一种锂电池用微多孔隔膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及锂离子电池技术领域，具体涉及一种锂电池用微多孔隔膜及其制备方法。

背景技术

聚烯烃制微多孔膜广泛用作在各种物质的分离、选择透过中使用的分离膜、以及隔离材料等。例如聚烯烃制微多孔膜被用作精密过滤膜、燃料电池用分隔件、电容器用分隔件、为了表现新的功能而在孔中填充功能材料的功能膜的母材、电池用分隔件等。这些用途之中，聚烯烃制微多孔膜尤其适合用作在笔记本电脑、便携电话、数码相机等中广泛使用的锂离子电池用的分隔件。作为其理由可以列举聚烯烃制微多孔膜具有优异的膜机械强度、闭孔性。

但是，现有技术的隔膜不能实现穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率的平衡，因此仍需要穿刺强度高、记忆效应时长短和压缩形变率低的隔膜。

发明内容

本发明通过适当控制微多孔隔膜的结晶度和具有规定分子量的聚烯烃链段数量占比，可获得穿刺强度高、记忆效应时长短和压缩形变率低的锂离子电池隔膜。另外，本发明还发现，通过控制隔膜制造过程中挤出步骤的参数，有助于控制隔膜的抗压缩性能。

本发明第一方面提供一种锂电池用微多孔隔膜，所述微多孔隔膜为聚烯烃多孔膜，在所述微多孔隔膜中，重均分子量200万至500万的聚烯烃链段组分的数量占比为5-8 mol%，优选为5-7 mol%，更优选为6-7 mol%，所述微多孔隔膜具有一次升温结晶度和二次升温结晶度，所述一次升温结晶度≥65%，并且所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值＞15%。

在一些实施方式中，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于500万且900万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为0.5-2 mol%，优选为0.5-1.5

mol%。

在一些实施方式中，所述一次升温结晶度为 65%-80%，优选为 68%-75%。

在一些实施方式中，所述二次升温结晶度≤50%，优选为 35%-50%，更优选为 45%-50%。

在一些实施方式中，所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值≥16%，优选为 16%-45%，更优选为 18%-30%。

在一些实施方式中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a）所述微多孔隔膜的单位厚度穿刺强度≥85 gf/μm，优选≥90 gf/μm；

b）所述微多孔隔膜在厚度方向的记忆效应时长为 0-200 s，优选 0-100 s，更优选 0-50 s，更优选 0-20 s，最优选 0-10 s；

c）所述微多孔隔膜的压缩形变率≤2.5%，优选≤1.5%，更优选≤1%，进一步优选≤0.7%；

d）所述微多孔隔膜的厚度为 1-30 μm，优选 4-12 μm。

在一些实施方式中，所述微多孔隔膜为由聚烯烃树脂制得的隔膜，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-6 之间，优选在 3.5-5.5 之间，更优选在 4.5-5 之间。

在一些实施方式中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

在一些实施方式中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 0.2-1.5 mol%。

本发明第二方面提供一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（a）将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；

（b）将步骤（a）中获得的熔体挤出并固化成厚片；

（c）将步骤（b）中获得的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；

（d）从步骤（c）中获得的拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；

（e）将步骤（d）中获得的隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

其中，所述聚烯烃树脂的结晶度≤50%，优选为35%-50%，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量200万至500万的聚烯烃链段组分的数量占比为5-9 mol%，优选5-8 mol%，更优选6-8 mol%。

在一些实施方式中，步骤（a）中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于500万且900万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为0-2 mol%，优选0.2-1.5 mol%。

在一些实施方式中，所述聚烯烃树脂的分子量分布在3-6之间，优选在3.5-5.5之间，更优选在4.5-5之间。

在一些实施方式中，所述聚烯烃树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物；优选地，所述聚乙烯选自LDPE、LLDPE、HDPE和UHDPE。

在一些实施方式中，在步骤（a）中使用挤出机进行熔融混炼，所述挤出机的参数包括：挤出机温度150-260℃，挤出机螺杆速度60-125 r/min。

在一些实施方式中，所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比在15：85至35：65之间，优选在18：82至23：77之间。

在一些实施方式中，在步骤（b）中，将所述混合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片，所述模唇开度为a，厚片厚度为h，定义胀大系数A=h/a，控制A大于等于1.2。

在一些实施方式中，所述流延辊的辊速为3-8 m/min，所述模头的温度为160-240 ℃。

在一些实施方式中，在步骤（c）中，MD方向上的拉伸在80-120℃下进行，拉伸倍率为4-7倍，TD方向上的拉伸在90-135℃下进行，拉伸倍率为4-15倍。

在一些实施方式中，在步骤（e）中，所述热定型选自烘箱热处理和辊筒热处理中的至少一种。优选地，烘箱热处理的温度为120-150℃。优选地，辊筒热处理的温度为50-70℃。

具体实施方式

在进一步描述本发明之前，下面的章节中收集了说明书、实施例、和附加的权利要求中使用的某些术语。本文所列定义应被本领域技术人员根据本发明的其余部分来阅读并理解。除非另外定义，否则本文使用的所有技术和科学术语均具有本发明所属本领域普通技术人员通常理解相同的含义。

本文所用术语“约”当指一个值时意思是包含其变化，如特定值的±10%、±5%、±1%或±0.1%。

本文所用术语“基本上相同”当指两个值时，是指两个值的差别小于两个值平均数的 10%、5%或 1%。

本文所用术语“聚烯烃”可以为聚烯烃均聚物（即单一种类的聚烯烃聚合物）、聚烯烃共聚物或聚烯烃共混物。

本文所用术语“共混物”是指两种或两种以上分子结构不同的均聚物、共聚物或均聚物和共聚物的物理混合物。具体地，共混物中可以包括不同的聚合物，即包括至少两种具有不同化学性质的聚合物（例如，聚乙烯、聚丙烯、和/或具有不同化学性质的乙烯-丙烯共聚物）；和/或化学性质相同但特性不同的聚合物（例如，具有不同特性（如密度、分子量、分子量分布、流变性、添加剂（成分和/或百分比）等）的两种不同聚乙烯）。

本文所用术语“纵向方向”” 也称为 MD 方向，是指机器运行方向。

本文所用术语“横向方向”也称为 TD 方向，是指垂直于机器运行方向的方向。

本发明第一方面提供一种锂电池用微多孔隔膜，所述微多孔隔膜为聚烯烃多孔膜，在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-8 mol%，优选为 5-7 mol%，更优选为 6-7 mol%，所述微多孔隔膜具有一次升温结晶度和二次升温结晶度，所述一次升温结晶度≥65%，并且所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值＞15%。

在所述微多孔隔膜中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比可以为 5 mol%、5.1 mol%、5.2 mol%、5.3mol%、5.4 mol%、5.5 mol%、5.6 mol%、5.7 mol%、5.8 mol%、5.9 mol%、6 mol%、6.1 mol%、6.2 mol%、6.3 mol%、6.4 mol%、6.5 mol%、6.6 mol%、6.7 mol%、6.8 mol%、

6.9 mol%、7 mol%、7.1 mol%、7.2 mol%、7.3 mol%、7.4 mol%、7.5 mol%、7.6 mol%、7.7 mol%、7.8 mol%、7.9 mol%或 8 mol%中的任一者或者任意两者组成的范围。

在本发明中，所述聚烯烃多孔膜是指使用聚烯烃树脂制备而得的多孔隔膜，所述聚烯烃树脂可以使用本领域通常用于制备锂电池用微多孔隔膜的任意聚烯烃树脂，例如可以选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物，其中优选为聚乙烯和聚丙烯中至少一种。

在本发明的一些具体实施方式中，为了进一步改善记忆时长和穿刺强度，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0.5-2 mol%，优选为 0.5-1.5 mol%。

在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比可以为 0.5 mol%、0.6 mol%、0.7 mol%、0.8 mol%、0.9 mol%、1 mol%、1.1 mol%、1.2 mol%、1.3 mol%、1.4 mol%、1.5 mol%、1.6 mol%、1.7 mol%、1.8 mol%、1.9 mol%或 2 mol%中的任一者或者任意两者组成的范围。

在本发明的一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜的一次升温结晶度高于二次升温结晶度。在一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜的一次升温结晶度为 65%-80%，优选为 68%-75%。在一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜的二次升温结晶度≤50%，优选为 35%-50%，更优选为 45%-50%。在一些具体实施方式中，所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值≥16%，优选为 16%-45%，更优选为 18%-30%。

在所述微多孔隔膜中，所述一次升温结晶度例如可以为 65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%或 80%中的任一者或者任意两者组成的范围；所述二次升温结晶度例如可以为 35%、36%、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%或 50%中的任一者或者任意两者组成的范围。所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值例如可以为 16%、17%、20%、22%、25%、27%、30%、32%、35%、37%、40%、42%或 45%中的任一者或者任意两者组成的范围。

根据本发明，使用的聚烯烃树脂只要能够制得本发明所需的锂电池用微多孔隔膜即可。为了提供穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率更优异的微多孔隔膜，优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500

万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。优选地，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 0.2-1.5 mol%。

在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比可以为 5 mol%、5.5 mol%、6 mol%、6.5 mol%、7 mol%、7.3 mol%、7.5 mol%、8 mol%、8.5 mol%、9 mol%中的任一者或者任意两者组成的范围。

在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比可以为 0 mol%、0.2 mol%、0.5 mol%、1 mol%、1.3 mol%、1.5 mol%、1.8 mol%、2 mol%中的任一者或者任意两者组成的范围。

在本发明的一些具体实施方式中，优选地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-6 之间，优选在 3.5-5.5 之间，更优选在 4.5-5 之间。

在本发明的一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a）所述微多孔隔膜的单位厚度穿刺强度≥85 gf/μm，优选≥90 gf/μm；

b）所述微多孔隔膜在厚度方向的记忆效应时长为 0-200 s，优选 0-100 s，更优选 0-50 s，更优选 0-20 s，最优选 0-10 s；

c）所述微多孔隔膜的压缩形变率≤2.5%，优选≤1.8%、≤1.5%、≤1%或者≤0.7%；

d）所述微多孔隔膜的厚度为 1-30 μm，优选 4-12 μm。

为了得到穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率更优异的微多孔隔膜，本发明的微多孔隔膜优选为由湿法工艺制备的隔膜。即所述微多孔隔膜呈若干原纤维交错连接的三维网络结构，若干所述原纤维交错连接形成孔，其中，微多孔隔膜中的原纤维是聚合物在制备薄膜时经拉伸取向得到的，萃取剂将薄膜中的增塑剂萃取后形成孔。

本发明第二方面提供一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

（a）将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；

（b）将步骤（a）中获得的熔体挤出并固化成厚片；

（c）将步骤（b）中获得的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；

（d）从步骤（c）中获得的拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；

（e）将步骤（d）中获得的隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

其中，所述聚烯烃树脂的结晶度≤50%，优选为 35%-50%，更优选为 40%-50%，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

在所述聚烯烃树脂中，所述聚烯烃树脂的结晶度例如可以为 20%、25%、30%、35%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%或 50%中的任一者或者任意两者组成的范围。

在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比可以为 5 mol%、5.5 mol%、6 mol%、6.5 mol%、7 mol%、7.3 mol%、7.5 mol%、8 mol%、8.5 mol%、9 mol%中的任一者或者任意两者组成的范围。

根据本发明，通过将包含适当的聚烯烃树脂和增塑剂的混合物按照本发明的制备方法进行处理，即可得到穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率均优异的微多孔隔膜，适用于锂电池中的应用。

在本发明中，所述聚烯烃树脂可以使用本领域通常用于制备锂电池用微多孔隔膜的任意聚烯烃树脂，例如可以选自聚乙烯（包括例如 LDPE、LLDPE、HDPE、UHDPE）、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物，其中优选为聚乙烯和/或聚丙烯。

根据本发明，作为原料的聚烯烃树脂，可以是单种聚烯烃树脂，也可以是多种聚烯烃树脂的混合物。使用多种聚烯烃树脂时，需要每种聚烯烃树脂均满足本发明所要求的物性。

从成膜均匀性、记忆时长更优的观点出发，无论在使用单种聚烯烃还是多种聚烯烃混合的情况下，聚烯烃树脂中包含的一种或两种以上聚烯烃树脂的结晶度均≤50%。

在本发明中，所述增塑剂优选为在与聚烯烃树脂混合时在聚烯烃树脂熔点以上可形成均匀溶液的不挥发性溶剂，例如可以为石蜡油、邻苯二甲酸二乙酯、棕榈油等，优选 40℃运动粘度 35-120 mm^2/s 的石蜡油，进一步

优选 40℃运动粘度 40-55 mm^2/s 的石蜡油。运动粘度测试方法参照 GB/T 265。

根据本发明，步骤（a）中，所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比优选在 15：85 至 35：65 之间，更优选在 18：82 至 23：77 之间。所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比具体可以为 15：85、16：84、17：83、18：82、19：81、20：80、21：79、22：78 或 23：77 中的任一者或者任意两者组成的范围。通过使用上述的聚烯烃树脂与增塑剂的重量比，可以提高微多孔隔膜的综合性能。

为了进一步提高微多孔隔膜穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率，优选地，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 0.2-1.5 mol%。

在本发明的一些具体实施方式中，优选地，所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-6 之间，优选在 3.5-5.5 之间，更优选在 4.5-5 之间。

根据本发明，在步骤（a）中可以使用现有的任意能够将混合物形成熔体的方法进行处理，例如可以采用挤出机进行熔融混炼。作为一些优选的实施方式，所述挤出机的参数包括：挤出机温度 150-260℃，优选 180-250℃，挤出机螺杆速度 60-125 r/min，优选 70-90 r/min。

根据本发明，在步骤（b）中，将熔体挤出并固化成厚片的方法能够形成所需厚度的厚片即可。

本发明的发明人通过深入研究还发现，通过控制隔膜制造过程中挤出步骤的参数，有助于控制隔膜的抗压缩性能。在固定挤出量条件下，步骤（b）中的厚片可通过模唇开度及流延速度搭配来实现，假设聚合物熔体离模膨胀系数为 k，熔体离模流动速率为 v，模唇开度为 a，流延速度为 b，厚片厚度为 h，则 h=a*k*（v/b），kv=（h/a）*b，定义胀大系数 A=h/a，则 A 越小，隔膜的抗压缩性越差。将所述混合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片的情况下，模唇开度为 a，厚片厚度为 h，定义胀大系数 A=h/a，优选控制 A 大于等于 1.2，例如 1.2-1.5。

在本发明中，胀大系数 A 可通过流延辊的辊速及熔体离模流动速率、模唇开度共同实现控制，熔体离模流动速率可通过挤出机螺杆转速、模头温度综合调节。

进一步地，流延辊的辊速可以为 3-8 m/min，优选 5-6 m/min；模头的温度可以为 160-240℃，优选 180-220℃。优选地，流延辊的温度可以为 20-

60℃。

进一步地，模唇开度可以为 0.5-4 mm，优选 0.8-3 mm。

进一步地，厚片厚度可以为 1-5 mm，优选为 1.2-2 mm。

根据本发明，步骤（c）中对厚片进行拉伸得到拉伸体，拉伸包括 MD 方向上的拉伸和 TD 方向上的拉伸，具体地，可以先进行 MD 方向上的拉伸再进行 TD 方向上的拉伸，也可以先进行 TD 方向上的拉伸再进行 MD 方向上的拉伸，还可以同时进行 MD 方向和 TD 方向上的拉伸；优选为先进行 MD 方向上的拉伸再进行 TD 方向上的拉伸。此外，上述 MD 方向上的拉伸和 TD 方向上的拉伸各自独立地可以为单段拉伸或两段以上的多段拉伸，从拉伸均匀性、机械强度和防止膜断裂的观点出发优选为多段拉伸。

在本发明一些具体的实施方式中，在步骤（c）中，MD 方向上的拉伸在 80-120℃下进行，拉伸倍率为 4-7 倍，TD 方向上的拉伸在 90-135℃下进行，拉伸倍率为 4-15 倍。优选地，MD 方向上的拉伸在 95-110℃下进行，拉伸倍率为 6-8 倍，TD 方向上的拉伸在 105-125℃下进行，拉伸倍率为 6-10 倍。

根据本发明，步骤（d）中可以采用任意方法从所述拉伸体中除去所述增塑剂，优选通过使用萃取剂从所述拉伸体中除去所述增塑剂。作为萃取剂，优选相对于聚烯烃树脂为不良溶剂且相对于增塑剂为良溶剂的试剂。另外，萃取剂优选其沸点低于聚烯烃树脂多孔膜的熔点。所述萃取剂可以为烷烃类萃取剂，优选为卤代烃类萃取剂，其中最优选二氯甲烷。

作为通过使用萃取剂从所述拉伸体中除去增塑剂的方法，可以利用萃取剂循环进液的方式将拉伸体中的增塑剂去除。优选萃取剂循环进液量为 1-5 m^3/h。在萃取后任选通过热辊、加热板、热风中的一种或多种方式加热所述拉伸体进行干燥，优选干燥温度为 20-150℃。

在本发明一些优选的实施方式中，在步骤（d）之后、步骤（e）中的热定型处理前，还可以包括进一步的拉伸处理，优选为 TD 方向上的进一步拉伸处理（也称为 TD 方向二次拉伸）。优选地，该 TD 方向二次拉伸在 120-140℃下进行，拉伸倍率为 1-2 倍，优选地，TD 方向二次拉伸在 130-140℃下进行，拉伸倍率为 1.1-1.5 倍。上述 TD 方向二次拉伸可以为单段拉伸或两段以上的多段拉伸，从拉伸均匀性、机械强度和防止膜断裂的观点出发优选为多段拉伸。

根据本发明，对于步骤（e）中的热定型处理的方法和条件没有特别的

限定，例如所述热定型可以选自烘箱热处理和辊筒热处理中的至少一种。优选地，烘箱热处理的温度为 120-150℃；优选地，辊筒热处理的温度为 50-70℃。此外，烘箱热处理的时间可以为 2-30 s，辊筒热处理的时间可以为 5-60 s。

通过采用上述制备方法进行制备，在所得到的微多孔隔膜中重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-8 mol%，优选为 5-7 mol%，更优选为 6-7 mol%，并且所述微多孔隔膜具有≥65%的一次升温结晶度以及＜50%的二次升温结晶度。优选地，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0.5-2 mol%，优选为 0.5-1.5 mol%。

在本发明的一些具体实施方式中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a）所述微多孔隔膜的单位厚度穿刺强度≥85 gf/μm，优选≥90 gf/μm，更优选≥100 gf/μm；

b）所述微多孔隔膜在厚度方向的记忆效应时长为 0-200 s，优选 0-100 s，更优选 0-50 s，更优选 0-20 s，最优选 0-10 s；

c）所述微多孔隔膜的压缩形变率≤2.5%，优选≤1.8%，更优选≤1.5%，最优选≤1%；

d）所述微多孔隔膜的厚度为 1-30 μm，优选 4-12 μm。

本发明第三方面提供了上述本发明第二方面的制备方法得到的锂电池用微多孔隔膜。

以下实施例和对比例中，相关参数的测试方法如下。

（1）重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段和重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段的数量占比参照 GB/T 36214.4-2018 进行测量。

（2）压缩形变率使用 TMA 仪器（沃特世，Q400 型号）测量获得。

（3）微多孔隔膜的一次升温结晶度和二次升温结晶度采用差示扫描量热仪测得，测试方法为：将隔膜以 10 ℃/min 第一次升温到聚烯烃的熔

点以上保温 3 min，得到聚烯烃的一次升温结晶度，随后以 10 ℃/min 降温到≤40℃并保温 3 min，再以 10 ℃/min 第二次升温到聚烯烃的熔点以上，得到聚烯烃的二次升温结晶度。其中，聚烯烃隔膜的一次升温结晶度由第一次升温过程中所测得的聚烯烃熔化焓除以聚烯烃的标准熔化焓得到；聚烯烃隔膜的二次升温结晶度由第二次升温过程中所测得的聚烯烃熔化焓除以聚烯烃的标准熔化焓得到。在测量中，升温温度均为 200℃。对于聚乙烯而言，聚乙烯的标准熔化焓按 293 J/g 计算，对于聚丙烯而言，聚丙烯的标准熔化焓按 209 J/g 计算。

此外，原料的结晶度采用上述二次升温结晶度的测试方法进行测量。

（4）穿刺强度参照 GB-T 36363-2018 进行测量。单位厚度穿刺强度=穿刺强度/膜厚。

（5）记忆效应时长参照如下方法进行测量：将微多孔隔膜在厚度方向上施加 500 mN 的加载力，恒力保持 300 s 之后，以 30 mN/min 的速率降低力值，微多孔隔膜压缩加载力最大时的时间点与微多孔隔膜压缩形变至最低点时的时间点的时间差即为记忆效应时长。记忆效应时长反映了微多孔膜在厚度方向的变形响应速度，尤其是在电池挤压或发生碰撞过程后，记忆效应时长短（快速回复）能够及时回复，保持与正负极片紧密贴合，避免正负极片直接接触保证电池安全，而记忆效应时长的隔膜在外力撤除后仍发生变形，正负极片出现松动移位发生接触，导致短路，从而带来安全性问题。

实施例 1

将聚乙烯树脂（UHDPE，相关性质参见表 1，委托大韩油化株式会社制备）与增塑剂（40℃运动粘度为 45 mm^2/s 的石蜡油）以 20：80 的重量比混合，经挤出机熔融混炼形成熔体，挤出机温度为 220℃，挤出机螺杆转速为 80 r/min；

将上述熔体经流延辊冷却固化形成厚片，流延辊温度为 25℃，其他参数参见表 1 中的工艺部分；将所得厚片进行 MD 方向拉伸和 TD 方向一次拉伸，具体条件参见表 1；

使用二氯甲烷作为萃取剂去除增塑剂（石蜡油）后且在 55℃热风作用下进行干燥，随之进行 TD 方向二次拉伸，而后进行 MD 方向热定型处理（辊筒热处理），具体条件参见表 1；从而制备得到锂电池用微多孔隔膜。

实施例 2 至 18、对比例 1 至 4

参照实施例 1 的方法制备微多孔隔膜，实施例 2 至 18、对比例 1 至 4 中具体采用的微多孔隔膜制备方法与实施例 1 的区别详见表 1，表 1 中未体现参数与实施例 1 相同。

表 1

	微多孔隔膜					原料				工艺			
	占比A/%	占比B/%	一次升温结晶度/%	二次升温结晶度/%	一二次结晶度差值	占比A/%	占比B/%	结晶度/%	分子量分布	流延辊的辊速/m/min	模唇开度(a)/mm	厚片厚度(h)/mm	胀大系数A
实施例 1	6.2	1	65	45	20	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 2	6.2	1	68	45	23	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 3	6.2	1	72	45	27	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 4	6.2	1	75	45	30	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 5	6.2	1	80	45	35	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 6	6.2	1	72	35	37	7	1.3	35	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 7	6.2	1	72	30	42	7	1.3	30	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 8	6.2	1	80	50	30	7	1.3	50	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 9	6.2	1	80	30	50	7	1.3	30	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 10	6.2	1	72	50	22	7	1.3	50	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 11	6.2	1	72	45	27	7	1.3	45	5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 12	6.2	1.8	72	45	27	7	2.1	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 13	6.2	1.5	72	45	27	7	1.8	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 14	6.2	0.5	72	45	27	7	0.2	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 15	5.3	1	72	45	27	6	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 16	7.9	1	72	45	27	9	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 17	6.2	1	67	50	17	7	1.3	50	4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 18	6.2	1	72	45	27	7 7.3	1.3 1.5	50，70wt% 40，30wt%	4.5 4.5	6	1.2	1.5	1.3
实施例 19	6.2	1	72	55	17	7	1.3	55	4.5	6	1.2	1.5	1.3
对比例 1	6.2	1	60	45	15	7	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
对比例 2	6.2	1	70	55	15	7	1.3	55	4.5	6	1.2	1.5	1.3
对比例 3	4.4	1	72	45	27	4.8	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3
对比例 4	9	1	72	45	27	9.5	1.3	45	4.5	6	1.2	1.5	1.3

表 1（续）

	MD 方向拉伸		TD 方向一次拉伸		TD 方向二次拉伸		MD 方向热定型		厚度/μm	单位厚度穿刺强度/gf/um	记忆效应时长/s	压缩形变率/%
	拉伸温度/℃	拉伸倍率	拉伸温度/℃	拉伸倍率	拉伸温度/℃	拉伸倍率	热定型温度/℃	热定型倍率				
实施例 1	95	6.5	110	7	133	1.4	135	0.94	11	92	20	1.3
实施例 2	95	6.5	110	8	133	1.4	135	0.94	11	95	8	0.98
实施例 3	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	5	0.48
实施例 4	95	7	110	9	133	1.4	135	0.97	11	101	3	0.4
实施例 5	95	7.5	110	10	133	1.4	135	0.96	11	112	45	0.28
实施例 6	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	48	0.5
实施例 7	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	86	62	0.56
实施例 8	95	7.5	110	10	133	1.4	135	0.97	11	128	17	0.3
实施例 9	95	7.5	110	10	133	1.4	135	0.95	11	93	55	0.3
实施例 10	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	123	4	0.4
实施例 11	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	6	0.51
实施例 12	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	108	11	0.48
实施例 13	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	105	5	0.46
实施例 14	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	5	0.54
实施例 15	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	96	10	0.6
实施例 16	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	16	0.33
实施例 17	95	6.2	110	7	133	1.4	135	0.96	11	120	42	0.52
实施例 18	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	98	5	0.5
实施例 19	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	110	112	0.63
对比例 1	95	5	110	5	133	1.4	135	0.93	11	72	231	2.8
对比例 2	95	6.8	110	8	133	1.4	135	0.94	11	106	226	0.82
对比例 3	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	70	38	0.64
对比例 4	95	7	110	8	133	1.4	135	0.96	11	103	201	0.3

表中，“占比 A”表示重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段数量占比，“占比 B”表示重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段数量占比。实施例 18 中原料由结晶度 50%和结晶度 40%的两种聚乙烯以 7：3 的重量比混合得到。

从表 1 中的实施例 1-18 与对比例 1-2 的对比可以看出，通过采用本发明的方法控制微多孔隔膜的重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段数量以及一次和二次升温结晶度，可以得到穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率均良好的微多孔隔膜；而对比例 1 的一次升温结晶度不满足本发明的要求，所得微多孔隔膜的穿刺强度、记忆效应时长和压缩形变率均较差，对比例 2 的一次和二次升温结晶度的差值不满足本发明的要求，所得微多孔隔膜的记忆效应时长差，对比例 3-4 的重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段数量占比不满足本发明的要求，所得微多孔隔膜的穿刺强度或记忆效应时长差。

从实施例 3、12-14 的对比可以看出，微多孔隔膜的重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段数量占比为 0.5-1.5 mol%时，可以进一步降低微多孔隔膜的记忆效应时长。

从实施例 3、15-16 的对比可以看出，微多孔隔膜的重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段数量占比为 5-7 mol%时，可以进一步降低微多孔隔膜的记忆效应时长。

从实施例 1-5 的对比可以看出，微多孔隔膜的一次升温结晶度为 68-75%时，可以兼具良好的压缩形变率和优异的记忆效应时长。

从实施例 3、6-9 的对比可以看出，微多孔隔膜的二次升温结晶度为 45-50%时，可以在兼具良好的记忆效应时长和压缩形变率的同时具有更高的穿刺强度。

除非上下文中另外明确指出，本说明书和随附权利要求书中，单数形式“一个（a）”、“一个（an）”和“所述（the/said）”包括复数形式。除非另外定义，否则本文使用的所有技术和科学术语均具有本领域普通技术人员通常理解相同的含义。除所公开的特定顺序之外，本文所述的方法可以以逻辑上可能的任何顺序进行。

代表性实例旨在帮助说明本发明，并非意在也不应将其解释为限制本

发明的范围。事实上，除了本文所示和所述的那些之外，对本领域技术人员而言，本发明的多种修改和其许多其他实施例将变得显而易见，包括实施例和本文引用的科学和专利文献参考。实施例包含可被本发明在其多种实施例和等效物中实践采用的重要的额外信息、例证和指导。

权 利 要 求 书

1. 一种锂电池用微多孔隔膜，其特征在于，所述微多孔隔膜为聚烯烃多孔膜，在所述微多孔隔膜中，重均分子量200万至500万的聚烯烃链段组分的数量占比为5-8 mol%，优选为5-7 mol%，更优选为6-7 mol%，所述微多孔隔膜具有一次升温结晶度和二次升温结晶度，所述一次升温结晶度≥65%，并且所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值＞15%。

2. 根据权利要求1所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，在所述微多孔隔膜中，重均分子量大于500万且900万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为0.5-2 mol%，优选为0.5-1.5 mol%。

3. 根据权利要求1或2所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述一次升温结晶度为65%-80%，优选为68%-75%；和/或

所述二次升温结晶度≤50%，优选为35%-50%，更优选为45%-50%；和/或

所述一次升温结晶度和所述二次升温结晶度的差值≥16%，优选为16%-45%，更优选为18%-30%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述微多孔隔膜满足以下一种或多种的组合：

a）所述微多孔隔膜的单位厚度穿刺强度≥85 gf/μm，优选≥90 gf/μm；

b）所述微多孔隔膜在厚度方向的记忆效应时长为0-200 s，优选0-100 s，更优选0-50 s，更优选0-20 s，最优选0-10 s；

c）所述微多孔隔膜的压缩形变率≤2.5%，优选≤1.5%，更优选≤1%，进一步优选≤0.7%；

d）所述微多孔隔膜的厚度为1-30 μm，优选4-12 μm。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，所述微多孔隔膜为由聚烯烃树脂制得的隔膜，所述聚烯烃树脂的分子量分

布在 3-6 之间，优选在 3.5-5.5 之间，更优选在 4.5-5 之间。

6. 根据权利要求 5 所述的锂电池用微多孔隔膜，其中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%；和/或

在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 0.2-1.5 mol%。

7. 一种锂电池用微多孔隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（a）将包含聚烯烃树脂和增塑剂的混合物进行熔融混炼，形成熔体；

（b）将步骤（a）中获得的熔体挤出并固化成厚片；

（c）将步骤（b）中获得的厚片在纵向方向（MD 方向）上和垂直于纵向方向的横向方向（TD 方向）上进行拉伸，获得拉伸体；

（d）从步骤（c）中获得的拉伸体中除去所述增塑剂，获得隔膜前体；

（e）将步骤（d）中获得的隔膜前体进行热定型，获得所述锂电池用微多孔隔膜；

其中，所述聚烯烃树脂的结晶度≤50%，优选为 35%-50%，更优选为 40%-50%，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量 200 万至 500 万的聚烯烃链段组分的数量占比为 5-9 mol%，优选 5-8 mol%，更优选 6-8 mol%。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，步骤（a）中，在所述聚烯烃树脂中，重均分子量大于 500 万且 900 万以下的聚烯烃链段组分的数量占比为 0-2 mol%，优选 0.2-1.5 mol%；和/或

所述聚烯烃树脂的分子量分布在 3-6 之间，优选在 3.5-5.5 之间，更优选在 4.5-5 之间；和/或

所述聚烯烃树脂选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物、及其共混物；优选地，所述聚乙烯选自 LDPE、LLDPE、HDPE 和 UHDPE。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的制备方法，其中，在步骤（a）中使用

挤出机进行熔融混炼，所述挤出机的参数包括：挤出机温度 150-260℃，挤出机螺杆速度 60-125 r/min；和/或

所述聚烯烃树脂与所述增塑剂的重量比在 15：85 至 35：65 之间，优选在 18：82 至 23：77 之间。

10. 根据权利要求 7 至 9 中任一项所述的制备方法，其中，在步骤（b）中，将所述混合物通过模头模唇挤出并附在流延辊上冷却固化形成厚片，所述模唇开度为 a，厚片厚度为 h，定义胀大系数 A=h/a，控制 A 大于等于 1.2；

进一步地，所述流延辊的辊速为 3-8 m/min，所述模头的温度为 160-240 ℃。

11. 根据权利要求 7 至 10 中任一项所述的制备方法，其中，在步骤（c）中，MD 方向上的拉伸在 80-120℃下进行，拉伸倍率为 4-7 倍，TD 方向上的拉伸在 90-135℃下进行，拉伸倍率为 4-15 倍。

12. 根据权利要求 7 至 11 中任一项所述的制备方法，其中，在步骤（e）中，所述热定型选自烘箱热处理和辊筒热处理中的至少一种，优选烘箱热处理的温度为 120-150℃，和/或辊筒热处理的温度为 50-70℃。