



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101386686 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200810211967. 9

(22) 申请日 2008. 09. 12

(30) 优先权数据

10-2007-0092495 2007. 09. 12 KR

(73) 专利权人 SK 能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 郑仁和 李章源 姜贵权 李荣根

金容庆

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 谢梅

(56) 对比文件

WO 2006/123850 A1, 2006. 11. 23,

WO 2006/107125 A1, 2006. 10. 12,

CN 1509307 A, 2004. 06. 30,

审查员 周文

(51) Int. Cl.

C08J 9/26 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

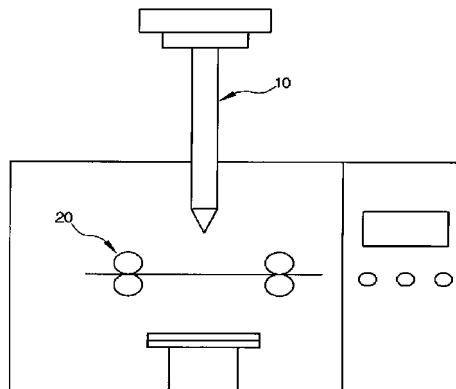
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

在高温时具有良好的强度特性和渗透特性的微孔聚乙烯膜

(57) 摘要

本发明涉及用作电池隔膜的微孔聚乙烯膜。本发明的微孔聚乙烯膜的特征在于膜厚度为 5 μm ~ 40 μm, 孔隙率为 35% ~ 55%, 渗透率为 2.5 × 10⁻⁵ 达西 ~ 10.0 × 10⁻⁵ 达西, 90℃ 时穿刺强度为至少 0.10N/μm, 90℃ 时穿刺角度为至少 30°, 在 120℃ 自由收缩一小时后的渗透率为 2.0 × 10⁻⁵ 达西 ~ 8.0 × 10⁻⁵ 达西。本发明的微孔聚乙烯膜在高温时具有非常优良的穿刺强度和热稳定性, 并且在高温时由于低热收缩而发生较少的渗透率降低, 具有优异的渗透性。因此, 它可有效地应用于高容量、高功率电池中以改善电池的热稳定性和长期稳定性。



1. 一种微孔聚乙烯膜,所述微孔聚乙烯膜由包含 20 重量%~ 50 重量%的重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^5$ 的聚乙烯和 80 重量%~ 50 重量%的稀释剂的初始混合物通过包括下述步骤的方法制成:

(a) 在挤出机中将包含 20 重量%~ 50 重量%的聚乙烯和 80 重量%~ 50 重量%的稀释剂的所述混合物在液-液相分离的温度之上熔融、混合并挤出,从而形成热力学单一相,其中所述稀释剂在 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 时发生与聚乙烯的液-液相分离;

(b) 对所得的处于单一相的熔融材料进行相分离,并将其成型为片材;

(c) 通过以在横向和纵向上分别为至少 5.0 倍的拉伸比进行分步或同步双轴拉伸而拉伸所述片材;

(d) 从经拉伸的膜中提取稀释剂,然后在干燥的同时使膜收缩 15%~ 30%;和

(e) 将干燥的膜热定型,以在有 30%~ 50%的所述膜熔融的热定型拉幅机温度下从所述经拉伸的膜中去除残余应力,从而使得已被拉伸至基于提供至所述热定型拉幅机的膜宽度的至少 1.2 倍的膜最终收缩至 1.1 倍以下;

所述微孔聚乙烯膜的膜厚为 $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$,孔隙率为 35%~ 55%,渗透率为 2.5×10^{-5} 达西~ 10.0×10^{-5} 达西, 90°C 时穿刺强度为至少 $0.10\text{N}/\mu\text{m}$, 90°C 时穿刺角度为至少 30° , 在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率为 2.0×10^{-5} 达西~ 8.0×10^{-5} 达西。

2. 如权利要求 1 所述的微孔聚乙烯膜,所述微孔聚乙烯膜的膜厚为 $9 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$,孔隙率为 35%~ 50%,渗透率为 3.0×10^{-5} 达西~ 8.0×10^{-5} 达西, 90°C 时穿刺强度为至少 $0.12\text{N}/\mu\text{m}$, 90°C 时穿刺角度为至少 32° , 在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率为 2.5×10^{-5} 达西~ 7.0×10^{-5} 达西。

在高温时具有良好的强度特性和渗透特性的微孔聚乙烯膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 9 月 12 日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第 10-2007-0092495 号的优先权,在此通过引证引入其全部内容。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有良好的高温强度和高温稳定性并且同时具有良好的渗透性的微孔聚乙烯膜,更具体而言,本发明涉及用作具有高容量和高功率的锂二次电池隔膜的微孔聚乙烯膜。

背景技术

[0004] 微孔聚乙烯膜因其化学稳定性和优异的物性,已广泛用作电池隔膜、分离过滤器和微滤膜。特别而言,二次电池隔膜在要求电池安全性之外还要求最高等级的品质。近来,随着二次电池的容量和输出的改善,对隔膜热稳定性的要求变得更加严格。尤其是,锂二次电池的隔膜的热稳定性较差可能导致隔膜因电池过热而受损或变形,这可能引起电极短路和着火。

[0005] 电池的热稳定性很大程度上取决于隔膜的高温强度。

[0006] 需要良好的隔膜高温强度以避免隔膜在高温时因电池的充电和放电过程中在电极上形成的枝状晶体而引起的损伤,并因此避免电极间的短路。电极间的短路导致电池过热,严重时,可能导致着火或爆炸。

[0007] 除了热稳定性之外,电池还需要长期稳定性。在电池使用过程中,不可避免地会发热。结果,隔膜在长时间使用中经历热变形并失去其初始特性。特别是,在高温时隔膜的渗透率因热收缩和包含在隔膜中的低分子量聚乙烯向表面的迁移而下降。结果,电池的寿命和容量变差。因此,隔膜的热稳定性对于维持电池性能非常重要。

[0008] 为了改善隔膜的热稳定性,美国专利第 6,949,315 号公开了一种将超高分子量聚乙烯与 5 重量%~15 重量%的无机物质(例如,氧化钛)混合的方法。然而,该方法伴随有下述问题。超高分子量聚乙烯的使用导致挤出载荷增大,挤出混配性降低,并且因无法充分拉伸而导致生产力降低。而且,无机物质的添加可能导致混合不充分、品质不均匀以及由此产生针孔。此外,无机物质和聚合物树脂在界面处的相容性不足导致膜性能较差。

[0009] 美国专利第 5,641,565 号公开了一种通过采用高耐热性树脂改善隔膜的热稳定性的方法。然而,该技术需要使用分子量大于 1,000,000 的超高分子量聚合物以避免因聚乙烯和聚丙烯的使用以及无机物质的添加而导致的物性的劣化。此外,通过提取来除去无机物质的工艺使得整个工艺复杂化。

[0010] 日本特开第 1999-322989 号公报旨在通过减少横向收缩来改善隔膜的热稳定性。在该专利中,仅进行纵向拉伸,或者减小总拉伸比以降低横向热收缩。结果,低拉伸比使得物性的改善较差。实施例中所描述的产品在室温时具有约 0.06N/ μm ~0.11N/ μm 的非常低的穿刺强度。虽然没有列出高温时的性质,但考虑到穿刺强度往往随着温度的升高而降

低,所以在高温时热稳定性的改善可能较差。

[0011] 虽然日本特开第 2003-119306 号公报介绍了一种收缩率小于 1%的隔膜,但没有测量隔膜强度,特别是,根本没有考虑高温强度。因此,难以期待电池在高温时的优良的安全性。

[0012] 此外,所有上述技术都根本没有考虑在高温收缩后渗透性的变化。因此,将难以获得电池的优良的长寿命和容量。

[0013] 在背景技术部分公开的上述信息仅为了提高对本发明的背景的理解,因此可能包含并不构成本国的本领域普通技术人员已知的现有技术的信息。

发明内容

[0014] 技术问题:

[0015] 本发明的发明人已进行了深入的研究以解决如上所述的常规技术的问题,并发现具有下述特性的微孔聚乙烯膜作为锂二次电池隔膜是非常优异的。

[0016] (1) 微孔聚乙烯膜,其膜厚为 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,孔隙率为 35%~55%,渗透率为 2.5×10^{-5} 达西~ 10.0×10^{-5} 达西,90℃时穿刺强度为至少 $0.10\text{N}/\mu\text{m}$,90℃时穿刺角度为至少 30°,在 120℃自由收缩一小时后的渗透率为 2.0×10^{-5} 达西~ 8.0×10^{-5} 达西。

[0017] (2) 如(1)所述的微孔聚乙烯膜,其中聚乙烯的重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^5$ 。

[0018] (3) 如(1)所述的微孔聚乙烯膜,所述微孔聚乙烯膜的膜厚为 $9\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$,孔隙率为 35%~50%,渗透率为 3.0×10^{-5} 达西~ 8.0×10^{-5} 达西,90℃时穿刺强度为至少 $0.12\text{N}/\mu\text{m}$,90℃时穿刺角度为至少 32°,在 120℃自由收缩一小时后的渗透率为 2.5×10^{-5} 达西~ 7.0×10^{-5} 达西。

[0019] 因此,本发明的一个目的是提供一种能改善高容量、高功率的锂二次电池的热稳定性和长期稳定性的微孔聚乙烯膜。

[0020] 技术方案:

[0021] 为了实现上述目的,本发明在一个方面提供了一种由树脂组合物制成的微孔聚乙烯膜,所述树脂组合物包含 20 重量%~50 重量%的聚乙烯和 80 重量%~50 重量%的稀释剂,所述微孔聚乙烯膜的膜厚度为 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,孔隙率为 35%~55%,渗透率为 2.5×10^{-5} 达西~ 10.0×10^{-5} 达西,90℃时穿刺强度为至少 $0.10\text{N}/\mu\text{m}$,90℃时穿刺角度为至少 30°,在 120℃自由收缩一小时后的渗透率为 2.0×10^{-5} 达西~ 8.0×10^{-5} 达西。

附图说明

[0022] 本发明的上述和其他目的、特征及优点将由结合下列附图的具体描述而更加清楚的理解,在附图中:

[0023] 图 1 示意性地表示用于测量高温穿刺强度的装置。采用对流烘箱来维持测量单元的温度恒定。测量用针尖的直径为 1.0mm,曲率半径为 0.5mm;并且

[0024] 图 2 示意性地表示测量穿刺强度和穿刺角度的实例。在测量单元的上方和下方的橡胶环使膜保持紧绷。

[0025] 附图标记说明:

[0026] 10 : 针尖

[0027] 20 : 橡胶环

[0028] 应当理解,附图并不一定按比例绘制,而是对用于说明本发明的基本原理的各种优选的例示性特征进行略微简化的表示。此处所披露的本发明的具体设计特征,包括例如具体尺寸、取向、位置和形状在内,将部分由特别预定的用途和使用环境确定。

具体实施方式

[0029] 下文中,将详细地参照本发明的各种实施方式,其实例示于附图中并在下面进行描述。虽然将结合示例性实施方式对本发明进行描述,但应当理解,本描述并非旨在使本发明局限于那些示例性实施方式。相反,本发明旨在不仅覆盖所述示例性实施方式,而且覆盖可包括在如所附权利要求中限定的本发明的要旨和范围内的其他各种替换、改进、等同物和其他实施方式。

[0030] 本发明的优选实施方式如下:

[0031] (1) 膜厚为 $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 。

[0032] 本发明的微孔聚乙烯膜的膜厚为 $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$,但为了使隔膜更强并且使电池轻,膜厚可优选为 $9\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 。如果膜厚小于 $5\ \mu\text{m}$,则可能由于较弱的隔膜强度而无法确保高温时的电池稳定性。而且,如果膜厚超过 $40\ \mu\text{m}$,则隔膜可能因渗透性不足而不适合用于高容量、高功率电池。

[0033] (2) 孔隙率为 $35\% \sim 55\%$ 。

[0034] 孔隙率为 $35\% \sim 55\%$,但是,考虑到隔膜强度时,孔隙率可优选为 $35\% \sim 50\%$ 。如果孔隙率小于 35% ,则渗透性可能不足,吸收电解质的能力降低。如果孔隙率超过 55% ,则隔膜强度可能不足。

[0035] (3) 气体渗透率(达西渗透常数)为 2.5×10^{-5} 达西 $\sim 10.0 \times 10^{-5}$ 达西。

[0036] 优选较大的气体渗透率。如果气体渗透率为 2.5×10^{-5} 达西以上,则所述膜作为多孔膜的效率得到极大提高,并且电池的离子渗透性以及充电/放电特性都得到改善。气体渗透率为至少 2.5×10^{-5} 达西的本发明的膜使电池具有优异的充电/放电特性、放电率、优异的低温特性和长寿命。更优选的是,所述渗透率为 3.0×10^{-5} 达西 $\sim 8.0 \times 10^{-5}$ 达西。如果所述渗透率小于 2.5×10^{-5} 达西,则电池的容量、充电/放电特性、低温特性和寿命特性都劣化。如果所述渗透率超过 10.0×10^{-5} 达西,则因为渗透率过高,可能出现短路或其他安全问题。

[0037] (4) 90°C 时穿刺强度为至少 $0.10\text{N}/\mu\text{m}$,穿刺角度为至少 30° 。

[0038] 穿刺强度指相对于尖锐物体的膜强度。当所述微孔膜用作电池隔膜时,穿刺强度不足可能导致该膜被电极的不均匀表面状态和电极表面上形成的枝状晶体所穿透。结果,可能发生短路。当电池内的温度因过充电或其他问题而升高时,则由于电极表面上形成的枝状晶体而可能发生短路。因此,高温时的穿刺强度是重要特性之一。穿刺角度是指在测试穿刺强度的过程中膜被穿刺的角度。如同穿刺强度一样,优选较大的穿刺角度。这也是防止短路的一个重要因素。

[0039] 通过反复实验,确定了当高温(90°C)时的穿刺强度为至少 $0.10\text{N}/\mu\text{m}$ 并且穿刺角度为至少 30° 时可获得优异的热稳定性。更优选的是, 90°C 时穿刺强度为 $0.12\text{N}/\mu\text{m} \sim$

0.5N/ μm , 穿刺角度为 $32^\circ \sim 85^\circ$ 。如果 90°C 时的穿刺强度小于 0.10N/ μm , 则电池的热稳定性劣化。并且, 当 90°C 时的穿刺角度小于 30° 时, 因为隔膜可以被枝状晶体容易地刺穿, 所以可能出现短路。

[0040] (5) 在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率为 2.0×10^{-5} 达西 $\sim 8.0 \times 10^{-5}$ 达西。

[0041] 需要良好的热稳定性的高容量、高功率电池应当在高温时具有低收缩率和高渗透性。本发明的微孔膜在高温时渗透率下降较少, 并且在高温时具有优异的充电/放电特性、寿命和热稳定性。当使用高容量、高功率电池时, 电池内的温度因电化学放热反应而升高。具有较差的热稳定性的隔膜将会收缩太多, 因而导致渗透率和电池容量的显著降低。通过反复实验, 确定了在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率为 2.0×10^{-5} 达西 $\sim 8.0 \times 10^{-5}$ 达西的隔膜具有优异的热稳定性, 并且不使电池容量降低。更优选的是, 在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率为 2.5×10^{-5} 达西 $\sim 7.0 \times 10^{-5}$ 达西。如果在 120°C 自由收缩一小时后的渗透率小于 2.0×10^{-5} 达西, 则由于渗透性不足而无法满足高容量、高功率电池的要求。而且, 如果所述渗透率超过 8.0×10^{-5} 达西, 则由于渗透性过高, 可能出现短路或其他安全问题。

[0042] 本发明旨在提供一种能改善热稳定性和长期稳定性的微孔聚乙烯膜, 以及满足高容量、高功率电池要求的隔膜。

[0043] 用于制备本发明的微孔聚乙烯膜的优选制备方法可包括:

[0044] (a) 在挤出机中将包含 20 重量% \sim 50 重量% 的聚乙烯和 80 重量% \sim 50 重量% 的稀释剂 (在 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 时发生与聚乙烯的液-液相分离的稀释剂) 的混合物在所述液-液相分离的温度之上熔融、混合并挤出, 从而形成热力学单一相;

[0045] (b) 对所得的处于单一相的熔融材料进行相分离, 并将其成型为片材;

[0046] (c) 通过以在横向和纵向上分别为至少 5.0 倍的拉伸比进行分步或同步双轴拉伸而拉伸所述片材;

[0047] (d) 从经拉伸的膜中提取稀释剂, 然后在干燥的同时使膜收缩 15% \sim 30%; 和

[0048] (e) 将干燥的膜热定型, 以在有 30% \sim 50% 的所述膜熔融的热定型拉幅机温度下从所述经拉伸的膜中去除残余应力, 从而使得已被拉伸至基于提供至所述热定型拉幅机的膜宽度的至少 1.2 倍的膜最终收缩至 1.1 倍以下。

[0049] 下文中将更详细地描述各步骤。

[0050] 将聚乙烯和可与聚乙烯发生液-液相分离但也可在高温形成单一相的稀释剂在高温混合成单一相, 然后将其缓慢冷却, 在聚乙烯结晶成固体之前出现相分离。由于相分离出现在均为液态的聚乙烯和稀释剂之间, 所以这种相分离称为液-液相分离。通过这种相分离而分离出的各相是主要由聚乙烯组成的聚乙烯富相和由溶解在稀释剂中的少量聚乙烯组成的稀释剂富相。当这两个热力学分离的相都处于使其具有流动性的条件 (或温度) 时, 这两相随着时间发生粗化或同相聚集。结果, 分离的相的体积变得更大。通过粗化作用形成的分离相的体积和组成取决于在液-液相分离状态的停留时间和保持液-液相分离状态的温度。相分离进行到所需体积和组成之后, 将熔融材料完全冷却从而得到固化的聚乙烯富相。然后, 通过采用有机溶剂提取出稀释剂富相而得到微孔聚乙烯膜。

[0051] 微孔膜的基本物性取决于相分离过程中的聚乙烯富相中的聚乙烯浓度。如果聚乙烯富相的聚乙烯浓度随着相分离的充分完成而充分增加, 则在冷却后的拉伸过程中, 聚乙烯链的活动性下降, 并且受迫取向的效果增加。结果, 机械强度得以改善。也就是说, 给定

具有相同的分子量的相同的树脂,通过充分相分离得到的组合物比通过不充分的相分离得到的组合物具有优异得多的机械强度。

[0052] 而且,微孔膜的基本孔结构(即孔径和孔结构)取决于相分离过程中稀释剂富相的体积和结构。因此,可以通过选择具有不同热力学相分离温度的条件或通过调节相分离的速度、温度、深度等来控制孔结构。

[0053] 优选的是,用于本发明的聚乙烯的重均分子量为 $2.0 \times 10^5 \sim 4.5 \times 10^5$ 。如果所述重均分子量小于 2.0×10^5 ,无法得到具有优异的物性的微孔膜。而且,如果所述重均分子量大于 4.5×10^5 ,在挤出过程中挤出机的负荷因黏度增加而增加,由于聚乙烯和稀释剂之间的黏度差异较大,所以聚乙烯与稀释剂的混合变得困难,并且挤出的片材表面变得粗糙。这些问题可通过增加挤出温度或调节双螺杆挤出机的螺杆构造以增加剪切速率而得到解决。但是,在那种情况下,物性因树脂劣化而变得较差。

[0054] 用于本发明的稀释剂可以是当与 20 重量%~55 重量%的聚乙烯混合形成 100 重量%的组合物时可在 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 进行液-液相分离的任何有机液体化合物。其实例包括:诸如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯等邻苯二甲酸酯;诸如二苯基醚、苕基醚等芳香族醚;诸如棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ 脂肪酸;诸如棕榈醇、硬脂醇、油醇等 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ 脂肪醇;和由在脂肪酸基团中具有 4~26 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸或者其中其双键已被环氧基取代的一种或多种不饱和脂肪酸与具有 1~8 个羟基的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 醇的酯化所产生的脂肪酸酯,例如棕榈酸单酯、棕榈酸二酯或棕榈酸三酯、硬脂酸单酯、硬脂酸二酯或硬脂酸三酯、油酸单酯、油酸二酯或油酸三酯、亚油酸单酯、亚油酸二酯或亚油酸三酯等。只要可以在 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 从聚乙烯中进行液-液相分离,上述物质就可混合使用。特别而言,可以将上述稀释剂与选自石蜡油、矿物油和蜡中的至少一种物质混合。

[0055] 如果液-液相分离的温度低于 160°C ,则挤出机出口部的温度应当充分低于 160°C ,以使液-液相分离充分进行。然而,在这种情况下,因为挤出在接近于聚乙烯熔点的温度进行,所以聚乙烯没有充分熔融。结果,黏度大大增加,因而导致挤出机的机械负荷过高。此外,由于片材表面变得粗糙,所以无法进行正常的挤出加工。相反,如果液-液相分离的温度增加至高于 280°C ,则应当在高于 280°C 的温度进行混合从而在挤出阶段形成热力学单一相。然而,在这样高的温度下,混合物的氧化分解迅速发生。结果,不可能制备具有所需物性的产品。

[0056] 优选的是,用于本发明的聚乙烯和稀释剂的含量分别为 20 重量%~50 重量%和 80 重量%~50 重量%。如果稀释剂的含量小于 50 重量%,则由于孔隙率下降、孔径减小以及孔之间的相互连通不充分,渗透率大大降低。相反,如果稀释剂的含量超过 80 重量%,则由于聚乙烯和稀释剂被挤出为凝胶状态而未被热力学混合,在拉伸过程中可能出现诸如破损、厚度不均等问题。

[0057] 用于将熔融材料成型为片材的方法可以是通常的浇注法或压延法。将在 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 挤出的熔融材料冷却至室温以形成具有预定厚度和宽度的片材。

[0058] 通过以在横向和纵向上分别为至少 5.0 倍的拉伸比和 25 倍~50 倍的总拉伸比进行同步双轴拉伸或分步双轴拉伸,从而拉伸经液-液相分离的片材。如果在一个方向上的拉伸比小于 5.0 倍,则沿该方向的取向性不足,并且纵向和横向上的物理平衡被破坏。结

果,拉伸强度、穿刺强度等下降,并且在 90℃可能出现因枝状晶体造成的短路。通过增强横向和纵向上的取向性,可以改善机械强度和渗透性,并由此补偿在下一步工艺中牺牲的物性,以提供热稳定性。如果总拉伸比小于 25 倍,则拉伸变得不充分。相反,如果总拉伸比超过 50 倍,在拉伸时可能发生膜的破裂,并且膜的收缩可能不利地增大。

[0059] 在拉幅机式同步双轴拉伸中,可在下述三个区对拉伸温度进行不同的控制:预热区、拉伸区和热定型区。将预热区和拉伸区的温度设定为比包含聚乙烯和稀释剂的成型片材的熔融温度低约 2℃~10℃,以得到具有较高渗透性的隔膜。当热定型区的温度设定为比拉伸区的温度高约 1℃~15℃并且比聚乙烯的熔融温度低至少 1℃时,则在 120℃自由收缩 1 小时后的渗透率的降低较小,因此渗透率被维持在 2.0×10^{-5} 达西以上,并可获得优异的热稳定性、高容量和高功率。可通过差示扫描量热法(DSC)分析测量聚乙烯和成型片材的熔融温度。如果拉伸区的温度比成型片材的熔融温度减 2℃后高,则拉伸机内的膜的强度变得非常弱,因而导致拉伸不均匀并且膜强度不足。相反,如果拉伸区的温度比成型片材的熔融温度减 10℃后低,则由于成型片材缺乏柔性因而在拉伸过程中可能出现膜的破裂,可能出现拉伸不充分,或者渗透性可能降低。如果将热定型区的温度维持为比拉伸温度高 1℃~15℃,则由于在拉伸过程中已发生取向的聚乙烯分子发生松弛,所以热稳定性得以增强。同时,热定型区的温度应当比聚乙烯的熔融温度减 1℃后低。如果热定型区的温度比聚乙烯的熔融温度减 1℃后高,则由于该温度太接近于聚乙烯的熔融温度,所以膜可能因部分熔融而变得不均匀。而且,如果热定型区的温度比拉伸区的温度加 1℃后低,则改善热稳定性的效果因聚乙烯的松弛不充分而降低。

[0060] 从在横向和纵向上分别被拉伸了至少 5.0 倍的膜中,采用有机溶剂提取稀释剂,然后,将所述有机溶剂干燥除去。在该步骤中,发生膜收缩。由于在有机溶剂的干燥过程中发生膜收缩,所以孔径减小并且渗透率下降。因此,可通过控制干燥过程中的膜收缩来控制隔膜的渗透率和收缩率。通过反复实验,确定了如果膜在提取稀释剂并干燥的过程中收缩 15%~30%时,在 120℃自由收缩 1 小时后的渗透率的降低较小,并且渗透率维持在 2.0×10^{-5} 达西以上,并可获得具有优异的渗透性和热稳定性的微孔膜(在高温具有低收缩率的微孔膜)。

[0061] 可通过调节在干燥过程中施加于膜上的张力来控制膜收缩。在干燥过程中的较大的张力导致较小的收缩,而较小的张力导致较大的收缩。在干燥过程中施加于膜上的张力随膜厚而改变。考虑纵向收缩和横向收缩,通过膜面积的变化测量收缩度。也就是说,将收缩度计算为提取前的膜面积与干燥后的膜面积的比。如果干燥时的收缩小于 15%,则微孔膜的收缩率变高,因而导致在 120℃自由收缩 1 小时后的渗透率进一步降低,并导致膜表面上的微裂纹的形成。而且,如果收缩超过 30%,则难以制备具有高渗透性的微孔膜。

[0062] 对可用于本发明的有机溶剂不做特别限定,而是可以使用能提取挤出树脂时所用的稀释剂的任何溶剂。优选的是,可使用甲基乙基酮、二氯甲烷、己烷等,因为它们对于提取稀释剂是有效的并可迅速干燥。对于提取方法,可单独使用或组合使用任何常规的溶剂提取法,包括浸没、溶剂喷雾、超声波等。经过提取,残余稀释剂的含量应当不大于 1 重量%。如果残余稀释剂的含量超过 1 重量%,则膜的物性劣化,并且膜的渗透性下降。残余稀释剂的含量很大程度上取决于提取温度和提取时间。考虑到稀释剂在溶剂中的溶解性,将需要较高的提取温度。不过,当考虑到与溶剂沸腾有关的安全性时,优选的是提取温度不高于

40℃。提取温度应当高于稀释剂的固化温度,因为在低于固化点的温度时提取效率显著降低。

[0063] 为了通过去除残余应力而改善热稳定性,对经干燥的膜进行热定型。在热定型拉幅机中,可以控制热定型的温度和拉伸比及收缩率。在下述三个区中也对热定型的温度进行不同的控制:预热区、拉伸区和收缩区。为了热稳定性,在有 30 重量%~50 重量%的膜熔融的温度下进行热定型。结果,微孔膜的收缩率减小,并且在 120℃自由收缩 1 小时后的渗透率的降低减小。因而,可维持高容量、高功率的电池性能。如果在低于所述温度的温度(有少于 30 重量%的膜熔融的温度)进行热定型,则由于膜中的聚乙烯分子再取向不充分,所以去除残余应力的效果下降,并且由于微孔膜在高温时的高收缩率,所以热稳定性下降。相反,如果在高于所述温度的温度(有多于 50 重量%的膜熔融的温度)进行热定型,则所述膜因部分熔融而变得不均匀,并且难以制备具有较高渗透性的膜。而且,为了使热稳定性最佳化,优选的是在拉伸区将膜拉伸至宽度为引入至热定型拉幅机时的膜的宽度的至少 1.2 倍,然后使所述膜在收缩区收缩至 1.1 倍以下。更优选的是,使所述膜在收缩区收缩至 1.1 倍~1.0 倍。所述宽度比是基于热定型拉幅机入口处的宽度而得到的宽度比。也就是说,在拉伸区,基于入口处的宽度将膜拉伸至少 1.2 倍,并且在收缩区将该宽度减小至 1.1 倍以下。

[0064] 如果在拉伸区的拉伸小于 1.2 倍,或者在收缩区的收缩超过 1.1 倍,则在收缩区的收缩进行得不充分。结果,取向的聚乙烯的松弛不充分,微孔膜的收缩率增加,在 120℃自由收缩 1 小时后的渗透率降低得更多。因此,高容量、高功率电池的性能可能劣化,并且由于微孔膜的收缩率增加,热稳定性可能变得较差。

[0065] 有益效果:

[0066] 本发明的微孔聚乙烯膜在高温时具有非常优异的强度和稳定性,并且在高温时因低热收缩而发生较少的渗透率降低,并具有优异的渗透性。因此,可将其有效应用于高容量、高功率电池。

[0067] 实施例

[0068] 下述实施例对本发明进行更详细的描述,但它们并非旨在限制本发明的范围。

[0069] 对本发明的微孔聚乙烯膜的各种特性评价如下:

[0070] (1) 孔隙率(%)

[0071] 将样品切成矩形(Acm×Bcm),并通过下述等式 1 计算孔隙率。A 和 B 都在 5cm~20cm 范围内。

[0072] 等式 1

[0073] 孔隙率 = $\{[(A \times B \times T) - (M \div \rho)] \div (A \times B \times T)\} \times 100$

[0074] 其中

[0075] T = 膜厚 (cm),

[0076] M = 样品重量 (g), 和

[0077] ρ = 树脂密度 (g/cm³)。

[0078] (2) 渗透率(达西)

[0079] 使用测孔仪(PMI 制造的 CFP-1500-AEL)测定气体渗透率。气体渗透率通常以 Gurley 数(Gurley number)表示。但是,对于 Gurley 数,由于没有校正膜厚的效应,因此难

以获得相对于所述膜的孔结构本身的相对渗透率。为避免上述问题,使用达西渗透常数来代替 Gurley 数。达西渗透常数由下述等式 2 计算。在本发明中使用氮气。

[0080] 等式 2

$$[0081] \quad C = (8FTV) / \{ \pi D^2 (P^2 - 1) \}$$

[0082] 其中,

[0083] C = 达西渗透常数,

[0084] F = 流速,

[0085] T = 样品厚度,

[0086] V = 气体的粘度 (对于 N₂ 为 0.185),

[0087] D = 样品直径, 和

[0088] P = 压力。

[0089] 在本发明中使用压力范围为 100psi ~ 200psi 的达西渗透常数的平均值。

[0090] (3) 在 120°C 自由收缩 1 小时后的渗透率 (达西)

[0091] 将所述膜放置在两张通常使用的 A4 纸之间。在 120°C 的对流烘箱 (FO-450M, Jeio Tech) 中保持 1 小时后, 在室温充分冷却 10 分钟, 如 (2) 所示测定渗透率。

[0092] (4) 穿刺强度 (N/μm)

[0093] 将直径为 1.0mm、曲率半径为 0.5mm 的针尖安装在 UTM (万能测试机) 3345 (Instron) 中。滑块 (crosshead) 速度为 120mm/min。将所述膜安装在其上方和下方装有外径为 20mm、内径为 16mm 的橡胶环的夹持器上。通过下述等式 3 计算穿刺强度。将安装有所述膜的夹持器放入对流烘箱中 (如图 1 所示) 并稳定至少 3 分钟后, 测量 90°C 时的穿刺强度。

[0094] 等式 3

$$[0095] \quad \text{穿刺强度 (N/μm)} = \text{测量负荷 (N)} \div \text{膜厚 (μm)}$$

[0096] (5) 穿刺角度 (度)

[0097] 穿刺角度是指在穿刺强度测试过程中膜被刺穿的角度, 如图 2 所示。穿刺角度通过下述等式 4 计算。

[0098] 等式 4

$$[0099] \quad \text{穿刺角度 (度)} = \tan^{-1} [L(\text{mm}) \div R(\text{mm})]$$

[0100] 其中

[0101] L = 直到膜被刺穿时的下推距离, 和

[0102] R = 基于橡胶环内径的膜的半径。

[0103] 实施例 1

[0104] 使用重均分子量为 3.0×10^5 、熔融温度为 135°C 的高密度聚乙烯 (树脂 1), 并将邻苯二甲酸二丁酯用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 25 重量% 和 75 重量%。

[0105] 通过将挤出机的总共 20 个区段中的前 12 个区段的温度设定为 250°C、将第 13 区段和第 14 区段的温度设定为 220°C, 将第 15 区段到第 20 区段的温度设定为 185°C (低于液-液相分离的温度) 来进行相分离。采用同步双轴拉伸机, 拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于下表 1 中。

[0106] 实施例 2

[0107] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔融温度为 136°C 的高密度聚乙烯（树脂 2），并将邻苯二甲酸二丁酯和 40°C 时动力粘度为 160cSt 的石蜡油的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 30 重量%和 70 重量%。

[0108] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 210°C 、将后半部分的温度设定为 180°C 和 150°C 来充分进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 1 中。

[0109] 实施例 3

[0110] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔融温度为 136°C 的高密度聚乙烯（树脂 2），并将油酸甘油三酯和亚油酸甘油三酯的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 35 重量%和 65 重量%。

[0111] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 230°C 、将后半部分的温度设定为 200°C 和 170°C 来充分进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 1 中。

[0112] 实施例 4

[0113] 使用重均分子量为 3.0×10^5 、熔融温度为 135°C 的高密度聚乙烯（树脂 1），并将邻苯二甲酸二丁酯和 40°C 时动力粘度为 160cSt 的石蜡油的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 40 重量%和 60 重量%。

[0114] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 210°C 、将后半部分的温度设定为 180°C 和 150°C 来充分进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 1 中。

[0115] 实施例 5

[0116] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔融温度为 136°C 的高密度聚乙烯（树脂 2），并将邻苯二甲酸二丁酯和 40°C 时动力粘度为 160cSt 的石蜡油的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 30 重量%和 70 重量%。

[0117] 以与实施例 4 相同的方式进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 1 中。

[0118] 比较例 1

[0119] 使用重均分子量为 3.0×10^5 、熔点为 135°C 的高密度聚乙烯（树脂 1），并将邻苯二甲酸二丁酯用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 55 重量%和 45 重量%。

[0120] 通过将挤出机的总共 20 个区段中的前 12 个区段的温度设定为 230°C 、将第 13 区段和第 14 区段的温度设定为 200°C ，将第 15 区段到第 20 区段的温度设定为 170°C （低于液-液相分离的温度）来进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于下表 2 中。

[0121] 比较例 2

[0122] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔点为 136°C 的高密度聚乙烯（树脂 2），并将邻苯二甲酸二丁酯和 40°C 时动力粘度为 120cSt 的石蜡油的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 30 重量%和 70 重量%。

[0123] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 210°C 、将后半部分的温度设定为 180°C 和 150°C 来充分进行相分离。采用同步双轴拉伸机，拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度

列于表 2 中。

[0124] 比较例 3

[0125] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔点为 136°C 的高密度聚乙烯 (树脂 2), 并将邻苯二甲酸二辛酯用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 40 重量%和 60 重量%。

[0126] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 230°C 、将后半部分的温度设定为 200°C 和 170°C 来充分进行相分离。采用同步双轴拉伸机, 拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 2 中。

[0127] 比较例 4

[0128] 使用重均分子量为 1.8×10^5 、熔点为 133°C 的高密度聚乙烯 (树脂 3), 并将 40°C 时动力粘度为 120cSt 的石蜡油用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 35 重量%和 65 重量%。

[0129] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 180°C 、将后半部分的温度设定为 180°C 和 180°C 来充分进行相分离。采用分步双轴拉伸机, 拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 2 中。

[0130] 比较例 5

[0131] 使用重均分子量为 3.8×10^5 、熔点为 136°C 的高密度聚乙烯 (树脂 2), 并将邻苯二甲酸二丁酯和 40°C 时动力粘度为 120cSt 的石蜡油的 1:2 的混合物用作稀释剂。聚乙烯和稀释剂的含量分别为 30 重量%和 70 重量%。

[0132] 通过将挤出机前半部分的温度设定为 210°C 、将后半部分的温度设定为 180°C 和 150°C 来充分进行相分离。采用分步双轴拉伸机, 拉伸条件、拉伸比和热定型宽度比和温度列于表 2 中。

[0133] 实施例和比较例的试验条件和结果总结于表 1 和表 2 中。

[0134] 表 1

[0135]

实施例			1	2	3	4	5	
制备条件		单位						
聚乙烯	Mw	g/mol	3.0×10^5	3.8×10^5	3.8×10^5	3.0×10^5	3.8×10^5	
	熔融温度	°C	135	136	136	135	136	
	含量	重量%	25	30	35	40	30	
稀释剂	含量	重量%	75	70	65	60	70	
拉伸	同步 双轴 拉伸	PH 温 度 ¹⁾	°C	120	118	120	121	118
		ST 温 度 ¹⁾	°C	120	118	120	121	118
		HS 温 度 ¹⁾	°C	125	120	121	122	122
		拉伸比	比率	6×6	7×7	6×6	7×6	8×6
提取并干燥后的收缩		%	20	15	30	25	25	
热定型	温度	°C	126	128	128	128	130	
	宽度比 ²⁾	比率	1/1.3/1.1	1/1.3/1.0	1/1.2/1.1	1/1.2/1.1	1/1.3/1.0	
膜厚度		μm	14	17	20	16	16	
孔隙率		%	42	40	41	45	40	
穿刺强度(90°C)		N/μm	0.12	0.14	0.12	0.19	0.15	
穿刺角度 (90°C)		度	33	35	33	34	36	
气体渗透率		10 ⁻⁵ 达 西	3.9	2.9	3.4	2.8	2.8	
收缩(120°C, 1 hr)后的 渗透率		10 ⁻⁵ 达 西	2.8	2.1	2.8	2.2	2.4	

[0136] 1) PH : 预热区, ST : 拉伸区, HS : 热定型区

[0137] 2) 宽度比 : 热定型拉幅机的入口宽度 / 拉伸区中的宽度 / 收缩区中的宽度

[0138] 表 2

[0139]

比较例			1	2	3	4	5	
制备条件		单位						
聚乙烯	Mw	g/mol	3.0×10^5	3.8×10^5	3.8×10^5	1.8×10^5	3.8×10^5	
	熔融温度	°C	135	136	136	133	136	
	含量	重量%	55	30	40	35	30	
稀释剂	含量	重量%	45	70	60	65	70	
拉伸	同步或 分步双 轴拉伸	PH 温度 ¹⁾	°C	120	119	118	112	116
		ST 温度 ¹⁾	°C	120	119	118	112	116
		HS 温度 ¹⁾	°C	120	115	110	115	125
		拉伸比	比率	6×6	5×4.5	6×6	7×4	7×5
提取并干燥后的收缩		%	25	10	20	15	35	
热定型	温度	°C	125	125	130	128	136	
	宽度比 ²⁾	比率	1/1.3/1.2	1/1.2/1.0	1/1.4/1.3	1/1.3/1.0	1/1.2/1.0	
膜厚度		μm	22	17	21	25	13	
孔隙率		%	26	40	35	29	25	
穿刺强度(90°C)		N/μm	0.19	0.08	0.18	0.18	0.16	
穿刺角度 (90°C)		度	33	29	33	32	34	
气体渗透率		10 ⁻⁵ 达西	1.4	2.9	2.7	1.3	1.2	
收缩(120°C, 1 hr)后的 渗透率		10 ⁻⁵ 达西	0.9	1.7	1.5	0.8	0.9	

[0140] 1) PH: 预热区, ST: 拉伸区, HS: 热定型区

[0141] 2) 宽度比: 热定型拉幅机的入口宽度 / 拉伸区中的宽度 / 收缩区中的宽度

[0142] 从表 1 和表 2 中可以看出, 根据本发明制备的微孔聚乙烯膜在高温时展示出非常优异的穿刺强度和热稳定性, 并在高温时因低热收缩而显示出较小的渗透率降低, 以及优异的渗透性。因此, 可有效地应用于高容量、高输出量电池中。

[0143] 尽管出于描述的目的公开了本发明的优选实施方式, 但本领域的技术人员应当理解可以进行各种改进、添加和替换, 而不会背离如所附权利要求中公开的本发明的范围和实质。

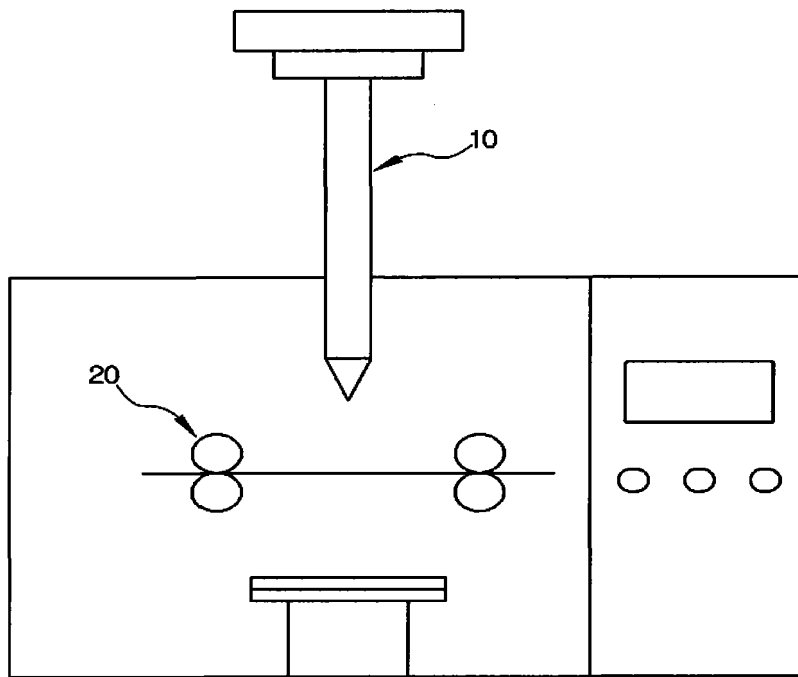


图 1

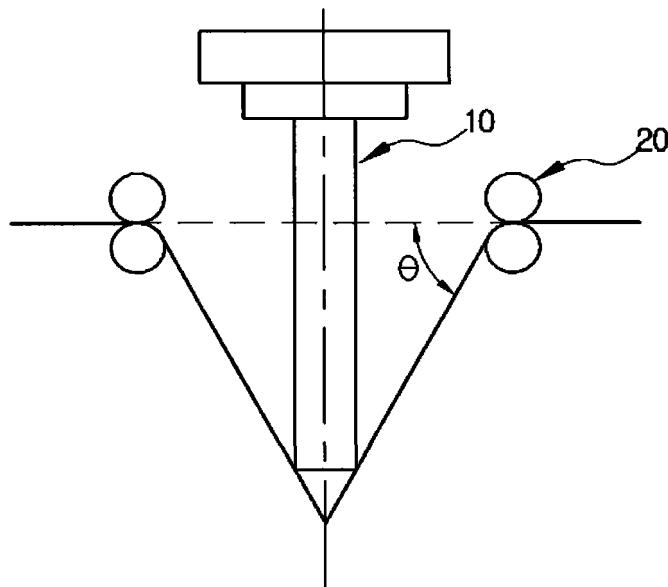


图 2