

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.004

聚丙烯锂电池隔膜专用料的开发

程璐,刘福德,宋宇飞,李昂,李峰荣,刘作军,袁博

(北方华锦化学工业股份有限公司,辽宁盘锦 124021)

摘要:对进口聚丙烯(PP)锂电池隔膜专用料进行物料性质分析,结合市场需求,对开发的目标产品进行设计。利用三井油化液相-气相本体法工艺进行PP锂电池隔膜专用料的研发,通过调整各反应釜工艺参数,生产出专用料F302A。从常规物性、热行为、相对分子质量及其分布、加工性能等几方面对F302A和进口料进行表征分析。结果表明,F302A能满足锂电池隔膜的生产需要,可替代进口料。

关键词:聚丙烯;锂电池隔膜;专用料;Hypol工艺;表征分析

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0018-04

Development of Special PP Resins for Separators of Lithium Ion Cell

Cheng Lu, Liu Fude, Song Yufei, Li Ang, Li Fengrong, Liu Zuojun, Yuan Bo

(North Huajin Chemical Industries Group Corporation, Panjin 124021, China)

Abstract: The properties of the imported PP resins for separators of lithium ion cell were analyzed. Target product was designed combined with market demand. Special PP resins for separators of lithium ion cell are developed by Hypol process of Mitsui. By adjusting the process parameters of each reaction vessel, special resins F302A are produced. The properties of F302A and other two specimens abroad, including aspects of physical properties, thermal behaviors, relative molecular mass and its distribution and production test are analyzed. The results show that target product can meet the needs of the separator productions for lithium ion cell, and can replace the imported materials.

Keywords: polypropylene; separators of lithium ion cell; special resin; Hypol process; characterization

隔膜是锂电池关键的内层组件之一,是高技术壁垒、高附加值材料^[1-2]。目前,锂电池主要应用于手机、笔记本电脑、平板电脑等电子产品。随着国家大力发展电动汽车,锂电池隔膜市场潜力巨大^[3]。但锂电池隔膜专用料多年来几乎被国外垄断,以聚丙烯(PP)专用料为例,售价高出普通PP产品2000~5000元/t。因此,实现锂电池隔膜专用料国产化有着重要意义。北方华锦化学工业股份有限公司(简称华锦化工)乙烯一公司已成功开发出非动力车用锂电池隔膜专用料PP F302A,笔者现对该产品的开发过程进行介绍,并将该产品与两种国外PP锂电池隔膜专用料(对标产品)进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP锂电池隔膜专用料:F302A,自制;

对标产品1:S802,粒料,韩国;

对标产品2:TPCFS3028,粒料,新加坡。

1.2 主要仪器设备

干法单向拉伸锂电池隔膜生产实验线:FDHU-

35型,辊面宽度350mm,双螺杆,螺杆长径比为40:1,广州市普同实验分析仪器有限公司;

万能拉伸试验机:AI-7000M-HC3型,台湾Gotech公司;

凝胶色谱(GPC)仪:PL-GPC200型,英国Polymer公司;

差示扫描量热(DSC)仪:MDSC 2910型,美国TA公司;

熔体流动速率(MFR)仪:M I-4型,德国高特福公司;

扫描电子显微镜(SEM):S4800型,日本日立公司。

1.3 产品设计与生产控制

结合相关文献^[4-7]和市售PP锂电池隔膜专用料指标分析研究,锂电池隔膜专用料应具有良好的成膜性、良好的力学性能、高等规度、低灰分等特点。根据调研分析,设计目标产品主要指标如表1所示。

联系人:程璐,工程师,主要研究方向为塑料加工

收稿日期:2016-08-22

表1 目标产品指标

项目	目标产品	对标产品 1	对标产品 2
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.3~2.7	2.8	2.4
等规度/%	≥98	99.748	97.749
粒料灰分/%	≤0.03	0.019	0.02
拉伸屈服强度/MPa	≥35	35	34.6
断裂伸长率/%	≥350	491	502
白度	≥55	55	55
相对分子质量分布	≥6	8.2	7.0

(1) 相对分子质量分布控制。为拓宽产品相对分子质量分布,目前国内多数锂电池隔膜专用料生产厂家采用双反应器生产造粒,而华锦化工为提高生产效率,开创性采用四级反应器串联工艺(Hypol工艺)。1~2级为液相聚合,3~4级为气相聚合。采用DCS控制系统控制管理,使用氢气调节等手段使前面两个液相聚合釜一个生产高分子量PP,另一个生产低分子量PP,两者进行高低分子量搭配,确保较宽的相对分子质量分布。采用ND-II为主催化剂,三乙基铝为助催化剂,外给电子体采用多组分复配。聚合反应器液相反应温度65~70℃,压力2.7~4.0 MPa;气相反应温度70~80℃,压力1.5~2.0 MPa。

(2) 灰分控制。低灰分是锂电池膜料耐击穿性的重要保障。PP灰分主要有两个来源:一是产品固有的,二是产品包装附带的。降低固有灰分可通过在预聚合阶段进行两次乙烷洗涤以除去催化剂中无活性部分,来减少催化剂在产品中残留,同时将助催化剂三乙基铝加入量调节在5~6 L/h,减少铝在产品中的残留。降低产品包装附带灰分可通过将锂电池隔膜专用料以1 t为单位码放在托盘上,上部用纸壳覆盖后用塑料薄膜缠绕,来减少外部杂质进入。

(3) MFR控制。生产过程中,PP的MFR由聚合反应时所注入的氢气来控制,氢气注入量越大则产品的MFR越大^[8]。由于在液相反应釜中直接分析液体的组成非常困难,因此液相中氢气/单体丙烯的物质的量比是通过调节液相反应釜中气相的氢气/单体丙烯的物质的量比来间接控制的。在实际操作中用分析仪器来测定反应釜中的氢气和单体丙烯的浓度。在生产过程中,控制第一反应釜的氢气注入量在5.5~6.0 Nm³/h之间,并控制第一反应釜的液位及进出料量,实现将第一反应釜的MFR控制在12~18 g/10 min。氢气随浆液进入第二、三反应釜中,通过调节返回第一反应釜的流量,将第二反应釜的MFR控制在7~12 g/10 min,第三反

应釜的MFR控制在4~6 g/10 min。通过向第四反应釜注入丙烯气体调节第四反应釜氢气浓度,将第四反应釜的MFR控制在2.3~2.7 g/10 min。

1.4 性能测试

GPC:采用GPC仪分别测定三种PP树脂的分子量及分子量分布,测试温度为150℃,流动速率为1 mL/min,溶剂为1,2,4-三氯苯。

弹性回复率:将制备的硬弹性膜裁成宽50 mm,长100 cm的矩形试样,将薄膜试样长度方向的两端平整地紧固在夹持器内,原始标距 L_0 为100 mm,开动仪器,拉伸速率为50 mm/min,拉伸至标距 L_1 为150 mm,拉伸完成后定时60 s,回复至原始标距(松弛状态),定时180 s,拉紧试样测量弹性回复后长度 L_2 ,弹性回复率(ER)按式(1)计算。

$$ER=(L_1-L_2)/(L_1-L_0) \times 100\% \quad (1)$$

用弹性回复率表征样品硬弹性的形成程度,样品的弹性回复率越高,其硬弹性形成程度越高。

微孔膜的形态观察:将拉伸成孔后的微孔膜喷金处理,用SEM放大至20 000倍后观察微孔膜的形态和孔结构。

2 结果与讨论

2.1 常规物性的比较

表2示出三种PP锂电池隔膜专用料的常规物性。从表2可以看出,F302A与两种进口料相比,常规物理力学性能相差不大;等规度稍低于进口料,对膜的平整度可能有一定不利影响;灰分含量稍高于进口料,对长周期稳定生产有一定影响,有待进一步改进。

表2 PP锂电池隔膜专用料的常规物性

项目	F302A	对标产品 1	对标产品 2
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	2.5	2.8	2.4
等规度/%	97.079	99.748	97.749
粒料灰分/%	0.03	0.019	0.02
拉伸屈服强度/MPa	35	35	34.6
断裂伸长率/%	500	491	502

2.2 热行为分析

在干法生产锂电池隔膜过程中,物料经过熔融挤出,在高应力场下结晶,在退火、冷拉、热拉、热定型等过程中再结晶,因此,结晶性能是锂电池隔膜专用料的重要参数。同时,锂电池在使用过程中会发热,为保证电池的安全性,隔膜在使用过程中的热稳定性和自动关闭保护性能不容忽视,因此熔点和氧化诱导期也是锂电池隔膜专用料的重要参数。几种

物料的 DSC 测试结果见表 3。

表 3 PP 锂电池隔膜专用料的 DSC 测试数据

项目	F302A	对标产品 1	对标产品 2
熔点 / °C	164.64	165.42	164.04
结晶峰值温度 / °C	116.62	113.06	116.47
结晶度 / %	46.52	48.37	46.73
氧化诱导期 / min	8.5	36.6	29.7

由表 3 可知, F302A 的熔点介于两种进口料之间, 结晶度略低于两种进口料, 与等规度略低于两种进口料吻合, F302A 的氧化诱导期远低于两种进口料, 在成膜加工和使用过程中耐热降解能力差, 影响隔膜在使用过程中的热稳定性和闭孔温度, 提高目标产品的氧化诱导期是后续开发研究的重点。

2.3 相对分子质量及其分布

分子量居中的树脂, 其长链数量适当, 形成的片晶间距大, 拉伸时容易分离成孔^[9-10]。分子量分布较宽的材料, 片晶间连接链多, 拉伸后有更多的短链断裂成孔, 更多的长链再结晶形成片晶间桥结构。几种物料的相对分子质量及其分布见表 4。

表 4 PP 锂电池隔膜专用料的相对分子质量及其分布¹⁾

项目	F302A	对标产品 1	对标产品 2
M_w	4.28×10^5	4.45×10^5	4.09×10^5
M_n	6.88×10^4	5.40×10^4	5.81×10^4
M_w/M_n	6.2	8.2	7.0

注: 1) M_w 为重均分子量; M_n 为数均分子量; M_w/M_n 为相对分子质量分布。

从表 4 可看出, F302A 属于宽相对分子质量分布产品, 由此推测其应该有一个比较好的加工性能。但 F302A 的相对分子质量分布较两种进口料仍然偏窄, 重均分子量介于两种进口料之间, 数均分子量较两种进口料明显偏大。

2.4 产品加工性能

采用干法单向拉伸锂电池隔膜生产实验线, 对 F302A 及对标产品进行生产试验, 比较其加工性能、成膜率。生产流程包括制备硬弹性体膜、退火、冷拉伸、热拉伸、热定型。具体工艺条件如下:

(1) 硬弹性体膜的制备。PP 锂电池隔膜专用料通过装有狭缝形口模的双螺杆挤出机挤出, 挤出机螺杆转速 180 r/min, 喂料机螺杆转速 8.0 r/min, 口模间隙 1.7 mm, 口模距流延辊距离 1 cm; 工艺温度如表 5 所示。

表 5 工艺温度设置

°C								
料筒 1	料筒 2	料筒 3	料筒 4	料筒 5	料筒 6	料筒 7	料筒 8	料筒 9
175	185	190	195	200	200	200	200	200
换网区	过渡 1	熔体泵	过渡 2	过渡 3	模头 1	模头 2	模头 3	模唇区
200	198	195	195	190	185	185	185	185

(2) 锂电池膜的制备。将制备的硬弹性体膜退火: 145℃无张力条件下退火 8 h; 冷拉伸工艺为在 25℃以拉伸速率 50 mm/min 拉伸至 115% 原长; 热拉伸工艺为 130℃以拉伸速率 50 mm/min 拉伸至 220% 原长; 热定型工艺为 130℃, 10 min。

具体工艺参数及测试结果见表 6。

表 6 工艺参数及测试结果

项目	F302A	对标产品 1	对标产品 2
主机电流 / A	10.14 ~ 10.52	10.48 ~ 11.02	10.31 ~ 10.81
泵前熔体压力 / MPa	4.75 ~ 5.4	4.93 ~ 5.76	4.65 ~ 5.95
泵后熔体压力 / MPa	8.89 ~ 8.92	8.16 ~ 8.17	8.92 ~ 8.93
网前熔体温度 / °C	206.6	208.2	207.4
流延棍温度 / °C	90	90	90
熔体泵转速 / (r · min ⁻¹)	13	13	13
流延转速 / (m · min ⁻¹)	30	30	30
牵引转速 / (m · min ⁻¹)	30	30	30
退火前回弹率 / %	87.41	89.80	89.02
退火后回弹率 / %	97.4	97.7	97.6
平均厚度 / μm	22.3	22	22.4
面密度 / (g · m ⁻²)	13.2	13.2	13.4
穿刺强度 / N	3.7	3.7	3.7
透过率 / (s · mL ⁻¹)	4.12	4.38	3.78
孔隙率 / %	40.3	40.5	40
锂电池隔膜	热收缩率 (105℃) / %	纵向 1.0 横向 0	纵向 1.0 横向 0
	拉伸强度 / MPa	纵向 135 横向 0.402	纵向 132 横向 0.402
	断裂伸长率 / %	纵向 35.2 横向 135.7	纵向 31.9 横向 126.7
	平均孔径 / μm	1.1	1.0
膜面外观		无异常	无异常
成膜情况		无破膜、 无断片	无破膜、 无断片

用 F302A 与对标产品同时生产厚度为 22 μm 的锂电池隔膜, 整个生产过程平稳, 连续 24 h 无破膜, 膜面无鲨鱼皮、纵道, 其中对标产品 1 生产的锂电池隔膜厚度最均匀, F302A 与对标产品 2 次之, 但厚度偏差均在 ±1 μm 以内。

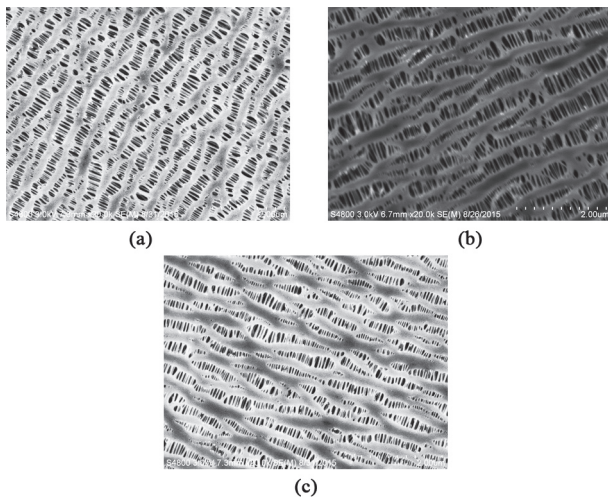
用 SEM 观察锂电池隔膜的表面形态, 见图 1。从图 1 可以清晰看出, F302A 与对标产品制备的锂电池隔膜无明显差异, 孔隙成狭长状, 孔的分布很均匀。

3 结论

(1) F302A 的灰分、等规度、氧化诱导期等指标与进口料仍有差距, 是下一步物料开发研究的重点。

(2) 在退火前, F302A 的回弹率略低于对标产品, 但是在退火后三者回弹率差距很小。进行冷拉、热拉、热定型后, F302A 与对标产品在孔径分布、孔隙率等方面, 基本没有差距。

(3) 在四反应器串联的 Hypol 工艺 PP 生产装



a—F302A ; b—对标产品 1 ; c—对标产品 2

图 1 锂电池隔膜的 SEM 照片

置上,能生产出 PP 锂电池隔膜专用料。基础物性和加工性能测试结果证明,该专用料能满足锂电池隔膜的生产,可替代进口料。

参考文献

- [1] 李登科,王丹. 动力锂电池隔膜的技术要求及研究进展[J]. 浙江化工,2014,45(5):38-41.
Li Dengke, Wang Dan. Technical requirements of power lithium battery diaphragm and research progress[J]. Zhejiang Chemical Industry,2014,45(5):38-41.
- [2] 李笑喃. 聚丙烯在拉伸力场下的结晶行为和力学性能的研究[D]. 成都:四川大学,2007.
Li Xiaonan. Studies on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene film prepared in elongational stress field[D]. Chengdu:Sichuan University,2007.
- [3] 李翔. 锂电池产品质量安全监测及数据管理技术研究[D]. 天津:天津大学,2013.
Li Xiang. Quality safety supervision over lithium batteries & technical research on data management[D]. Tianjin:Tianjin University,2013.
- [4] 范战生. 聚丙烯流延膜专用树脂的研究开发[D]. 天津:天津大学,2007.
Fan Zhansheng. Reserch and sevelopment of CPP special resin[D]. Tianjin:Tianjin University,2007.
- [5] 陈经纬. 硬弹性聚丙烯膜的制备、性能及结构研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
Chen Jingwei. Study on the preparation, properties and structure of hard elastic polypropylene membrane[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2012.
- [6] Park I K, Noether H D. Crystalline “hard” elastic materials II . Mechanical properties[J]. Colloid Polym Sci,1975,253:832-839.
- [7] 孙美玲,唐浩林,潘牧. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 功能材料,2011,25:44-50.
Sun Meiling, Tang Haolin, Pan Mu. A review on the separators of power Li-ion batteries[J]. Materials Review,2011,25:44-50.
- [8] 赵敏,高俊刚,刘奎林,等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
Zhao Min, Gao Jungang, Liu Kuilin, et al. Modified polypropylene new material[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2004.
- [9] 丁治天,刘正英,刘霞,等. 高分子量级含量对熔体挤出拉伸法制备聚丙烯微孔膜的影响[J]. 高分子学报,2012(4):462-468.
Ding Yetian, Liu Zhengying, Liu Jia, et al. Effect of the content of high molecular weight component on PP microporous membranes obtained by melt-extrusion-stretching method[J]. Acta Polymerica Sinica,2012(4):462-468.
- [10] 刘霞,丁治天,刘正英,等. 分子量对聚丙烯拉伸微孔膜结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2011,7(2):64-67.
Liu Jia, Ding Zhitian, Liu Zhengying, et al. Effect of molecular weight on stretched polypropylene microporous membranes[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2011,27(2):64-67.

无人机轻量化趋势助推工程塑料行业发展

近年来,无人机产业得到了快速发展,并逐步确定了其市场格局。与此同时,工程塑料作为一种性能优异的高分子材料,逐步取代了原有的金属材料,并应用于无人机的材料构成中。

无人机是利用无线电遥控设备和自备的程序控制装置操纵的不载人飞机,正在实现帮助人类完成大量的空中作业,包括喷洒农药、送快递、航拍、电路巡检、远程勘探、娱乐体验等应用方向。随着时代的进步,无人机不再是专业用户的特属,也逐步走近了普通用户的生活。

工程塑料是一类可以作为结构材料在较宽的温度范围内承受机械压力,在较为苛刻的化学和物理环境下使用的高性能高分子材料。它是一类强度、韧性、耐热性、硬度以及抗老化性能均衡的高性能材料,被广泛应用于工业零件和外壳材料。

无人机的机身、机翼、护翼、起落架等部件都可以使用工程塑料,除了可以节约成本之外,还具有金属不具备的优势,如减轻机身质量,提升续航能力;降震减噪,提升整机抗冲性能;减少金属材料对远程信号干扰;简化成型工艺,提升产品结构设计灵活性。

(中塑机网)