



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102774009 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201210278297. 9

(22) 申请日 2012. 08. 07

(71) 申请人 重庆纽米新材料科技有限责任公司  
地址 401221 重庆市长寿区晏家工业园区齐  
心大道 22 号

(72) 发明人 谢新春 王志春 刘超

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有  
限公司 11275

代理人 赵荣之

(51) Int. Cl.

*B29C 69/00* (2006. 01)

*C08J 9/28* (2006. 01)

*B29K 23/00* (2006. 01)

*B29L 7/00* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

聚烯烃微孔膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚烯烃微孔膜的制备方法,将聚烯烃树脂和成膜溶剂在挤出机中熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;聚烯烃均相熔体从平膜模头挤出成为成型熔体,在成型熔体两表面施加不同的温度场冷却,冷却的同时在厚度方向施加一个剪切力,形成片材;预热片材,对片材进行纵向或双向拉伸,形成微纤化薄膜;用萃取溶剂萃取微纤化薄膜中的成膜溶剂,并干燥,形成微孔膜;预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜。本发明制备的聚烯烃微孔膜的孔径在膜厚度方向变化,具有致密结构层和粗孔径结构层两层结构,该微孔膜具有电解液吸收快、穿刺强度高、受压时透气率变化小等优点,能够满足锂离子电池隔膜的使用要求。

1. 一种聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:
  - (a)、将聚烯烃树脂和成膜溶剂在挤出机中熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;
  - (b)、聚烯烃均相熔体从平膜模头挤出成为成型熔体,在成型熔体两表面施加不同的温度场冷却,冷却的同时在厚度方向施加一个剪切力,形成片材;
  - (c)、预热片材,对片材进行纵向或双向拉伸,形成微纤化薄膜;
  - (d)、用萃取溶剂萃取微纤化薄膜中的成膜溶剂,并干燥,形成微孔膜;
  - (e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。
2. 根据权利要求1所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(b)中,成型熔体的两表面为A面和B面,A面与冷却辊A接触冷却,A面与冷却辊A接触后,B面与冷却辊B接触冷却,冷却辊A的温度低于冷却辊B的温度,并且冷却辊B的线速度高于冷却辊A的线速度。
3. 根据权利要求2所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述冷却辊A的温度为 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊B的温度比冷却辊A的温度高 $5\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊B的线速度比冷却辊A的线速度高 $0.2\sim 2\text{m}/\text{min}$ ;A面与冷却辊A接触冷却 $10\sim 30\text{s}$ ,A面与冷却辊A接触 $2\sim 5\text{s}$ 后,B面与冷却辊B接触冷却。
4. 根据权利要求1、2或3所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或者聚乙烯树脂与聚丙烯树脂的混合物。
5. 根据权利要求4所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述聚乙烯树脂为重均分子量 $5\times 10^5\sim 5\times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯或者重均分子量 $5\times 10^5\sim 5\times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯与重均分子量 $5\times 10^4\sim 5\times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物。
6. 根据权利要求4所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述聚丙烯树脂为重均分子量 $1\times 10^5\sim 1.5\times 10^6$ 的聚丙烯。
7. 根据权利要求4所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述聚乙烯树脂与聚丙烯树脂的混合物中含有占混合物总质量10%以下的三元共聚聚丙烯。
8. 根据权利要求1、2或3所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述成膜溶剂为液体石蜡、固体石蜡、大豆油、花生油、橄榄油、邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯和甘油酯中的一种或几种的混合物;所述萃取溶剂为戊烷、己烷、庚烷、二氯甲烷、四氯化碳、二氧五环、二乙醚、二恶烷和甲基乙基甲酮中的一种或几种的混合物。
9. 根据权利要求1、2或3所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(a)中,聚烯烃树脂和成膜溶剂的配比为 $20\sim 40:60\sim 80$ 。
10. 根据权利要求1、2或3所述的聚烯烃微孔膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(c)中,对片材进行双向拉伸,拉伸温度高于聚烯烃结晶分散温度 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,拉伸倍率为 $3\times 3\sim 10\times 10$ ;所述步骤(e)中,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度高于聚烯烃结晶分散温度 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,拉伸倍率为 $1.1\sim 1.5$ ,热定型温度在聚烯烃结晶分散温度至聚烯烃熔点之间,热定型时间为 $1\sim 10\text{min}$ 。

## 聚烯烃微孔膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚烯烃微孔膜的制备方法,尤其涉及一种适用于锂离子电池隔膜的聚烯烃微孔膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 微孔膜是一种用途十分广泛的过滤介质,根据微孔膜孔径的不同可用于气体分离、反渗透、纳滤、超滤和微滤等。聚烯烃微孔膜由于其低廉的价格、优良的机械性能和耐化学腐蚀性,广泛的应用于电容器隔膜、电池隔膜以及各种分离膜。

[0003] 在公知的技术中,现有的聚烯烃微孔膜的制备方法主要有熔融拉伸法和热致相分离法。熔融拉伸法包括熔融聚合物,挤出成膜,退火增加片晶含量和尺寸,精确的拉伸使其形成致密有序的微孔结构。熔融拉伸法生产的隔膜具有扁长的微孔结构,由于只进行了单向拉伸,隔膜的横向强度比较低。热致相分离法是将高沸点的烃类液体或低分子量的物质与聚烯烃树脂混合,在挤出机中加热熔融,经挤出铸片,降温发生相分离,对片材进行纵向(MDO)或双向拉伸,最后用易挥发的溶剂萃取成孔剂,制备出含有相互贯通的微孔结构的膜材料。

[0004] 隔膜是锂离子电池中的重要组成部分,随着锂离子电池应用领域的拓展,如电动汽车、电动自行车和储能领域等,以及锂离子电池中新的正负电极体系开发,这些锂电池的发展对隔膜的性能提出了更高的要求。由于聚烯烃为憎水性材料,电解液的吸液性较差,随着锂离子电池高容量化的要求,必须改进隔膜的吸液性能;在锂离子电池的充放电过程中,随着锂离子在正负极材料中的插入和脱嵌,正负极材料发生膨胀和收缩,在正负极膨胀和收缩时,隔膜会承受高达每平方厘米几十公斤的压力,此外,电极表面的不光滑,也会导致隔膜受压,隔膜的受压会影响到电池的循环寿命、使用效率和安全特性。随着近年来电池的高容量化、高倍率化和新的电极体系的应用,对电池隔膜的电解液吸液性、耐压性和穿刺强度等提出了更高的要求,而传统工艺制备的微孔膜很难兼顾到这些性能。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种聚烯烃微孔膜的制备方法,该方法制备的聚烯烃微孔膜具有电解液吸收快、穿刺强度高、受压时透气率变化小等优点,能够满足锂离子电池隔膜的使用要求。

[0006] 本发明的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

- (a)、将聚烯烃树脂和成膜溶剂在挤出机中熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;
- (b)、聚烯烃均相熔体从平膜模头挤出成为成型熔体,在成型熔体两表面施加不同的温度场冷却,冷却的同时在厚度方向施加一个剪切力,形成片材;
- (c)、预热片材,对片材进行纵向或双向拉伸,形成微纤化薄膜;
- (d)、用萃取溶剂萃取微纤化薄膜中的成膜溶剂,并干燥,形成微孔膜;
- (e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃

微孔膜。

[0007] 进一步,所述步骤(b)中,成型熔体的两表面为A面和B面,A面与冷却辊A接触冷却,A面与冷却辊A接触后,B面与冷却辊B接触冷却,冷却辊A的温度低于冷却辊B的温度,并且冷却辊B的线速度高于冷却辊A的线速度。

[0008] 进一步,所述冷却辊A的温度为 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊B的温度比冷却辊A的温度高 $5\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊B的线速度比冷却辊A的线速度高 $0.2\sim 2\text{m}/\text{min}$ ;A面与冷却辊A接触冷却 $10\sim 30\text{s}$ ,A面与冷却辊A接触 $2\sim 5\text{s}$ 后,B面与冷却辊B接触冷却。

[0009] 进一步,所述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或者聚乙烯树脂与聚丙烯树脂的混合物。

[0010] 进一步,所述聚乙烯树脂为重均分子量 $5\times 10^5\sim 5\times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯或者重均分子量 $5\times 10^5\sim 5\times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯与重均分子量 $5\times 10^4\sim 5\times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物。

[0011] 进一步,所述聚丙烯树脂为重均分子量 $1\times 10^5\sim 1.5\times 10^6$ 的聚丙烯。

[0012] 进一步,所述聚乙烯树脂与聚丙烯树脂的混合物中含有占混合物总质量10%以下的三元共聚聚丙烯。

[0013] 进一步,所述成膜溶剂为液体石蜡、固体石蜡、大豆油、花生油、橄榄油、邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯和甘油酯中的一种或几种的混合物;所述萃取溶剂为戊烷、己烷、庚烷、二氯甲烷、四氯化碳、二氧五环、二乙醚、二恶烷和甲基乙基甲酮中的一种或几种的混合物。

[0014] 进一步,所述步骤(a)中,聚烯烃树脂和成膜溶剂的配比为 $20\sim 40:60\sim 80$ 。

[0015] 进一步,所述步骤(c)中,对片材进行双向拉伸,拉伸温度高于聚烯烃结晶分散温度 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,拉伸倍率为 $3\times 3\sim 10\times 10$ ;所述步骤(e)中,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度高于聚烯烃结晶分散温度 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,拉伸倍率为 $1.1\sim 1.5$ ,热定型温度在聚烯烃结晶分散温度至聚烯烃熔点之间,热定型时间为 $1\sim 10\text{min}$ 。

[0016] 本发明的有益效果在于:本发明在成型熔体的两表面施加不同的温度场冷却,导致熔体在厚度方向产生温度差,从而控制相分离的程度,快速冷却面形成致密结构层,慢速冷却面形成粗孔径结构层,而冷却的同时在厚度方向施加一个剪切力,剪切力可以扩大粗孔径结构层的孔径和控制粗孔径结构层的厚度,同时可使微孔膜在膜厚度方向产生一定程度的分子取向,提高微孔膜的穿刺强度。

[0017] 因此,本发明制备的聚烯烃微孔膜的孔径在膜厚度方向变化,具有致密结构层和粗孔径结构层两层结构,其中致密结构层的平均孔径为 $0.05\sim 0.08\mu\text{m}$ ,粗孔径结构层的平均孔径为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ,且粗孔径结构层的厚度是致密结构层的厚度的 $2\sim 5$ 倍;该微孔膜具有电解液吸收快、穿刺强度高、受压时透气率变化小等优点,能够满足锂离子电池隔膜的使用要求。

## 具体实施方式

[0018] 以下将对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0019] 实施例1

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

(a)、25 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ )中,加入 0.025 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯}和 0.5 质量份的成核剂二氧化硅粉末,然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中,75 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入,在 210°C、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 18°C 的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 3s 后, B 面与调温至 25°C 的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 1.2m/min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却,形成片材;

(c)、预热片材,对片材进行先纵向后横向的双向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 5×5,形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡,并干燥,形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 1.2,热定型温度 122°C,热定型时间为 2min,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0020] 实施例 2

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

(a)、10 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1.5 \times 10^6$ )、17 质量份的聚丙烯(重均分子量  $2.5 \times 10^5$ )和 3 质量份的三元共聚聚丙烯(重均分子量  $1 \times 10^5$ )中,加入 0.03 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯}和 0.6 质量份的成核剂二氧化硅粉末,然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中,70 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入,在 235°C、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 20°C 的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 3s 后, B 面与调温至 25°C 的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 1.2m/min, B 面离开冷却辊 B 后用冷却空气冷却,冷却空气温度为  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ,冷却空气量为 120ml/m<sup>2</sup>,形成片材;

(c)、预热片材,对片材进行先纵向后横向的双向拉伸,拉伸温度 138°C,拉伸倍率为 5×5,形成微纤化薄膜;

(d)、用己烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡,并干燥,形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度 138°C,拉伸倍率为 1.5,热定型温度 145°C,热定型时间为 2min,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0021] 实施例 3

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

(a)、12 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1.5 \times 10^6$ )和 15 质量份的高密度聚乙烯(重均分子量  $4 \times 10^5$ )中,加入 0.027 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯}和 0.54 质量份的成核剂二氧化硅粉末,然后加入

双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中,73 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入,在 210°C、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 20°C 的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 25s, A 面与冷却辊 A 接触 4s 后, B 面与调温至 25°C 的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 1.2m/min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却,形成片材;

(c)、预热片材,对片材进行先纵向后横向的双向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 5×5,形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡,并干燥,形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 1.5,热定型温度 122°C,热定型时间为 2min,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0022] 实施例 4

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

(a)、28 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1.2 \times 10^6$ )中,加入 0.028 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯}和 0.56 质量份的成核剂二氧化硅粉末,然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中,72 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入,在 210°C、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 20°C 的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 4s 后, B 面与调温至 32°C 的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 1.2m/min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却,形成片材;

(c)、预热片材,对片材进行先纵向后横向的双向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 5×5,形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡,并干燥,形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜,二次拉伸并热定型该微孔膜,二次拉伸为单向横向拉伸,拉伸温度 118°C,拉伸倍率为 1.2,热定型温度 125°C,热定型时间为 2min,形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0023] 实施例 5

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法,包括如下步骤:

(a)、28 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ )中,加入 0.028 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯}和 0.56 质量份的成核剂二氧化硅粉末,然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中,72 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入,在 210°C、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 20°C 的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 3s 后, B 面与调温至 32°C 的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 2.0m/

min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却, 形成片材;

(c)、预热片材, 对片材进行先纵向后横向的双向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 5×5, 形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡, 并干燥, 形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜, 二次拉伸并热定型该微孔膜, 二次拉伸为单向横向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 1.5, 热定型温度 125℃, 热定型时间为 3min, 形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0024] 实施例 6

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法, 包括如下步骤:

(a)、12 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ ) 和 15 质量份的高密度聚乙烯(重均分子量  $4 \times 10^5$ ) 中, 加入 0.027 质量份的抗氧化剂 1010 { 四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯 } 和 0.54 质量份的成核剂二氧化硅粉末, 然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52) 中, 73 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入, 在 210℃、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体, 用调温至 25℃ 的冷却辊 A 引出成型熔体, 成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 5s 后, B 面与调温至 32℃ 的冷却辊 B 接触冷却, 冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 2.0m/min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却, 形成片材;

(c)、预热片材, 对片材进行先纵向后横向的双向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 5×5, 形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡, 并干燥, 形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜, 二次拉伸并热定型该微孔膜, 二次拉伸为单向横向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 1.2, 热定型温度 126℃, 热定型时间为 5min, 形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0025] 实施例 7

本实施例的聚烯烃微孔膜的制备方法, 包括如下步骤:

(a)、32 质量份的均聚聚丙烯(重均分子量  $4.5 \times 10^5$ ) 中, 加入 0.032 质量份的抗氧化剂 1010 { 四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯 } 和 0.64 质量份的成核剂二氧化硅粉末, 然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52) 中, 68 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入, 在 235℃、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体, 用调温至 15℃ 的冷却辊 A 引出成型熔体, 成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 5s 后, B 面与调温至 28℃ 的冷却辊 B 接触冷却, 冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 2.0m/min, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却, 形成片材;

(c)、预热片材, 对片材进行先纵向后横向的双向拉伸, 拉伸温度 150℃, 拉伸倍率为 5×5, 形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡, 并干燥, 形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜, 二次拉伸并热定型该微孔膜, 二次拉伸为单向横向拉伸, 拉伸温度

150℃, 拉伸倍率为 1.2, 热定型温度 155℃, 热定型时间为 5min, 形成孔径在膜厚度方向变化的聚烯烃微孔膜。

#### [0026] 比较例 1

比较例 1 的聚烯烃微孔膜的制备方法, 包括如下步骤:

(a)、25 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ )中, 加入 0.025 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯} 和 0.5 质量份的成核剂二氧化硅粉末, 然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中, 75 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入, 在 210℃、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体, 用调温至 22℃的冷却辊 A 引出成型熔体, 成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却, B 面直接暴露于环境温度中, 自然冷却, 形成片材;

(c)、预热片材, 对片材进行先纵向后横向的双向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为  $5 \times 5$ , 形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡, 并干燥, 形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜, 二次拉伸并热定型该微孔膜, 二次拉伸为单向横向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 1.2, 热定型温度 122℃, 热定型时间为 2min。

#### [0027] 比较例 2

比较例 2 的聚烯烃微孔膜的制备方法, 包括如下步骤:

(a)、25 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ )中, 加入 0.025 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯} 和 0.5 质量份的成核剂二氧化硅粉末, 然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中, 75 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入, 在 210℃、100r/min 条件下熔融混炼配制成聚烯烃均相熔体;

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体, 用调温至 22℃的冷却辊 A 引出成型熔体, 成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s, A 面与冷却辊 A 接触 3s 后, B 面与调温至 25℃的冷却辊 B 接触冷却, 冷却辊 B 的线速度与冷却辊 A 的线速度相同, B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却, 形成片材;

(c)、预热片材, 对片材进行先纵向后横向的双向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为  $5 \times 5$ , 形成微纤化薄膜;

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡, 并干燥, 形成微孔膜;

(e)、预热微孔膜, 二次拉伸并热定型该微孔膜, 二次拉伸为单向横向拉伸, 拉伸温度 118℃, 拉伸倍率为 1.2, 热定型温度 122℃, 热定型时间为 2min。

#### [0028] 比较例 3

比较例 3 的聚烯烃微孔膜的制备方法, 包括如下步骤:

(a)、25 质量份的超高分子量聚乙烯(重均分子量  $1 \times 10^6$ )中, 加入 0.025 质量份的抗氧化剂 1010{四[甲基- $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯} 和 0.5 质量份的成核剂二氧化硅粉末, 然后加入双螺杆挤出机(直径 110mm, L/D=52)中, 75 质量份的液体石蜡通过计量泵从双螺杆挤出机中间注入, 在 210℃、100r/min 条件下熔融混炼配制成

聚烯烃均相熔体；

(b)、聚烯烃均相熔体从挤出机前端的平膜模头挤出成为成型熔体,用调温至 17℃的冷却辊 A 引出成型熔体,成型熔体的 A 面与冷却辊 A 接触冷却 30s,A 面与冷却辊 A 接触 3s 后,B 面与调温至 25℃的冷却辊 B 接触冷却,冷却辊 B 的线速度比冷却辊 A 的线速度高 1.2m/min,B 面离开冷却辊 B 后对其进行自然冷却,形成片材；

(c)、预热片材,对片材进行先纵向后横向的双向拉伸,拉伸温度 118℃,拉伸倍率为 5×5,形成微纤化薄膜；

(d)、用二氯甲烷萃取微纤化薄膜中的液体石蜡,并干燥,形成微孔膜；干燥后不进行二次拉伸和热定型处理。

[0029] 利用以下方法测定上述各例中得到的各聚烯烃微孔膜的物理性能。结果如表 1 所示。

[0030] 厚度 :按 GB/T 6672-2001 执行。

[0031] 热收缩率 :按 GB/T12027-2004 执行。

[0032] 拉伸强度 :按 GB/T1040. 3-2006 执行。

[0033] 穿刺强度 :按 ASTM D4833-07 执行,测定用前端为球面的直径 1mm 的针。

[0034] 压缩性能 :在具有高平滑的一对压板之间夹持微孔膜样品,在 2.2Mpa 的压力下,在 90℃对其加热压缩 5min,厚度变化率是以设压缩前膜厚为 100% 的情况下计算出的。

[0035] 孔结构测试 :对将微孔膜的厚度方向截面的透射电子显微镜(TEM)照片(10000 倍)中的全部厚度 x 面方向 20 μ m 的区域 A 分割成厚度方向每 2 μ m 得到的各矩形区域(对应膜厚度总合为 8 ~ 12 个)中的 5 个细孔,测定最长部的间隔(最大外接圆的直径)与最短部的间隔(最大内接圆的直径),进行算术平均,作为各矩形区域的平均孔直径。将得到的平均孔直径为 0.05 ~ 0.08 μ m 的矩形区域 B 作为致密结构层结构,算术平均全部矩形区域 B 的平均孔直径,作为致密结构层的平均孔径。将区域 A 中矩形区域 B 以外的矩形区域 C 作为粗孔径结构层,算术平均全部矩形区域 C 的平均孔直径,作为粗孔径结构层的平均孔径。平均孔直径的比由式 : (粗孔径结构层平均孔直径) / (致密结构层平均孔直径) 求得。将全部的矩形区域 B 的总厚度设为致密结构层厚度,将全部矩形区域 C 的总厚度设为粗孔径结构层的厚度,厚度的比由式 : (粗孔径结构层厚度) / (致密结构层厚度) 求得。

[0036] 电解液吸收 :微孔膜裁剪成 50mmL×10mmW 的样条,放入盛电解液的烧杯中(电解质 :LiPF<sub>6</sub>,电解质浓度 :1mol/L,溶剂 :碳酸亚乙酯 / 碳酸二甲酯 =3/7 (容积比)),微孔膜样条一端垂直浸入电解液中,浸入高度为 10mm,10min 后测量电解液液面以上样条吸收电解液的长度,测试温度 25℃。

[0037] 表 1

例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
物理性能					
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	19.6	20.5	20.1	20.1	19.8
透气度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ )	242	273	282	235	237
孔隙率 (%)	47	42	43	47	46
穿刺强度 ( $\text{g}/20\mu\text{m}$ )	590	512	498	621	643
拉伸强度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )					
MD	198	179	207	217	185
TD	123	115	136	109	110
热收缩率 (%) (95°C 2h)					
MD	2.2	1.7	1.9	1.4	1.1
TD	1.3	1.0	0.8	0.8	0.7
粗孔径结构层平均孔直径 ( $\mu\text{m}$ )	0.125	0.118	0.125	0.145	0.160
致密结构层平均孔直径 ( $\mu\text{m}$ )	0.064	0.065	0.070	0.074	0.075
粗结构层厚度/致密结构层厚度	5/2	5/2	7/3	7/3	4/1
耐压缩性					
膜厚度变化 (%)	-11	-12	-15	-18	-9
透气度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	471	507	501	540	472
电解液吸液高度 (10min, 25°C)	9mm	7mm	8mm	11mm	13mm

表 1 续

例	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3
物理性能					
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	20.3	20.9	20.5	20.1	23.5
透气度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3/20\mu\text{m}$ )	228	258	320	298	998
孔隙率 (%)	44	39	41	42	29
穿刺强度 ( $\text{g}/20\mu\text{m}$ )	578	517	439	418	391
拉伸强度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )					
MD	168	184	172	198	128
TD	98	81	103	112	65
热收缩率 (%) (95 $^{\circ}\text{C}$ 2h)					
MD	1.0	0.3	1.7	1.9	7.2
TD	0.2	0.0	1.2	1.1	5.7
粗孔径结构层平均孔直径 ( $\mu\text{m}$ )	0.195	0.182	0.130	0.109	0.079
致密结构层平均孔直径 ( $\mu\text{m}$ )	0.082	0.071	0.065	0.072	0.051
粗结构层厚度/致密结构层厚度	4/1	4/1	1/1	1/3	/
耐压缩性					
膜厚度变化 (%)	-10	-7	-29	-27	-19
透气度 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	479	527	998	1120	1585
电解液吸液高度 (10min, 25 $^{\circ}\text{C}$ )	15mm	13mm	3.5mm	2.9mm	1.1mm

从表 1 的测试结果可以看出,本发明制备的聚烯烃微孔膜的孔径在膜厚度方向变化,具有致密结构层和粗孔径结构层两层结构,其中致密结构层的平均孔径为 0.05 ~ 0.08  $\mu\text{m}$ ,粗孔径结构层的平均孔径为 0.1 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ ,且粗孔径结构层的厚度是致密结构层的厚度的 2 ~ 5 倍;并且将实施例 1-7 与比较例 1-3 相比,实施例 1-7 制备的聚烯烃微孔膜电解液吸收更快、穿刺强度更高。

[0038] 本发明步骤(b)中,冷却成型熔体的方法可以是冷风、冷水、冷却辊等,优选冷却辊冷却;冷却辊 A 的温度优选 15 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选 15 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊 B 的温度优选比冷却辊 A 的温度高 5 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ ,冷却辊 A 快速熔体 A 面形成致密结构层,冷却辊 B 慢速冷却熔体 B 面形成粗孔径结构层;为了在冷却的同时施加剪切力,通过控制冷却辊 B 的线速度,来控制施加在熔体上的剪切,冷却辊 B 的线速度优选比冷却辊 A 的线速度高 0.2~2m/min,更优选高 0.8 ~ 2.0m/min,冷却辊 A 和冷却辊 B 的速差过小的话,无法达到控制粗孔径结构层和致密结构层厚度差的效果,过大的速度差会损坏片材的表观,甚至破坏片材;冷却辊 A 与冷却辊 B 反向运转,冷却辊 A 的转速根据均相熔体的速度确定,以均相熔体流出速度的 1.2 ~ 1.8 倍为宜;A 面与冷却辊 A 接触冷却时间优选 10~30s,更优选 15 ~ 30s, A 面与冷却辊 A 接触 2~5s 后,优选 3 ~ 4s 后, B 面与冷却辊 B 接触冷却。

[0039] 本发明中,聚烯烃树脂可以为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或者聚乙烯树脂与聚丙烯

树脂的混合物；聚乙烯树脂优选重均分子量 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯或者重均分子量 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ 的超高分子量聚乙烯与重均分子量 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 的高密度聚乙烯的混合物；聚丙烯树脂优选重均分子量 $1 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ 的聚丙烯；如果聚烯烃树脂为聚乙烯树脂与聚丙烯树脂的混合物，混合物中需加入占混合物总质量 10% 以下的三元共聚聚丙烯。

[0040] 本发明中，成膜溶剂可以为液体石蜡、固体石蜡、大豆油、花生油、橄榄油、邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二辛脂、邻苯二甲酸二丁酯和甘油酯中的一种或几种的混合物；萃取溶剂可以为戊烷、己烷、庚烷、二氯甲烷、四氯化碳、二氧五环、二乙醚、二恶烷和甲基乙基甲酮中的一种或几种的混合物。

[0041] 本发明中，聚烯烃树脂和成膜溶剂的配比优选 20~40 : 60~80；根据需要，可以添加各种添加剂，例如成核剂、抗氧化剂、抗静电剂、紫外线吸收剂或抗结块剂等，只要所述添加剂不损害本发明效果。

[0042] 本发明步骤(c)中，对片材至少进行纵向拉伸，优选进行双向拉伸，拉伸温度优选高于聚烯烃结晶分散温度 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ ，拉伸倍率优选 $3 \times 3 \sim 10 \times 10$ ，更优选 $4 \times 4 \sim 8 \times 8$ ；步骤(e)中，二次拉伸为单向拉伸或双向拉伸，优选单向横向拉伸，拉伸温度优选高于聚烯烃结晶分散温度 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ ，拉伸倍率优选 $1.1 \sim 1.5$ ，热定型温度在聚烯烃结晶分散温度至聚烯烃熔点之间，热定型时间优选 $1 \sim 10\text{min}$ 。

[0043] 最后说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管通过参照本发明的优选实施例已经对本发明进行了描述，但本领域的普通技术人员应当理解，可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变，而不偏离所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围。