

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.023

聚丙烯结晶度对锂电池隔膜硬弹性的影响

孙秀丽,王娇,李秉荣,范立成,郑树松,姜翠

(北方华锦化学工业集团有限公司,辽宁盘锦 124021)

摘要:通过对某锂电池隔膜生产企业所用不同批次聚丙烯(PP)原料进行检测,结合该企业的使用情况,对PP高结晶度有利于锂电池隔膜硬弹性提高的结论进行验证。实验结果表明,相同工艺条件下,高结晶度PP原料对于膜坯硬弹性性能没有明显提高,PP结晶度提高与膜坯硬弹性性能提高没有明显关联。在一定的条件下,膜坯硬弹性随原料结晶度提高有降低的趋势。

关键词:锂电池隔膜;结晶度;硬弹性;聚丙烯

中图分类号: TQ325.1+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2016)04-0098-04

Effect of Polypropylene Crystallinity on Hard Elastic Properties of Lithium Battery Separator

Sun Xiuli, Wang Jiao, Li Bingrong, Fan Licheng, Zheng Shusong, Jiang Cui

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

Abstract: Through the detection of different batches polypropylene (PP) used by a lithium battery separator production enterprise, combined with the use of the enterprise, the conclusion of high crystallinity of polypropylene helpful to improve the hard elastic performance of lithium battery separator was verified. The experiments results show that under the same process conditions, high crystallinity of polypropylene could not improve hard elastic properties of film obviously, and there is no obvious connection between crystallinity and hard elastic properties of film. Under certain conditions, hard elastic performance of film even decrease with the crystallinity of polypropylene increase.

Keywords: lithium battery separator; crystallinity; hard elastic; polypropylene

等规聚丙烯(PP)是一种典型的半结晶性高聚物,其性能优良、应用广泛,具有力学性能好、无毒、密度低、耐化学品和易于加工成型等优点。PP熔体在非外力场下自然冷却的PP不能得到单晶体,只能得到球晶结构。球晶是高聚物结晶的一种最常见的特征形态,为一种多晶体,通常认为球晶是由一个晶核开始,以相同的生长速度同时向空间各个方向放射生长形成。在晶核较少,而且球晶较小的时期,它呈球形;当晶核较多,球晶生长扩大后,球形之间会出现球形截面而成为一种多面体^[1-2]。PP熔体在力场(拉伸、剪切)作用下结晶形态将发生变化:球晶发生变形,或生长成纤维状晶体,但更多是生成由伸直链晶体和片晶组成的串晶结构^[1]。

在锂电池的结构中,电池隔膜是关键的 inner 组件之一,也是技术壁垒最高的一种高附加值材料。锂电池隔膜是一种多孔塑料薄膜,种类包括织造膜、非织造膜(无纺布)、微孔膜、碾压膜等几类^[3]。锂电池隔膜是一种多孔塑料薄膜。作为锂电池四大组件之一,约占锂电池成本30%~40%。在新能源车等市场需求的推动下,全球锂电池隔膜市场快速

增长。到2015年锂电隔膜需求年均复合增长率达到25%,市场规模将达13.08亿平方米。隔膜的好坏决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池容量、循环以及安全性能等特性,性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用^[4-6]。技术上的壁垒是限制国产锂电池隔膜高端化的关键,其中主要原因之一是,国内企业在隔膜生产的关键材料、配方方面缺乏指导,往往是膜很容易做出来,但合格率低、一致性差,无法大规模产业化生产。由于国内原料生产企业对锂电池隔膜专用料的开发研究不足,目前尚未有明确专用料牌号产出,锂电池隔膜原料全部依赖进口。研究单位、企业更多精力集中在硬弹性体的形成机理、形成工艺以及性能研究上^[7-11]。由于缺少深厚的石化背景,缺少对专用料的研究,在生产实践中受专业知识所限,对所需原料性能了解不足,对原料性能需求产生误解,部分研究单位及企业认为原料高结晶度有利于膜坯硬弹性性能提高就是在这种情况下产生的较常见观点之一^[5-7]。

联系人:孙秀丽,工程师,主要从事石油化工技术及管理工

收稿日期:2016-01-29

华锦集团自 2010 年开始致力于锂电池隔膜专用料的研制开发。笔者通过某锂电池隔膜加工企业使用华锦集团不同批次 PP 原料及韩国、日本进口原料检测数据对比,并结合企业生产实际,分析了 PP 结晶度对膜硬弹性性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP 不同批次样品 (试样编号: 1[#]~10[#]): 辽宁华锦集团;

PP 不同批次样品 (试样编号: 11[#]~18[#]): 韩国;

PP 不同批次样品 (试样编号: 19[#]~20[#]): 日本。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: SDT2960 型, 美国 TA 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: ZRZ1452 型, 美特斯工业系统有限公司;

带温控拉伸测试仪: XWW-20 型, 承德金建检测仪器有限公司。

1.3 性能检测及表征

(1) 结晶度。

设每克聚合物的熔融热焓为 H , 其中结晶部分的热焓为 H_c , 无定形部分的热焓为 H_a , 同时假定试样中完全结晶部分和非结晶部分的热焓有加和性, 因此具有下述关系:

$$H = H_c \cdot X_c + (1 - X_c)H_a \quad (1)$$

则

$$X_c = \frac{H_a - H}{H_a - H_c} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (2)$$

式中: X_c 为被测试样的结晶度; ΔH 为被测试样的熔融热; ΔH_0 为完全结晶试样的熔融热。

采用 DSC 方法求结晶度, 完全结晶聚合物的熔融热 ΔH_0 采用统一数值, 以减少对试样测试结果的影响。具体操作为: 在氮气 20 mL/min 流速保护下, 取 5 mg 样品放入 DSC 中, 以 15 °C/min 从室温升温至 210 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以

5 °C/min 降温速率开始等速降温至室温。记录过程并计算结晶度。

(2) 弹性回复率。

采用带温控拉伸仪, 在一定的拉伸速率下对硬弹性 PP 弹性回复率进行测试: 设薄膜试样原长 L_0 , 拉伸后长 L_1 , 回复后长 L_2 , 弹性回复率 (ER) 计算公式^[12]为:

$$ER = (L_1 - L_2) / (L_1 - L_0) \times 100\% \quad (3)$$

在实验中 $L_0 = 4.0$ cm, 当 $L_1 = 4.0$ cm 时, 弹性回复率为 ER⁵⁰; $L_1 = 8.0$ cm 时, 弹性回复率为 ER¹⁰⁰。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好。

2 结果与讨论

2.1 结晶度与 MFR 和分子量及其分布的关系

表 1 为不同 MFR 下的 PP 原料结晶度。1[#]~10[#] PP 原料 MFR 差别较大, 对于 MFR 与结晶度关系更具代表性。图 1 为不同 MFR 下的 PP 原料结晶度。

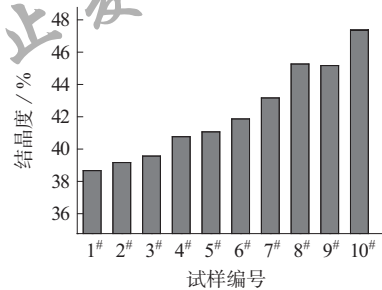


图 1 不同 MFR 下的 PP 原料结晶度

由表 1 和图 1 可知, 实验数据与理论基本吻合: 对于均聚 PP, 在相同的结晶条件下, 高结晶度的形成, 需要高的 MFR, 即原料分子量相对较低。MFR 大, 分子量低, 分子链短, 空间位阻小, 有利于原料结晶度的提高。同理, MFR 小, 分子量大, 分子链长, 空间位阻大, 不利于分子链的有序堆积, 原料结晶度下降。分子量分布中高分子量组分含量的提高, 其作用等同于分子量的提高。从图 1 也可以看出, 随着

表 1 不同 MFR 下的 PP 原料结晶度

试样编号	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	结晶度 / %	试样编号	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	结晶度 / %	试样编号	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	结晶度 / %
1 [#]	2.0	38.9	8 [#]	2.5	45.4	15 [#]	2.1	42.0
2 [#]	2.1	39.8	9 [#]	2.7	47.6	16 [#]	2.1	41.7
3 [#]	2.3	41.3	10 [#]	2.0	39.4	17 [#]	2.2	41.9
4 [#]	2.4	42.1	11 [#]	2.2	42.1	18 [#]	2.1	41.1
5 [#]	2.1	41.0	12 [#]	2.0	41.0	19 [#]	2.2	42.0
6 [#]	2.5	43.4	13 [#]	2.0	41.9	20 [#]	2.1	41.7
7 [#]	2.5	45.5	14 [#]	2.1	41.5			

MFR 的增大, PP 结晶度整体有增大趋势,对于 MFR 相同的原料,其分子量分布成为影响结晶度的主要影响因素。由于硬弹性体形成中临界分子量的存在以及分子量分布中高分子量组分对最终产品成孔率、透过率的影响,原料结晶度可结合 MFR,作为 PP 原料分子量及其分布的佐证,以期能对产品生产过程中的工艺参数调整起到一定的指导作用。

2.2 原料结晶度与膜坯硬弹性的关系

表 2 为不同结晶度 PP 原料按照同一工艺流程生产的膜坯的弹性回复率。需要说明的是,所列结晶度与膜坯的弹性回复率没有直接关联:结晶度相同的原料产出的膜坯弹性回复率不同,而结晶度并

非全部批次检测结果,而是通过比较后选取的具有代表性的 20 个批次。通过检测结果可以看出,原料的结晶度相差很大的原料产出膜坯的弹性回复率却很相近。图 2 为 20 个所选具有代表性原料批次的结晶度与弹性回复率的关系曲线。尽管结晶度与弹性回复率的关联度不是很明显,但从总体趋势看,在一定加工条件及一定原料结晶度范围内,结晶度的提高对于弹性回复率具有负面影响,即原料结晶度的提高会降低弹性回复率,至少是不会对弹性回复率有提高。至于加工后膜坯的结晶度与膜坯硬弹性的关系,由于受加工工艺、设备精度、操作人员熟练程度等诸多影响在此不再详加讨论。

表 2 不同结晶度 PP 原料产出膜坯的弹性回复率

试样编号	结晶度 / %	弹性回复率 / %	试样编号	结晶度 / %	弹性回复率 / %	试样编号	结晶度 / %	弹性回复率 / %
1 [#]	38.9	87.0	8 [#]	45.4	84.2	15 [#]	42.0	85.7
2 [#]	39.8	85.2	9 [#]	47.6	73.1	16 [#]	41.7	83.5
3 [#]	41.3	86.3	10 [#]	39.4	86.1	17 [#]	41.9	83.9
4 [#]	42.1	84.9	11 [#]	42.1	85.1	18 [#]	41.1	87.1
5 [#]	41.0	85.4	12 [#]	41.0	86.4	19 [#]	42.0	86.7
6 [#]	43.4	84.1	13 [#]	41.9	86.2	20 [#]	41.7	85.7
7 [#]	45.5	84.0	14 [#]	41.5	84.9			

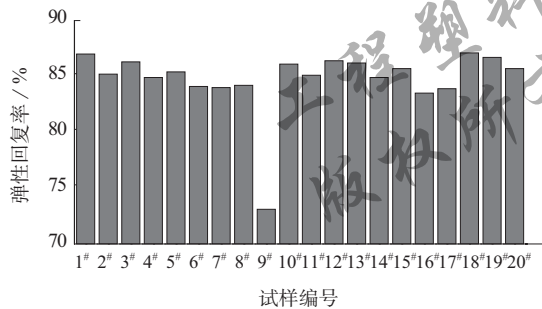


图 2 不同结晶度原料产出膜坯的弹性回复率

3 结论

(1) PP 原料结晶度的提高,不能提高所制锂电池隔膜膜坯硬弹性性能。在一定加工条件及一定原料结晶度范围内,结晶度的提高甚至对膜坯硬弹性的提高具有负作用。

(2) 在 PP 原料分子量及分子量分布对膜坯后期拉伸成孔具有很大影响的前提下,作为 PP 原料分子量及分子量分布的佐证,原料结晶度的检测对于加工工艺参数的设置具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 石小丽,倪清兰,王飞.聚丙烯结晶形态与力学性能及其疲劳稳定性[J].实验室研究与探索,2011,12(30):38-41.
- [3] 刘会会,柳邦威.锂电池隔膜生产技术现状与研究进展[J].绝缘材料,2014,47(6):1-5.
Liu Huihui, Liu Bangwei. Production technology status and research progress of lithium battery separators [J]. Insulating Materials, 2014, 47(6):1-5.
- [4] 巫晓鑫,吴水珠,赵建青,等.锂离子电池聚烯烃隔膜改性及功能化研究[J].合成材料老化与应用,2012,4(41):43-48.
Wu Xiaoxin, Wu Shuizhu, Zhao Jianqing, et al. Study on modification and functionalization for lithium-ion battery polyolefin separator[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 4(41):43-48.
- [5] 王艳,何文,张旭东,等.锂离子电池隔膜的研究综述[J].山东陶瓷,2013,37(3):11-15.
Wang Yan, He wen, Zhang Xudong, et al. Research review about separator materials in the lithium battery[J]. Shandong Ceramics, 2013, 37(3):11-15.
- [6] 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].四川:四川大学,2007.
Li Xiaonan. Studies on crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene film prepared in elongational stress field [D]. Sichuan: Sichuan University, 2007.
- [7] 潘炳杰,周冲,朱磊,等.硬弹性材料拉伸成孔机理及 PVDF 多孔

- 膜的制备[J]. 高科技纤维与应用, 2011, 36(6):35-41.
- Pan Bingjie, Zhou Chong, Zhu Lei, et al. Micro-pore forming mechanisms and preparation of PVDF hard-elastic materials and porous membrane by melt-extrusion [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2011, 36(6):35-41.
- [8] 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.
- [9] 胡继文, 黄勇, 沈家瑞. 半结晶硬弹性聚合物的研究进展[J]. 广州化学, 2002, 27(4):43-51.
- Hu Jiwen, Huang Yong, Shen Jiarui. Progress on had elastic semi-crystalline polymer[J]. Guangzhou Chemistry, 2002, 27(4):43-51.
- [10] 罗本岳, 张军, 王晓琳, 等. 聚丙烯微孔膜研究进展[J]. 弹性体, 2005, 15(6):51-58.
- Luo Benzhe, Zhang Jun, Wang Xiaolin, et al. Resaearch review on polypropylene microporous membrane[J]. China Elastomerics, 2005, 15(6):51-58.
- [11] 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, 27(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.
- [12] 皇甫风云, 代朋, 孔媛媛, 等. 拉伸工艺对聚丙烯中控纤维膜性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3):43-52.
- Huangfu Fengyun, Dai Peng, Kong Yuanyuan, et al. Influence of drawing process on the properties of PPHF[J]. Membrane Science and Technology, 2014, 34(3):43-52.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>