



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104987580 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201510476726.7

C08K 5/01(2006.01)

(22)申请日 2015.08.06

C08K 5/13(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 5/134(2006.01)

申请公布号 CN 104987580 A

C08K 5/526(2006.01)

(43)申请公布日 2015.10.21

(56)对比文件

(73)专利权人 新乡市中科科技有限公司

CN 102199320 A, 2011.09.28, 说明书第
0026-0049段.

地址 453000 河南省新乡市北环路168号

CN 101272910 A, 2008.09.24, 说明书第5页
第2-3段, 第12页第3-5段, 第14页最后1段至第15
页第1段, 第16页第3段至第17页第1段, .

(72)发明人 荆正军 焦令宽 王向东 贾峰

CN 103059375 A, 2013.04.24, 全文.

樊鹏鹏 南明见

审查员 陈晓雨

(74)专利代理机构 郑州立格知识产权代理有限
公司 41126

代理人 田小伍 李红卫

(51)Int.Cl.

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

C08L 23/06(2006.01)

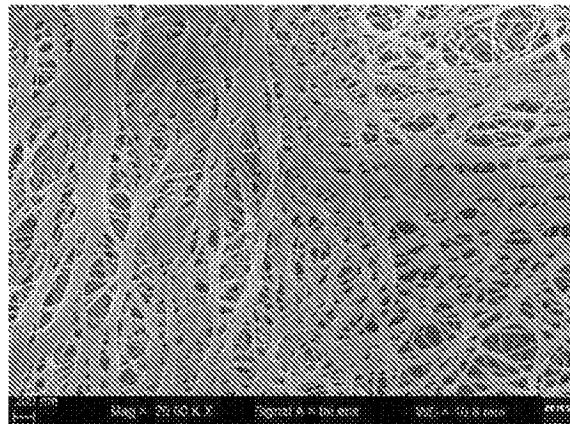
C08L 23/08(2006.01)

(54)发明名称

高密度聚乙烯微多孔膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高密度聚乙烯微多孔膜及其制备方法,属于膜材料领域,该方法的步骤包括:将各原料混合、熔融后制成厚片,然后对厚片进行两次拉伸:(1)第一次拉伸:将上述厚片在40℃~130℃下预热,然后在90℃~130℃热风作用下进行纵向拉伸,拉伸倍率为1~10,再热定型得到薄膜;(2)第二次拉伸:将步骤(1)制得的薄膜在70℃~110℃热风作用下,进行横向单向拉伸或纵横向双向同步拉伸后并保持2~4min,横向单向拉伸的倍率为1~10,纵横向双向同步拉伸总倍率为4~16;然后热定型,得到成品。该方法在拉伸过程中通过热风作用,使成孔剂从薄膜中迅速挥发出来,形成相互贯通的微孔结构,从而省去了萃取工艺,进而减少了萃取溶剂的使用,节约成本,简化工艺过程。



1. 一种高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,所述高密度聚乙烯微多孔膜,由以下重量百分比的原料制备而成:高密度聚乙烯树脂20~60%、抗氧化剂0.05~0.15%,其余为成孔剂;其步骤包括:将各原料混合、熔融后制成厚片,然后对厚片进行两次拉伸:

(1) 第一次拉伸:将上述厚片在40℃~130℃下预热,然后在90℃~130℃热风作用下进行纵向拉伸,拉伸倍率为1~10,再热定型得到薄膜;

(2) 第二次拉伸:将步骤(1)制得的薄膜在70℃~110℃热风作用下,进行横向单向拉伸或纵横向双向同步拉伸后并保持2~4min,横向单向拉伸的倍率为1~10,纵横向双向同步拉伸总倍率为4~16 ;然后热定型,得到成品;

所述成孔剂选自戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、异癸烷、正十烷中的一种或几种;所述的抗氧化剂为抗氧剂1076、抗氧剂CA、抗氧剂168 中的一种或两种。

2. 根据权利要求1 所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,所述高密度聚乙烯树脂为具有双峰特征的聚乙烯,所述聚乙烯选自乙烯与α- 烯烃的共聚物,所述α- 烯烃为丙烯、1- 丁烯、1- 辛烯、1- 己烯、4- 甲基-1- 戊烯中的一种或几种,共聚物中α- 烯烃的重量百分含量为0~20%。

3. 根据权利要求1 或2所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,所述高密度聚乙烯树脂的密度为0.85~1g/cm³,重均分子量为 1×10^4 ~ 5×10^5 ,熔体流动速率在190℃/2.16KG的试验条件下不超过1g/10min。

4. 根据权利要求3 所述的高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯物料为类圆形颗粒料,粒径为2.5mm~4.5mm。

5. 根据权利要求4 所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,通过挤出机将原料加热熔融并挤出厚片,挤出机内的温度为130℃ ~230℃,所述挤出机的模头为衣架型模头。

6. 据权利要求5所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,从挤出机挤出的厚片经激冷辊冷却后再进行拉伸,激冷辊的冷却温度为15℃~60℃。

7. 根据权利要求5或6 所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(2)中,热定型温度比拉伸温度高5℃~10℃。

8. 根据权利要求7所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法,其特征在于,拉伸过程中对挥发出的成孔剂进行回收处理。

高密度聚乙烯微多孔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于膜材料领域,具体涉及一种高密度聚乙烯微多孔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯微多孔膜是聚合物微多孔膜的一种。聚合物微多孔膜通常指在聚合物膜内部具有一定孔隙率的薄膜,聚合物多孔膜的制备技术有非溶剂诱导相转化法(DIPS)、直接造孔法、热致相分离并萃取增塑剂的Bellcore技术、倒相法及完全蒸发法。

[0003] 由于新能源行业的快速发展及水处理膜的广泛应用,聚乙烯微多孔膜成为被大规模商品化的多孔膜材料之一,市场占有率越来越高。

[0004] 目前采用聚乙烯制成微多孔膜的技术主要是热致相分离并萃取增塑剂的Bellcore技术,在业界也称之为湿法造孔工艺,其主要工艺过程为:用双螺杆挤出机将高沸点、低挥发性的成孔剂(如石蜡油)与聚乙烯混合;加热熔融混合物并把混炼均匀的熔体在激冷辊上进行相分离;对相分离后的铸片进行纵向和横向的双轴拉伸,经过双向拉伸后的油膜,分子链得到了纵横两个方向的取向,而成孔剂也均匀地分布在发生了取向的分子链之间,形成了特殊的“网-油”混合结构;用易挥发的溶剂将油膜中的成孔剂洗脱出来后进行烘干处理,从而制备出微孔膜。

[0005] 中国专利201310432961.5公开了一种由高分子量聚乙烯层、高密度聚乙烯层、高分子量聚乙烯层组成的一种锂离子电池隔膜,其制备方法是通过双螺杆挤出机制备第一聚乙烯层材料、制备第二聚乙烯层材料、共挤、制膜、萃取、定型制得,制得的隔膜具有在电池热冲击过程中容易孔径闭合,防止电池的短路爆炸,提高安全性能。

[0006] 中国专利201410558876.8公开了一种微孔聚乙烯膜,通过如下步骤制得:将聚乙烯和填充剂混合挤出,形成液相体系;将液相体系冷却制成薄片,随后完成薄片双拉扩孔、填充剂萃取和热定型;形成的隔膜具有较高的机械强度,具有较好的厚度一致性及理化性能一致性。

[0007] 热致相分离并萃取增塑剂的Bellcore技术虽然可以制备出孔径分布均匀的微孔膜,但其工艺过程存在两个问题:(1)制备过程中需要大量的溶剂,处理不当极易造成环境污染;(2)该工艺过程需要经历一个萃取过程,制膜工艺较为复杂。

[0008] 本发明克服了热致相分离并萃取增塑剂的Bellcore技术中存在的缺陷,开发出了一种工艺简单的高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种孔隙率高、孔径大、透气性好高密度聚乙烯微多孔膜,提供该高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法则是本发明的另一个目的。

[0010] 基于上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0011] 高密度聚乙烯微多孔膜,其特征在于,由以下重量百分比的原料制备而成:高密度聚乙烯树脂20~60%、抗氧化剂0.05~0.15%,其余为成孔剂。

[0012] 优选地，所述高密度聚乙烯树脂为具有双峰特征的聚乙烯，所述聚乙烯选自乙烯与 α -烯烃的共聚物，所述 α -烯烃为丙烯、1-丁烯、1-辛烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯中的一种或几种，共聚物中 α -烯烃的重量百分含量为0~20%。

[0013] 优选地，所述高密度聚乙烯树脂的密度为0.85~1 g/cm，重均分子量为 1×10^4 ~ 5×10^5 ，熔体流动速率在190℃/2.16KG的试验条件下不超过1 g/10min。

[0014] 优选地，所述聚乙烯物料为类圆形颗粒料，粒径为2.5mm~4.5mm。

[0015] 优选地，所述成孔剂选自戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、异癸烷、正十烷中的一种或几种；所述的抗氧化剂为抗氧剂1076、抗氧剂CA、抗氧剂168中的一种或两种。

[0016] 所述高密度聚乙烯微多孔膜的制备方法，其步骤包括：将各原料混合、熔融后制成厚片，然后对厚片进行两次拉伸：

[0017] (1)第一次拉伸：将上述厚片在40℃~130℃下预热，然后 在90℃~130℃热风作用下进行纵向拉伸，成孔剂随热风从厚片表面挥发，拉伸倍率为1~10，再热定型得到薄膜；

[0018] (2)第二次拉伸：将步骤(1)制得的薄膜在70℃~110℃热风作用下，进行横向单向拉伸或纵横向双向同步拉伸后并保持2~4min，横向单向拉伸的倍率为1~10，纵横向双向同步拉伸总倍率为4~16，在热风的作用下，成孔剂从薄膜内挥发出来，从而在薄膜内形成相互贯通的微孔结构；然后热定型，得到成品。

[0019] 进一步地，通过挤出机将原料加热熔融并挤出厚片，挤出机内的温度为130℃~230℃，所述挤出机的模头为衣架型模头。

[0020] 进一步地，从挤出机挤出的厚片经激冷辊冷却后再进行拉伸，激冷辊的冷却温度为15℃~60℃。

[0021] 进一步地，步骤(1)和步骤(2)中，热定型温度比拉伸温度高5℃~10℃。

[0022] 进一步地，拉伸过程中对挥发出的成孔剂进行回收处理。

[0023] 本发明制备的高密度聚乙烯微多孔膜具有孔隙率高、孔径大、透气性好，该微多孔膜的厚度为5~27μm，孔隙率为38~80%，孔径为75~200nm，透气度为15~40s/10cc。

[0024] 所选的成孔剂具有高沸点、高闪点、易挥发的特点，在拉伸过程中易于从薄膜中挥发出。

[0025] 与现有技术相比，本发明提供的制备方法具有以下优点：

[0026] (1)与热致相分离并萃取增塑剂的Bellcore技术相比，该方法在拉伸过程中通过热风作用，使成孔剂从薄膜中迅速挥发出来，形成相互贯通的微孔结构，从而省去了萃取工艺，进而减少了萃取溶剂的使用，节约成本，简化了工艺过程。

[0027] (2)该方法只使用了一种溶剂，避免了多孔膜因溶剂和致孔剂挥发速度而导致的结构不对称的情况，使用该方法制备的高密度聚乙烯微多孔膜孔隙分布均匀。

[0028] (3)拉伸过程中成孔挥发出的成孔剂可以直接回收后二次利用，不涉及对成孔剂的后处理，减少了对环境的影响。

[0029] (4)本发明中采用挤出机制备熔融液，采用衣架型模头挤出，有利于使熔融液保持良好的流动性，提高熔融液的均匀性。

附图说明

[0030] 图1是实施例1制备的高密度聚乙烯微多孔膜的2万倍扫描电镜照片。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0032] 实施例1

[0033] 高密度聚乙烯微多孔膜，由以下重量百分比的原料制备而成：高密度聚乙烯树脂A30%、高密度聚乙烯树脂B15%、异癸烷和正十烷的混合物（混合比例2:3）54.9%、抗氧剂CA0.1%。

[0034] 其中，高密度聚乙烯树脂A为：密度为0.93 g/cm³、Mw为 4.5×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为0.6 g/10min、平均粒径为3.3mm的HDPE（聚乙烯均聚物）；

[0035] 高密度聚乙烯树脂B为：密度为0.96 g/cm³、Mw为 2.5×10^5 (Mw/Mn=31)、熔体流动速率为0.4 g/10min、平均粒径为3mm的HDPE（聚乙烯均聚物）。

[0036] 其制备方法的步骤为：

[0037] (1) 制备熔融液：取高密度聚乙烯树脂A和高密度聚乙烯树脂B混合形成高密度聚乙烯树脂，将混合后的高密度聚乙烯树脂投入双螺杆挤出机 (D=110mm, L/D=56, 强混炼型)，同时在侧料口投入异癸烷和正十烷的混合物（混合比例2:3）和的抗氧剂CA，双螺杆挤出机在150℃的加工条件下将上述物料进行熔融、塑化及混炼；

[0038] (2) 形成厚片：将上述分散均匀的熔融液通过衣架型膜头挤出，在辊面温度为25℃的激冷辊上进行固液相分离形成厚片；

[0039] (3) 第一次拉伸：将所得厚片在50℃下预热后，在100℃(即拉伸温度)热风作用下进行第一次纵向3倍拉伸，成孔剂随热风从厚片表面挥发，再在110℃下热定型得到薄膜；

[0040] (4) 第二次拉伸：将上述薄膜在100℃(即拉伸温度)热风下再进行第二次纵向和横向双向同步MD×TD=2×2=4倍的双轴向拉伸，达到拉伸目标后并维持3min，在热风的作用下，成孔剂从薄膜内迅速挥发，从而在薄膜内形成相互贯通的微孔结构，拉伸过程中将挥发出来的成孔剂进行回收，最后将拉伸得到的微孔膜在105℃下进行热定型，得到所需的高密度聚乙烯微多孔膜。

[0041] 实施例2

[0042] 高密度聚乙烯微多孔膜，其原料配比和组成与实施例1相同。

[0043] 其制备方法参考实施例1，与实施1的不同之处在于：步骤(3)中，预热温度为40℃，第一次纵向拉伸时，热风温度(即拉伸温度)为105℃、拉伸倍率为3倍，热定型温度设为110℃；步骤(4)中，热风温度(即拉伸温度)为110℃，第二次双向同步拉伸倍率为MD×TD=2×2=4倍，热定型温度设为115℃。

[0044] 实施例3

[0045] 高密度聚乙烯微多孔膜，其原料配比和组成与实施例1相同。

[0046] 其制备方法参考实施例1，与实施1的不同之处在于：步骤(3)中，预热温度为60℃，第一次纵向拉伸时，热风温度(即拉伸温度)为90℃、拉伸倍率为1倍，热定型温度设为95℃；步骤(4)中，热风温度(即拉伸温度)为70℃，第二次双向同步拉伸倍率为MD×TD=4×4=16倍，热定型温度设为75℃。

[0047] 实施例4

[0048] 高密度聚乙烯微多孔膜，由以下重量百分比的原料制备而成：高密度聚乙烯树脂

20%、壬烷79.5%、抗氧剂1076 0.15%。

[0049] 其中,高密度聚乙烯树脂的物性参数为:密度为1 g/cm³、Mw为 5×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为1g/10min、平均粒径为4.5mm的HDPE (聚乙烯均聚物)。

[0050] 其制备方法参考实施例1,与实施例1的不同之处在于:第二次拉伸为拉伸倍率为1的横向拉伸。

[0051] 实施例5

[0052] 高密度聚乙烯微多孔膜,由以下重量百分比的原料制备而成:高密度聚乙烯树脂A20%、高密度聚乙烯树脂B40%、戊烷与己烷的混合物(混合比例1:2)39.95%、抗氧剂168 0.05%。

[0053] 其中,高密度聚乙烯树脂A为乙烯与4-甲基-1-戊烯的共聚物(4-甲基-1-戊烯在该共聚物的重量百分含量为10%),该共聚物的物性参数为:密度为0.85 g/cm³、Mw为 1×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为0.2g/10min、平均粒径为2.5mm。

[0054] 高密度聚乙烯树脂B为乙烯与丙烯的共聚物(丙烯在该共聚物的重量百分含量为20%),该共聚物的物性参数为:密度为0.9 g/cm³、Mw为 2×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为0.4g/10min、平均粒径为3mm。

[0055] 其制备方法的步骤为:

[0056] (1)制备熔融液:取高密度聚乙烯树脂A和高密度聚乙烯树脂B混合形成高密度聚乙烯树脂,将混合后的高密度聚乙烯树脂投入双螺杆挤出机(D=110mm,L/D=56,强混炼型),同时在侧料口投入戊烷与己烷的混合物(混合比例1:2)和的抗氧剂168,双螺杆挤出机在230℃的加工条件下将上述物料进行熔融、塑化及混炼;

[0057] (2)形成厚片:将上述分散均匀的熔融液通过衣架型膜头挤出,在辊面温度为60℃的激冷辊上进行固液相分离形成厚片;

[0058] (3)第一次拉伸:将所得厚片在130℃下预热后,在130℃(即拉伸温度)热风作用下进行第一次快速纵向10倍拉伸,成孔剂随热风从厚片表面挥发,再在135℃下热定型得到薄膜;

[0059] (4)第二次拉伸:将上述薄膜在110℃(即拉伸温度)热风下再进行第二次横向10倍拉伸,达到拉伸目标后并维持4min,在热风的作用下,成孔剂从薄膜内迅速挥发,从而在薄膜内形成相互贯通的微孔结构,拉伸过程中将挥发出来的成孔剂进行回收,最后将拉伸得到的微孔膜在115℃下进行热定型,得到所需的高密度聚乙烯微多孔膜。

[0060] 实施例6

[0061] 高密度聚乙烯微多孔膜,由以下重量百分比的原料制备而成:高密度聚乙烯树脂A40%、高密度聚乙烯树脂B10%、正庚烷和戊烷的混合物(混合比例3:4)50.9%、抗氧剂CA0.1%。

[0062] 其中,高密度聚乙烯树脂A为乙烯与1-丁烯的共聚物(1-丁烯在该共聚物的重量百分含量为15%),该共聚物的物性参数为:密度为1g/cm³、Mw为 1×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为0.2g/10min、平均粒径为2.5mm。

[0063] 高密度聚乙烯树脂B为乙烯与1-辛烯、1-己烯的共聚物(1-辛烯和1-己烯在该共聚物的总重量百分含量为5%),该共聚物的物性参数为:密度为0.9 g/cm³、Mw为 5×10^5 (Mw/Mn=28)、熔体流动速率为0.4g/10min、平均粒径为3mm。

[0064] 其制备方法的步骤为:

[0065] (1)制备熔融液:取高密度聚乙烯树脂A和高密度聚乙烯树脂B混合形成高密度聚乙烯树脂,将混合后的高密度聚乙烯树脂投入双螺杆挤出机($D=110\text{mm}$, $L/D=56$,强混炼型),同时在侧料口投入戊烷与己烷的混合物(混合比例1:2)和的抗氧剂168,双螺杆挤出机在130℃的加工条件下将上述物料进行熔融、塑化及混炼;

[0066] (2)形成厚片:将上述分散均匀的熔融液通过衣架型膜头挤出,在辊面温度为15℃的激冷辊上进行固液相分离形成厚片;

[0067] (3)第一次拉伸:将所得厚片在90℃下预热后,在100℃(即拉伸温度)热风作用下进行第一次快速纵向5倍拉伸,成孔剂随热风从厚片表面挥发,再在105℃下热定型得到薄膜;

[0068] (4)第二次拉伸:将上述薄膜在100℃(即拉伸温度)热风下再进行第二次纵向和横向双向同步 $MD \times TD = 3 \times 3 = 9$ 倍的双轴向拉伸,达到拉伸目标后并维持4min,在热风的作用下,成孔剂从薄膜内迅速挥发,从而在薄膜内形成相互贯通的微孔结构,拉伸过程中将挥发出来的成孔剂进行回收,最后将拉伸得到的微孔膜在110℃下进行热定型,得到所需的高密度聚乙烯微多孔膜。

[0069] 在实施例1~6中,本领域技术人员有动机将乙烯与不同 α -烯烃共聚制备出不同的高密度聚乙烯树脂,从而提高微多孔膜的耐高温性能、流延性和耐腐蚀性能。

[0070] 需要特别说明,实施例1~6的步骤(3)和步骤(4)中,由于成孔剂的密度比空气重,为了强化成孔剂挥发过程,设计热风从拉伸室的上部进入,成孔剂随热风从拉伸室的下部排出。

[0071] 实施例7 性能测试

[0072] 按照常规方法测定实施例1~6制备的高密度聚乙烯微多孔膜的厚度、孔隙率、平均孔径及透气度,其结果见表1;为了展示本发明所制备的高密度聚乙烯微多孔膜的微观结构,给出了实施例1的制备的高密度聚乙烯微多孔膜的2万倍扫描电镜照片,见图1所示。

[0073]

表 1 实施例 1~6 制备的高密度聚乙烯微多孔膜的参数

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
第一次拉伸温度 (℃)	100	105	90	100	130	100
第一次拉伸倍率	3	3	1	3	10	5
第二次拉伸温度 (℃)	100	110	70	100	110	100
第二次拉伸倍率	2×2	2×2	4×4	1	10	3×3
厚度 (μm)	20.5	20.3	17.5	26.6	5	9
孔隙率 (%)	50	50	45	36	80	60
平均孔径 (nm)	80	86	100	75	200	160
透气度 (s/100cc)	255	213	270	400	150	180

[0074] 从表1中实施例1与实施例2的结果可以看出,升高拉伸温度有利于增加孔径,这是由于拉伸温度升高,在拉伸过程中分子链端活性增强,成孔剂在拉伸过程中出现部分团聚

现象,从而使孔径增大。

[0075] 实施例1与实施例3相比,可以看出增大拉伸倍率有利于增加孔径。

[0076] 从表1的结果可以看出,升高拉伸温度和增大拉伸倍率都有利于增加该微多孔膜的孔径,提高孔隙率,尤其是实施例4的效果最好,制备的为多孔膜孔隙率高,平均孔径大。

[0077] 本发明制备的高密度聚乙烯微多孔膜具有孔隙率高、孔径大、透气性好,该微多孔膜的厚度为5~27um,孔隙率为38~80%,孔径为75~200nm,透气度为15~40s/10cc。

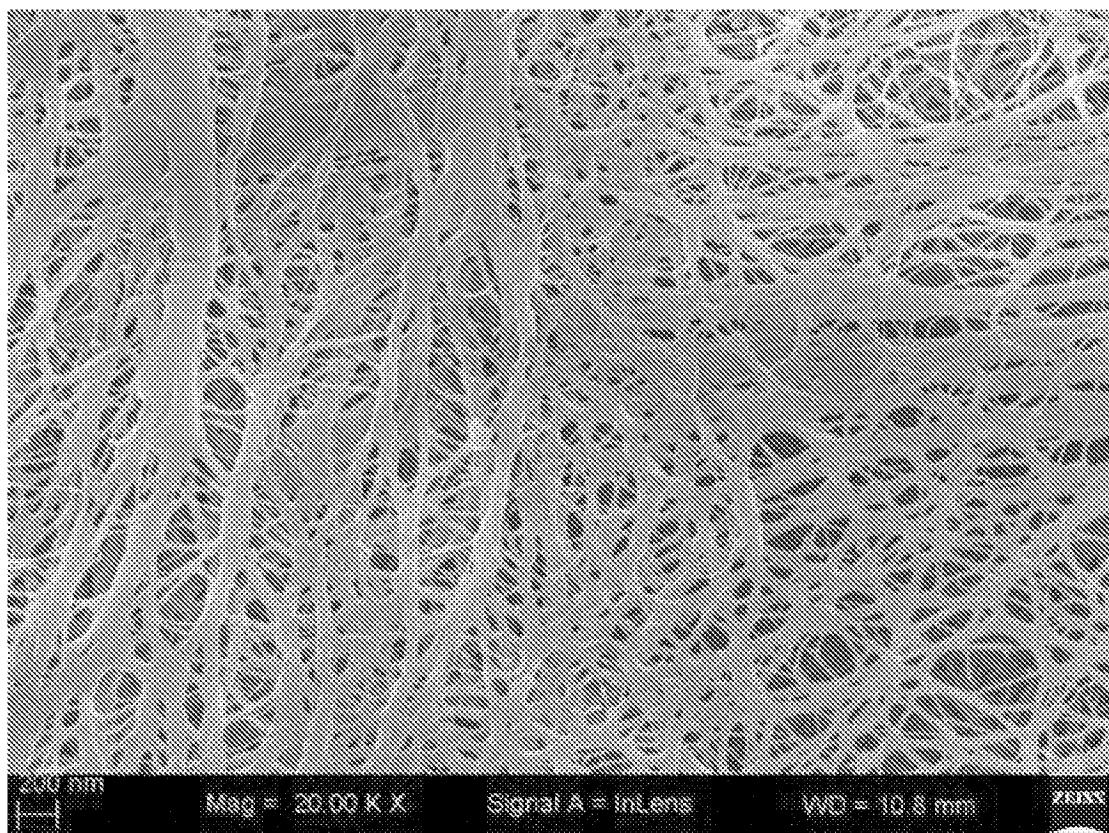


图1