



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709558 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210300405.1

(22) 申请日 2022.03.25

(71) 申请人 中材锂膜有限公司

地址 277500 山东省枣庄市滕州经济开发区顺河西路368号

(72) 发明人 李论 刘杲珺 高飞飞 郑蕾
马源 孟颖

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

专利代理师 徐冬涛 李晓峰

(51) Int. Cl.

H01M 50/423 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及其制备方法,它包含基膜和涂覆在所述基膜表面的聚酰胺酰亚胺涂层,所述的聚酰胺酰亚胺涂层为其中均匀分散有无机填料的聚酰胺酰亚胺微孔层,所述的聚酰胺酰亚胺涂层中聚酰胺酰亚胺的质量百分含量为20%~80%。本发明的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜于130℃处理60min,横向、纵向热收缩率均低于3%。本发明的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的电解液吸液能力相比于聚烯烃类隔膜明显提高。本发明提供的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备方法,工艺简单,无需凝固浴和成孔剂,节约成本。



1. 一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 它包含基膜和涂覆在所述基膜一侧的聚酰胺酰亚胺涂层, 所述的聚酰胺酰亚胺涂层为其中均匀分散有无机填料的聚酰胺酰亚胺微孔层, 所述的聚酰胺酰亚胺涂层中聚酰胺酰亚胺的质量百分含量为20%~80%; 优选为20%~50%。

2. 根据权利要求1所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜130℃1h后透气值增值低于40s/100cc; 130℃1h后的相对基膜单位厚度透气值增值低于85s/100cc/ μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜130℃处理60min, 横向、纵向热收缩率均低于3%。

4. 根据权利要求1、2或3所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜单位厚度透气值增值低于80s/100cc/ μm 。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的吸液率大于120%; 保液率大于80%; 接触角小于37°。

6. 根据权利要求1所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 所述的基膜为聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合微孔膜中的任意一种。

7. 根据权利要求1或6所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 所述基膜的厚度为5-20 μm 、孔隙率为35-60%、透气度为100-300s/100cc; 所述聚酰胺酰亚胺涂层的厚度为1-7 μm 。

8. 根据权利要求1所述的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜, 其特征在于: 所述的无机填料为氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锌、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氢氧化镁、氢氧化铝中的至少一种; 所述无机填料的平均粒径为100-800nm。

9. 一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备方法, 其特征在于: 该方法包括以下步骤:

(1) 合成聚酰胺酰亚胺得到聚酰胺酰亚胺固体;

(2) 将所述的聚酰胺酰亚胺固体溶解于非质子溶剂中, 然后添加无机填料, 经过分散、过滤和脱泡得到涂膜液;

(3) 在基膜的一侧涂布步骤(2)中的涂膜液得到涂覆膜;

(4) 所述的涂覆膜经水蒸气箱缓慢析出涂层, 聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

(5) 涂覆膜进入水槽进行水洗, 再进入烘箱进行烘干, 得到高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。

10. 根据权利要求9所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中合成聚酰胺酰亚胺的过程为: 在氮气环境中, 将偏苯三酸酐和二异氰酸酯按照摩尔比0.9-1.1加入反应器中, 然后加入非质子溶剂进行搅拌, 待全部溶解后将反应液升温至80-120℃, 反应2-6小时, 然后用水充分清洗得到沉淀物, 将沉淀物烘干得到聚酰胺酰亚胺固体, 所述非质子溶剂与偏苯三酸酐的摩尔比为11-26。

11. 根据权利要求10所述的制备方法, 其特征在于:

步骤(1)中所述的二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)中的一种或多种;

步骤(1)和步骤(2)中所述的非质子溶剂各自独立的选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-

二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)中的至少一种。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述烘干的条件为在90~110℃真空烘箱中20~26h;优选为在100℃真空烘箱中24h。

13. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的涂覆液中各组分的质量百分数为:聚酰胺酰亚胺固体2%-8%,无机填料2%-8%,非质子溶剂84%-96%。

14. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述水蒸气箱的温度为40-70℃,湿度为60-90%RH,涂层析出时间为30-120s。

15. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:步骤(5)中所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流,水洗时间为60s-300s;所述的烘干采用蒸汽加热或者电加热的方式,干燥温度为60-90℃,时间为60-300s。

一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到锂电池技术领域,特别涉及一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池隔膜是具有多孔结构的电绝缘性薄膜,作为锂电池的重要组成部分,其主要作用是用来阻隔正、负极板,防止电池内部短路。隔膜具有纳米级孔道,以使在电化学充放电过程中锂离子在正、负极之间快速传输,是电池容量、循环能力和安全性能的重要决定因素。

[0003] 目前,动力电池在大功率输出性能和安全性方面的需求对锂电池提出了重大挑战。大功率放电过程中,电池的局部温度可达到100℃以上,另外在使用过程中如遭遇撞击或者击穿等不利的作用会导致电压急速降低,电流急速升高,从而使电池温度急速升高。在这种情况下对隔膜的穿刺和耐温性能都提出了更高的要求。传统的锂电池隔膜主要采用具有微孔结构的聚烯烃类隔膜材料,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)的单层或多层膜。这类材料有很好的机械强度,但在100℃左右就会发生急剧热缩,导致锂电池安全性能大打折扣。因此,开发人员一方面在寻找新的耐热材料替代PE、PP制备隔膜,一方面在PE、PP隔膜材料上涂覆纳米氧化铝来提高耐温性。

[0004] 聚酰亚胺类材料是制备隔膜的一个热门研究方向,这类材料主要指主链上含有酰亚胺环(-CO-N-CO-)的一类聚合物,是综合性能最佳的有机高分子材料之一。其耐高温达400℃以上,长期使用温度范围-200~300℃,部分无明显熔点,高绝缘性能。CN104752665A公开了一种聚酰亚胺纳米纤维隔膜的制备方法,这种纳米纤维隔膜从耐温性来讲,是锂电池隔膜的 ideal 材料,但是其穿刺强度太低,很容易被锂枝晶给穿刺造成电池短路。CN101000951A公开了一种将聚酰亚胺和有机成孔剂混合成膜,然后在150℃左右下去除成孔剂(石蜡油,聚苯乙烯),虽然这些成孔剂可以挥发出来,然后形成聚酰亚胺微孔,但是却不能够完全清除。类似的,CN103383996A开了一种聚酰亚胺微孔隔膜的制备方法,这种方法是将聚酰亚胺溶液与成孔剂氧化铝的纳米颗粒进行混合成膜,然后在100-120℃下进行高温成膜,然后用氢氟酸等强酸来分解成孔剂,以形成微孔聚酰亚胺隔膜,这类方法很难将氧化铝成孔剂彻底去除,而且工艺复杂,对环境极不友好。CN108346765A则公开了一种聚酰亚胺复合隔膜,将聚酰亚胺和成孔剂(无机盐、PEG和PVP)混合,然后通过凝固浴进行NIPS成膜,然后将聚酰亚胺层中的成孔剂清洗干净;其成膜过程中会需要大量的成孔剂,而且工艺复杂。针对现有技术中的聚酰亚胺技术问题需要提供一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及其制备方法,该复合隔膜满足锂电池应用环境对隔膜机械强度的要求,又满足高耐温性能和高吸液保液性能的

要求,同时避免添加成孔剂,工艺简单,适合量产。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜,它包含基膜和涂覆在所述基膜一侧的聚酰胺酰亚胺涂层,所述的聚酰胺酰亚胺涂层为其中均匀分散有无机填料的聚酰胺酰亚胺微孔层,所述的聚酰胺酰亚胺涂层中聚酰胺酰亚胺的质量百分含量为20%~80%;优选为20%~50%。聚酰胺酰亚胺含有率过低,则隔膜的耐温性能会降低,含有率过高,隔膜的透气性能会下降。

[0008] 该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的性能测试结果显示:

[0009] 1) 130℃处理60min,横向、纵向热收缩率均低于3%;

[0010] 2) 单位厚度透气值增值低于80s/100cc/μm;

[0011] 3) 130℃1h后透气值增值低于40s/100cc;130℃1h后的相对基膜单位厚度透气值增值低于85s/100cc/μm;

[0012] 4) 吸液率大于120%;保液率大于80%;接触角小于37°。

[0013] 其中,130℃1h后的相对基膜单位厚度透气值增值低于85s/100cc/μm,与其他锂电池隔膜材料相比效果最为显著。

[0014] 进一步优选的,所述的基膜为聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合微孔膜中的任意一种。

[0015] 进一步优选的,所述基膜的厚度为5-20μm、孔隙率为35-60%、透气度为100-300s/100cc;所述聚酰胺酰亚胺涂层的厚度为1-7μm。

[0016] 进一步优选的,所述的无机填料为氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锌、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氢氧化镁、氢氧化铝中的至少一种;所述无机填料的平均粒径为100-800nm。

[0017] 一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0018] (1) 合成聚酰胺酰亚胺得到聚酰胺酰亚胺固体;

[0019] (2) 将所述的聚酰胺酰亚胺固体溶解于非质子溶剂中,然后添加无机填料,经过分散、过滤和脱泡得到涂膜液;

[0020] (3) 在基膜的一侧面涂布步骤(2)中的涂膜液得到涂覆膜;

[0021] (4) 所述的涂覆膜经水蒸气箱缓慢析出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0022] (5) 涂覆膜进入水槽进行水洗,再进入烘箱进行烘干,得到高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。

[0023] 最终制备的聚酰胺酰亚胺微孔层中非质子溶剂被完全除去。

[0024] 作为一种优选技术方案:步骤(1)中合成聚酰胺酰亚胺的过程为:在氮气环境中,将偏苯三酸酐和二异氰酸酯按照摩尔比0.9-1.1加入反应器中,然后加入非质子溶剂进行搅拌,待全部溶解后将反应液升温至80-120℃,反应2-6小时,然后用水充分清洗得到沉淀物,将沉淀物烘干得到聚酰胺酰亚胺固体,所述非质子溶剂与偏苯三酸酐的摩尔比为11-26。

[0025] 进一步优选的:步骤(1)中所述的二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)中的一种或多种;

[0026] 步骤(1)和步骤(2)中所述的非质子溶剂各自独立的选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)中的至少一种。

[0027] 进一步优选的:步骤(1)中所述烘干的条件为在90~110℃真空烘箱中20~26h;优选为在100℃真空烘箱中24h。

[0028] 进一步优选的:步骤(2)中所述的涂覆液中各组分的质量百分数为:聚酰胺酰亚胺固体2%-8%,无机填料2%-8%,非质子溶剂84%-96%。

[0029] 进一步优选的,步骤(2)中所述分散的方式包括机械搅拌法、超声波分散法、高速分散法、介质分散法、高速剪切乳化法中的任意一种。

[0030] 进一步优选的,步骤(3)中所述涂布的方式包括凹版辊涂布、狭缝涂布、浸涂、刮刀涂布、刮棒涂布、刮板涂布、线棒涂布中的任意一种。

[0031] 进一步优选的:步骤(4)中所述水蒸气箱的温度为40-70℃,湿度为60-90%RH,涂层析出时间为30-120s。

[0032] 进一步优选的:步骤(5)中所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流,水洗时间为60s-300s;所述的烘干采用蒸汽加热或者电加热的方式,干燥温度为60-90℃,时间为60-300s。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 性能测试结果显示,本发明的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜热收缩后机械性能好,吸液保液率高,接触角小。于130℃处理60min,横向、纵向热收缩率均低于3%。尤其是在130℃1h处理后,其相对于基膜的单位厚度透气度增值显著降低,说明本发明制备的隔膜耐热性能好,透气性好,并且在高温条件下仍能保持优秀的透气性能。

[0035] 本发明的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的电解液吸液能力相比于聚烯烃类隔膜明显提高。

[0036] 本发明的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备方法,工艺简单,无需凝固浴和成孔剂,节约成本。

附图说明

[0037] 图1为聚酰胺酰亚胺复合隔膜的制备流程图。

[0038] 图2为聚酰胺酰亚胺复合隔膜的结构示意图。

[0039] 图3为聚酰胺酰亚胺复合隔膜的扫描电镜图(实施例4)。

[0040] 图4为聚酰胺酰亚胺复合隔膜在130℃环境下1h后的扫描电镜图(实施例4)。

[0041] 图5为聚酰胺酰亚胺复合隔膜与水的接触角图片(实施例2)。

[0042] 图6为PE隔膜与水的接触角图片(对比例4)。

具体实施方式

[0043] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0044] 本发明提供一种高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜,如图1和2所示,它包含基膜1和涂

覆在所述基膜一侧的聚酰胺酰亚胺涂层2,所述的聚酰胺酰亚胺涂层2为其中均匀分散有无机填料2b的聚酰胺酰亚胺微孔层2a。

[0045] 其中:所述基膜1的厚度为5-20 μm 、孔隙率为35-60%、透气度为100-300s/100cc。基膜包括聚乙烯微孔膜、聚丙烯微孔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合微孔膜中的任意一种。

[0046] 所述聚酰胺酰亚胺涂层2的厚度为1-7 μm ,所述的聚酰胺酰亚胺涂层2为其中均匀分散有无机填料2b的聚酰胺酰亚胺微孔层2a,所述的聚酰胺酰亚胺涂层2中聚酰胺酰亚胺的质量百分含量为20%~80%,优选为20%~50%。聚酰胺酰亚胺含有率过低,则隔膜的耐温性能会降低,含有率过高,隔膜的透气性能会下降。无机填料2b均匀分散于聚酰胺酰亚胺微孔层2a中,无机填料2b的平均粒径为100-800nm。所述的无机填料为氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锌、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氢氧化镁、氢氧化铝中的至少一种。

[0047] 为更清楚的介绍本发明实施例所提供的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜及制备方法,以下将结合具体实施例进行描述。

[0048] 实施例1

[0049] (1):合成聚酰胺酰亚胺:在氮气环境中,称取5mol偏苯三酸酐和5.2mol甲苯二异氰酸酯(TDI)加入反应器中,然后加入60molN-甲基吡咯烷酮(NMP)进行机械搅拌30min,待全部溶解后将反应液升温至90 $^{\circ}\text{C}$,反应5.5小时,然后经水充分清洗得到沉淀物,之后将沉淀物放入100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中烘干24h,得到聚酰胺酰亚胺固体。

[0050] (2):将1kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于46kg的N-甲基吡咯烷酮(NMP),然后添加3kg平均粒径为350nm的氧化铝,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0051] (3):选取厚度为5 μm 的聚乙烯隔膜,孔隙率为37%,透气度为120s/100cc,采用凹版辊涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0052] (4):所述的涂覆膜经水蒸气箱在40 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度70%RH的蒸汽氛围下停留30s缓慢析出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0053] (5):随后涂覆膜进入纯水槽水洗60s,然后进入65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱干燥60s得到涂覆层在2 μm 左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0054] 实施例2

[0055] (1):合成聚酰胺酰亚胺:在氮气环境中,称取5mol偏苯三酸酐和5mol二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)加入反应器中,然后加入130molN,N-二甲基乙酰胺(DMAC)进行机械搅拌30min,待全部溶解后将反应液升温至110 $^{\circ}\text{C}$,反应2小时,然后经水充分清洗得到沉淀物,之后将沉淀物放入100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中烘干24h,得到聚酰胺酰亚胺固体。

[0056] (2):将1kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于47kg的N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),然后添加2kg平均粒径为200nm的氧化铝,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0057] (3):选取厚度为7 μm 的聚乙烯隔膜,孔隙率为38%,透气度为140s/100cc,采用凹版辊涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0058] (4):所述的涂覆膜经水蒸气箱在45 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度80%RH的蒸汽氛围下停留45s缓慢析

出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0059] (5)随后涂覆膜进入纯水槽水洗120s,然后进入75℃的烘箱干燥120s得到涂覆层在2.5μm左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0060] 实施例3

[0061] (1):合成聚酰胺酰亚胺:在氮气环境中,称取5mol偏苯三酸酐和4.9mol六亚甲基二异氰酸酯(HDI)加入反应器中,然后加入95mol N,N-二甲基甲酰胺(DMF)进行机械搅拌30min,待全部溶解后将反应液升温至85℃,反应6小时,然后经水充分清洗得到沉淀物,之后将沉淀物放入100℃真空烘箱中烘干24h,得到聚酰胺酰亚胺固体。

[0062] (2):将1.5kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于45.5kg的N,N-二甲基甲酰胺(DMF),然后添加3kg平均粒径为500nm的二氧化钛,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0063] (3):选取厚度为9μm的聚乙烯隔膜,孔隙率为40%,透气度为150s/100cc,采用刮刀涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0064] (4):所述的涂覆膜经水蒸气箱在50℃、湿度85%RH的蒸汽氛围下停留60s缓慢析出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0065] (5)随后涂覆膜进入纯水槽水洗180s,然后进入80℃的烘箱干燥240s得到涂覆层在3μm左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0066] 实施例4

[0067] (1):聚酰胺酰亚胺的合成工艺和用量与实施例1一样。

[0068] (2):将4kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于42kg的N-甲基吡咯烷酮(NMP),然后添加4kg平均粒径为600nm的二氧化硅,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0069] (3):选取厚度为12μm的聚乙烯隔膜,孔隙率为44%,透气度为180s/100cc,采用窄缝涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0070] (4)所述的涂覆膜经水蒸气箱在60℃、湿度90%RH的蒸汽氛围下停留120s缓慢析出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0071] (5)随后涂覆膜进入纯水槽水洗240s,然后进入85℃的烘箱干燥240s得到涂覆层在4μm左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0072] 实施例5

[0073] (1):聚酰胺酰亚胺的合成工艺和用量与实施例2一样。

[0074] (2):将2kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于44kg的N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),然后添加4kg平均粒径为800nm的氧化铝,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0075] (3):选取厚度为12μm的聚丙烯隔膜,孔隙率为44%,透气度为170s/100cc,采用窄缝涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0076] (4):所述的涂覆膜经水蒸气箱在65℃、湿度90%RH的蒸汽氛围下停留120s缓慢析

出涂层,聚酰胺酰亚胺微孔层逐步形成;

[0077] (5):随后涂覆膜进入纯水槽水洗300s,然后进入90℃的烘箱干燥300s得到涂覆层在6 μ m左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0078] 对比例1

[0079] (1):聚酰胺酰亚胺的合成工艺和用量与实施例1一样。

[0080] (2):将2kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于46kg的N-甲基吡咯烷酮(NMP),然后添加2kg平均粒径为200nm的氧化铝,经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0081] (3):选取厚度为7 μ m的聚乙烯隔膜,孔隙率为38%,透气度为140s/100cc,采用凹版辊涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0082] (4):制备的涂覆膜进入纯水槽水洗180s,然后进入65℃的烘箱干燥60s得到涂覆层在2 μ m左右的聚酰胺酰亚胺复合隔膜。

[0083] 对比例2

[0084] (1):聚酰胺酰亚胺的合成工艺和用量与实施例1一样。

[0085] (2):将4kg聚酰胺酰亚胺固体溶解于46kg的N-甲基吡咯烷酮(NMP),经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0086] (3):选取厚度为7 μ m的聚乙烯隔膜,孔隙率为38%,透气度为140s/100cc,采用凹版辊涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液得到涂覆膜。

[0087] (4):制备的涂覆膜经水蒸气箱在45℃、湿度80%RH的蒸汽氛围下停留60s;

[0088] (5):随后涂覆膜进入纯水槽水洗120s,然后进入75℃的烘箱干燥120s得到涂覆层在2.5 μ m左右的高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜。所述的水槽共3节,均装有纯水,从第3级向前溢流。

[0089] 对比例3

[0090] (1):将4kg平均粒径为350nm的氧化铝分散于46kg的N-甲基吡咯烷酮(NMP),经过高速分散30min,在500目过滤网进行过滤,随后脱泡1h得到涂膜液。

[0091] (2):选取厚度为7 μ m的聚乙烯隔膜,孔隙率为38%,透气度为140s/100cc,采用凹版辊涂布方式在基膜的一侧涂覆上述涂膜液。

[0092] (3):然后进入75℃的烘箱干燥60s得到涂覆层在2 μ m左右氧化铝涂覆隔膜。

[0093] 对比例4

[0094] (1):隔膜仅由厚度为7 μ m的聚乙烯隔膜构成,孔隙率为38%,透气度为140s/100cc。

[0095] 将本发明实施例和对比例的隔膜,分别进行厚度、透气值、热收缩、吸液保液和接触角的测试,测试结果如表1所示。厚度按照GB/T6672-2001规定的方法进行测试,透气值按照GB/1038规定的方法进行测试,热收缩按照GB/T12027-2004规定的方法进行测试,接触角测试按照企业标准。透气值增值是隔膜相对于基膜的透气值变化,130℃1h后的厚度透气值增值是相对于热处理前隔膜的透气值变化,130℃1h后的相对基膜单位厚度透气值增值是相对于未热处理的基膜的单位厚度透气值变化。

[0096] 实施例4制备的聚酰胺酰亚胺复合隔膜的扫描电镜图及在130℃环境下1h后的扫

描电镜图见图3和4所示,实施例2制备的聚酰胺酰亚胺复合隔膜与水的接触角图片见图5,对比例4制备的PE隔膜与水的接触角图片见图6。

[0097] 性能测试结果显示:该高耐热聚酰胺酰亚胺复合隔膜的单位厚度透气值增值为18~79s/100cc/ μm ;130℃处理60min,横向TD热收缩率为0.2%~2.1%,纵向MD热收缩率为0.4%~2.5%;130℃1h后透气值增值为20~35s/100cc;130℃1h后的相对基膜单位厚度透气值增值为22~84s/100cc/ μm ;吸液率为123%~195%;保液率为85%~133%;接触角为29.6~34.6°,各实施例具体测试结果见表1。

[0098] 通过对比实施例和对比例可发现,实施例的隔膜热收缩后机械性能好,吸液保液率高,接触角小。实施例的隔膜在130℃1h处理后,其相对于基膜的单位厚度透气度增值显著降低,说明本发明制备的隔膜不仅透气性好,并且在高温条件下仍能保持优秀的透气性能。

[0099]

表1: 实施例1-5和对比例1-3隔膜测试结果对比情况

	样品厚度 (μm)	涂层厚度 (μm)	透气值增值 (s/100cc)	单位厚度透气值增值 (s/100cc/ μm)	热收缩 130℃ 1h (%)		130℃ 1h 后的透气值增值 (s/100cc)	130℃ 1h 后的相对基膜单位厚度透气值增值 (s/100cc/ μm)	吸液率 (%)	保液率 (%)	接触角 (°)
					MD	TD					
实施例 1	7.2	2.1	61	29	2.5	2.1	35	46	125	85	34.2
实施例 2	9.6	2.5	85	34	2.0	1.5	31	46	185	120	29.9
实施例 3	12.0	3.0	95	32	1.2	0.5	26	40	123	90	36.7
实施例 4	16.2	4.1	325	79	0.5	0.3	20	84	135	90	34.6
实施例 5	18.5	6.4	118	18	0.4	0.2	21	22	195	133	29.6
对比例 1	9.1	2.0	788	394	2.6	2.6	38	413	103	72	37.2
对比例 2	9.6	2.5	3429	1372	2.3	2.0	37	1386	81	62	45.2
对比例 3	9.0	1.9	25	13	5.5	3.2	175	105	90	75	65.2
对比例 4	7.1	0	0	/	18	10	480	/	85	66	122.2



图1

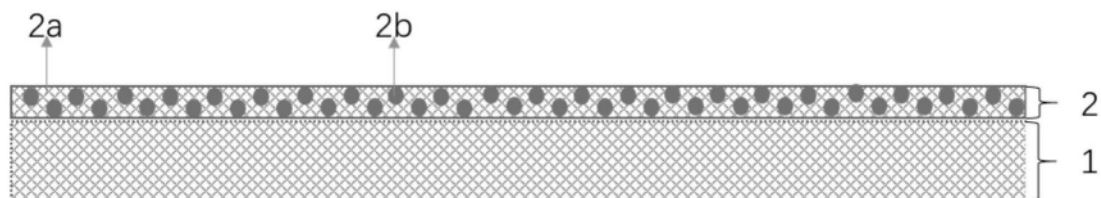


图2

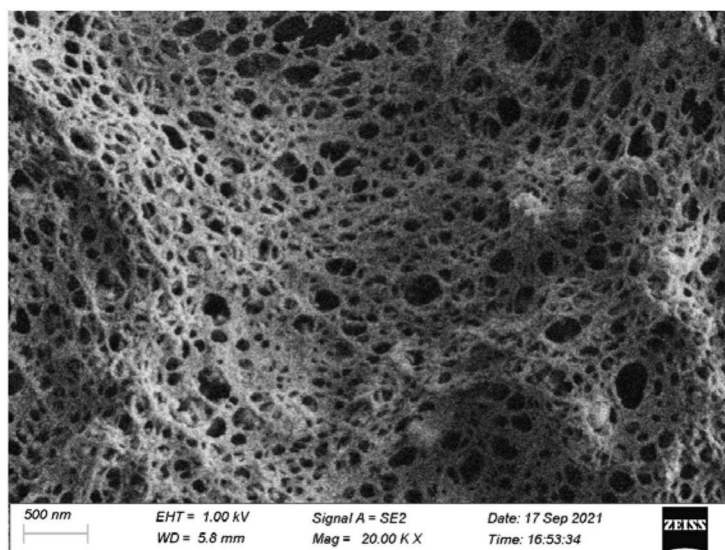


图3

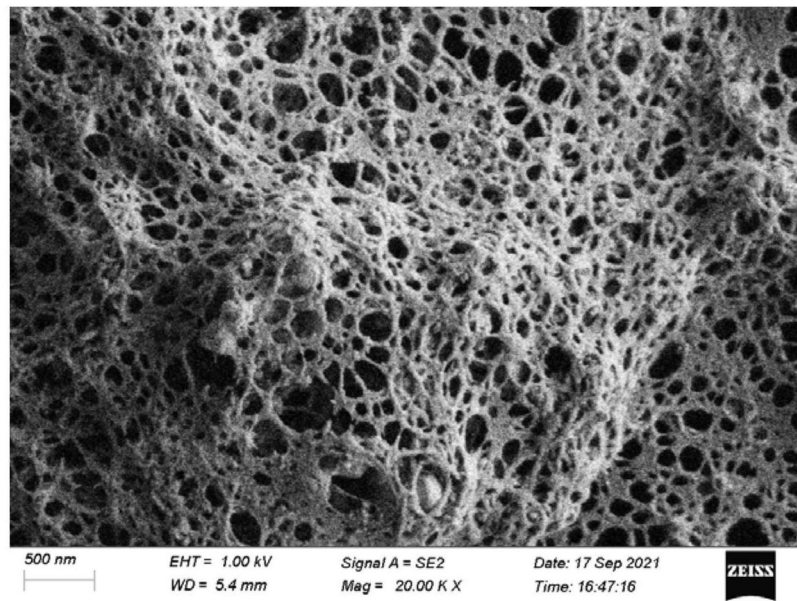


图4

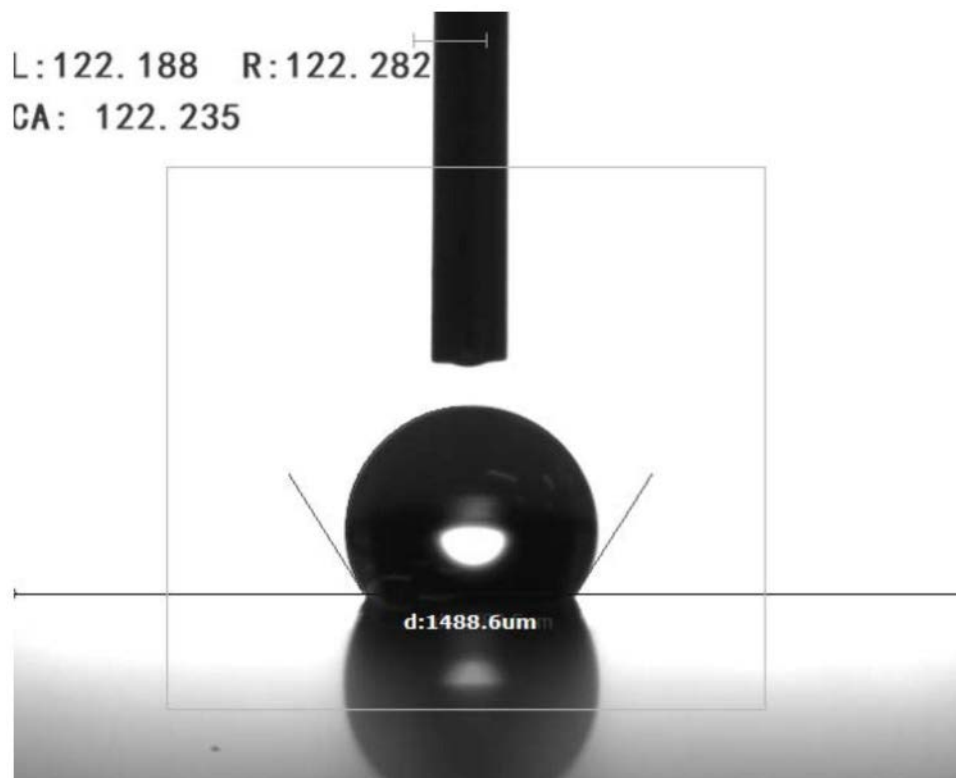


图5

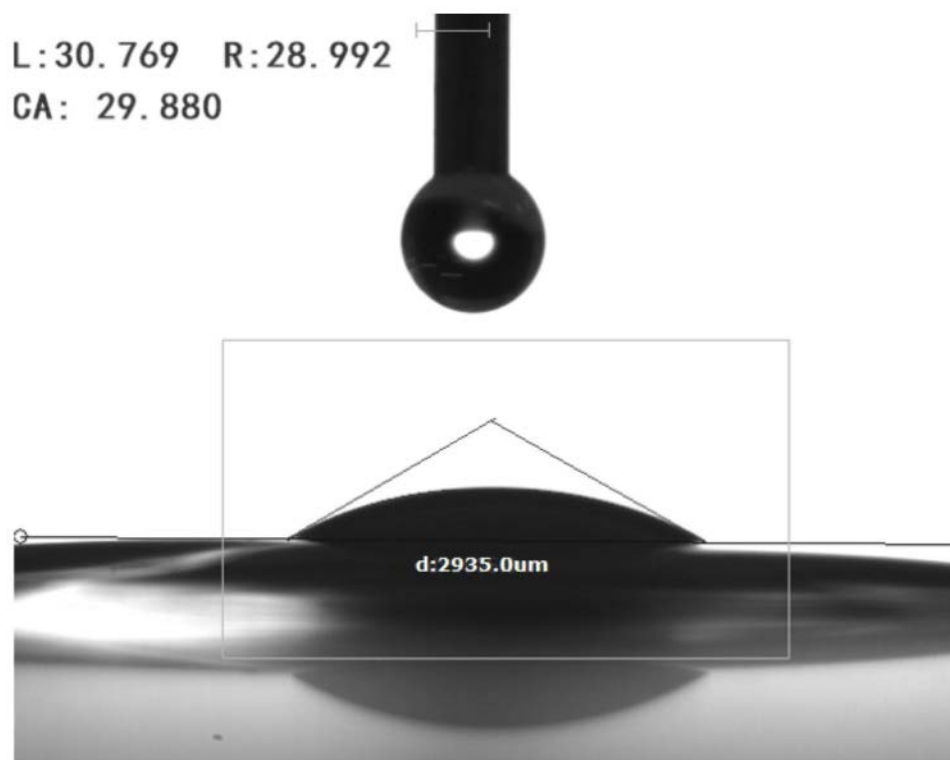


图6