

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101863121 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200910071769. 1

*C08K 3/36* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 14

*B29L 7/00* (2006. 01)

(73) 专利权人 杨庆理

地址 518035 广东省深圳市南山区华侨城，  
天鹅堡 E 栋 9B

(56) 对比文件

CN 1341550 A, 2002. 03. 27,  
EP 0285291 B1, 1993. 04. 14,  
US 2008113121 A1, 2008. 05. 15,  
CN 101402789 A, 2009. 04. 08,  
CN 1063880 A, 1992. 08. 26,  
CN 1063880 A, 1992. 08. 26,  
CN 101000952 A, 2007. 07. 18,

(72) 发明人 杨庆理

(74) 专利代理机构 哈尔滨东方专利事务所  
23118

代理人 陈晓光

审查员 庄丽丽

(51) Int. Cl.

*B29C 55/28* (2006. 01)  
*C08L 101/00* (2006. 01)  
*C08K 3/00* (2006. 01)  
*C08L 23/06* (2006. 01)  
*C08L 23/12* (2006. 01)  
*C08L 27/06* (2006. 01)  
*C08K 3/26* (2006. 01)  
*C08K 3/34* (2006. 01)

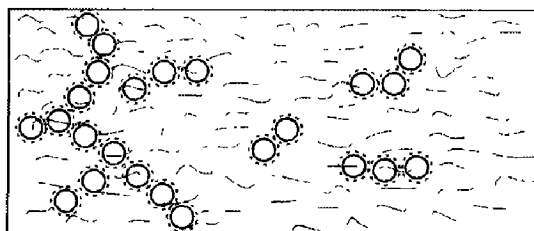
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米孔膜及制造方法

(57) 摘要

纳米孔膜及制造方法, 现有的技术中, 制造纳米孔膜的材料是价格非常昂贵, 制作过程消耗大量有机溶剂, 制作过程非常复杂, 成本高, 从而使这种膜的应用范围受到限制, 仅限于使用于一些要求高的精密场合。本发明方法, 选用纳米级惰性材料填料, 纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100, 将纳米填料与表面活性剂混合, 纳米填料与表面活性剂的重量分数比为 4-8 : 1, 二者在搅拌下均匀混合后, 表面活性剂在填料颗粒表面形成一层均匀的液膜; 处理好的填料与作为成膜材料的高分子树脂混合均匀, 经造粒机造粒; 将造粒料投入塑料吹膜机组, 熔融挤出吹制成不用尺寸的薄膜; 将制成的膜经水槽浸泡后收卷。本方法用于制作纳米孔膜。



1. 一种纳米孔膜的制造方法,其特征是:选用纳米级惰性材料粉末作为填料,所述的纳米级惰性填料与成膜材料的高分子树脂重量比为(5-60):100,将纳米填料与表面活性剂混合,纳米填料与表面活性剂的重量分数比为(4-8):1,二者在搅拌下均匀混合后,表面活性剂在填料颗粒表面形成一层均匀的液膜;

处理好的填料与作为成膜材料的高分子树脂混合均匀,经造粒机造粒;将造粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成不同尺寸的薄膜;将制成的膜经水槽浸泡后收卷;

从而实现利用普通的塑料吹膜机组制造宽度可调、长度可以是任意长的连续的纳米孔膜;

并用水将吹制成膜的膜体内的部分表面活性剂抽提出来,该部分表面活性剂原先在膜体内占据的空间成为贯通通道的成孔,孔径的大小在纳米尺度范围;

通过改变填料量和薄膜厚度生产不同微孔数、不同水通量的纳米孔膜的方法;

所述的表面活性剂为具有水溶性,又不能在塑料加工条件下分解或挥发的液态表面活性剂;

所述的纳米填料为加工条件下不分解,不与成膜材料的高分子树脂及表面活性剂发生化学反应的填料。

2. 根据权利要求1所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的表面活性剂为长链脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7、AEO-9。

3. 根据权利要求1所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的纳米填料为碳酸钙、高岭土、二氧化硅的纳米级粉末。

4. 根据权利要求1所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的成膜材料的高分子树脂为聚乙烯,聚丙烯、聚氨烯、聚氯乙烯。

5. 根据权利要求1-4之一所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的填料量与应用要求的成品膜的强度值呈反向变化、与透水率同向变化,所述的纳米级惰性填料与成膜材料的高分子树脂重量比为(5-60):100,纳米填料与表面活性剂的重量比为(4-8):1。

6. 根据权利要求1-4之一所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的成膜材料的高分子树脂、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为:88:10:2。

7. 根据权利要求1-4之一所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的成膜材料的高分子树脂、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为:76:20:4。

8. 根据权利要求1-4之一所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的成膜材料的高分子树脂、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为:65:30:5。

9. 根据权利要求1-4之一所述的纳米孔膜的制造方法,其特征是:所述的成膜材料的高分子树脂、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为:59:35:6。

10. 一种根据权利要求1-9的方法之一制作的纳米孔膜,其组成包括:塑料膜,其特征是:所述的塑料膜中分散包含有纳米级惰性填料,所述的纳米级惰性填料与成膜材料的高分子树脂重量比为(5-60):100,所述的纳米级惰性填料周围具有由于加工过程中加入表面活性剂及随后用水抽提形成的空隙,所述的空隙之间相通。

## 纳米孔膜及制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种农业上使用的纳米孔膜及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 现有的制造纳米尺度膜材料方法中,制造纳米孔膜所用的材料是价格非常昂贵的特种高分子树脂,如芳香族聚酰胺、聚哌嗪酰胺、聚砜等工程塑料材料,制作过程消耗大量有机溶剂。而且制作过程非常复杂,使得产品的成本很高,从而使这种膜的应用范围受到限制,仅限于使用于一些要求高的精密场合,如制药或电子工业、高纯水制造和海水淡化等。况且,传统的纳米孔膜的制作过程为用 5~10 倍的溶剂溶解树脂,将溶液刮片到平板玻璃或玻璃管内,然后进行低温蒸发,水浸泡,凝胶成膜,再经高温热处理,最后得到膜成品。生产设备复杂,生产步骤多,工艺控制条件严格,生产过程消耗大量有机溶剂和辅助材料,生产成本很高。

### 发明内容

[0003] 本发明提供的是利用常规塑料成膜的加工机械,制造每平方厘米面积的高分子膜上有数以万计微孔,孔径大小为纳米尺度的、低成本的、普通高分子材料的高分子膜的方法,及其该方法制作的产品。

[0004] 本发明的目的是这样实现的:

[0005] 一种纳米孔膜的制造方法,选用纳米级惰性材料粉末作为填料,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100,将纳米填料与表面活性剂混合,纳米填料与表面活性剂的重量分数比为 4-8 : 1,二者在搅拌下均匀混合后,表面活性剂在填料颗粒表面形成一层均匀的液膜;处理好的填料与作为成膜材料的高分子树脂混合均匀,经造粒机造粒;将造粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成不同尺寸的薄膜;将制成的膜经水槽浸泡后收卷;从而实现利用普通的塑料吹膜机组制造宽度可调、长度可以是任意长的连续的纳米孔膜;并用水将吹制成膜的膜体内的表面活性剂抽提出来,表面活性剂原先在膜体内占据的空间成为贯通通道的成孔;通过改变填料量和薄膜厚度生产不同微孔数,不同水通量的纳米孔膜的方法。

[0006] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的表面活性剂为具有水溶性,又不能在塑料加工条件下分解或挥发的液态表面活性剂,优选长链脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7, AEO-9。

[0007] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的纳米填料为加工条件下不分解,不与树脂及表面处理剂发生化学反应的填料,优选碳酸钙、高岭土、二氧化硅的纳米级粉末。

[0008] 所述的纳米孔膜的制造方法中,成膜高分子材料,优选聚乙烯,聚丙烯,聚氯乙烯。

[0009] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的填料量与应用要求的成品膜的强度值呈反向变化、与透水率同向变化,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100,纳米填料与表面活性剂的重量比为 4-8 : 1。

[0010] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的成膜高分子材料、纳米级惰性填料、表面活

性剂之间的重量比为 :88 : 10 : 2。

[0011] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的成膜高分子材料、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为 :76 : 20 : 4。

[0012] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的成膜高分子材料、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为 :65 : 30 : 5。

[0013] 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的成膜高分子材料、纳米级惰性填料、表面活性剂之间的重量比为 :59 : 35 : 6。

[0014] 一种上述方法之一制作的纳米孔膜,其组成包括:塑料膜,所述的塑料膜中分散包含有纳米级惰性填料,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100,所述的纳米级惰性填料周围具有由于加工过程中加入表面活性剂形成的空隙,所述的空隙之间相通。

[0015] 本发明的效果:

[0016] 1、本发明提供了一种以普通高分子树脂(如聚乙烯,聚丙烯、聚氯乙烯)为材料,用普通的塑料成型设备一次性成型制造纳米孔膜的制造方法。在原料路线上改变了只能用特种树脂材料才能生产纳米孔膜的现状。由于改变了原料路线,采用了完全不同的制膜工艺,使纳米孔膜的生产成本大幅度降低,产品的应用面易于拓宽到普通的工农业生产应用范围。

[0017] 2. 本发明的技术关键是利用了水溶性表面活性剂做为惰性纳米填料的颗粒的表面处理剂,成膜后,表面活性剂被水溶出,从而在膜上形成纳米尺度的孔。

[0018] 选用的惰性填料为纳米级粉体,颗粒尺寸很小,经表面活性剂处理后,表面活性剂在颗粒表面形成一层液膜。处理过的填料与高分子树脂混合,挤出成膜后,微观上在填料粒子周围形成二种结构:第一种是颗粒——液膜——树脂三层结构,即颗粒被液膜包围,液膜又完全被塑料包围,如图 1 所示。

[0019] 第二种情况是颗粒和液膜未完全被塑料包围,一个颗粒与另一个颗粒接触局部形成颗粒——液膜——颗粒的微观结构,如图 2 所示。

[0020] 树脂中填料量越大,出现如图 2 所示结构的几率越大。当填料量大到一定程度时,多个填料颗粒间形成相互连接的颗粒——液膜——颗粒排列方式,如图 2 左侧部分所示,如果这一长串颗粒的一端暴露于高分子膜体的一侧,另一端暴露于另一侧,就会在分子膜体内形成了一个由液膜联通的连通体。将高分子膜浸入水中,由于在颗粒表面形成的是易溶于水的表面活性剂液膜,这部分表面活性剂在水中被溶出,干燥后,原液膜占据的空间,变成了填料相与塑料相之间的间隙,无数个相互连通的间隙形成了一条通道。这条通道贯穿塑料膜体,在塑料膜的内、外表面间形成了一个“孔”。

[0021] 由于选用的填料颗粒尺寸是纳米级尺寸,颗粒表面液膜的厚度也是纳米尺度,致使按上述机制形成“孔”的尺寸也是纳米尺度的。电镜图片显示,形成的孔的尺寸分布在 5 ~ 100 纳米范围。孔径的大小与填料的细度及表面活性剂液膜厚度有关,填料越细,填料表面形成的液膜越薄,塑料膜上形成的孔径越小。

[0022] 塑料膜上形成这种纳米孔的数量与二个因素有关。

[0023] 1、与填料的数量相关。填料的数量越多,形成如图 2 所示的通道几率越多,塑料膜上孔的数量越多。

[0024] 2、与塑料膜的厚度相关。膜越厚,形成贯通通道所需相互连接颗粒的数量越多,形成几率越小,通道数量就越少。相反,膜越薄越容易形成通道,孔的数量也就越多。

[0025] 电镜图片显示,当填料量为 30%,表面活性剂用量为 5%,塑料膜的厚度为 5 微米时,膜表面的微孔数量约为每平方米 10 万个,通过改变填料量或塑料膜的厚度参数,可以制成不同规格,不同孔数多种产品,满足不同条件的应用需求。

[0026] 3. 本发明提供的生产纳米孔膜的方法,仅配料和挤出成膜等简单工序产品即可一次成膜,设备简单,操控容易,生产成本低,并且由于尺寸效应,和这种膜材料表现出的优良的半透膜性能,在分离、浓缩、提纯、净化等多个工农业应用领域中将得到广泛应用。

[0027] 4. 传统方法受平板玻璃或玻璃管尺寸的限制,只能间歇式制作出长度和宽度有限的单件产品,本发明使用的是可以连续成型的吹膜机组,原则上可以制造出宽度可调,长度任意的产品,可以满足各种不同场合(如农业灌溉、生物透气大棚等)对产品长宽尺寸的要求。

[0028] 通过改变填料量和薄膜厚度生产不同微孔数,不同水通量的纳米孔膜。

[0029] 5. 纳米孔膜可以用于制作特种透气服装和包装物。

#### 附图说明:

[0030] 附图 1 是本发明的产品的微观效果说明示意图。

[0031] 附图 2 是本发明的产品的另一种微观效果说明示意图。

[0032] 附图 3 是本发明的工艺流程图。

#### 具体实施方式:

[0033] 实施例 1:

[0034] 纳米孔膜的制造方法,选用纳米级惰性材料填料,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100,推荐比例为 30 : 100 将纳米填料与表面活性剂混合,纳米填料与表面活性剂的重量分数比为 4-8 : 1,推荐比例为 5 : 1 二者在搅拌下均匀混合后,表面活性剂在填料颗粒表面形成一层均匀的液膜;处理好的填料与作为成膜材料的高分子树脂混合均匀,经造粒机造粒;将造粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成不同尺寸的薄膜;将制成的膜经水槽浸泡后收卷。是一种利用普通的塑料吹膜机组制造宽度可调、长度可以是任意长的连续的纳米孔膜的方法,用水将吹制成膜的膜体内的表面活性剂抽提出来,表面活性剂原先在膜体内占据的空间成为贯通通道的成孔方法,通过改变填料量和薄膜厚度生产不同微孔数,不同水通量的各种规格纳米孔膜的方法。

[0035] 实施例 2:

[0036] 实施例 1 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的表面活性剂为具有水溶性,又不能在塑料加工条件下分解或挥发的液态表面活性剂,推荐选用长链脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-7,或者 AEO-9。

[0037] 实施例 3:

[0038] 上述的纳米孔膜的制造方法中,所述的纳米填料为加工条件下不分解,不与树脂及表面处理剂发生化学反应的粉末,优选碳酸钙或者高岭土或者二氧化硅的纳米级粉末。

[0039] 实施例 4:

[0040] 上述的纳米孔膜的制造方法中,所述的成膜高分子材料优选聚乙烯可以采用聚丙烯、聚氯乙烯树脂等其它常用的高分子成膜材料。

[0041] 实施例 5:

[0042] 实施例 1 或 2 所述的纳米孔膜的制造方法中,所述的填料量与应用要求的成品膜的强度值呈反向变化、与透水率同向变化,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 30 : 100,纳米填料与表面活性剂的重量比为 6 : 1。

[0043] 实施例 6:

[0044] 纳米孔膜的制造方法,称量 10 公斤纳米碳酸钙粉或者高岭土或者二氧化硅的纳米级粉末及 2 公斤液态表面活性剂 AEO-7,投入高效混合机中,在搅拌下充分混合均匀;将混合料转移到高速捏合机内,加入聚乙烯树脂 88 公斤,捏合 30 分钟。将捏合料转移到造粒机中,挤出造粒,备用。

[0045] 将备好的颗粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成厚度为 10 微米的薄膜。将吹制好的薄膜引入长度为 20 米的水槽中,用水溶解、抽提出塑料膜内的表面活性剂后,在水槽末端收卷,所得产品即为有纳米孔的塑料薄膜。

[0046] 按上述工艺生产产出的纳米孔膜为低通量膜,在 6MPa 压力下,其水通量为  $0.1\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{D}$ 。

[0047] 实施例 7:

[0048] 纳米孔膜的制造方法,称量 20 公斤纳米碳酸钙粉高岭土或者二氧化硅的纳米级粉末及 4 公斤液态表面活性剂 AEO-9,投入高效混合机中,在搅拌下充分混合均匀;将混合料转移到高速捏合机内,加入聚乙烯或者聚乙烯树脂 76 公斤,捏合 30 分钟。将捏合料转移到造粒机中,挤出造粒备用。

[0049] 将备好的颗粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成厚度为 10 微米的薄膜。将吹制好的薄膜引入长度为 20 米的水槽中,用水溶解、抽提出塑料膜内的表面活性剂后,在水槽末端收卷,所得产品即为有纳米孔的塑料薄膜。

[0050] 按上述工艺生产产出的纳米孔膜为中通量膜,在 6MPa 压力下,其水通量为  $0.3\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{D}$ 。

[0051] 实施例 8:

[0052] 纳米孔膜的制造方法,称量 30 公斤纳米碳酸钙粉及 5 公斤液态表面活性剂 AEO-9,投入高效混合机中,在搅拌下充分混合均匀;将混合料转移到高速捏合机内,加入聚乙烯树脂 65 公斤,捏合 30 分钟。将捏合料转移到造粒机中,挤出造粒备用。

[0053] 将备好的颗粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成厚度为 10 微米的薄膜。将吹制好的薄膜引入长度为 20 米的水槽中,用水溶解、抽提出塑料膜内的表面活性剂后,在水槽末端收卷,所得产品即为有纳米孔的塑料薄膜。

[0054] 按上述工艺生产产出的纳米孔膜为高通量膜,在 6MPa 压力下,其水通量为  $0.6\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{D}$ 。

[0055] 实施例 9:

[0056] 纳米孔膜的制造方法,称量 35 公斤纳米碳酸钙粉及 6 公斤液态表面活性剂 AEO-9,投入高效混合机中,在搅拌下充分混合均匀;将混合料转移到高速捏合机内,加入聚乙烯树脂 59 公斤,捏合 30 分钟。将捏合料转移到造粒机中,挤出造粒备用。

[0057] 将备好的颗粒料投入塑料吹膜机组,熔融挤出吹制成厚度为 5 微米的薄膜。将吹制好的薄膜引入长度为 20 米的水槽中,用水溶解、抽提出塑料膜内的表面活性剂后,在水槽末端收卷,所得产品即为有纳米孔的塑料薄膜。

[0058] 按上述工艺生产产出的纳米孔膜为低压高通量膜,在 0.01MPa 压力下,其水通量为  $0.5\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{D}$ 。其特点是在很低的压力下薄膜水通量很大,可用于某些接近常压的工作环境如农业灌溉。

[0059] 实施例 10 :

[0060] 上述的方法之一制作的纳米孔膜,其组成包括:塑料膜,所述的塑料膜中分散包含有纳米级惰性填料,所述的纳米级惰性填料与成膜高分子材料重量比为 5-60 : 100,所述的纳米级惰性填料周围具有由于加工过程中加入表面活性剂形成的空隙,所述的空隙之间相通。

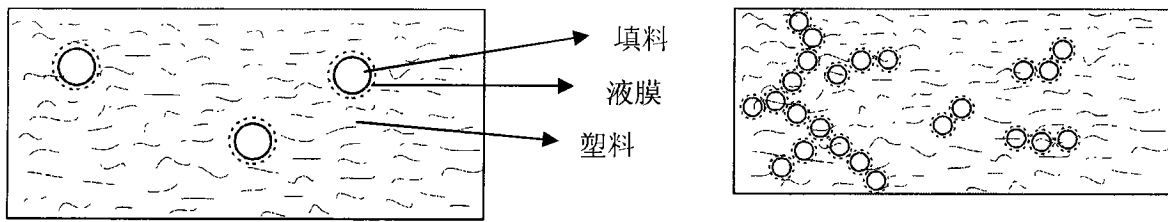


图 1

图 2

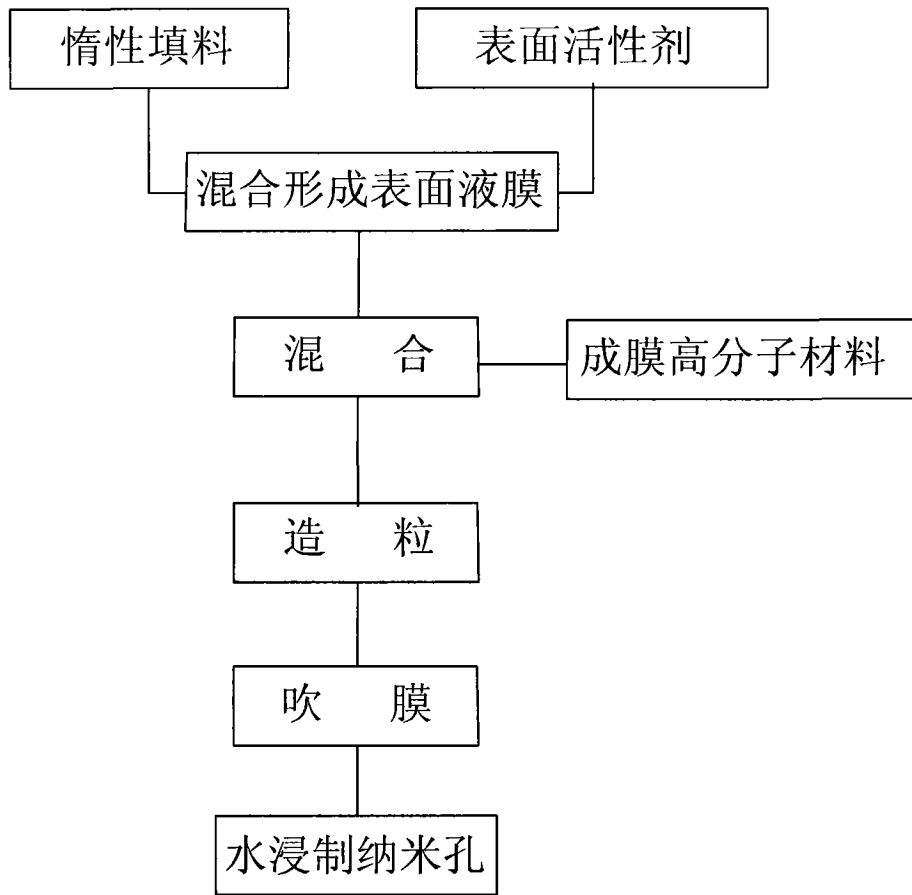


图 3