

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/00

H01M 2/16 B01D 71/26



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00800175.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134491C

[22] 申请日 2000.2.15 [21] 申请号 00800175.8

[30] 优先权

[32] 1999.2.19 [33] JP [31] 41986/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/00829 2000.2.15

[87] 国际公布 WO00/49073 日 2000.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.18

[71] 专利权人 东燃化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 滝田耕太郎 船冈英彦 开米教充

小林茂明 河野公一

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 聚烯烃微多孔膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了高拉伸度、高空孔率、低收缩率，作为电池隔板使用的、电池特性、电池安全性、电池生产率高的聚烯烃微多孔膜，是由重均分子量是 50 万以上的超高分子量聚烯烃(A)或含有重均分子量是 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)构成的聚烯烃微多孔膜，其特征为空孔率是 45~95%、拉伸强度 300% 以上，始沸点值超过 980KPa，TD 方向的热收缩率 3% 以下。

ISSN 1008-4274

1. 聚烯烃微多孔膜的制造方法，其特征是将含有重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)10~50 重量%、溶剂 90~50 重量%组成的溶液熔融挤出，冷却该挤出物，得到凝胶状物，在 116~125℃下，向 MD 方向、TD 方向均为双轴拉伸该凝胶状物 2 倍以上，然后除去溶剂、干燥后，在 115~120℃下进行热整形，所得到的聚烯烃微多孔膜的透气度是 400sec/100cc 以下，其中重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)是重均分子量 100 万以上的超高分子量聚乙烯 2~98 重量%及重均分子量 1 万以上 50 万以下的高密度聚乙烯 2~98 重量%构成的。

2. 按照权利要求 1 所述的聚烯烃微多孔膜的制造方法，其在热整形时，至少在 MD、TD 的一个方向的膜收缩幅度为 10% 以下。

## 聚烯烃微多孔膜及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及超高分子量聚烯烃或含有超高分子量聚烯烃组合物构成的微多孔膜，特别涉及电池隔板用的聚烯烃微多孔膜及其制造方法。

### 背景技术

聚烯烃微多孔膜。由于不溶解在有机溶剂，而且对电解质和电极活性物质稳定，所以可广泛地用于电池隔板，特别是锂 1 次·2 次电池的隔板、电动汽车等大型电池用的隔板、电容器的隔板、各种分离膜、水处理膜、超过滤膜、精密过滤膜、反渗透过滤膜、各种过滤器、透湿防水衣料或作为其基材使用。

以往作为聚烯烃微多孔膜的制造方法已知的有，将有机溶剂及微粉末氧化硅等无机粉末混合在聚烯烃中，熔融成型后，提取出有机溶剂及无机粉末，而得到微多孔膜的方法。但是需要无机物的提取工艺，得到的膜的透过性由于无机粉末的粒径而变大，难以控制。

另外，使用超高分子量聚烯烃的高强度的微多孔膜的制造方法已经有很多的提案。例如，日本专利公开第 242035/1985 号公报、日本专利公开第 195132/1986 号公报、日本专利公开第 195133/1986 号公报、日本专利公开第 39602/1988 号公报、日本专利公开第 273651/1988 号公报、日本专利公开第 64334/1991 号公报、日本专利公开第 105851/1991 号公报等中

记载了微多孔膜的制造方法，即将含有超高分子量的聚烯烃的聚烯烃组合物加热溶解在溶剂中，由该溶液成型凝胶状板，加热拉伸上述凝胶状板，再萃取出溶剂而得到微多孔膜的方法。用这些技术得到的聚烯烃微多孔膜，特征是孔径分布狭窄而且孔径小，所以可用于电池隔板。

最近对锂离子电池的电池特性、电池稳定性、电池安全性、电池的生产率的要求不断地提高。为了提高电池特性，对于各电池系，要求最适宜的孔径和空孔率及透过性，一般在维持安全性的范围内，提高隔板的透过性，降低离子的移动性，减少能量的损失，对于发挥高电池特性是非常重要的。另外，孔径显著地变大时，树枝晶的成长就变得容易，可能有损坏电池安全性的危险。此外，在压缩试验等的破坏试验中即使隔板发生变形，也不要使电极间发生接触，这在保持安全性上是非常重要的。因此，希望开发出兼有这些性能的微多孔膜。

本发明的目的在于提供以高拉伸度、高的空孔率、低收缩率作为电池用隔板使用的聚烯烃微多孔膜，它可提高电池特性、电池安全性、电池生产率。

#### 发明的公开

本发明者们为了解决上述课题进行了深入的研究，发现使用超高分子量的聚烯烃或者含有聚烯烃组合物，挤压其和溶剂的溶液，得到凝胶状成型物，将其拉伸、除去溶剂、热整形后得到微多孔膜，通过特定拉伸及热整形的条件，可以得到高空孔率、高拉伸度、低收缩率取得平衡的聚烯烃微多孔膜，从而完成了本发明。

即，本发明的聚烯烃微多孔膜是由重均分子量是 50 万以上

的超高分子量聚烯烃(A)或含有重均分子量是 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)构成的聚烯烃微多孔膜,其特征在于,空孔率是 45~95%、拉伸强度 300%以上、始沸点值超过 980KPa、TD 方向的收缩率是 3%以下。

另外,本发明是上述的聚烯烃微多孔膜的制造方法,其特征是将重均分子量是 50 万以上的超高分子量聚烯烃(A)或含有重均分子量是 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)10~50 重量%、溶剂 90~50 重量%组成的溶液熔融挤出,冷却该挤出物,得到凝胶状物,在 116~125℃下,向 MD 方向、TD 方向均为双轴拉伸该凝胶状物 2 倍以上,然后除去溶剂、干燥后,在 115~120℃下进行热整形。其中重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B)是重均分子量 100 万以上的超高分子量聚乙烯 2~98 重量%及重均分子量 1 万以上 50 万以下的高密度聚乙烯 2~98 重量%构成的。

#### 实施本发明的最佳方案

以下从构成成份、物性、制法详细地说明本发明的聚烯烃微多孔膜。

#### 1、聚烯烃

用于本发明的聚烯烃微多孔膜的超高分子量聚烯烃(A)是重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃,优选的是重均分子量 100 万~1500 万的超高分子量聚烯烃。聚烯烃(A)重均分子量 50 万以下时,可发生膜的强度下降,是不适宜的。

另外,对于含有重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃的组合物(B),没有特殊的限制,例如是重均分子量 100 万以上,优选的是重均分子量 150 万以上,更优选的是 150 万~1500 万的超高分子量聚烯烃(B-1)和重均分子量 1 万以上 100 万以下,优选的是重均分子量 1 万以上 50 万以下的聚烯烃(B-2)构成的聚烯烃组合物(B)。重均分子量 50 万以上的超高分子量聚烯烃(B

- 1), 含有 1 重量%以上, 优选的是 15 重量%以上, 更优选的是 15~40 重量%是必要的。超高分子量聚烯烃(B - 1)含有率 1 重量%以下时, 超高分子量聚烯烃的分子链的络合几乎不能形成, 不能得到高强度的微多孔膜。聚烯烃(B - 2)的重均分子量 1 万以下时, 得到的微多孔膜容易引起的破断。

作为这样的聚烯烃可以举出乙烯、丙烯、1 - 丁烯、4 - 甲基戊烯 - 1、1 - 己烯、1 - 辛烯、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等聚合的结晶性的均聚物、2 段聚合物或者共聚物及这些的混合物。其中优选的是聚丙烯、聚乙烯及这些的组合物等。聚乙烯的种类可举出高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯。其中优选的是重均分子量 100 万以上的超高分子量聚烯烃(B - 1)和重均分子量 1 万以上 50 万以下的高密度聚乙烯(B - 2)构成的组合物。

此外, 为了提高电池隔板用途的特性, 作为付与关闭功能的聚烯烃, 可以使用低密度聚乙烯。作为低密度聚乙烯可以使用由中压法得到的线状低密度聚乙烯(LLDPE)、由高压法得到的低密度聚乙烯(LDPE)、用单点催化剂制造的乙烯· $\alpha$ -烯烃共聚物。

聚丙烯的种类, 除了均聚物外, 还可使用嵌段共聚物、无规共聚物。嵌段共聚物、无规共聚物中可以含有上述丙烯以外的其他 $\alpha$ -烯烃的共聚物成份, 作为其他的 $\alpha$ -烯烃, 优选的是乙烯。通过添加聚丙烯可以提高熔融降低的温度, 且可以提高作为电池隔板时的性能。

本发明中, 为了提高作为电池隔板用途时的性能, 作为任意成份可以添加重均分子量 1000~4000 的低分子量聚乙烯, 如上所述, 由于聚烯烃的重均分子量低, 则容易引起所得到的微多孔膜的破断, 所以最好其添加量为聚烯烃组合物全体的 20 重量%

以下。

上述聚烯烃或聚烯烃组合物的分子量的分布(重均分子量/数均分子量)优选的是 300 以下,特别优选的是 5~50。分子量分布超过 300 时,由于低分子量成份会引起破断,使膜的全体强度下降,是不适宜的。使用聚烯烃组合物时,可以将重均分子量 100 万以上的超高分子量聚烯烃和重均分子量 1 万以上 100 万以下的聚烯烃,通过适宜混合,以使分子量分布在上述范围内。此聚烯烃组合物只要有上述分子量及分子量分布,使用多级聚合或使用两种以上的聚烯烃组合物都是可以的。

上述的聚烯烃或聚烯烃组合物,根据需要,在不损害本发明目的的范围内,可添加抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗结块剂、颜料、染料、无机填充材料等的各种添加剂及将聚烯烃微多孔膜作为锂电池等的隔板使用时,可付与低温关闭功能的聚合物。

## 2、聚烯烃微多孔膜

### (1)物性

本发明的聚烯烃微多孔膜具有以下物性。

#### ①空孔率

本发明的聚烯烃微多孔膜的空孔率是 45~95%、优选的是 50~80%。在空孔率小于 45%,将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时,离子导电性变差,特别是在低温下的电池容量、所称周期特性的电池特性变差。另一方面超过 95%时,膜的强度本身过于降低,也是不好的。

#### ②拉伸度

本发明的聚烯烃微多孔膜的拉伸度最好是 300%以上。拉伸度在 300%以下时,当将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时,对于电极的凹凸、毛刺的混入、电池的变形等,隔板的变形不能

跟踪，电极间会产生短路，是不理想的。

### ③始沸点(bubble point)

本发明聚烯烃微多孔膜的始沸点，超过 980KPa，优选的是超过 1470KPa，最优选的是 9800KPa 以上。始沸点低于 980KPa，将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时，由于孔过大，树枝晶成长，会产生电压下降、自身放电不良等现象，也是不好的。

### ④热收缩率

本发明的聚烯烃微多孔膜的 TD 方向的热收缩率应是 3% 以下。TD 方向的热收缩率超过 3%，将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时，电池异常升温时会容易引起电极露出现象，是不理想的。

此外，聚烯烃微多孔膜的 MD 方向的收缩率最好是 5% 以下。

### ⑤平均贯通孔径

本发明的聚烯烃微多孔膜的平均贯通孔径优选的是 0.01~0.1  $\mu\text{m}$ ，更优选的是 0.01~0.05  $\mu\text{m}$ 。平均贯通孔径小于 0.01  $\mu\text{m}$  时，透过性过于下降，超过 0.1  $\mu\text{m}$  时，作为电池隔板使用时，容易引起树枝晶成长，易于发生短路现象。

### ⑥透气度

本发明的聚烯烃微多孔膜的透气度，优选的是 400sec/100cc 以下，更优选的是 50~400sec/100cc。通过将透气度作成在 400sec/100cc 以下，将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时，可以提高离子的透过能力，可提高输出特性。

### ⑦拉伸强度

本发明的聚烯烃微多孔膜的拉伸强度，优选的是，在 MD、TD 方向是 49000KPa 以上。通过将拉伸强度作成 49000KPa 以上，在将聚烯烃微多孔膜作为电池隔板使用时，可以消除破膜现象。



本发明的聚烯烃微多孔膜由于具有以上的物性，所以是高伸度、高透过性、热收缩率低的、高强度的微多孔膜，尽管始沸点的值高，平均贯通孔径可以小到  $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，但是空孔率高、孔径分布小，反而具有提高透过性的特点，所以可以作为电池隔板、液体过滤器等使用。

## (2)聚烯烃微多孔膜的制造

本发明的聚烯烃微多孔膜是通过在聚烯烃或者聚烯烃组合合物中，必要时是在加入付与低温关闭效果的聚合物等的树脂组份中混合有机液体或固体，熔融混练后挤压成型，通过拉伸、除去溶剂、干燥、热整形而得到的。得到本发明的微多孔膜的优选方法，是在聚烯烃或者聚烯烃组合合物中加入聚烯烃的优良溶剂，配制聚烯烃或聚烯烃组合合物的溶液，将该溶液从挤压机的模压出板状物后，冷却，形成凝胶状组合合物，将此凝胶状组合合物加热拉伸，而后除去溶剂，干燥后，热整形的方法。

本发明中，作为原料的聚烯烃或者聚烯烃组合合物的溶液是通过将上述的聚烯烃或者聚烯烃组合合物加热溶解在溶剂中而配制的。对于此溶剂，只要是能够充分溶解聚烯烃的话就没有特殊的限制。例如壬烷、癸烷、十一烷、液体石蜡等的脂肪族或者环烃，或者沸点与其对应的矿物油的溜分等，但是为了得到稳定的凝胶状成型物最好使用液体石蜡那样的不挥发溶剂。

加热溶解可以在溶剂中能完全溶解聚烯烃或聚烯烃组合合物的温度下边搅拌地进行，或者采用在挤压机中均一混合后进行溶解的方法。在溶剂中一边搅拌一边溶解时，其温度是与使用的聚合物及溶剂而有所不同，例如对于聚乙烯组合合物时是  $140\sim 250\ ^\circ\text{C}$  的范围。从聚烯烃组合合物的高浓度溶液制造微多孔膜时最好在挤压机中溶解。

在挤压机中溶解时，首先将聚烯烃或聚烯烃组合物加入到挤压机中熔融。熔融温度是与使用的聚烯烃的种类而有所不同，但是最好是聚烯烃的熔点 + 30~100 °C。这里所说的熔点是指按照 JISK 7211，用 DSC 测定的值。例如，聚乙烯时是 160~230 °C，特别优选的是 170~200 °C、聚丙烯时是 190~270 °C，特别优选的是 190~250 °C。接着在挤压过程中向此熔融状态的聚烯烃或聚烯烃组合物供给液态的溶剂。

聚烯烃或聚烯烃组合物和溶剂的配合比例，以聚烯烃或聚烯烃组合物和溶剂的合计量作为 100 重量时，聚烯烃或聚烯烃组合物是 10~50 重量%，优选的是 10~40 重量%，更优选的是 10~35 重量%；溶剂是 90~50 重量%，优选的是 90~60 重量%，更优选的是 90~65 重量%。聚烯烃或聚烯烃组合物低于 10 重量%时(溶剂超过 90 重量%)，在成型板状时在模的出口，膨胀和缩幅大，板的成型性、自身支持性变得困难，进而除去溶剂需要很长的时间，使生产率下降。另一方面，聚烯烃或聚烯烃组合物高于 50 重量%时(溶剂低于 50 重量%)，不能得到拉伸度高的微多孔膜，另外成型加工性下降。在此范围内通过改变浓度可以控制膜的透过性。

接着，将这样熔融混练了的聚烯烃或聚烯烃组合物的加热溶液直接地，或者通过另外的挤压机从模等挤压成型出膜厚 5~250 μm 膜。

模，是使用作成通常长方形的金属盖的板模，但也可以用 2 层圆筒状的中空系模、充气模等。使用板模时的模盖，通常有 0.1~5mm 的孔，挤压成型时，加热到 140~250 °C。此时的挤压速度通常是 20~30cm/分钟或 15cm/分钟。

从模挤出的溶液，通过冷却形成凝胶状的成型物。冷却的方法有冷却模的方法或者冷却凝胶板的方法。冷却至少以 50 °C/分钟

的速度冷却到 90 °C 以下，最好冷却到 80~30 °C。作为凝胶板的冷却方法可以使用冷风、冷却水、与其他的冷剂介质直接接触的方法、使其与用冷剂冷却了的辊接触的方法，但使用冷却辊的方法优选。

接着，将此凝胶状成型物双轴拉伸。拉伸是在加热凝胶成型物后，使用通常的伸幅法、辊压法、压延法或者这些的组合的方法，拉伸到所定的倍率。双轴拉伸可采用纵横同时拉伸或者逐次拉伸任何一种方法，最好使用同时双轴拉伸。

其拉伸温度，是 116~125 °C，优选的是 116~123 °C。拉伸温度超过 125 °C 时，由于树脂熔融被拉伸的分子链不能定向、导致空孔率下降。另外拉伸温度低于 116 °C 时，树脂的软化不充分，拉伸中容易破膜，不能控制拉伸倍率，微多孔膜的拉伸度也下降。

拉伸倍率，MD 方向和 TD 方向都是 2 倍以上，优选的是 3 倍以上。

进而，对上述得到的成型物用溶剂洗涤，除去残留的溶剂，干燥后，热整形。作为洗涤溶剂可以使用戊烷、己烷、庚烷等的烃、二氯甲烷、四氯化碳等的氯化烃、三氟乙烷等的氟化烃、乙醚、二噁烷等的醚类等的易挥发性溶剂。这些溶剂，可以根据聚烯烃组合物溶解所使用的溶剂适当地选择，单独地或混合地使用。洗涤的方法可采用浸在溶剂中萃取的方法、喷淋溶剂的方法或这些组合的方法等。

上述的洗涤直到成型物中的残留溶剂低于 1 重量%。其后，干燥洗涤溶剂，洗涤溶剂的干燥方法可以采用加热干燥、风干等方法。

干燥后得到的膜在 115~125 °C 下进行热整形，热整形的温度设定在 115 °C 以下时，就不能得到充分强度的微多孔膜，超过 120 °C 时，热收缩率变高，拉伸度下降。另外在热整形时，最好

膜的收缩在 10% 的范围内。通过这样的处理可提高拉伸度。收缩幅度超过 10% 时透过性变差，是不理想的。

用以上的方法可以制造具有上述物性的聚烯烃微多孔膜，但是对于得到的聚烯烃微多孔膜根据需要可以进而施以等离子照射、表面活性剂的含浸、表面接枝等的亲水化处理等的表面修饰。

#### 实施例及比较例

以下，举出实施例详细地进一步说明本发明，但是本发明不受这些实施例的限制。实施例中的试验方法如下：

(1)重均分子量及分子量的分布：使用瓦塔资(株)制造的 GPC 装置，柱使用东曹(株)制造的 GMH - 6、溶剂使用邻二氯苯，在温度 135℃，流量 1.0ml/分钟下用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的。

(2)膜厚：使用触针式密特约来特吗库(ミットヨライトマチック)进行测定。

(3)透气度：按照 JIS P8117 测定。

(4)平均贯通孔径：用氮气脱吸法进行测定。

(5)空孔率：用重量法测定。

(6)扎入强度：用直径 1mm  $\phi$  (0.5mmR)的针以 2mm/sec 扎入，测定破断时的负载。

(7)拉伸强度、拉伸度：按照 ASTM D822 测定宽度 10mm 短栅状试验片的破断强度、破断伸度。

(8)始沸点：按照 ASTM E - 128 - 61 在乙醇中测定。超过界限值时记作“没有”。“没有”是指 14700KPa 以上。

(9)热收缩率：测定在 105℃ 的气氛下，暴露 8 小时的 MD、TD 方向的收缩率。

(10)电阻：将该膜浸在 2 个 16mm  $\phi$  的金属极间的电解液

中，用索特龙社制的电阻分析仪测定 1KHz 下的实际电阻。电解液是使用在氩气下，将 1mol 的  $\text{LiClO}_4$  溶解在碳酸丙酯：

1, 2 - 二甲氧基乙烷 = 1 : 1 的溶液中的溶液。

#### 实施例 1

在由重均分子量  $2.0 \times 10^6$  的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)18 重量%和重均分子量  $3.5 \times 10^5$  的高密度聚乙烯(HDPE)82 重量%构成的、 $M_w/M_n = 16.8$  的聚乙烯组合物(熔点  $135^\circ\text{C}$ )中，对于聚乙烯组合物 100 重量份加入抗氧化剂 0.375 重量份而得到聚乙烯组合物。将这样得到的聚乙烯组合物 10 重量份加到双轴挤压机上(58mm  $\phi$ 、 $L/D = 42$ 、强混练型)，从此双轴挤压机的侧加料口供给液体石蜡 90 重量份，在  $200^\circ\text{C}$ 、200rpm 下熔融混练，在挤压中配制聚乙烯溶液，从设置在挤压机顶端的 T 型模挤压出  $50\sim 60\ \mu\text{m}$  的双轴拉伸膜，用调温到  $50^\circ\text{C}$  的冷却辊取出，成型凝胶状的板。接着在  $118^\circ\text{C}$  下将此凝胶板在 MD、TD 方向同时进行拉伸得到相当于  $5 \times 5$  倍的拉伸膜。得到的膜用二氯甲烷洗涤，萃取出残留的液体石蜡后进行干燥，进而在  $120^\circ\text{C}$  下进行 10 秒的热整形，得到厚度为  $25\ \mu\text{m}$  的聚乙烯微多孔膜。此聚乙烯微多孔膜的物性的评价结果表示在表 1 中。

#### 实施例 2~15

使用表 1 及表 2 所示的 UHMWPE 和 HDPE 及按照表 1 及表 2 所示的比例、作成表 1 及表 2 所示的拉伸温度、拉伸倍率以外，其他与实施例 1 相同地进行同样的操作得到聚乙烯微多孔膜。得到的聚乙烯微多孔膜的物性表示在表 1 及表 2 中。此外各实施例所使用的聚乙烯组合物的熔点都是  $135^\circ\text{C}$ 。

表 1

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8
		UHMWPE	Mw	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$
聚乙烯 组合物	wt%	18	18	18	18	30	30	40	40
	Mw	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$
HDPE	wt%	82	82	82	82	70	70	60	60
溶液中的 PE 浓度		wt%	10	20	35	10	25	20	20
拉伸	温度	℃	118	121	123	116	118	118	118
条件	倍率	MD × TD	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 3	3 × 3
热整形	温度	℃	120	120	120	120	120	120	120
微 多 孔 膜 的 物 性	膜厚	μm	25	25	25	25	25	25	25
	透气度	sec	189	255	277	376	175	254	224
	平均贯通孔径	μm	0.038	0.035	0.035	0.036	0.032	0.032	0.039
	空孔率	%	51	48	45	45	52	47	45
	扎入强度	mN	3600	3800	4500	5740	3870	4480	2900
	拉伸强度 (MD)	KPa	72700	79500	98600	110900	77300	85200	63200
	拉伸强度 (TD)		50960	54500	86300	91500	57000	61100	41500
	拉伸强度 (MD)	%	322	303	310	306	436	384	445
	拉伸强度 (TD)		568	521	511	515	764	695	896
	始沸点	KPa	无	无	无	无	无	无	无
热收缩率 (MD)	%	3.3	4.5	4.4	4.9	3.8	4.4	3.7	
热收缩率 (TD)		1.8	2.5	2.8	3	2.5	3	1.1	
电阻	Ω/cm <sup>2</sup>	2	2.4	2.4	2.6	1.9	2.3	2.2	

表 2

实施例		9	10	11	12	13	14	15	
		Mw	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$4.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	
聚乙烯 组合物	UHMWPE	wt%	2	98	18	30	30	40	
	HDPE	Mw	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$5.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	
溶液中的 PE 浓度		wt%	60	2	82	70	70	60	
拉伸	温度	°C	118	117	120	122	117	117	
条件	倍率	MD × TD	4 × 4	5 × 5	5 × 5	5 × 5	5 × 3	5 × 3	
热整形	温度	°C	120	120	120	120	120*	120*	
微多孔膜的物性		膜厚	μm	25	25	25	25	25	
		透气度	sec	267	398	244	366	345	230
		平均贯通孔径	μm	0.039	0.037	0.03	0.031	0.03	0.041
		空孔率	%	51.5	51	51.8	51.3	53.5	45
		扎入强度	mN	3300	3600	4410	1333	4540	2790
		拉伸强度 (MD)	KPa	69800	72700	79200	74200	79400	65200
		拉伸强度 (TD)		49980	51000	59200	55600	58800	50200
		拉伸强度 (MD)	%	376	322	411	443	467	428
		拉伸强度 (TD)		698	568	622	620	463	884
		始沸点	KPa	无	无	无	无	无	无
热收缩率 (MD)	%	4	3.5	3	3.4	3.3	4	4.2	
热收缩率 (TD)		1.8	2	1.2	2.2	2.3	2.2	2.1	
电阻	Ω/cm <sup>2</sup>	2.4	2.6	2.3	2.5	2.4	2.2	2.2	

\*热整形时，TD 方向的幅度收缩率为 8%

#### 比较例 1

除了将实施例 1 中的溶液中的聚乙烯浓度改变为 20 重量%、拉伸温度改变为 117 °C、热整形温度改变为 123 °C 以外, 其他与实施例 1 相同地得到聚乙烯微多孔膜。得到的聚乙烯微多孔膜的物性表示在表 3 中。

#### 比较例 2

除了将实施例 1 中的溶液中的聚乙烯浓度改变为 20 重量%、不进行拉伸工序以外, 其他与实施例 1 相同地得到聚乙烯微多孔膜。得到的聚乙烯微多孔膜的物性表示在表 3 中。

#### 比较例 3

除了将实施例 1 中, 超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的比作成 20/80(重量%/重量%)、拉伸温度改变为 120 °C、热整形温度改变为 122 °C 以外, 其他与实施例 1 相同地得到聚乙烯微多孔膜。得到的聚乙烯微多孔膜的物性表示在表 3 中。此外聚乙烯组合物的熔点是 135 °C。

#### 比较例 4

除了将实施例 1 中, 超高分子量聚乙烯和高密度聚乙烯的比作成 5/95(重量%/重量%)、拉伸温度改变为 115 °C、热整形温度改变为 118 °C 以外, 其他与实施例 1 相同地得到聚乙烯微多孔膜。得到的聚乙烯微多孔膜的物性表示在表 3 中。此外聚乙烯组合物的熔点是 135 °C。



表 3

比较例			1	2	3	4
聚乙烯 组合物	UHMWPE	Mw	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$	$2.0 \times 10^6$
		wt%	18	18	20	5
	HDPE	Mw	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$	$3.5 \times 10^5$
		wt%	82	82	80	95
溶液中的 PE 浓度		wt%	20	20	30	30
拉伸 条件	温度	℃	117	—	120	115
	倍率	MD × TD	5 × 5	未延伸	5 × 5	5 × 5
热整形	温度	℃	123	120	122	118
微多 孔膜 的 物 性	膜厚	μm	25	25	25	25
	透气度	sec	775	25	430	380
	平均贯通孔径	μm	0.03	0.45	0.03	0.032
	空孔率	%	37	70	40	46
	扎入强度	mN	4900	1180	4116	4410
	拉伸强度 (MD) (TD)	KPa	102900	19600	93100	102900
			83300	15700	78400	83300
	拉伸强度 (MD) (TD)	%	180	1100	305	180
			350	1200	500	295
	始沸点	KPa	无	490	无	无
热收缩率 (MD) (TD)	%	4	2	8	10	
		2.5	0.5	6	7	
电阻	Ω/cm <sup>2</sup>	3.6	1.2	2.2	2	

### 产业上的可利用性

如上所述,本发明的聚乙烯微多孔膜是由超高分子量聚烯烃或超高分子量聚烯烃组合物构成,是具有高的拉伸度、高透过性、热收缩率低的、高强度的微多孔膜,其始沸点值高,尽管其平均贯通孔径可以小到 0.01~0.1 μm,但是其空孔率高,孔径分布小,反而透过性上升,可适用于电池隔板、液体过滤器等方面。