72 质量%。挤出后,使用表面温度控制在 40℃的冷却辊通过 T 型模头进行压延,成形为 1400 μm 片状。

[0247] 然后,导入到同时双轴拉幅拉伸机中,进行在 124℃以拉伸速度 30% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、沿 TD 拉伸 5 倍的同时双轴拉伸后,提取除去液体石蜡。接着,在 120℃以拉伸速度 11% / 秒沿 MD 拉伸 1.1 倍后、在 120℃以拉伸速度 13% / 秒沿 TD 拉伸 1.3 倍,最后在 130℃进行热处理。得到的物性示于表 2。

[0248] [比较例 17]

[0249] 将 5 质量%的 $[\eta]$ 为 11.5dl/g 的超高分子量聚乙烯、23 质量%的 $[\eta]$ 为 2.8dl/g 的高密度聚乙烯,使用转鼓混合器进行干混,得到聚合物混合物。得到的聚合物混合物通过进料器向双螺杆挤出机供给的同时,通过泵向挤出机机筒中注入液体石蜡。熔融混炼时,调整进料器和泵,使得挤出的全部混合物中液体石蜡的量所占的比为 72 质量%。挤出后,使用表面温度控制在 40℃的冷却辊通过 T 型模头进行压延,成形为 2000 μm 片状。

[0250] 然后,导入到同时双轴拉幅拉伸机中,进行在 117℃以拉伸速度 30% / 秒沿 MD 拉伸 5 倍、沿 TD 拉伸 5 倍的同时双轴拉伸。此时,在拉伸到 MD 为 2.5 倍、TD 为 2.5 倍时,在继续拉伸的同时,以 1℃ / 秒的速度将温度从 117℃升温到 125℃。然后提取除去液体石蜡。接着,在 110℃以拉伸速度 15% / 秒沿 TD 方向拉伸 1.5 倍后,最后在 110℃进行热处理。得到的微多孔膜的物性示于表 2。

[0251]

表 2

		比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7	比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10	比较 例 11	比较 例 12	比较 例 13	比较 例 14	比较 例 15	比较 例 16	比较 例 17
制造条 件	提取前 MD 拉伸	倍率	-	-	-	-	7.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0
		速度 %/秒	-	-	-	-	40	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
	提取后 MD 拉伸	倍率	2.0	4.0	4.5	3.5	-	-	3.5	5.0	6.0	5.3	5.0	6.2	5.0	5.0	1.1	-
		速度 %/秒	40	80	100	70	-	-	200	250	300	1000	500	1000	5	10	11	-
	提取前 TD 拉伸	倍率	-	-	-	-	6.3	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0
		速度 %/秒	-	-	-	-	40	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
	提取后 TD 拉伸	倍率	8.0	-	4.0	2.2	1.5	1.1	1.2	1.2	1.1	1.8	1.6	1.8	2.0	2.0	1.3	1.5
		速度 %/秒	40	-	20	2	30	10	20	120	110	20	2	20	2	1	13	15
	MD/TD 延伸倍率比		0.3	-	1.0	2.0	2.3	1.0	0.7	2.9	4.2	5.5	2.9	3.1	3.4	1.0	2.5	1.0
	MD/TD 延伸速度比		1.0	-	5.0	50.0	2.3	0.7	0.8	1.7	2.1	2.7	50.0	250.0	50.0	2.5	10.0	0.8
微多孔 膜物性	膜厚	μm	25	25	25	25	25	25	30	20	20	22	25	18	25	25	20	29
	气孔率	%	65	60	68	55	40	61	40	44	48	50	50	46	50	50	38	62
	透气度	秒/100cc	40	80	40	75	400	100	300	250	160	110	90	120	60	70	260	85
	透气度 (膜厚换算)	$\mu\text{m}/100\text{cc}$	1.6	3.2	1.6	3.0	1.2	16.0	3.3	15.0	12.5	8.0	5.0	3.6	6.7	2.4	2.8	2.9
	最大孔径	μm	0.70	0.13	0.25	0.25	0.05	0.10	0.09	0.09	0.09	0.13	0.20	0.12	0.25	0.25	0.07	0.09
	平均孔径	μm	0.32	0.10	0.14	0.15	0.04	0.08	0.07	0.07	0.05	0.10	0.13	0.09	0.14	0.12	0.05	0.07
	孔径比		2.19	1.30	1.79	1.67	1.40	1.25	1.25	1.29	1.80	1.30	1.54	1.33	1.79	2.08	1.40	1.29
	穿刺强度	N	2.0	2.1	2.3	2.8	0.7	6.0	4.0	4.5	4.2	4.0	4.0	4.2	4.0	4.0	6.0	2.3
	穿刺强度 (膜厚换算)	N/ μm	0.080	0.084	0.092	0.112	0.028	0.240	0.133	0.225	0.210	0.200	0.182	0.160	0.233	0.160	0.300	0.079
	MD 弹性模量	MPa	80	600	430	430	350	550	450	450	900	1000	1500	1200	2100	380	450	500
	TD 弹性模量	MPa	500	50	480	100	70	420	600	150	130	80	125	110	150	50	40	550

[0252]

表 2 续

微多孔膜物性	MD/TD 弹性模量的比值		0.2	12.0	0.9	4.3	5.0	1.3	0.8	3.0	6.9	12.5	12.0	10.9	14.0	7.6	11.3	0.9	0.8
	MD 拉伸断裂强度	MPa	30	90	130	100	40	110	60	130	190	200	220	210	350	90	120	145	30
	TD 拉伸断裂强度	MPa	190	190	160	30	40	110	80	40	40	30	40	30	40	20	20	152	40
	MD 拉伸断裂伸长率	%	180	30	50	35	180	70	90	60	20	10	10	10	5	40	30	170	300
	TD 拉伸断裂伸长率	%	20	450	40	170	200	80	30	350	350	360	200	250	180	300	320	150	240
	TD 最大收缩应力	kPa	1620	120	1270	220	360	1540	2090	130	120	120	240	220	230	220	200	1600	1900
	耐压	KV	0.2	1.0	0.5	0.4	0.7	1.5	1.0	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	0.5	0.4	1.5	0.9
压制评价	压制后膜厚变化量	μm	7.0	4.0	5.5	3.5	7.5	1.0	8.0	2.0	2.3	2.6	2.8	3.1	1.1	3.2	3.1	3.9	7.3
	压制后透气度	秒/100cc	120	350	190	320	100	1000	500	800	700	550	450	400	480	220	190	460	190
	压制后耐压	KV	0.1	1.0	0.3	0.2	0.7	1.5	1.0	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	0.3	0.3	1.5	0.9
	卷绕性		×	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	卷绕体厚度	mm	4.3	4.5	4.3	4.4	4.3	5.5	4.5	5.5	5.3	5.3	5.0	5.0	5.5	5.0	5.0	5.0	4.5
方型电池评价	卷绕体压制后短路		×	×	○	○	×	○	○	○	○	膨胀	膨胀	×	膨胀	×	×	○	×
	500 次循环特性	%	-	-	80	65	-	50	60	50	50	-	-	-	-	-	-	50	-
	电池厚度	mm	-	-	6.3	6.3	-	6.9	6.3	6.9	6.8	-	-	-	-	-	-	6.7	-
	炉试验		-	-	×	○	-	×	×	○	○	-	-	-	-	-	-	×	-
	50 次循环特性	%	-	-	80	60	-	40	50	30	40	-	-	-	-	-	-	40	-