



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104419066 A

(43) 申请公布日 2015.03.18

(21) 申请号 201310404475.2 *C08K 3/26*(2006.01)
(22) 申请日 2013.09.09 *C08K 5/3437*(2006.01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08K 5/098*(2006.01)
地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路 777 号 *C08K 5/20*(2006.01)
申请人 中国石化扬子石油化工有限公司 *C08K 5/3435*(2006.01)
B29B 9/06(2006.01)
B29C 47/92(2006.01)
(72) 发明人 左胜武 傅勇 邱敦瑞 徐振明
张宝强 柯卓 尚小杰
(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112
代理人 游富英
(51) Int. Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08K 13/02(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物,该聚丙烯组合物的熔体流动速率为 2.5~8.0g/10min,氧化诱导期不低于 10 分钟,β 晶含量(K_{DSC})不低于 90%。本发明还涉及该聚丙烯组合物的制备方法。本发明提供的聚丙烯组合物有效地改善了微孔膜的成型加工性能、尤其适用于干法双向拉伸工艺成型的聚丙烯微孔膜。采用本发明的聚丙烯组合物制备得到的微孔隔膜透气性能好、具有更小的厚度波动性和更优异的拉伸强度及抗穿刺强度。其可以应用于锂离子电池隔膜,也可用于人工肾透析膜、人工肺膜、无菌过滤和无菌包装膜、空气净化膜、水处理用膜、气体分离用膜以及食品保鲜膜等领域。

1. 一种用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物,其特征在于该聚丙烯组合物的熔体流动速率为 $2.5\sim 8.0$ g/10min,氧化诱导期不低于 10 分钟, β 晶含量(K_{DSC})不低于 90%。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯组合物,其特征在于该聚丙烯组合物按重量分数计包括如下物质:

聚丙烯树脂 A	10~90 份
聚丙烯树脂 B	10~90 份
聚烯烃蜡	0.5~5 份
β 晶成核剂	0.05~0.5 份
抗氧化剂	0.05~1 份
无机填料	0~0.5 份;

所述聚丙烯树脂 A 为均聚聚丙烯,其重均分子量为 $30\sim 100$ 万,等规指数不低于 96.0%;

所述聚丙烯树脂 B 为均聚聚丙烯,其重均分子量为 $5\sim 20$ 万,等规指数不低于 96.0%。

3. 根据权利要求 2 所述的聚丙烯组合物,其特征在于所述无机填料为纳米二氧化硅或者纳米碳酸钙。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚丙烯组合物,其特征在于所述 β 晶成核剂选自稠环芳烃成核剂、有机羧酸及其盐类成核剂、芳香酰胺类成核剂、稀土类成核剂中的一种或两种以上任意比例混合。

5. 根据权利要求 4 所述的聚丙烯组合物,其特征在于所述 β 晶成核剂选自喹吡啶酮、庚二酸锌、庚二酸钠、庚二酸钙、庚二酸钡、、辛二酸钙、N'N- 二环己基对苯二甲酰胺、萘二环己酰胺、均苯三甲酰 - 三 (2,3- 二甲基环己胺)、2,6- 二 (N-2 ,2 ,6 ,6 - 四甲基哌啶基) 萘二酰胺、稀土 β 成核剂中的一种或两种以上任意比例混合。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚丙烯组合物,其特征在于所述聚烯烃蜡为平均分子量在 $5000\sim 10000$ 之间的聚乙烯蜡或者平均分子量在 $8000\sim 15000$ 之间的聚丙烯蜡。

7. 权利要求 1 至 6 任一项所述的聚丙烯组合物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 称取各原料物质,然后均匀混合,

(2) 将混合后的原料物质通过双螺杆挤出机在 $170^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 范围内经过熔体共混挤出造粒,得到聚丙烯组合物。

用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯组合物,具体涉及一种用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物,本发明还涉及该聚丙烯组合物的制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯微孔膜是以聚丙烯为原料,通过特殊的成型方式得到的平均孔径在 0.01~10 微米之间的微孔膜,聚丙烯微孔膜由于同时兼有功能膜的高效分离能力和塑料薄膜的优良力学性能,可以完全阻隔大于 0.2~0.5 μ 的各种细菌和 0.1 μ 以上的尘埃,甚至可以阻隔部分较大的病毒,因此在医药、电池、空气净化、食品工业乃至日常生活等领域得到广泛应用。

[0003] 聚丙烯微孔膜的干法双向拉伸工艺是通过在 PP 中加入具有成核作用的 β 晶型改进剂,利用 PP 不同相态间密度的差异,在拉伸过程中发生晶型转变形成微孔。与单向拉伸相比,其在横向方向的强度有所提高,而且可以根据隔膜对强度的要求,适当的改变横向和纵向的拉伸比来获得所需性能,同时双向拉伸所得的微孔的孔径更加均匀,透气性更好。

[0004] 干法双向拉伸工艺生产的隔膜经过双向拉伸,在纵向拉伸强度相差不大的情况下,横向拉伸强度要明显高于干法的单向拉伸工艺生产的隔膜。物理性能和机械性能优良,且干法拉伸工艺较简单,无污染,是锂离子电池隔膜制备的常用方法,但该工艺存在孔径及孔隙率较难控制,拉伸比较小,只有约 1~3,同时低温拉伸时容易导致隔膜穿孔,产品不能做得很薄。

[0005] 干法双向拉伸工艺技术完全由国内开发,目前已广泛推向市场应用,但市场上还没有专门的隔膜专用料开发和供应,造成该工艺生产的薄膜的厚度均匀性较难控制,双向拉伸隔膜生产成品率低,产品品质低下的问题较为突出,影响了国产锂离子电池隔膜的产业化进程。

[0006] 双向拉伸工艺制备聚丙烯微孔膜的第一步是选择或制备合适原料,原料的分散性、可加工性和力学性能直接影响微孔膜的成型情况及其性能。因此,开发一种具有良好加工成膜性和薄膜力学性能的干法双向拉伸工艺微孔膜用聚丙烯组合物迫在眉睫。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物,该聚丙烯组合物同时具有良好的成膜加工性能和良好的力学性能。

[0008] 本发明的具体技术方案如下:

一种用于制备聚丙烯微孔膜的聚丙烯组合物,该聚丙烯组合物的熔体流动速率为 2.5~8.0 g/10min,氧化诱导期不低于 10 分钟, β 晶含量(K_{DSC})不低于 90%。

[0009] 聚丙烯组合物按重量分数计包括如下物质:

聚丙烯树脂 A	10~90 份
聚丙烯树脂 B	10~90 份

聚烯烃蜡	0.5~5 份
β 晶成核剂	0.05~0.5 份
抗氧化剂	0.05~1 份
无机填料	0~0.5 份；

所述聚丙烯树脂 A 为均聚聚丙烯,其重均分子量为 30~100 万,等规指数不低于 96.0%,优选的等规指数不低于 96.5%;所述聚丙烯树脂 B 为均聚聚丙烯,其重均分子量为 5~21.2 万,等规指数不低于 96.0%,优选的等规指数不低于 96.5%。

[0010] 所述无机填料为纳米二氧化硅或者纳米碳酸钙。

[0011] 聚丙烯组合物中 β 晶成核剂的加入量优选为 0.08~0.3 份,所述 β 晶成核剂选自稠环芳烃成核剂、有机羧酸及其盐类成核剂、芳香酰胺类成核剂、稀土类成核剂中的一种或两种以上任意比例混合。

[0012] 所述 β 晶成核剂选自喹吡啶酮、庚二酸锌、庚二酸钠、庚二酸钙、庚二酸钡、辛二酸钙、N'-N'-二(2,6-二甲基哌啶基)苯二甲酰胺、N'-N'-二(2,6-二甲基哌啶基)萘二甲酰胺、均苯三甲酰-三(2,3-二甲基环己胺)、2,6-二(N-2,2,6,6-四甲基哌啶基)萘二甲酰胺、稀土 β 成核剂中的一种或两种以上任意比例混合。

[0013] 所述聚烯烃蜡为平均分子量在 5000~10000 之间的聚乙烯蜡或者平均分子量在 8000~15000 之间的聚丙烯蜡。

[0014] 本发明使用的抗氧化剂为本领域内的常规抗氧化剂即可。

[0015] 本发明对聚丙烯组合物的生产方法没有限制,优选的,采用如下方法进行制备,将两种聚丙烯树脂及其添加剂经过高速混合器混合后,通过双螺杆挤出机在 170℃~280℃ 范围内经过熔体共混挤出造粒,从而实现各组份间的均匀分散而得到聚丙烯组合物。

[0016] 采用本发明提供的聚丙烯组合物制备聚丙烯微孔膜,可以采用现有的熔体双向拉伸成型的方法。聚丙烯微孔膜通过双向拉伸法成型时, β 晶型相比 α 晶型具有更低的结晶密度、熔融温度和熔融热焓。利用 β 晶型和 α 晶型的这些物理性能的差异,加入 β 晶成核剂使得聚丙烯优先生成 β 晶型,并将挤出 β 晶型片材同时晶型双轴拉伸或依次拉伸,在拉伸过程中聚丙烯的 β 晶型向 α 晶型转变,密度增加导致薄膜形成微孔结构,从而制得聚丙烯微孔膜。这种聚丙烯微孔膜的制造工艺具体而言,将聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃ 挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃ 下热定型 5 分钟,即可得到聚丙烯微孔膜。

[0017] 本发明的有益效果是:采用本发明提供的聚丙烯组合物可直接用于挤出加工聚丙烯微孔膜、方法简单、适于大规模生产。本发明提供的聚丙烯组合物有效地改善了微孔膜的成型加工性能、尤其适用于干法双向拉伸工艺成型的聚丙烯微孔膜。采用本发明的聚丙烯组合物制备得到的微孔隔膜透气性能好、具有更小的厚度波动性和更优异的拉伸强度及抗穿刺强度。其可以应用于锂离子电池隔膜,也可用于人工肾透析膜、人工肺膜、无菌过滤和无菌包装膜、空气净化膜、水处理用膜、气体分离用膜以及食品保鲜膜等领域。

具体实施方式

[0018] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由权利要求书来确定。

[0019] 熔体流动速率(MFI)的测定参照标准 GB/T 3682-2008 进行,测定条件为 230℃和 2.16 公斤负荷。

[0020] OTI (氧化诱导期)的测定参照标准 GB/T17391-1998 进行。

[0021] 聚丙烯组合物的 β 晶含量(K_{DSC})按以下方法计算:称取 5~6 mg 试样,在差示扫描量热仪上, N_2 气氛,升、降温速率均为 10℃/min。从差示扫描量热仪上的熔融曲线得到 α 晶型和 β 晶型的峰值熔点($T_{m,\alpha}$, $T_{m,\beta}$);对熔融峰面积积分后,得到 α 晶型和 β 晶型的熔融焓($H_{m,\alpha}$, $H_{m,\beta}$)。用下式计算 β 晶型含量(K_{DSC})。

$$[0022] \quad K_{DSC} = H_{m,\beta} / (H_{m,\alpha} + H_{m,\beta}) \times 100\%$$

微孔膜的厚度采用薄膜测厚仪测定;

微孔膜 Gurley 透气率根据 ASTM D726 测定(测定压力 2.3cmHg 时,10ml 气体流过 6.452cm² 膜表面积所需时间(sec))。

[0023] 微孔膜的拉伸强度测定参照 GB/T 13022-1991 进行。

[0024] 微孔膜的穿刺强度测定参照 GB/T 10004-2008 进行。

[0025] 微孔膜孔隙率用吸液法测量。将微孔膜样品称重,然后浸渍在分析纯的十六烷中 1 小时,取出用滤纸拭去表面余液,通过下式计算孔隙率:

$$\text{孔隙率} = \frac{V_{\text{十六烷}}}{V_{\text{样品}}} \times 100\%$$

[0026] 实施例中所使用的聚丙烯蜡的平均分子量在 8000~15000 之间;聚乙烯蜡的平均分子量在 5000~10000 之间。

[0027] 实施例中所使用的“WBG 成核剂”由 广东炜林纳功能材料有限公司市售。

[0028] 实施例 1

将 90 份的均聚聚丙烯 A 粉料(重均分子量 30.1 万,等规指数为 96.0%) 和 10 份的均聚聚丙烯 B 粉料(重均分子量 5.2 万,等规指数 97.9%),5 份的聚丙烯蜡,0.1 份的 N'N-二环己基对苯二甲酰胺,0.5 份纳米碳酸钙,0.05 份的抗氧剂 1010 和 0.05 份的抗氧剂 168 相互混合后,加入到高速混合器中搅拌混合,搅拌转速为 400 转/分钟,搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料,立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到聚丙烯组合物。双螺杆挤出机设定温度 180~250℃。

[0029] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃下热定型 5 分钟,即可得到聚丙烯微孔膜。

[0030] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0031] 实施例 2

将 60 份的均聚聚丙烯 A 粉料(重均分子量 44.6,等规指数为 96.8%) 和 40 份的均聚聚丙烯 B 粉料(重均分子量 12.7 万,等规指数 97.9%),0.5 份的聚丙烯蜡,0.5 份的辛酸钙,0.05 份的抗氧剂 1010 和 0.05 份的抗氧剂 168 相互混合后,加入到高速混合器中搅拌混合,搅拌转速为 400 转/分钟,搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料,立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到聚丙烯组合物。双螺杆

挤出机设定温度 180~250℃。

[0032] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃下热定型 5 分钟,即可得到聚丙烯微孔膜。

[0033] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0034] 实施例 3

将 40 份的均聚聚丙烯 A 粉料(重均分子量 65.0 万,等规指数为 97.5%) 和 60 份的均聚聚丙烯 B 粉料(重均分子量 21.2 万,等规指数 97.6%),3 份的聚乙烯蜡,0.15 份的庚二酸锌,0.1 份萘二环己酰胺,0.25 份纳米二氧化硅和 1 份的抗氧剂 1010 相互混合后,加入到高速混合器中搅拌混合,搅拌转速为 400 转 / 分钟,搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料,立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到聚丙烯组合物。双螺杆挤出机设定温度 180~250℃。

[0035] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃下热定型 5 分钟,即可得到聚丙烯微孔膜。

[0036] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0037] 实施例 4

将 25 份的均聚聚丙烯 A 粉料(重均分子量 82.4 万,等规指数为 98.1%) 和 75 份的均聚聚丙烯 B 粉料(重均分子量 18.6 万,等规指数 96.7%),2 份的聚丙烯蜡,0.2 份的稀土类成核剂(WBG 成核剂),0.1 份喹吖啶酮,0.12 份纳米二氧化硅,0.05 份的抗氧剂 1010 和 0.05 份的抗氧剂 168 相互混合后,加入到高速混合器中搅拌混合,搅拌转速为 400 转 / 分钟,搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料,立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到聚丙烯组合物。双螺杆挤出机设定温度 180~250℃。

[0038] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃下热定型 5 分钟,即可得到聚丙烯微孔膜。

[0039] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0040] 实施例 5

将 10 份的均聚聚丙烯 A 粉料(重均分子量 100 万,等规指数为 98.4%) 和 90 份的均聚聚丙烯 B 粉料(重均分子量 14.3 万,等规指数 99.0%),1 份的聚丙烯蜡,0.5 份的 2,6-二(N-2,2,6,6-四甲基哌啶基)萘二酰胺,0.3 份纳米二氧化硅,0.5 份的抗氧剂 1010 和 0.2 份的抗氧剂 168 相互混合后,加入到高速混合器中搅拌混合,搅拌转速为 400 转 / 分钟,搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料,立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到聚丙烯组合物。双螺杆挤出机设定温度 180~250℃。

[0041] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃挤出铸片,并依次经过纵向和横向拉伸,拉伸温度 100~120℃,拉伸比 5~7,拉伸后的薄膜经 130℃下热定型 5 分钟,即可得到

聚丙烯微孔膜。

[0042] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0043] 对照例

将 100 份的均聚聚丙烯粉料(重均分子量 20.7 万, 等规指数为 97.6%)、1.0 份的聚丙烯蜡, 0.15 份的 N' N- 二环己基对苯二甲酰胺, 0.2 份无机纳米碳酸钙、0.05 份的抗氧剂 1010 和 0.05 份的抗氧剂 168 相互混合后, 加入到高速混合器中搅拌混合, 搅拌转速为 400 转 / 分钟, 搅拌混合时间为 15 分钟。混合完成后出料, 立即将该预混料加入到已设定好温度的双螺杆挤出机中进行熔体混合挤出造粒而得到。双螺杆挤出机设定温度 180~250℃。

[0044] 将制得的聚丙烯组合物通过挤出机在 190~280℃ 挤出铸片, 并依次经过纵向和横向拉伸, 拉伸温度 100~120℃, 拉伸比 5~7, 拉伸后的薄膜经 130℃ 下热定型 5 分钟, 即可得到聚丙烯微孔膜。

[0045] 聚丙烯组合物的性能、制备微孔膜的成型情况以及制得的微孔膜的性能见表 1 和表 2。

[0046] 表 1 聚丙烯组合物的性能数据

聚丙烯组合物	性能	MFI (g/10min)	OTI (min)	K _{Dsc} (%)
实施例 1		8.0	10	92
实施例 2		3.8	23	95
实施例 3		2.5	60	96
实施例 4		5.2	50	91
实施例 5		6.7	42	90
对照例		5.0	18	93

表 2 聚丙烯微孔膜成型情况及其性能数据

性能 微孔膜	微孔膜厚度及偏差 (μm)	微孔膜透气率 (s)	MD 拉伸强度 (MPa)	TD 拉伸强度 (MPa)	孔隙率 (%)	抗穿刺强度(N)
实施例 1	25 ± 1.5	28	138	29	46	3.12
实施例 2	25 ± 1.5	21	166	37	45	3.89
实施例 3	25 ± 1.5	25	153	34	42	3.77
实施例 4	25 ± 1.5	34	147	33	42	3.74
实施例 5	25 ± 1.5	18	141	31	41	3.34
对照例	25 ± 3.0	19	112	21	44	2.50

通过表 2 中微孔膜厚度及偏差测试结果可知,采用本发明所述的聚丙烯组合制成的微孔膜,可以有效地将微孔膜厚度偏差从 $\pm 3.0 \mu\text{m}$ 降低至 $\pm 1.5 \mu\text{m}$ 以下,具有更小的厚度波动;通过表 2 中微孔膜拉伸强度和抗穿刺强度数据可知,采用本发明所述的聚丙烯组合制成的微孔膜,具有更优异的纵横向拉伸强度和抗穿刺强度。

[0047] 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更,而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。