

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810028250.0

[51] Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

B29C 55/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 8 日

[11] 公开号 CN 101280085A

[51] Int. Cl. (续)

B29L 7/00 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

[22] 申请日 2008.5.23

[21] 申请号 200810028250.0

[71] 申请人 佛山塑料集团股份有限公司

地址 528000 广东省佛山市禅城区汾江中路
82 号

[72] 发明人 沈 勇 吴耀根 蔡朝辉

[74] 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理有限公司

代理人 郭晓桂

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种多孔薄膜材料的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种多孔隔膜材料的制备方法，其通过将连续相树脂材料与分离相树脂材料以及其它助剂均匀混合制造共混料，而后将共混料制成薄膜片材，再对薄膜片材进行拉伸相分离处理，使片材中的连续相树脂材料的分子与分离相树脂材料的分子间的连接处断裂产生间隙孔，而制得。其工艺简单、加工工序较少、生产成本低、效率高。片材内的不同相树脂材料分子分布均匀，通过物理拉伸片材使片材中不同相材料的分子间连接处发生断裂产生间隙孔，其产生的间隙孔分布均匀、孔形结构良好、力学性能好。

1、一种多孔薄膜材料的制备方法，包括下诉顺序的步骤：

①将连续相树脂材料 50%~90%，分离相树脂材料 10%~50%，以及其它助剂 0%~2.5%匀混合，制造共混料；

②将所得的共混料制成薄膜片材；

③将制得的薄膜片材进行拉伸相分离处理，即对薄膜片材进行单向或双向拉升，使片材中的连续相树脂材料的分子与分离相树脂材料的分子间的连接处发生断裂，产生间隙，从而制备得到多孔薄膜材料。

2、根据权利要求1所述的多孔薄膜材料的制备方法，其特征在于：步骤①所得的共混料是由连续相树脂材料 PP（聚丙烯）按 60%的重量百分比，分离相树脂材料 LDPE（低密度聚乙烯）和 PA6（尼龙6）分别按 10%和 30%的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂按 1%的重量百分比均匀混合而得

3、根据权利要求1所述的多孔薄膜材料的制备方法，其特征在于：步骤①所得的共混料是由连续相树脂材料 PP（聚丙烯）按 75%的重量百分比，分离相树脂材料 LDPE（低密度聚乙烯）按 25%和的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂按 1%的重量百分比均匀混合而得。

4、根据权利要求1所述的多孔薄膜材料的制备方法，其特征在于：步骤①所得的共混料是由连续相树脂材料 LLDPE（线型低密度聚乙烯）按 70%的重量百分比，分离相树脂材料 PP（聚丙烯）和 HDPE（高密度聚乙烯）分别按 20%和 10%的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂按 1%的重量百分比均匀混合而得。

5、根据权利要求1所述的多孔薄膜材料的制备方法，其特征在于：步骤①所得的共混料是由连续相树脂材料 PP（聚丙烯）按 80%的重量百分比，分离相树脂材料 PS（聚苯乙烯）分别按 20%的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂按 1%的重量百分比均匀混合而得。

- 6、根据权利要求1所述的多孔薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤①所得的共混料是由连续相树脂材料 HDPE (高密度聚乙烯) 按 50% 的重量百分比,分离相树脂材料 LLDPE (线型低密度聚乙烯) 和 PS (聚苯乙烯) 分别按 10% 和 40% 的重量百分比,以及其它助剂抗氧剂按 1% 的重量百分比均匀混合而得。
- 7、根据权利要求1至7种任何一项所述的多孔薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤②制得膜片材料厚为 300~450um,膜宽为 0.2~1m;步骤③将步骤②制得的薄膜片材双向拉伸,其先纵向拉伸,拉伸温度为 90~130℃,拉伸倍数为 2.0~5.0 倍,再横向拉伸,拉伸温度为 100~150℃,拉伸倍数为 5.0~10.0 倍。
- 8、根据权利要求1至7种任何一项所述的多孔薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤②制得膜片材料厚为 200~500um,膜宽为 0.2~1m;步骤③将薄膜片材的双向拉伸,其纵向拉伸温度为 110℃,拉伸倍数为 3.5 倍,横向拉伸温度为 130℃,拉伸倍数为 8.5 倍。
- 9、根据权利要求1至7种任何一项所述的多孔薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤②将步骤①制得的共混料,从模口挤出,通过温度为 20~60℃的急冷辊,冷却制成厚度为 500~650um 的片材,再分别通过纵向拉伸及横向拉伸,制得厚度为 300~450um、宽度为 0.2~1m 的薄膜片材;步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸,拉伸温度为 90~130℃,拉伸倍数为 2.0~5.0 倍拉伸后,再在经横向拉伸,拉伸温度为 100~150℃,拉伸倍数为 5.0~10.0 倍。
- 10、根据权利要求1至7种任何一项所述的多孔薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤②将步骤①制得的共混料,从模口挤出,通过温度为 20~60℃的急冷辊,冷却制成厚度为 0.5mm 的片材,再分别通过纵向拉伸及横向拉伸,制得厚度为 300~450um、宽度为 0.2~1m 的薄膜片材;步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸,拉伸温度为 110℃,拉伸倍数为 3.5 倍拉伸后,再在经横向拉伸,拉伸温度为 130℃,拉伸倍数为 5.5 倍。

一种多孔薄膜材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有多孔结构的薄膜的制备方法，特别涉及一种锂离子电池用的多孔薄膜材料的制备方法。

背景技术

高分子锂离子电池的隔膜是一种具有多孔结构的高分子薄膜材料，其可为电池中的锂离子提供离子通道，可提高锂离子电池的循环充放电时间，在一定程度上提高锂离子电池的比容量，并可起到保护锂离子电池安全使用的作用。

目前，高分子锂电池多孔隔膜的制造方法主要有干法和湿法两种。干法，在薄膜片材内添加成核剂，经 β 成核后，对薄膜片材经双向或者单向拉伸，引起 β 晶核的塌陷成孔而制得。其制得的薄膜材料，力学性能较差、孔形结构不好、多位细长、且结构较为混乱，同时制造设备和工艺也较为复杂。

湿法，通过将聚合物均树脂与部分溶剂混合形成均相体系，再将其中的溶剂抽提掉成孔而制得。此法加工工艺流程长、工序复杂，且产品孔径较大、孔形结构混乱无序。此外，生产过程中需采用大量的挥发性溶剂，污染环境。

发明内容

本发明的目的在于提供一种力学性能优良、孔分布均匀、孔形结构良好、生产工艺简单，且较环保的多孔薄膜材料的制备方法。

一种多孔隔膜材料的制备方法，包括下述顺序的步骤：

①将连续相树脂材料 50%~90%，分离相树脂材料 10%~50%，以及其它助剂 0%~2.5%匀混合，制造共混料；

②将所得的共混料制成薄膜片材；

③将制得的薄膜片材进行拉伸相分离处理，即对薄膜片材进行单向或双向拉升，使片材中的连续相树脂材料的分子与分离相树脂材料的分子间的连接处发生断裂，产生间隙，从而制得多孔薄膜材料。

本发明所述的多孔薄膜材料的制备方法，工艺简单、加工工序少、生产成本低、效率高。其通过物理拉伸片材，使片材中不同相材料的分子间发生断裂产生间隙孔，片材由连续相树脂材料和分离相树脂材料均匀混合后制得，片材内的不同相树脂材料分子分布较均匀，因而拉伸后断裂产生的间隙孔分布均匀、孔形结构良好、力学性能好。同时，薄膜材料的生产过程中不需要使用挥发性溶剂，因而也更加环保。

具体实施方式

实施例 1，一种多孔薄膜材料的制备方法，包括下述顺序的步骤：

①将连续相树脂材料 HDPE（高密度聚乙烯）按 60% 的重量百分比，分离相树脂材料 PP（聚丙烯）按 40% 的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂 1010 按 1% 的重量百分比均匀混合，制造共混料；

②将所得的共混料制成薄膜片材；

③将制得的薄膜片材进行拉伸相分离处理，即对薄膜片材进行单向或双向拉升，使片材中的连续相树脂材料的分子与分离相树脂材料的分子间的连接处发生断裂，产生间隙，从而制备得到多孔隔膜材料。

其中，步骤①制备共混料可使用密炼机、开炼机，也可使用双螺杆挤出机成型。在上述成型方法中，将连续相树脂材料 HDPE（高密度聚乙烯）与分离相树脂材料 PP（聚丙烯），以及抗氧剂，加入到成型设备中共混造粒制备共混料。

为使得到的共混料更均匀，采用双螺杆挤出机成型较佳，特别是采用长径比 ≥ 25 （通常为 25~45）的双螺杆挤出机来处理尤佳。

步骤②制备薄膜片材可使用吹膜法，也可使用流涎法，尤其是可以使用双向拉伸法。

使用吹膜法时，将步骤①所制得的共混料加入挤出机中，共混料经挤出机熔融挤出后，通过口模形成膜管；膜管经风环鼓入压缩空气，使膜管吹胀，再通过定型框使之冷却定型，而后用人字板压平膜管，即制得所要求厚度及宽幅的膜片材。

使用流涎法时，将步骤①制得的共混料加入到挤出机中，经挤出机塑化熔融后熔体经模头流涎铸片，再经急冷辊冷却，即成型为所需要的薄膜片材。

使用双向拉伸法时，将步骤①制得的共混料加入到挤出机中，经流涎冷却铸片后预热，然后分别进行纵向拉伸或横向拉伸，经热处理后切边，即制得所需要的薄膜片材；或将步骤①所制得的母料加入到挤出机中，经塑化熔融后通过成型口模挤出成管，经吹胀后纵向拉伸，再经热处理切边，即制得所需要的薄膜片材。

本发明步骤②制成的薄膜片材可为厚度 100~1000 μm ，宽度 300mm~5m 的薄膜片材；较佳的是厚度 500~800 μm 的薄膜片材；该厚度偏差最好控制在 5%以内。

步骤③将制得的薄膜片材在拉伸机上拉伸，使片材中的连续相树脂材料的分子与分离相树脂材料的分子间的连接处发生断裂，产生间隙孔。片材可仅在纵向拉伸机上进行纵向拉伸，也可仅在横向拉伸机上进行横向拉伸，还可双向拉伸（即先在纵向拉伸机上拉伸，又在横向拉伸机上拉伸），如先纵向拉伸再横向拉伸，或先横向拉伸再纵向拉伸，其中，以经双向拉伸为佳。

实施例 2，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 300 μm ，膜宽为 0.2m。其步骤③中薄膜片材经双向拉伸，其先纵向拉伸，拉伸温度为 90℃，拉伸倍数为 2.0 倍，再在经横向拉伸，拉伸温度为 100℃，拉伸倍数为 5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 3，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 375 μm ，

膜宽为 0.6m。其步骤③中薄膜片材经双向拉伸，其先纵向拉伸，拉伸温度为 115℃，拉伸倍数为 3.5 倍，再在经横向拉伸，拉伸温度为 125℃，拉伸倍数为 7.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 4，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 450um，膜宽为 1m。其步骤③中薄膜片材经双向拉伸，其先纵向拉伸，拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 5.0 倍，再在经横向拉伸，拉伸温度为 150℃，拉伸倍数为 10.0 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 5，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 200um，膜宽为 0.2m。步骤③中薄膜片材的双向拉伸的纵向拉伸温度为 110℃，拉伸倍数为 3.5 倍，经横向拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 8.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 6，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 350um，膜宽为 0.6m。步骤③中薄膜片材的双向拉伸的纵向拉伸温度为 110℃，拉伸倍数为 3.5 倍，经横向拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 8.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 7，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②制得膜片材料厚为 500um，膜宽为 1m。步骤③中薄膜片材的双向拉伸的纵向拉伸温度为 110℃，拉伸倍数为 3.5 倍，经横向拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 8.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 8，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②将步骤①制得的共混料，从模口挤出，通过温度为 20℃的急冷辊，冷却制成厚度为 500um 的片材，再分别通过纵向拉伸及横向拉伸，制得厚度为 300um、宽度为 0.2m 的薄膜片材。步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸，拉伸温度为 90℃，拉伸倍数为 2.0 倍拉伸后，

再经横向拉伸，拉伸温度为 100℃，拉伸倍数为 5.0 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 9，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②将步骤①制得的共混料，从模口挤出，通过温度为 40℃的急冷辊，冷却制成厚度为 575um 的片材，再分别通过纵向拉伸及横向拉伸，制得厚度为 375um、宽度为 0.6m 的薄膜片材。步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸，拉伸温度为 110℃，拉伸倍数为 3.5 倍拉伸后，再经横向拉伸，拉伸温度为 125℃，拉伸倍数为 7.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 10，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②将步骤①制得的共混料，从模口挤出，通过温度为 60℃的急冷辊，冷却制成厚度为 650um 的片材，再分别通过纵向拉伸及横向拉伸，制得厚度为 450um、宽度为 1m 的薄膜片材。步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸，拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 5 倍拉伸后，再经横向拉伸，拉伸温度为 150℃，拉伸倍数为 10 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 11，一种多孔薄膜材料的制备方法，其步骤②将步骤①制得的共混料，从模口挤出，通过温度为 40℃的急冷辊，冷却制成厚度为 0.5mm 的片材，再分别通过纵向拉伸及横向拉伸，制得厚度为 375um、宽度为 0.6m 的薄膜片材。步骤③将步骤②制得的薄膜片材经纵向拉伸，拉伸温度为 110℃，拉伸倍数为 3.5 倍拉伸后，再经横向拉伸，拉伸温度为 130℃，拉伸倍数为 5.5 倍。其余与实施例 1 相同。

实施例 12，一种多孔薄膜材料的制备方法，其与实施例 1 不同之处在于其共混料是由连续相树脂材料 PP（聚丙烯）按 60%的重量百分比，分离相树脂材料 LDPE（低密度聚乙烯）和 PA6（尼龙 6）分别按 10%和 30%的重量百分比，以及其它助剂抗氧剂按 1%的重量百分比均匀混合而得，其它与实施例 1 同。

实施例 13, 一种多孔薄膜材料的制备方法, 其与实施例 1 不同之处在于其共混料由连续相树脂材料 PP (聚丙烯) 按 **75%** 的重量百分比, 分离相树脂材料 LDPE (低密度聚乙烯) 按 **25%** 和的重量百分比, 以及其它助剂抗氧剂按 **1%** 的重量百分比均匀混合而得, 其它与实施例 1 同。

实施例 14, 一种多孔薄膜材料的制备方法, 其与实施例 1 不同之处在于其共混料由连续相树脂材料 LLDPE (线型低密度聚乙烯) 按 **70%** 的重量百分比, 分离相树脂材料 PP (聚丙烯) 和 HDPE (高密度聚乙烯) 分别按 **20%** 和 **10%** 的重量百分比, 以及其它助剂抗氧剂按 **1%** 的重量百分比均匀混合而得, 其它与实施例 1 同。

实施例 15, 一种多孔薄膜材料的制备方法, 其与实施例 1 不同之处在于其共混料由连续相树脂材料 PP (聚丙烯) 按 **80%** 的重量百分比, 分离相树脂材料 PS (聚苯乙烯) 分别按 **20%** 的重量百分比, 以及其它助剂抗氧剂按 **1%** 的重量百分比均匀混合而得, 其它与实施例 1 同。

实施例 16, 一种多孔薄膜材料的制备方法, 其与实施例 1 不同之处在于其共混料由连续相树脂材料 HDPE (高密度聚乙烯) 按 **50%** 的重量百分比, 分离相树脂材料 LLDPE (线型低密度聚乙烯) 和 PS (聚苯乙烯) 分别按 **10%** 和 **40%** 的重量百分比, 以及其它助剂抗氧剂按 **1%** 的重量百分比均匀混合而得, 其它与实施例 1 同。