

高分子微孔膜的開發與應用

國立高雄應用科技大學模具系

黃俊欽教授

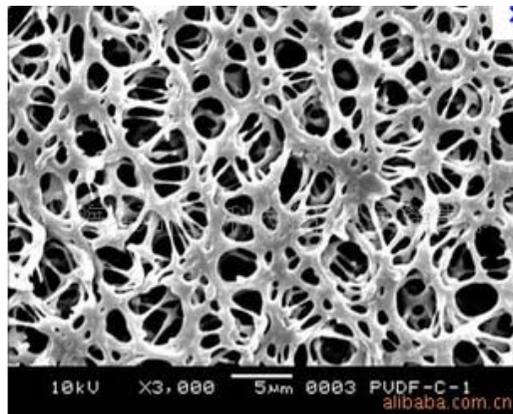
103. 09. 30

微孔膜用途-過濾膜

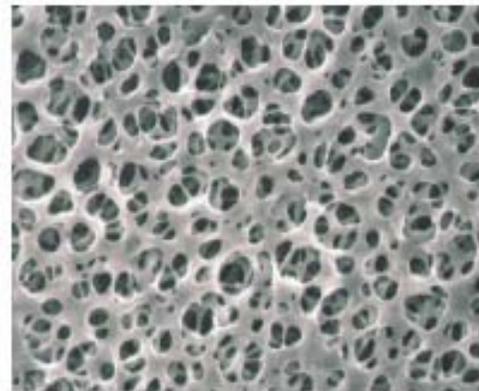
樣品盒



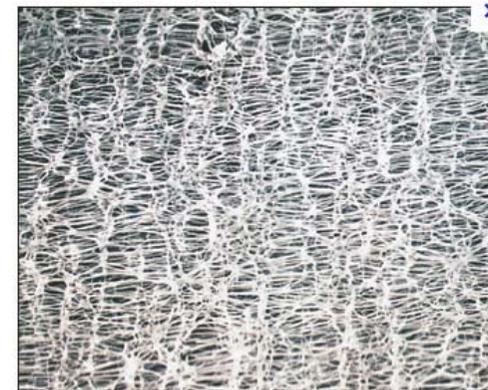
微孔過濾膜



疏水聚偏氟乙烯 (PVDF)
微孔過濾膜



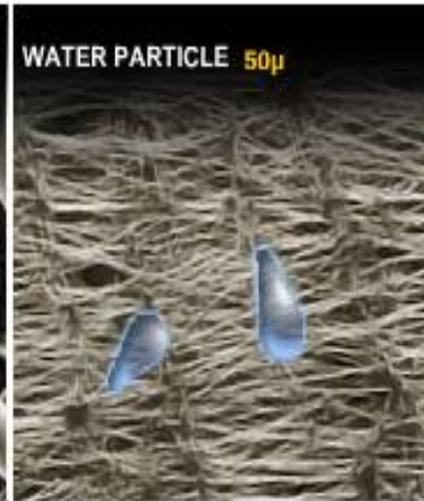
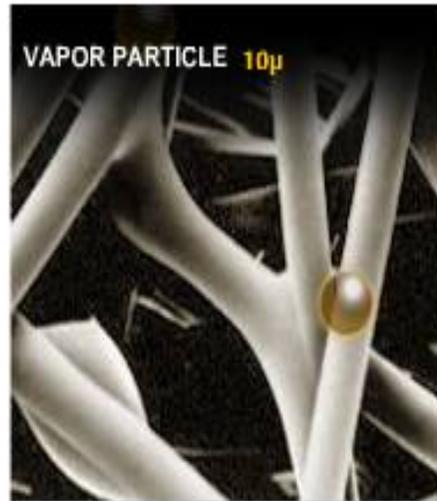
醋酸纖維素過濾膜



PTFE過濾膜

微孔膜用途-透濕防水

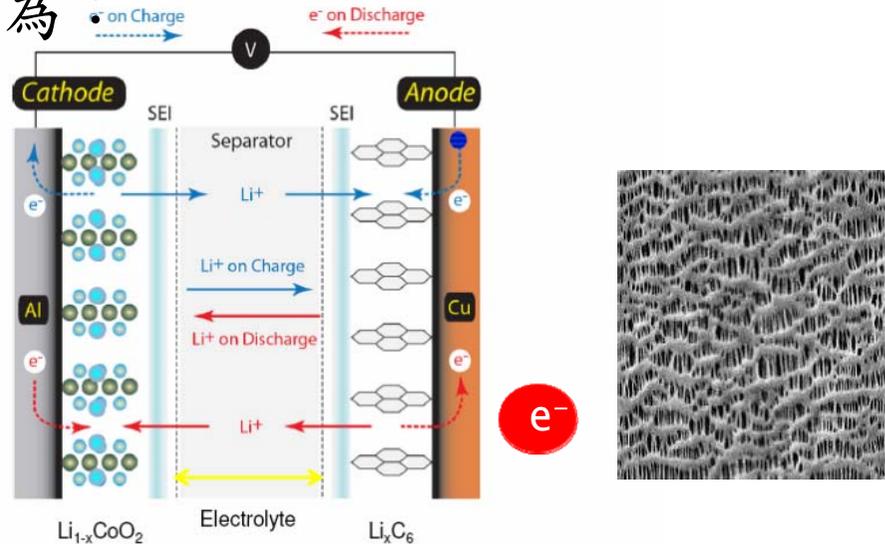
透濕防水薄膜



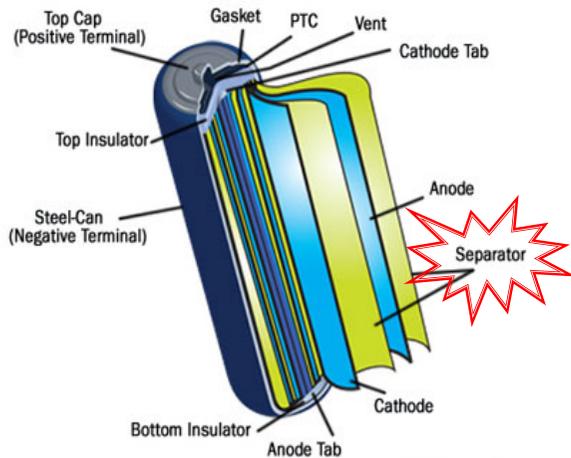
聚四氟乙烯(PTFE)透濕防水薄膜

微孔膜用途-鋰電池隔離膜

- 鋰電池的主要材料為正極材料、負極材料、電解液與隔離膜四大類，其中隔離膜的作用為：
- 隔離正負電極避免短路。
- 讓離子可自由通過。
- 電池異常溫度上升時，也需隔離膜來關閉原先作為離子通道的微孔。



Cylindrical lithium-ion battery



©2006 HowStuffWorks

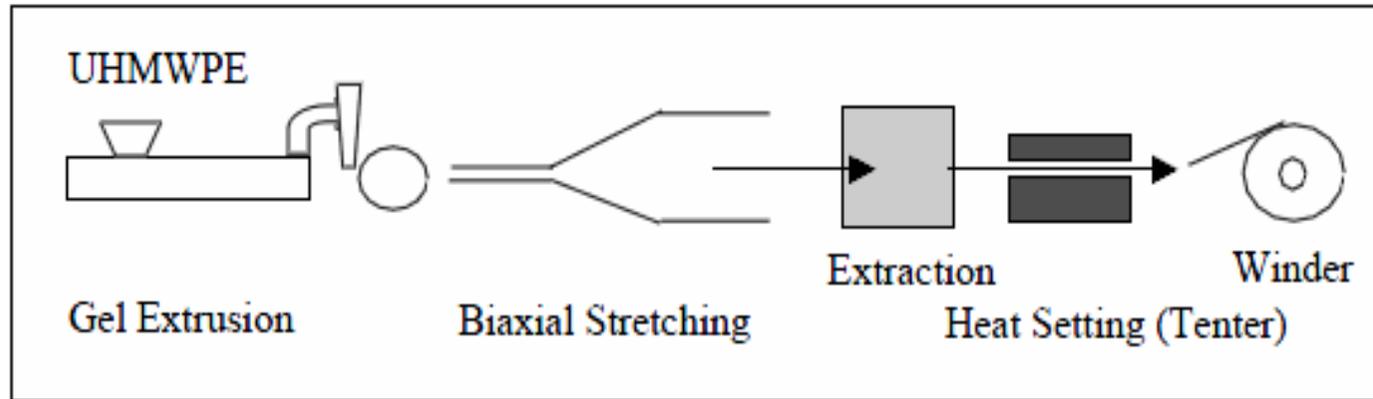
資料來源：Brian J. Landi, Potential Environmental Benefits of Nanotechnology (2009/07)



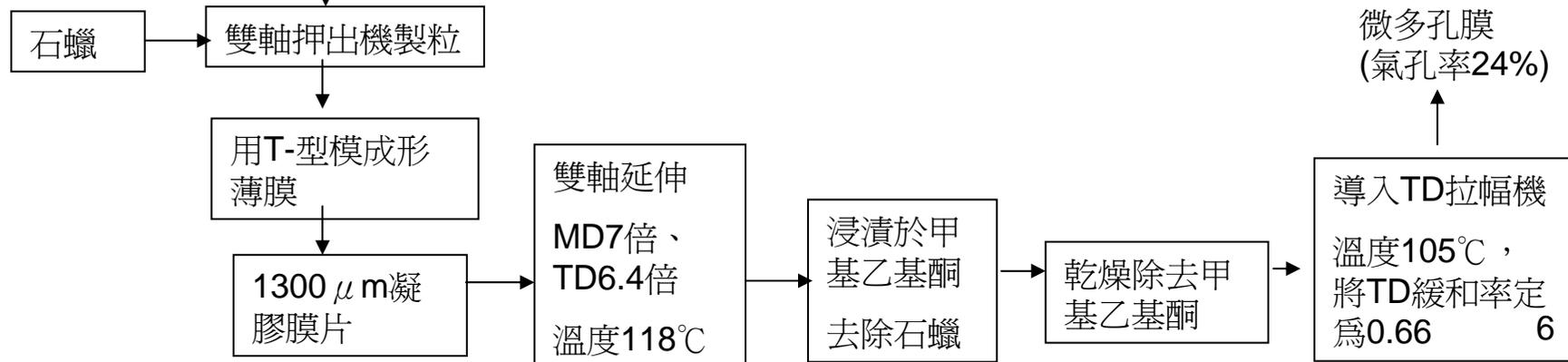
製程方式

- 固液製程：又稱異質製程，主要是將不相溶的物質相混合，例如碳酸鈣混煉高分子，製備成薄膜之後，以拉伸方式在異相界面處形成孔隙。
- 濕式製程：又稱萃取製程，主要是將低分子量石蠟混煉加入PE與PP的混合物中，經流延法製成凝膠膜片，經雙軸延伸成為薄膜，後續再將石蠟萃取出來，並形成小孔。
- 乾式製程：以流延法或吹膜法製備具有層狀結構結晶(row-nucleated lamellar structure)的薄膜，並配合退火及二次拉伸，製備微多孔性薄膜。

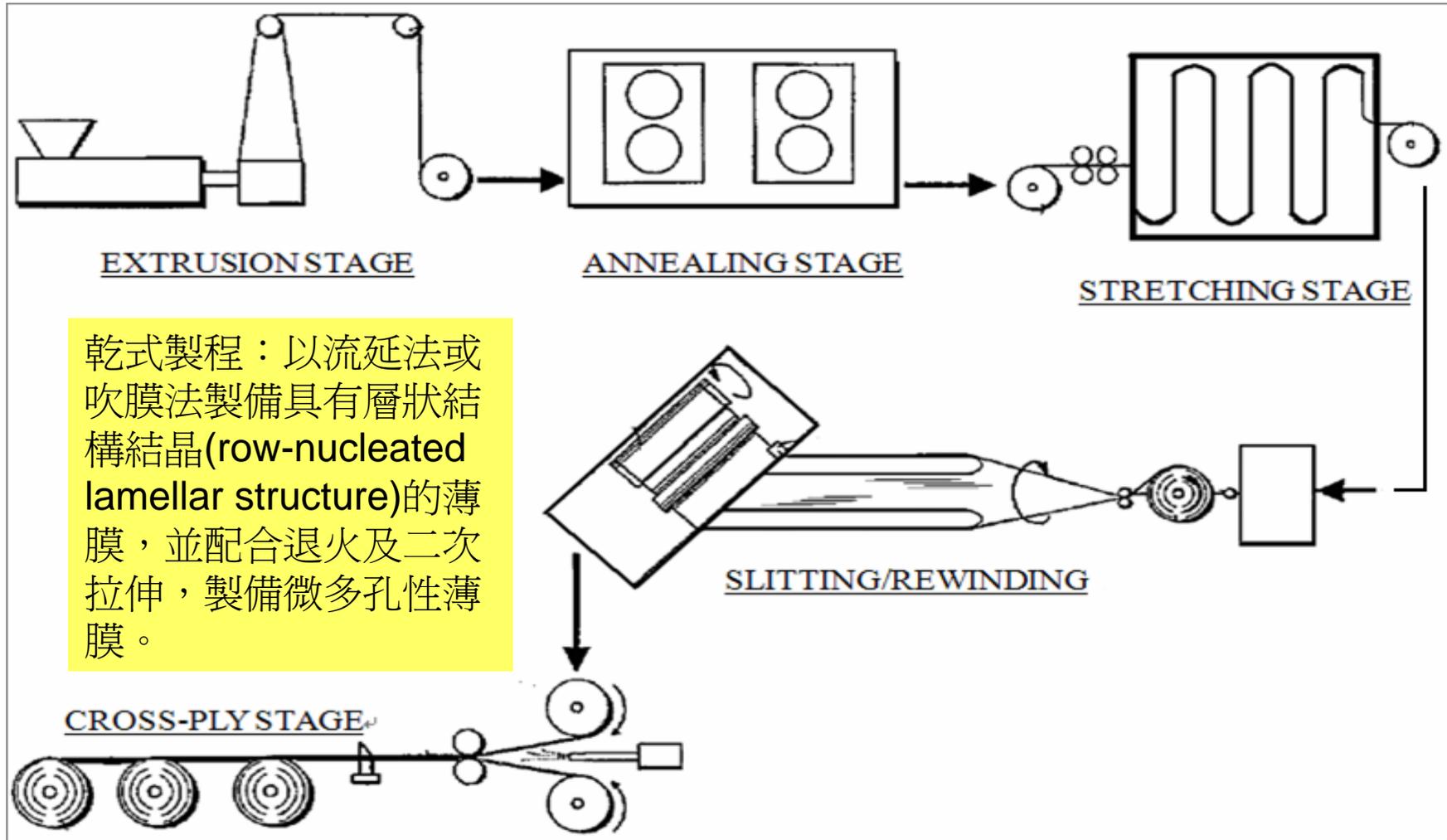
濕式製程(萃取製程)



- Mw/Mn為58之75wt%之均聚物聚乙烯(其中分子量1萬以下31wt%)
- Mw/Mn為8且Mw為200萬之15wt%之均聚物聚乙烯
- Mw為40萬之10wt%之均聚物聚丙烯(PP)
- 以上述三者合為99%，添加1%抗氧化劑



乾式製程

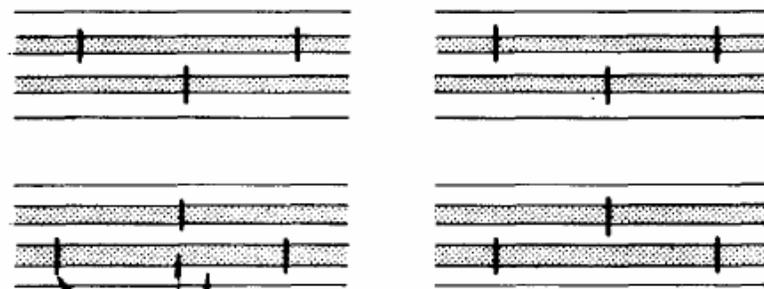


美國PP/PE隔離膜專利乾式製程流程示意圖 [Ref.] W. C. Yu, C. F. Dwiggin, U. S. Patent : 5667911, 1997.

乾式製程的微孔成形機制

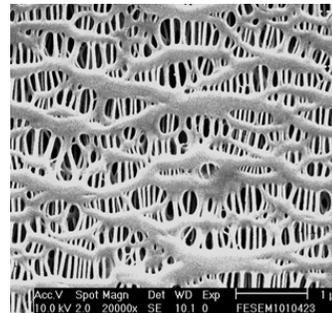
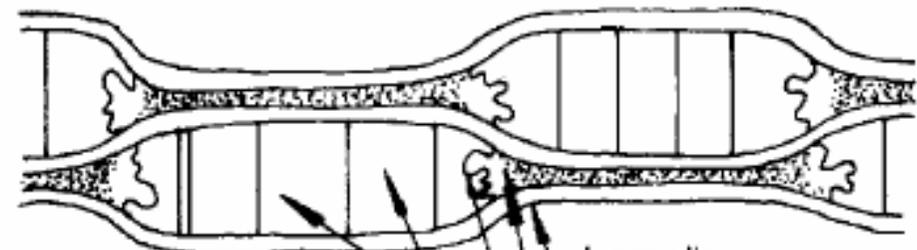
高分子的半結晶型態中包含有Lamella、Interlamella region、Bridging structure 三部分，經垂直的拉伸之後，結構上發生了變化。原本Interlamella緊接連著Lamella，因拉伸關係，Interlamella的分子鏈被拉開而產生微孔。

(A)

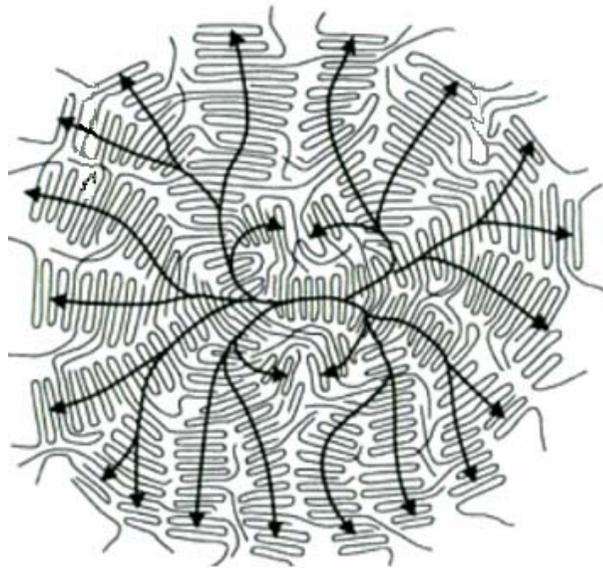


Lamella *
Interlamellar region
Bridging structure
Stress direction
Folded polymer chain perpendicular to stress direction.

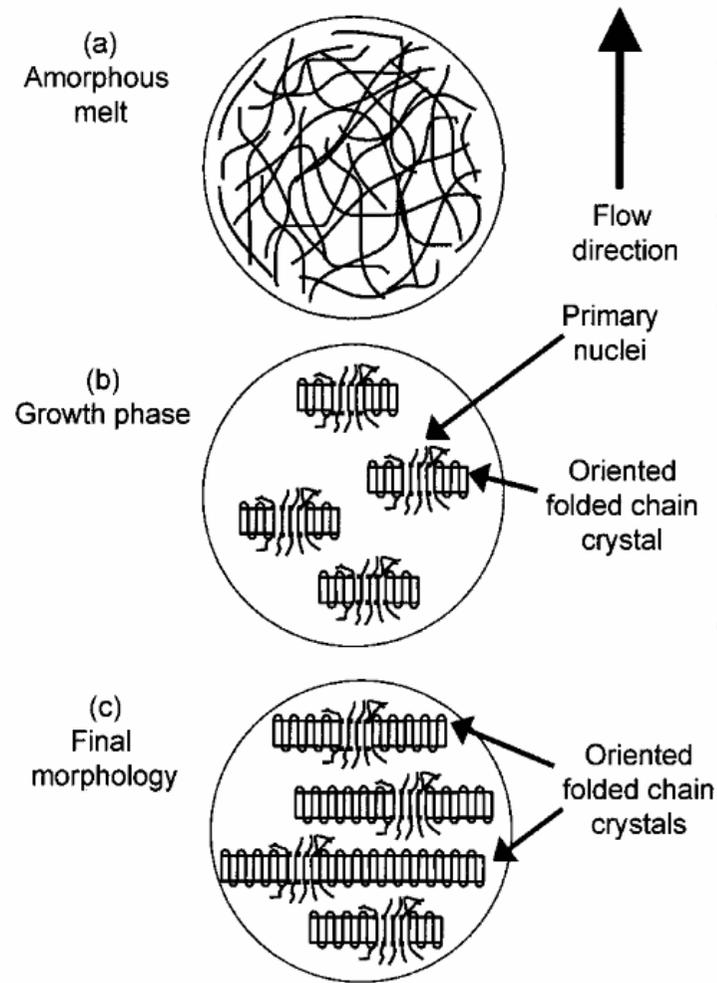
(B)



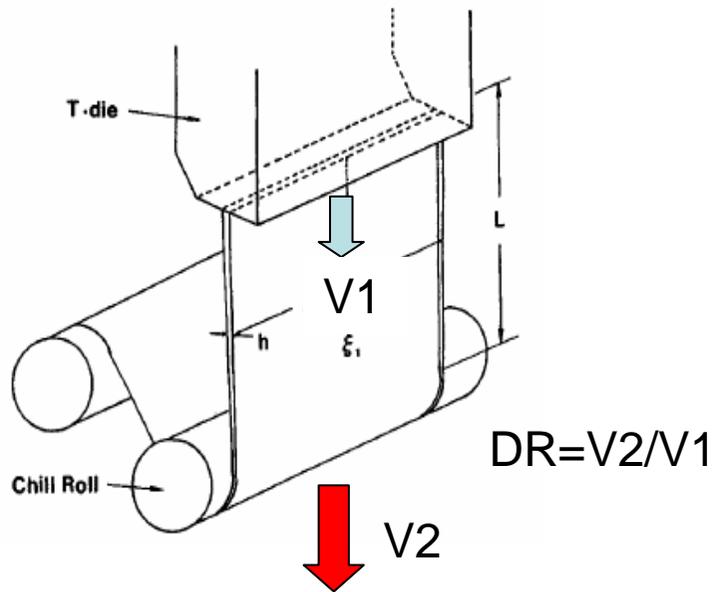
冷卻速率及剪切作用對PP結晶的影響



冷卻速率慢，無高剪切作用下所形成的球狀結晶示意圖

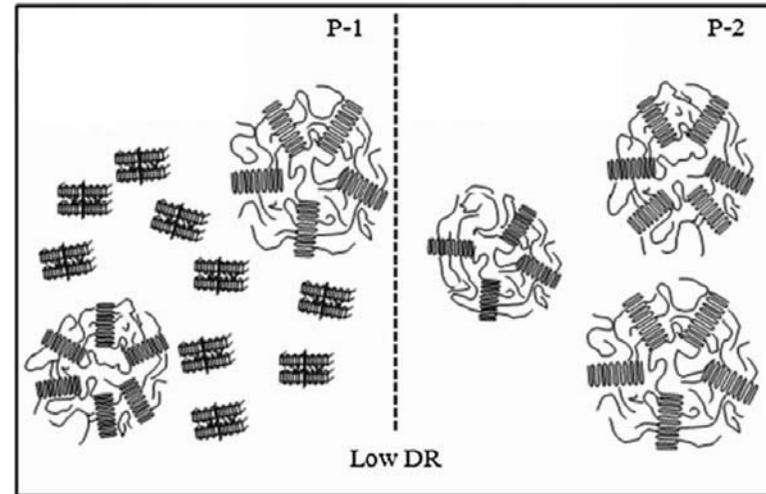


高分子在高剪切力下分子的順向形成過程

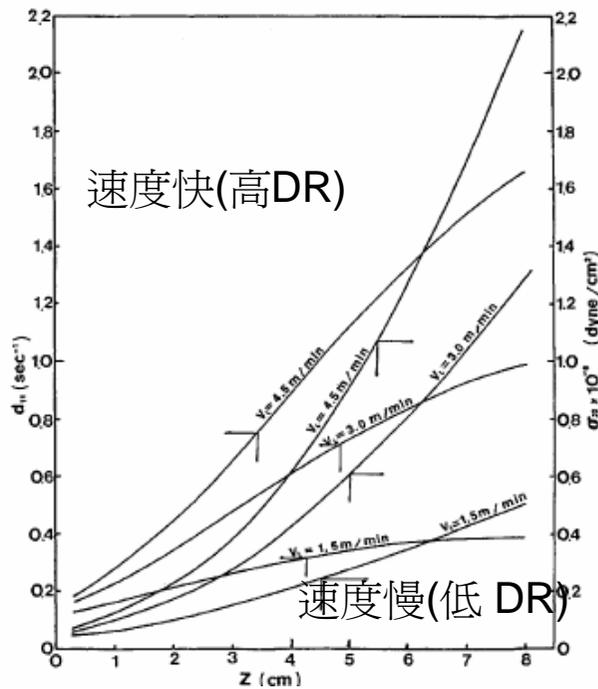


P-1(冷卻快)

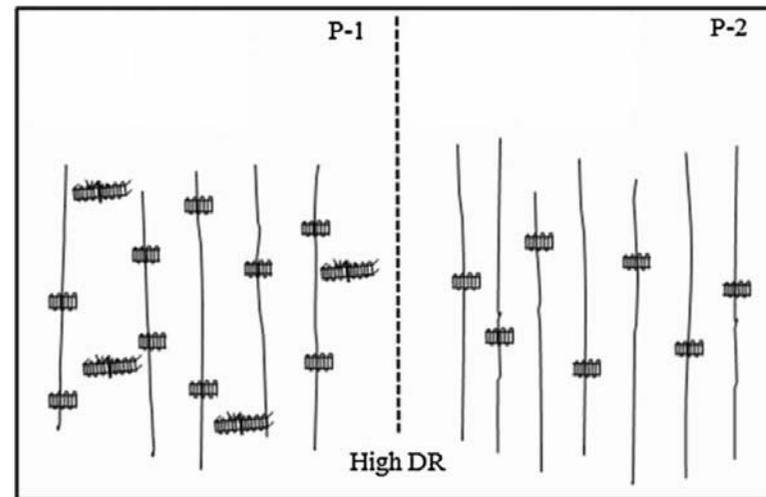
P-2(冷卻慢)



拉伸應變

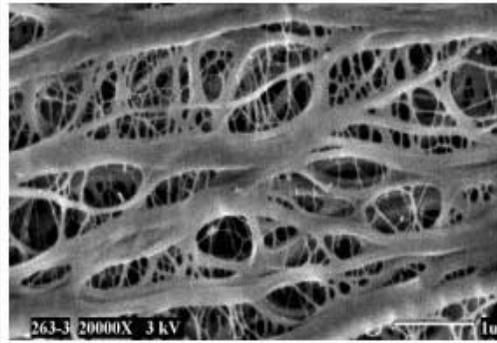
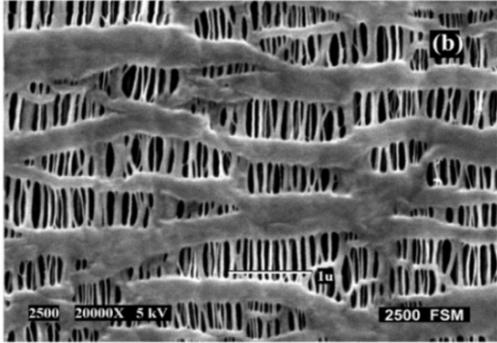


拉伸應力



想要得到適當型態的結晶形態，就必須同時考量冷卻溫度與拉伸速率的搭配

製程比較表

	濕式製程 (日本 Asahi Hipore)	乾式製程 (美國 Celgard)
隔離膜 SEM圖		
生產成本	較乾式製程增加35-50%	成本僅為基材成本與加工成本
相對優勢	透氣性質較好、機械強度較高、熱收縮率較小	製程簡單、不易含雜質、孔徑分布較均勻與無溶劑殘留的問題
相對缺點	製程較複雜、溶液殘留問題與成本較高的問題	技術障礙高、機械強度較低、成品品質較不穩定與熱收縮率較大
主要廠商	日本Tonen、Asahi與旭化成	美國Celgard與日本宇部興產

(資料來源：IEK 2010)

小結--關鍵技術

固液製程及濕式製程

異質相在
高分子熔膠內的
分散及分配混合



薄膜成形



後續拉伸
的控制



乾式製程

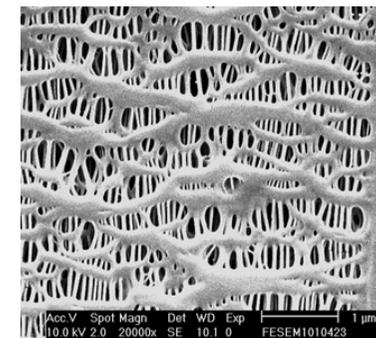
薄膜成形



薄膜的結晶形態

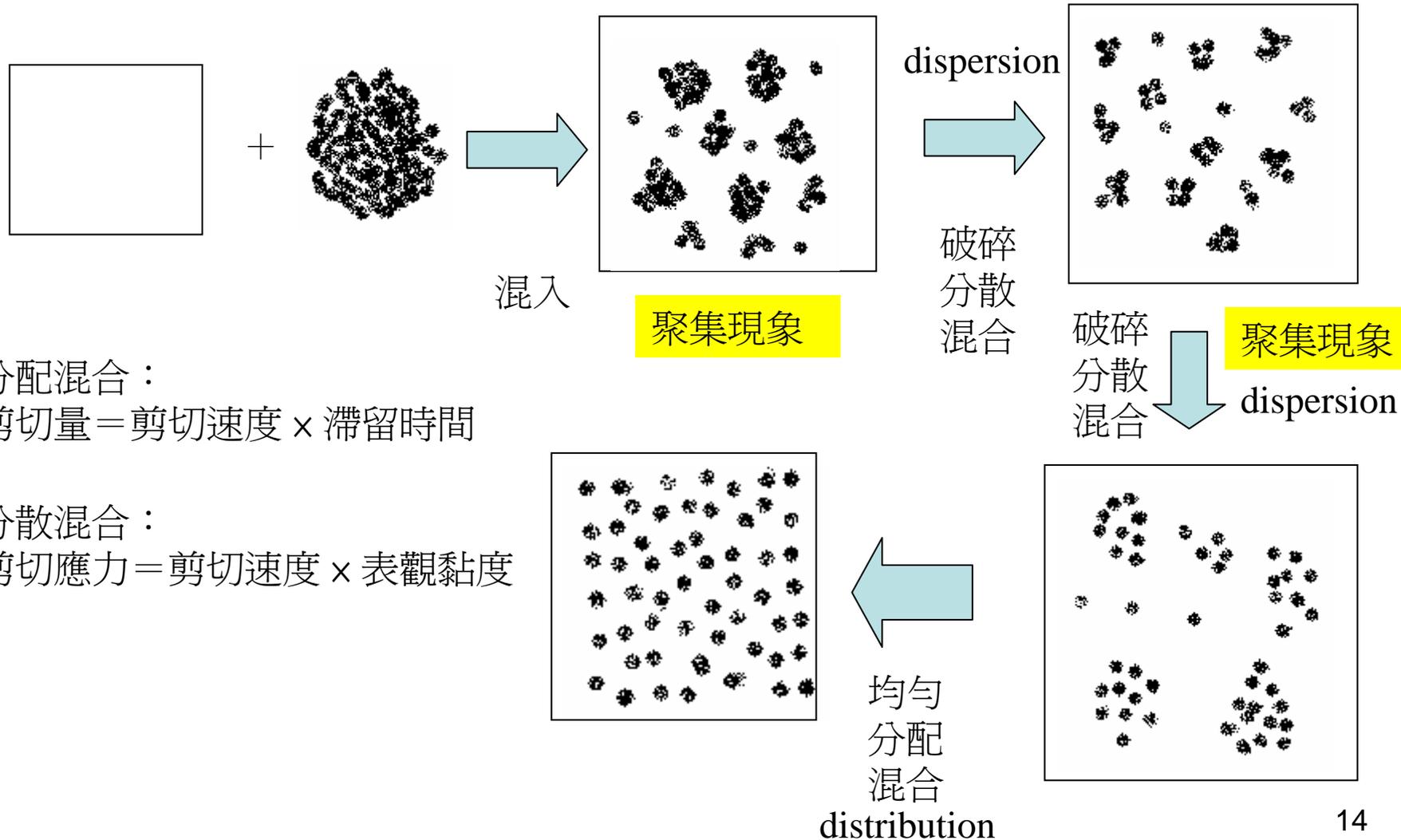


後續二次拉
伸的控制



固體顆粒在 高分子熔膠內的分散 及分配混合

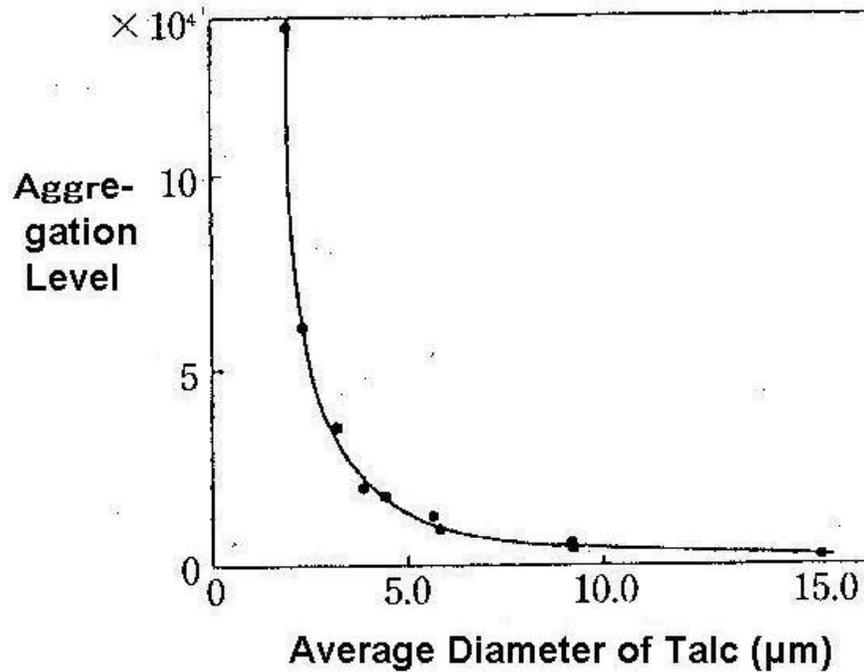
固體顆粒在熔膠內的分散過程



分配混合：
剪切量 = 剪切速度 × 滯留時間

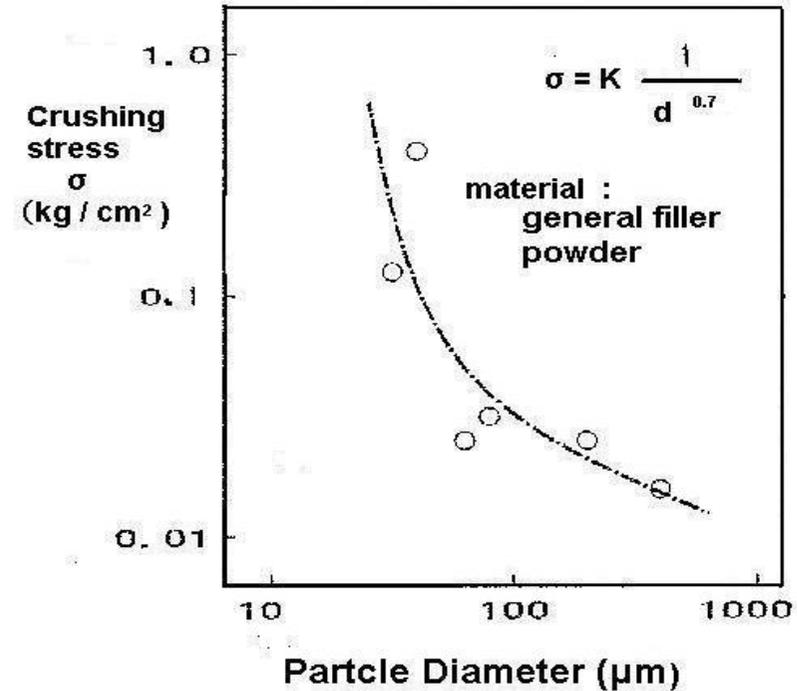
分散混合：
剪切應力 = 剪切速度 × 表觀黏度

平均粒徑與聚集程度的關係



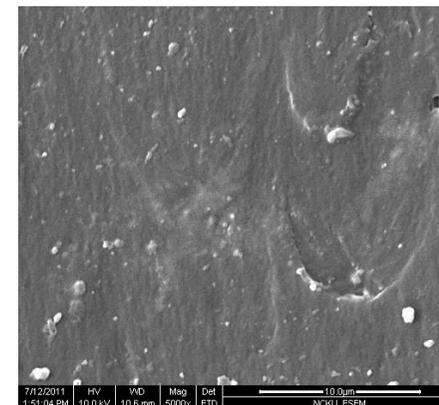
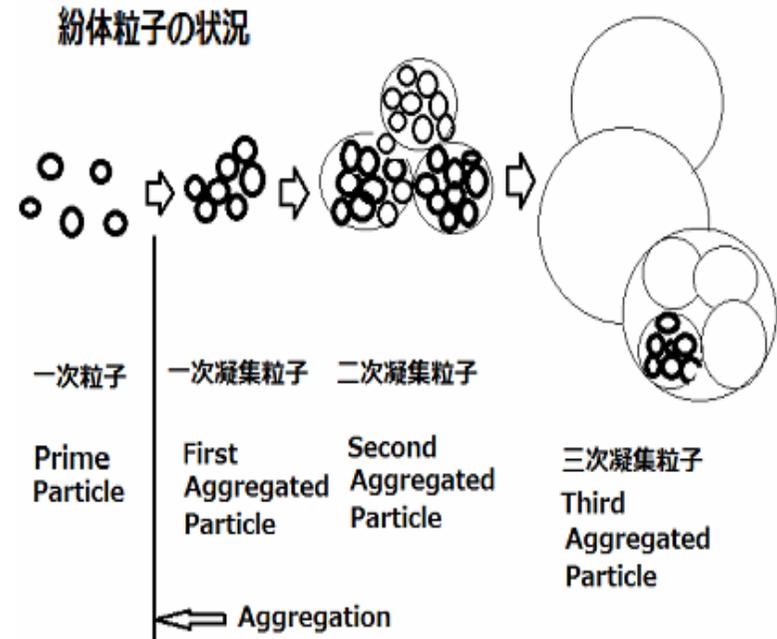
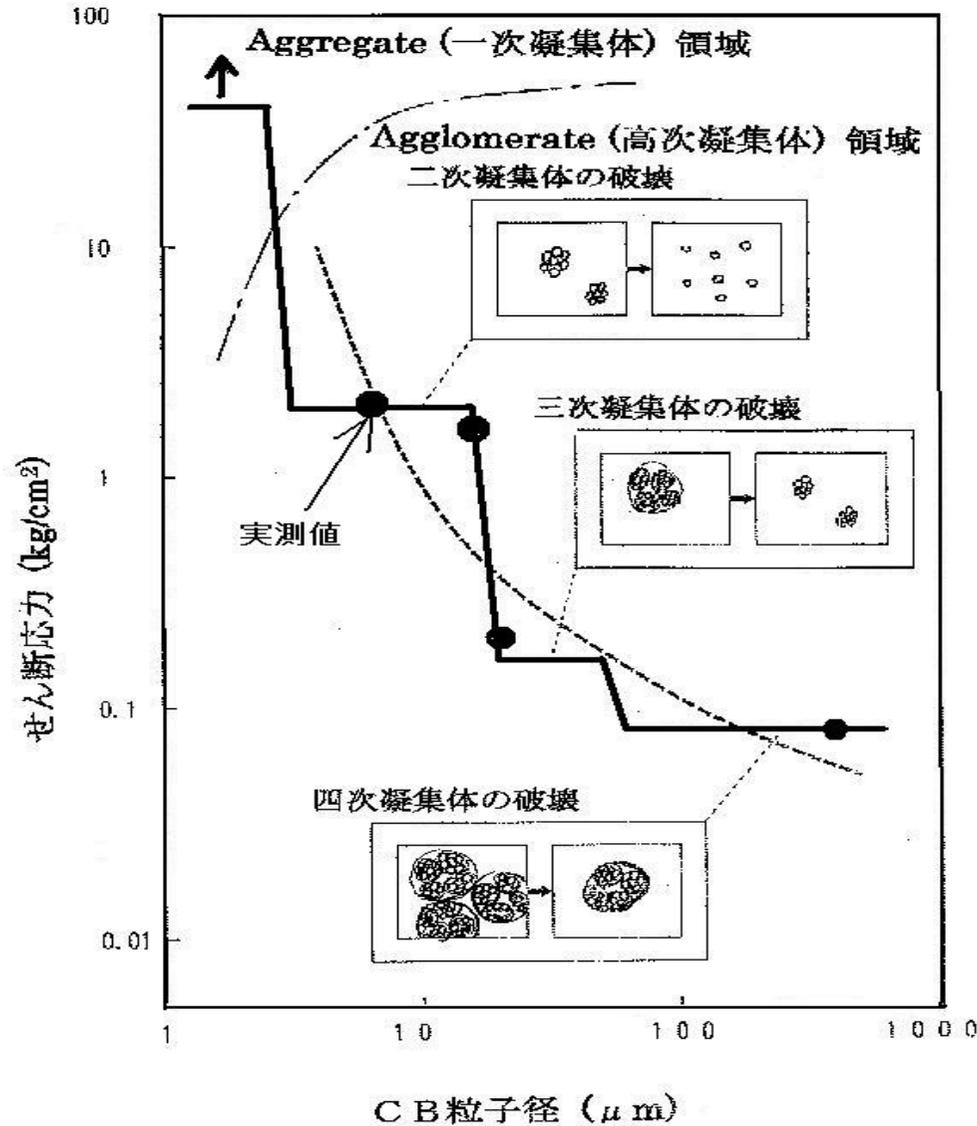
粒徑愈小，愈容易造成聚集現象。當粒徑小於 $3\mu\text{m}$ 以下，聚集現象將迅速增加。

顆粒粒徑與造成破裂所須應力的關係



破碎聚集現象需要高的剪切應力，粒徑愈小，破碎所需的剪切應力愈高。

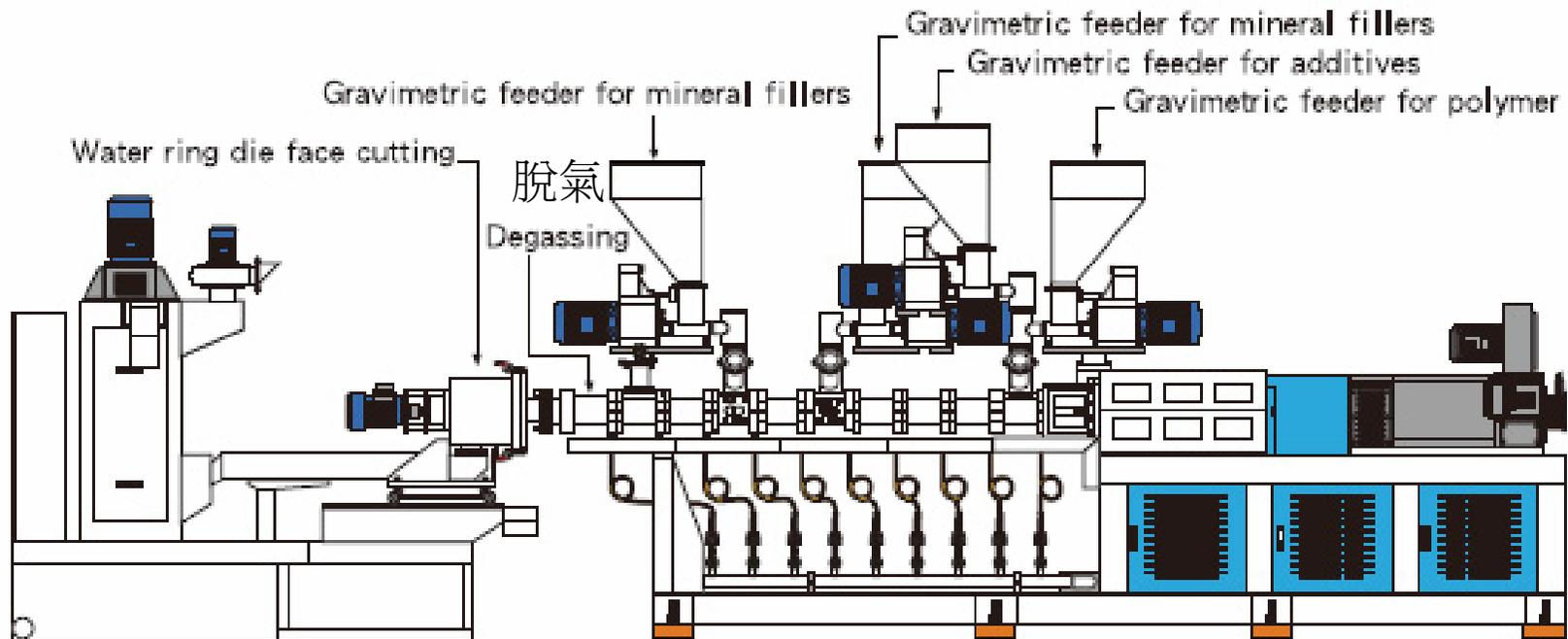
不同階次凝集現象及破裂所須應力的關係



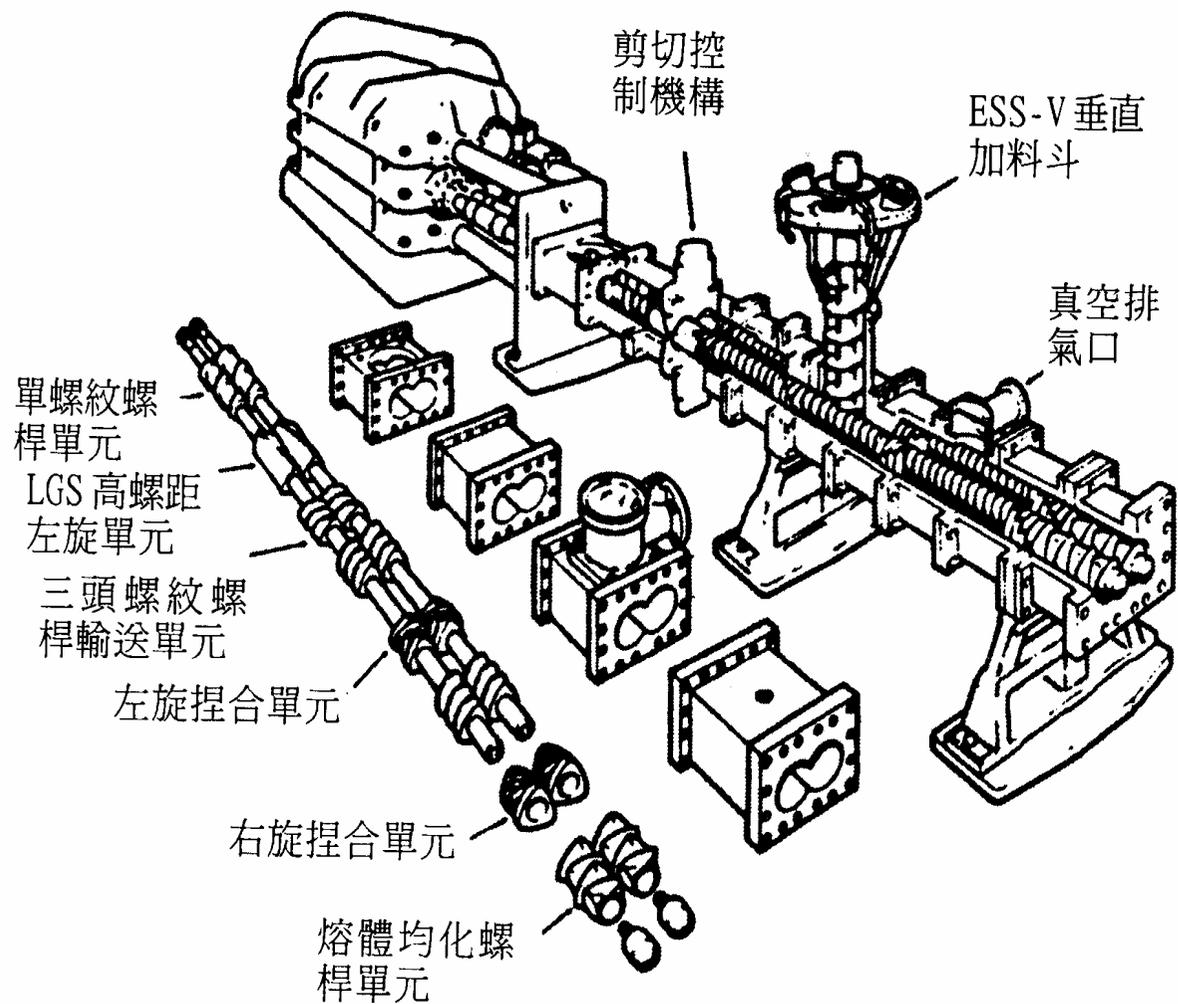
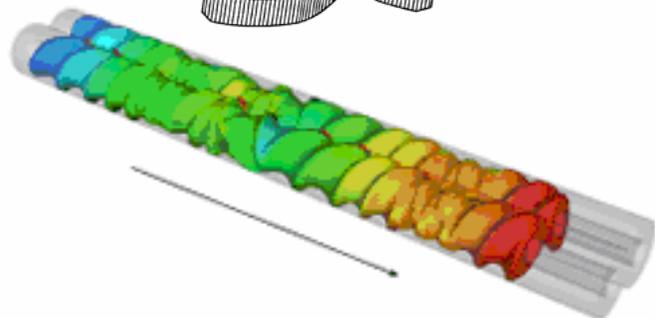
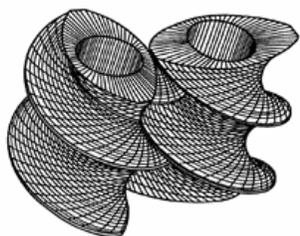
異相成孔製程的要求

- 為了得到微米或次微米等級的微孔，固體顆粒粒徑一般均小於 $1\mu\text{m}$ ，所以很容易產生聚集現象。
- 聚集現象將影響孔的大小，且易使薄膜在拉伸造孔的過程中發生破裂。
- 固體顆粒在聚合物熔膠內需要好的分散及分配混合，才能在異相製程中控制微孔的尺寸大小及分配性。
- 一般需要以雙螺桿押出機進行固體顆粒與聚合物的混煉混合。

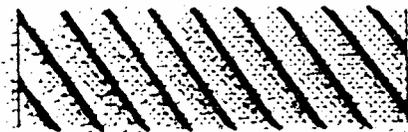
同向雙螺桿押出機及造粒製程



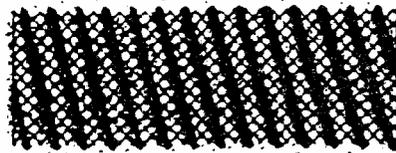
同向雙螺桿押出機



螺旋元件的特性



Right Handed,
Large Pitch



Right Handed,
Small Pitch



Left Handed

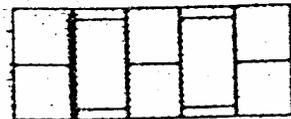
Mixing Shearing Conveying



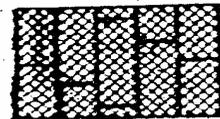
Back
Pressure
Component

Figure 4 Action of various screw elements.

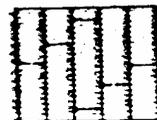
碟型元件的特性



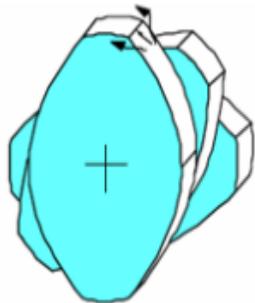
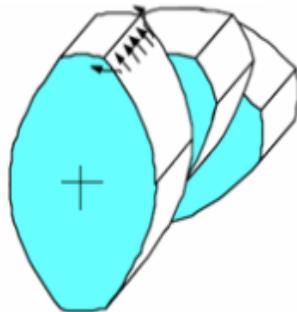
60° Neutral



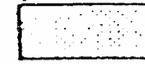
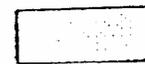
30° Right Handed



30° Left Handed



Mixing Shearing Conveying

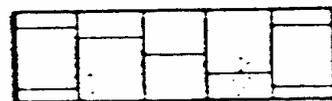


Seal

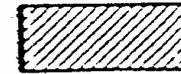


Back
Pressure
Component

MIXING SHEARING CONVEYING



WIDE DISKS



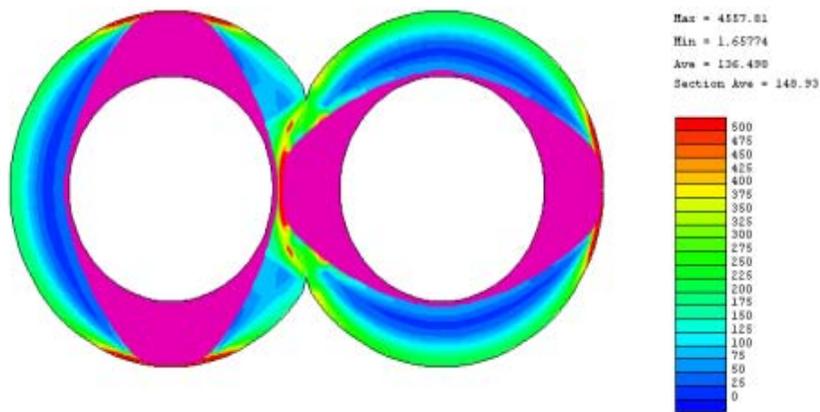
MEDIUM DISKS



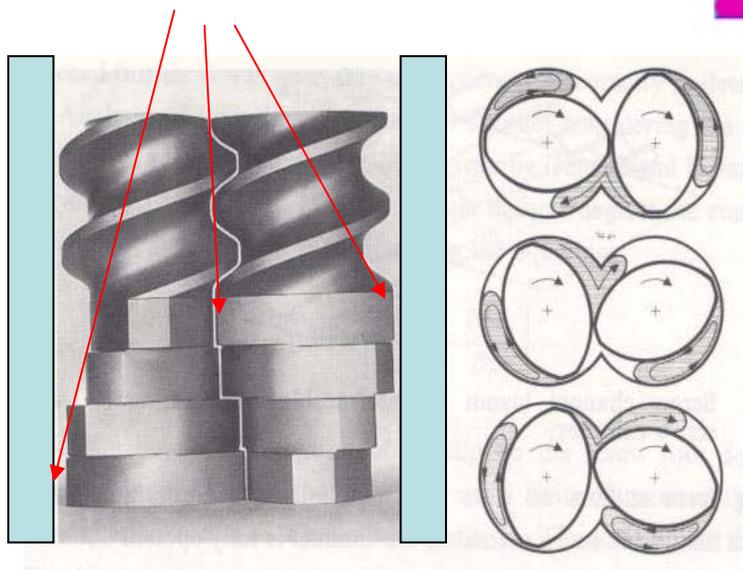
SMALL DISKS



剪切速度分佈

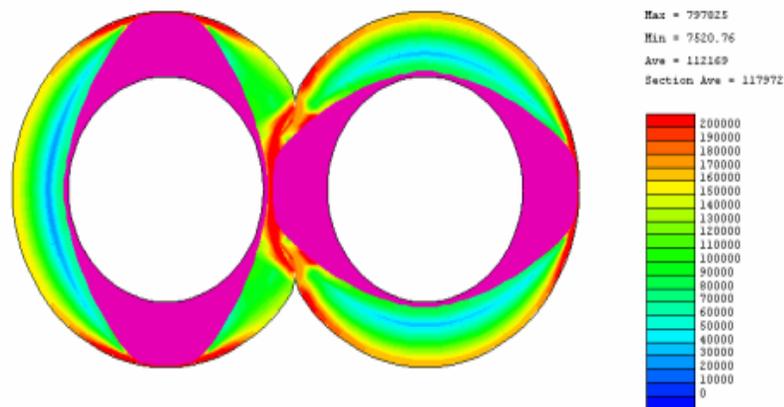


高剪切速度及高剪切應力區

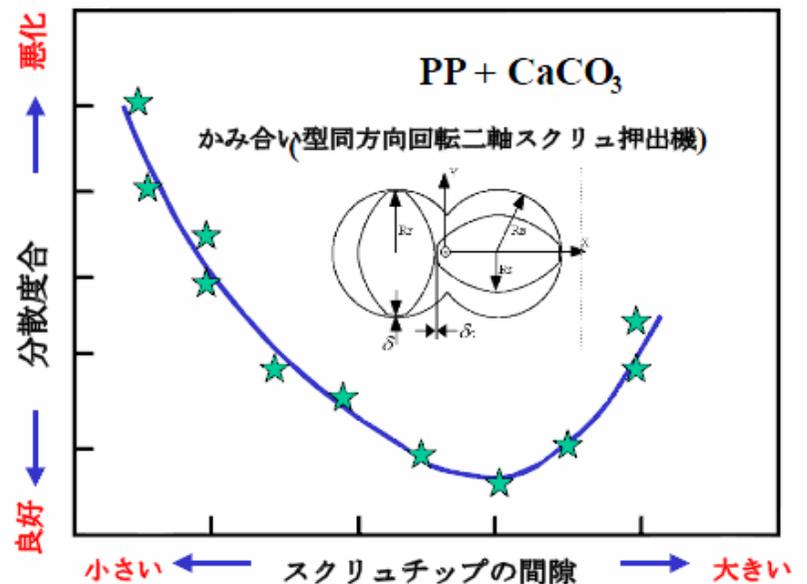


熔膠在雙螺桿內的流動特性

剪切應力分佈

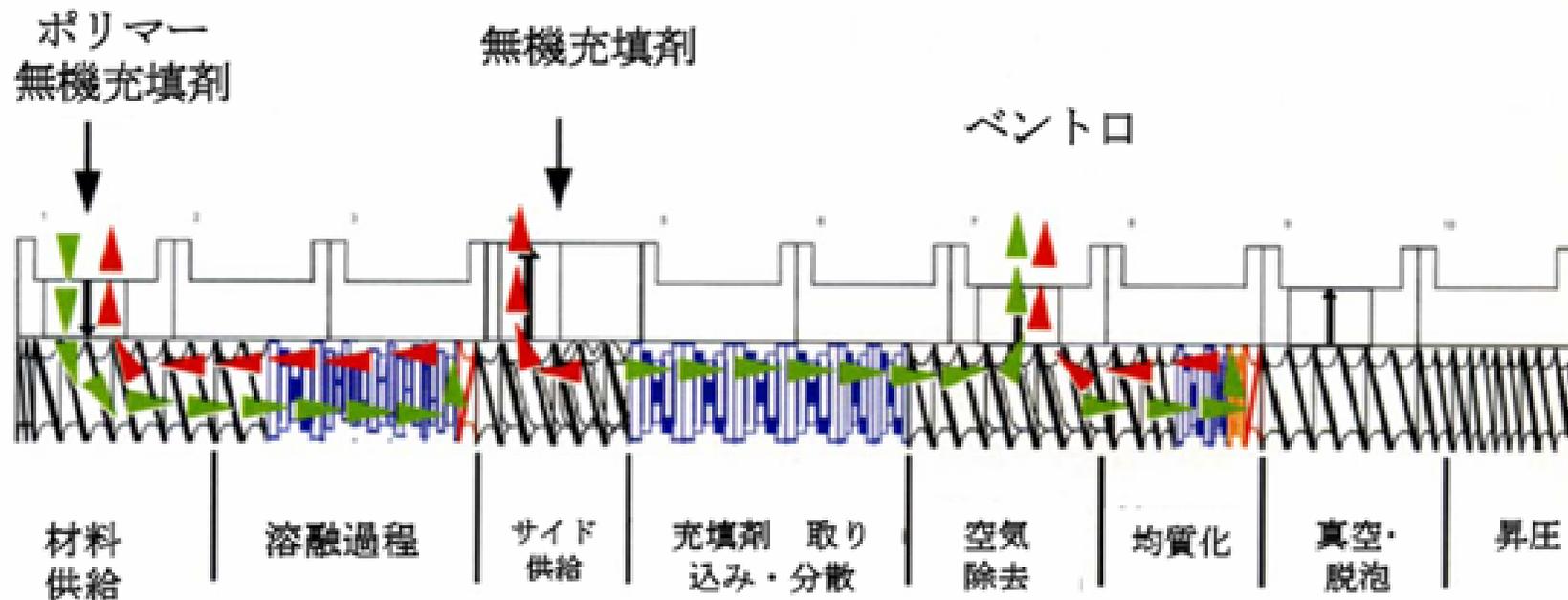


螺桿間隙有一最佳值

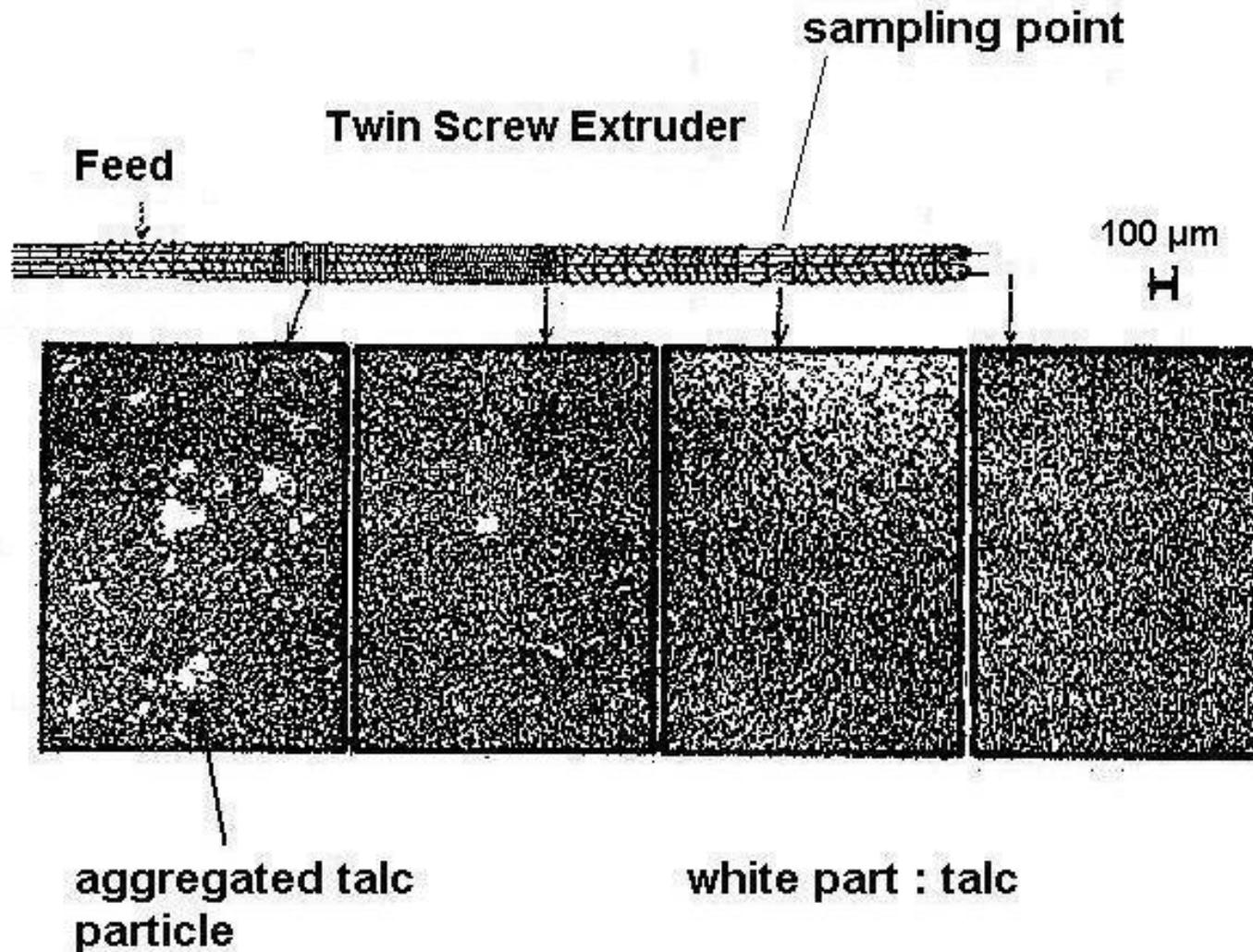


螺桿間隙對CaCO3 分散效果的影響

雙螺桿押出機螺桿元件排列(無機物 充填混煉及排氣方式)



在押出製程中，Talc在PP內的混煉分散情形



乾式製程的進一步說明

吹膜製程

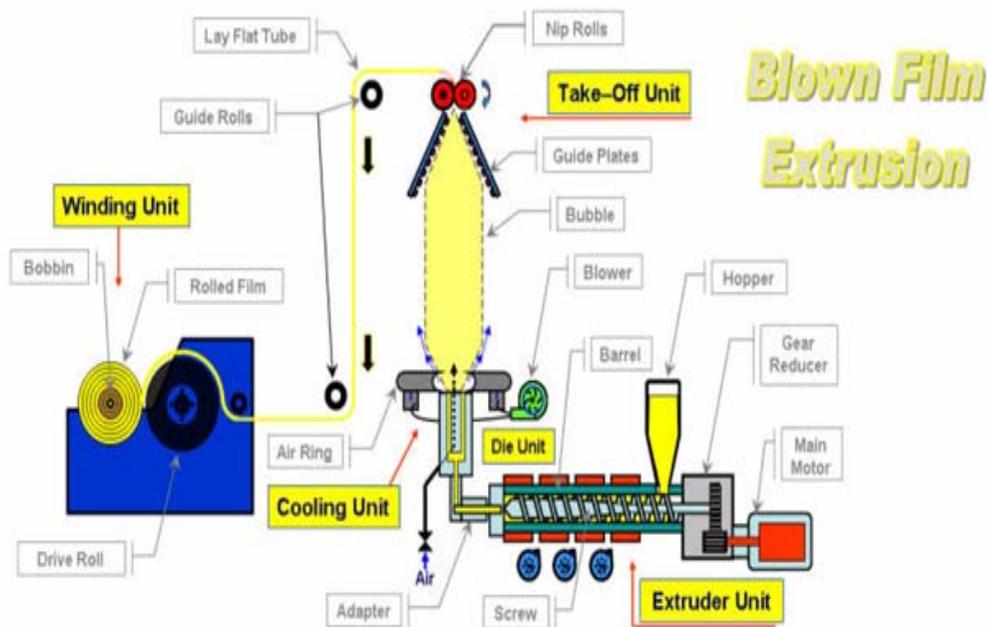
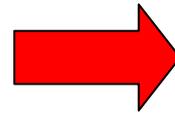
製程條件

- 加工溫度
- 螺桿轉速
- 冷線高度
- 吹袋比(D/d)
- 拉伸速度比(v1/v2)

目標

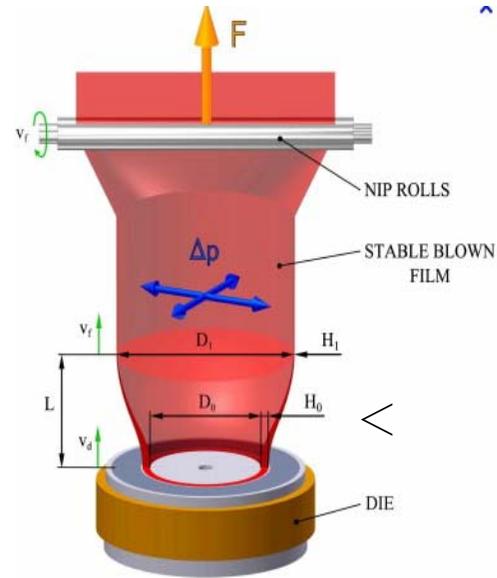
厚度均勻
高度層狀結晶

優化

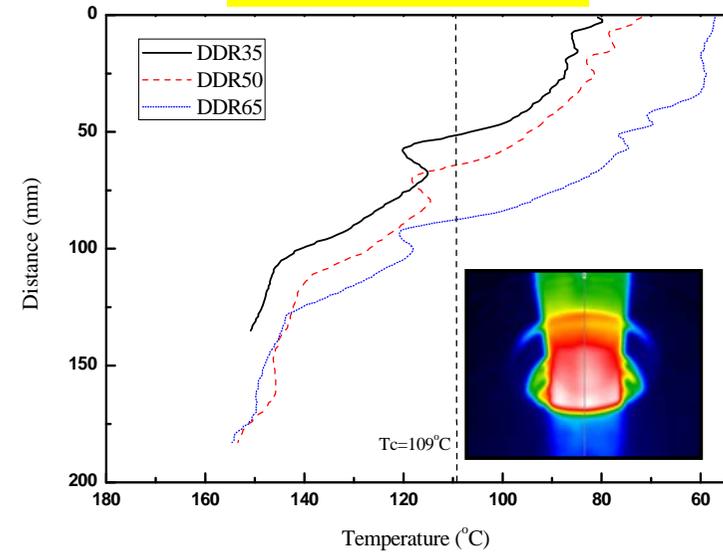


前趨膜的製備條件

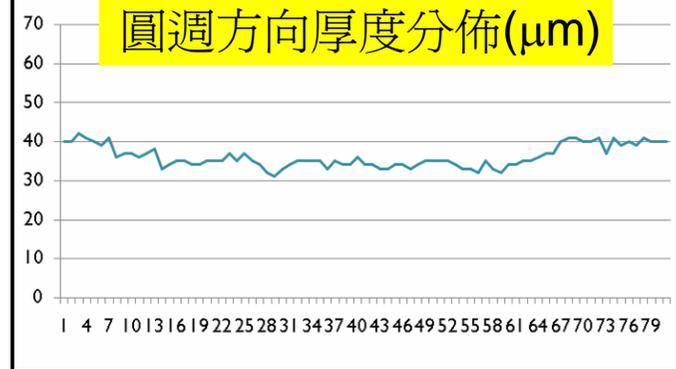
薄膜冷卻情形



吹袋比= $D_1/D_2=1\sim 1.3$
 拉伸速度比= $V_f/V_d > 60$



圓週方向厚度分佈(μm)



薄膜之XRD 結晶繞射圖譜(Pole figure)

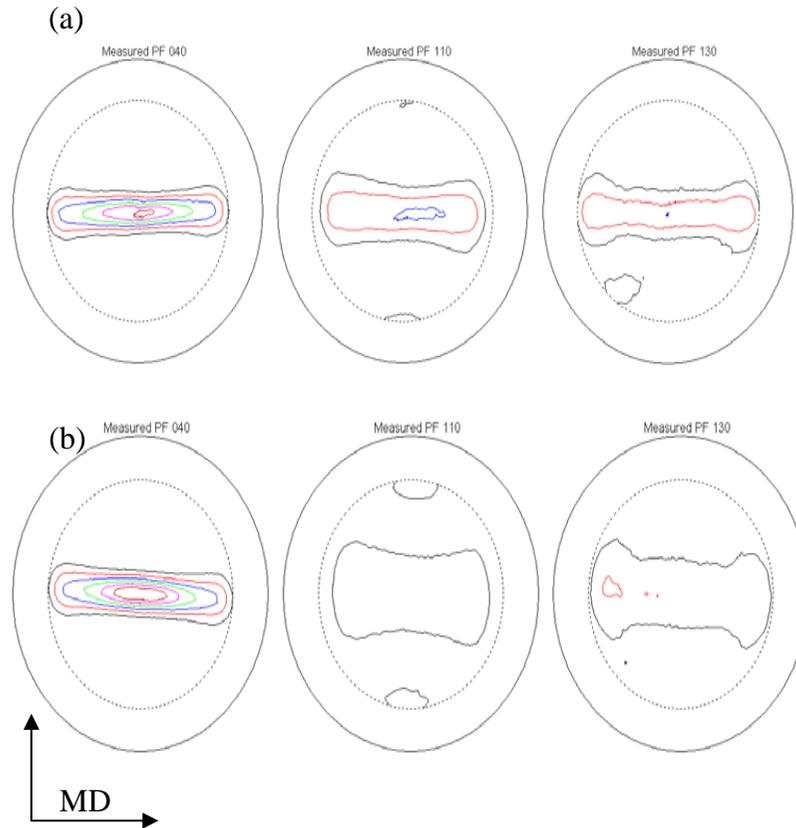
DDR65

- 1.00
- 2.00
- 3.00
- 4.00
- 5.00
- 6.00

DDR35

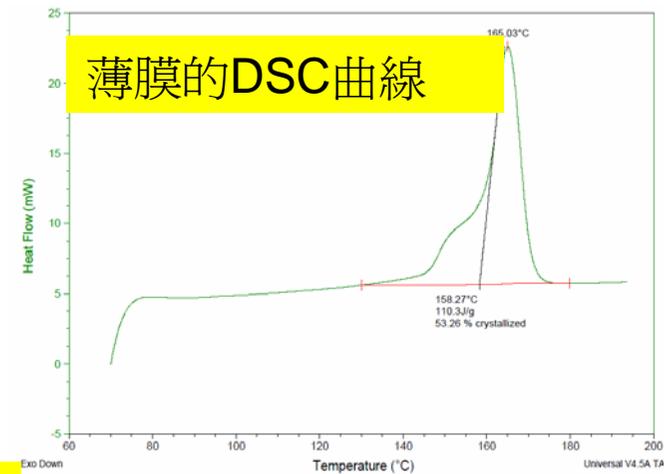
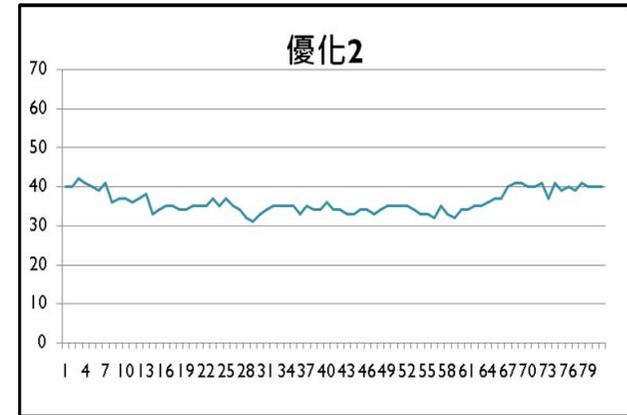
TD

MD



判斷分子的配向性
高DDR，分子的配向性趨向MD方向

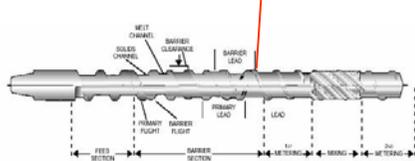
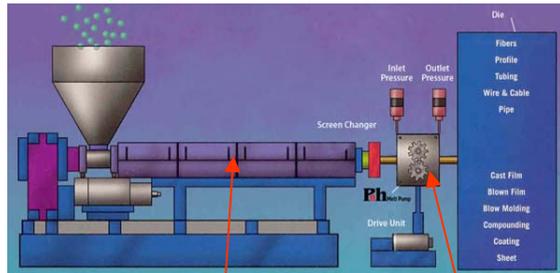
圓週方向厚度分佈(μm)



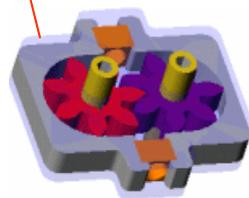
判斷薄膜內部的結晶程度

吹膜製程優化調整

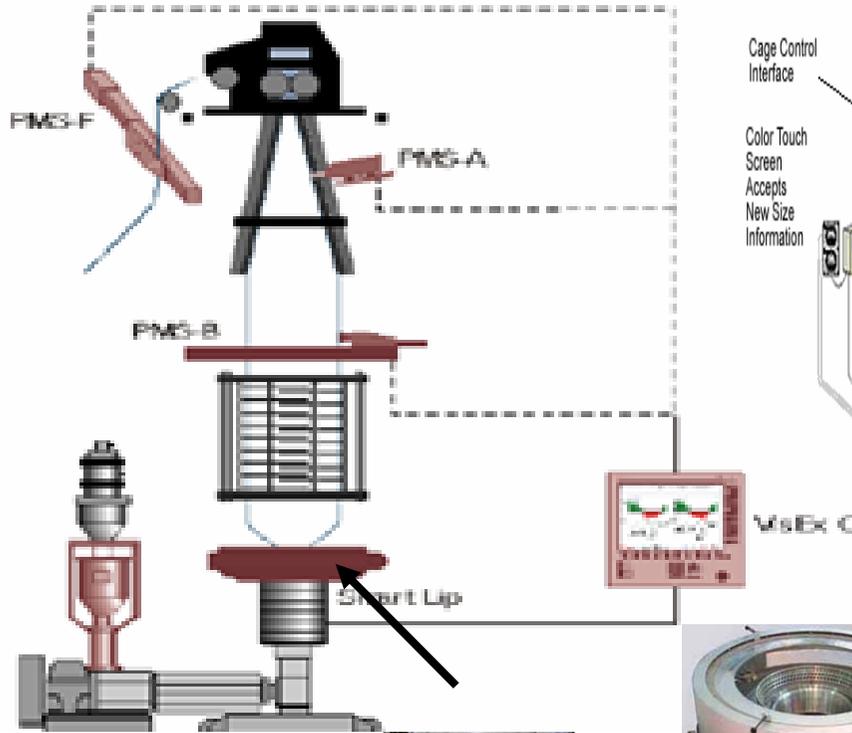
- 螺桿：均質熔融、避免GEL
- Melt pump：精密計量
- 膜厚線上監控：膜厚均勻化
- IBC：提高冷卻速率及產能



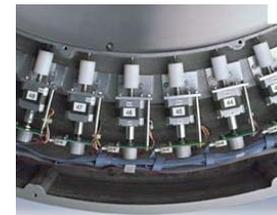
screw



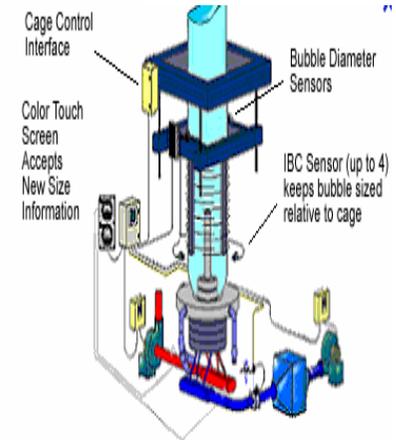
Melt pump



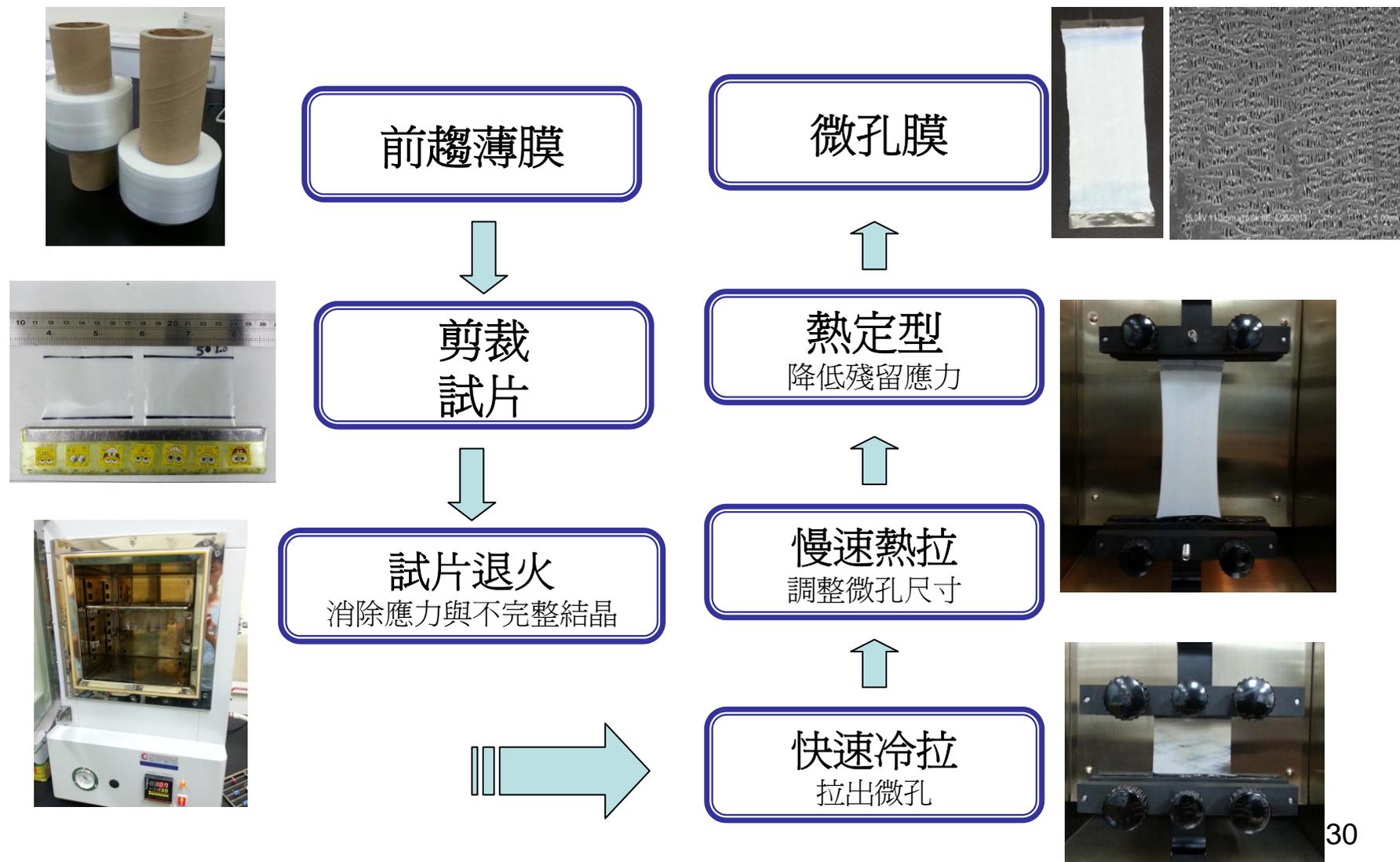
Die and air ring



IBC



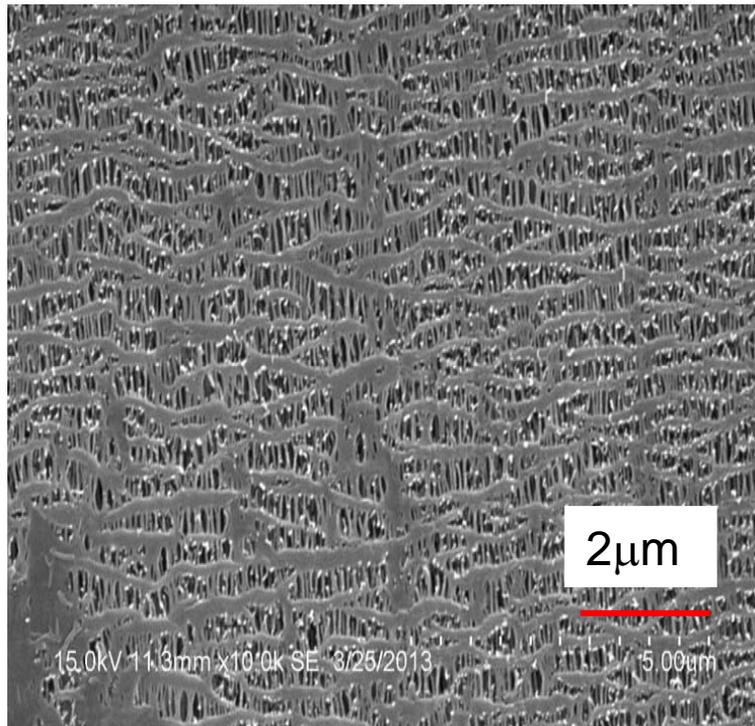
二次拉伸流程(高應大實驗室)



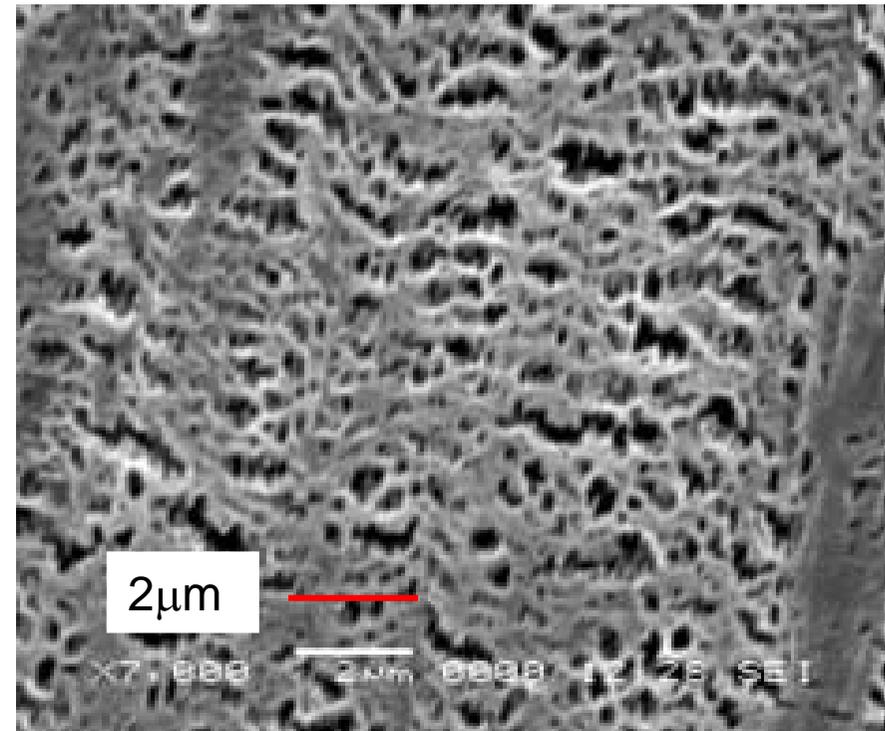
乾式製程詳細說明

步驟	關鍵重點	目的
塑料篩選	分子量分佈及大小	能夠形成層狀結晶結構
熔融塑化	螺桿設計、計量控制、加工溫度	熔融完全、溫度均勻、流量足夠且穩定、不能有gel、溫度不能過熱或過低
薄膜成型	模頭設計、計量幫浦(gear pump) 【流量適當且在圓週方向厚度分佈均勻】	膜厚適當且均勻
	風環設計+厚度偵測+風溫/風量可控制 【可自動在圓週局部修正風溫】	出風量均勻且穩定，利用冷卻速率調整膜厚均勻性
	溫度控制、冷卻速率、吹袋比、拉伸速度比	利用急速冷卻快速拉伸，提高結晶度，形成足夠多的層狀結晶結構
裁邊分條	裁切處不能有缺口	避免後續拉伸時由缺口處撕裂
退火	溫度及時間之配合(退火曲線)	消除結晶瑕疵，使層狀結晶結構更一致化，消除膜內不均勻應力，有助於後續微孔的一致性
冷拉伸	拉伸速度及延伸率	使薄膜產生足夠的應力，並集中於結晶與非結晶交界處，並足以產生微細裂縫
升溫	升溫速率及最終溫度	應力緩和，並維持微細裂縫的穩定
熱拉伸	溫度、拉伸速度及延伸率	控制微孔大小，產生足夠的孔隙率
靜置期	時間	應力緩和，維持微孔的穩定，並避免薄膜後續的熱收縮
冷卻定型	冷卻速率及均勻冷卻	避免不均勻收縮或捲翹
捲收	捲收速率	避免產生過大的應力造成微孔變形

微孔膜的微孔形態



PP微孔膜的微孔形態

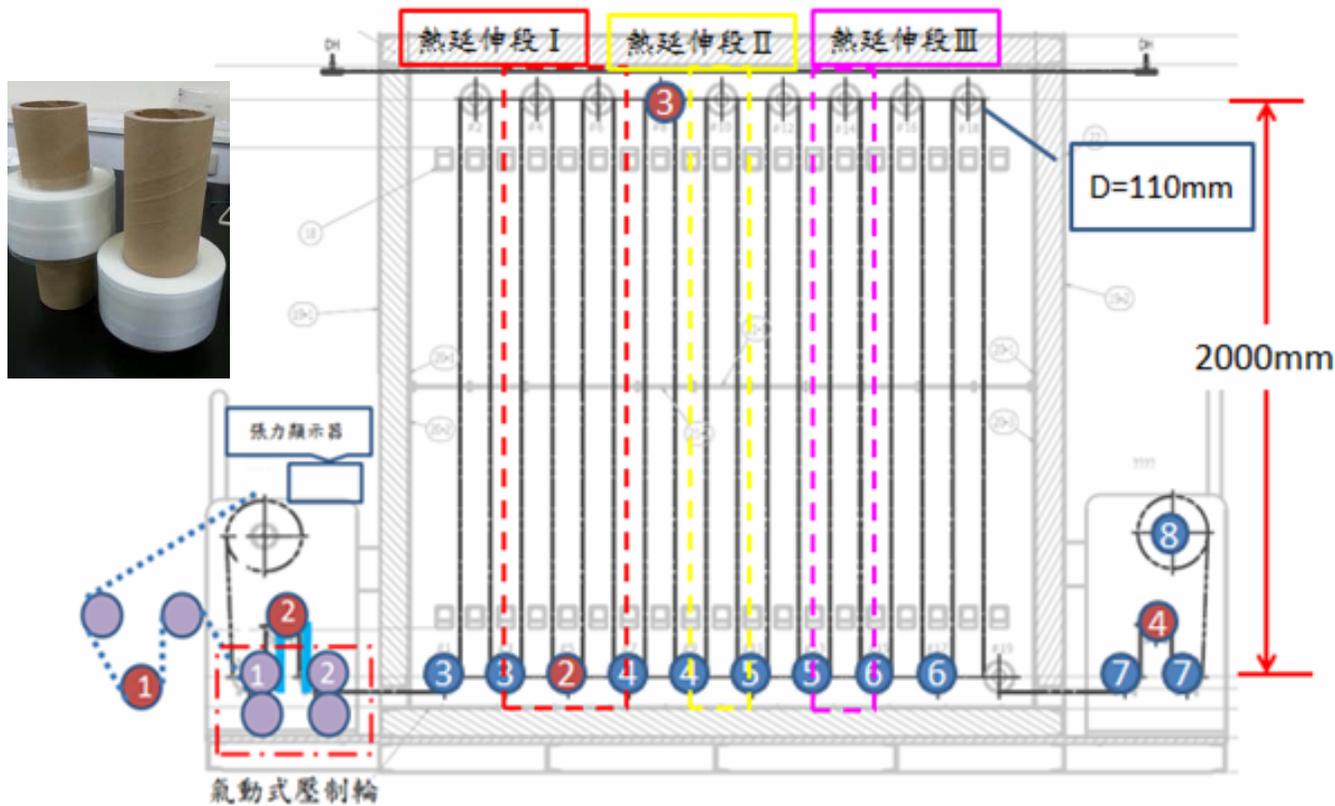


HDPE微孔膜的微孔形態

(高應大塑膠精密加工實驗室)

連續式微孔膜拉伸製程

(高應大連續式薄膜拉伸實驗機)



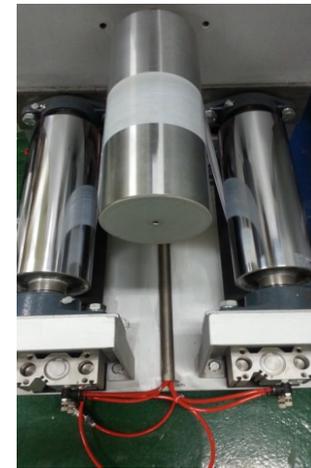
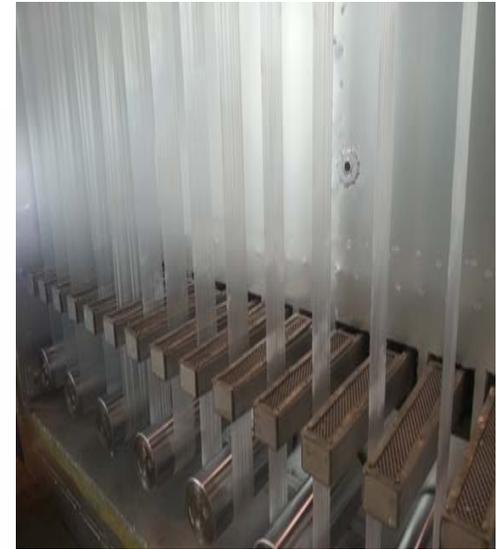
快速冷拉

預熱

慢速熱拉

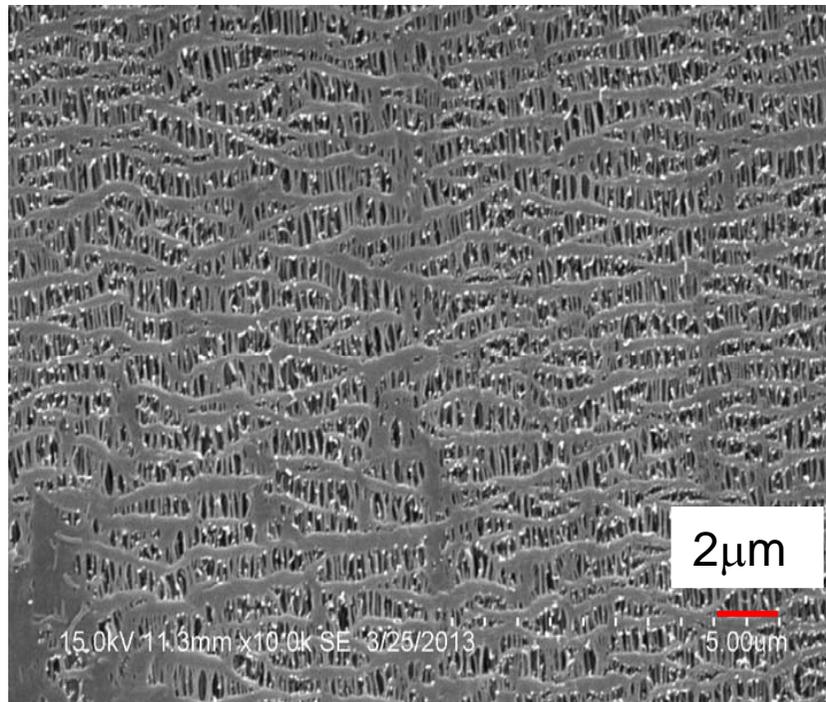
熱定型

冷卻捲取

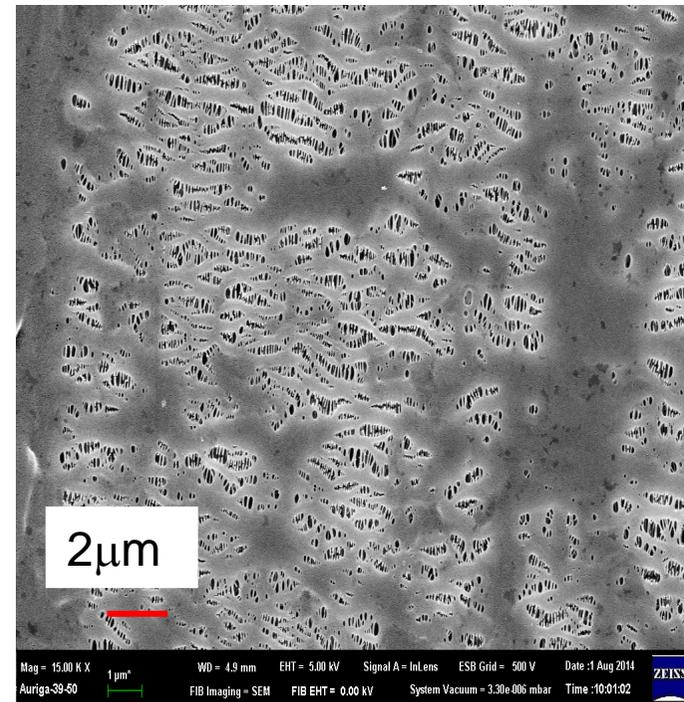


試片拉伸與連續式延伸機機 微孔膜SEM圖比較

試片拉伸微孔膜



連續式延伸機拉伸微孔膜



感謝聆聽

敬請指教！