

聚烯烃组合物及其应用以及由其制备的聚烯烃微孔透气膜

技术领域

5 本发明涉及聚烯烃组合物领域，具体地，涉及一种聚烯烃组合物及其应用以及由其制备的聚烯烃微孔透气膜，还涉及包含所述聚烯烃微孔透气膜的透气复合制品。

背景技术

10 透气膜也叫“阻水透气微孔膜”，具有透气（例如空气、水蒸气等）不透水（水滴、汗水等液体）的特点。现有技术中的透气膜一般是一种以热塑性塑料为基体，填充一定比例固体颗粒（如碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、滑石粉等矿物填料）的复合材料，经吹塑、压延或流延等方法制成薄膜，然后通过适当条件下的单轴或双轴拉伸得到孔隙较小的微孔薄膜材料。微孔透气膜可以允许水蒸气、空气等气体通过，同时又能阻隔液体，可广泛应用于医用防护服、伤口护理绷带和敷料等医疗用品，婴儿纸尿裤和成人护理产品等卫生用品，以及食品包装和日用制品等领域，是近二十年迅速发展起来的新材料。

15 理论上，热塑性塑料均可作为透气膜材料的基体树脂，但从微孔透气膜的整体市场价值来看，聚乙烯透气膜占比最大。聚乙烯具有原料来源丰富、易于加工成型、成膜效果好、手感舒适柔软等优点，被广泛用于透气膜材料的基体树脂。

20 卫生用品行业是聚乙烯透气膜的最大终端市场，因此必须考虑到透气膜的安全性和舒适性，因此，对聚乙烯透气膜制备过程中使用的致孔剂就提出了相当高的质量要求。无机填料，特别是碳酸钙，因资源丰富、价格低廉、综合性能良好而成为致孔剂的首选材料。但无机致孔剂表面亲水疏油、极性极强，与聚合物基体的相容性较差，不易在基体中均匀分散。同时，致孔剂在基体中的分散均匀性又会对透气膜的力学性能、表面平整度、微孔的孔径均匀性以及孔隙率等参数都有影响。传统生产过程中多采用表面活性剂对无机填料进行预处理，增加其与基体的相容性，同时添加偶联剂和分散剂来解决无机填料的分散问题。

25 CN102336940A 中公开了一种低透气量透气膜的组合物及其制备方法。所述组合物包含聚烯烃树脂混合物、透气量调节剂、表面改性的微米级无机粒子、抗氧剂、润滑剂和偶联剂。这种组合物的优点在于，微米级无机填料能够提高透气膜的力学性能，同时对无机粒子的表面进行偶联改性能够增加其与聚烯烃树脂的相容性，但不足之处在于微米无机粒子不能很均匀地分散在基体树脂中，从而影响了薄膜的透气均匀性。

CN1176986C 中公开了一种聚烯烃高透气流延薄膜的专用树脂及所述薄膜的制备方法。所述专用树脂是以聚烯烃树脂（LDPE、LLDPE、丙烯共聚物三种聚合物复配）和超细矿物填料（碳酸钙、滑石粉等，粒径 3-10 μ m）为主要原料，添加 Ti-Al 复合偶联剂、POE 改性剂、OPE 分散剂，经偶联处理、增容分散、密炼和挤出切粒工艺加工而成。该专用树脂通过流延、拉伸工艺，使薄膜中矿物填料颗粒与聚烯烃两相间产生均匀微细的孔隙，然后冷却结晶后形成聚烯烃高透气流延薄膜。该方法不能有效地形成孔并控制孔径，而且使用了密炼机，这使得工艺繁琐复杂。

CN101747548A 公开了一种用于制备高强度聚烯烃透气膜的复合物及其制备方法。所述复合物包含聚烯烃树脂、微米级和纳米级无机填料、抗氧剂、加工助剂、偶联剂。所述纳米无机填料可以提高聚烯烃透气膜的机械性能、降低透气膜的厚度。另外可以通过调整工艺条件来制备高强度高透气性的透气膜。但是，由于纳米无机填料与聚烯烃树脂的相容性较差，会造成材料的透气不均匀性，进而影响透气膜的使用。

目前，市场上用于生产透气膜的无机致孔剂存在以下一些问题：（1）易团聚；（2）因粒径尺寸较大以及粒径尺寸分布的不均匀性使得透气膜的孔径均匀性差，甚至出现大量针眼缺陷；（3）填料粒子表面改性效果差，与基体的相容性不好，从而影响薄膜的强度；（4）填料粒子的分散性不好，会向透气膜表面迁移，使得透气膜出现色差或色斑。

近年来，也有少量出版物报道了在透气膜中使用有机致孔剂。例如，Bo Shi 等人，“New Breathable Films Using a Thermoplastic Cross-Linked Starch as a Porogen”，J. Appl. Polym. SCI, 2014, 41016，第 1-8 页，公开了一种采用天然玉米和化学交联的淀粉作为有机致孔剂、聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯作为基体树脂制备的可生物降解的透气膜。所述膜没有采用聚烯烃作为基体树脂。另外，尽管没有采用无机致孔剂，但是在薄膜制备中与共聚酯共混之前必须采用单双甘油酯作为表面活性剂将所述两种淀粉致孔剂转换为热塑性淀粉或热塑性交联淀粉。

25 发明内容

为了克服现有技术中存在的问题，本发明的一个目的是提供一种用于制备聚烯烃微孔透气膜的聚乙烯组合物，该组合物可在不使用偶联剂、分散剂和/或表面活性剂的情况下实现致孔剂在聚乙烯基体树脂中良好分散、不出现团聚现象，由此可避免无机致孔剂所导致的孔径分布不均匀、分散性差、相容性差等缺点，当将该组合物用于制备透气膜时，可实现均匀透气性和提高的水蒸气透过率。

本发明的另一个目的是，提供一种聚烯烃微孔透气膜以及包含该膜的透气复合制品，该透气膜的物理性能和透气性能可调范围大，适应性广，操作简单，产品性能稳定。

本发明中，预料不到地发现，通过将马来酸酐共聚物微球作为聚乙烯基体树脂中的有机致孔剂，其与聚乙烯基体树脂具有恰当的相容性和结合力，尤其是这样的共聚物微球甚至具有均匀的粒径尺寸分布（单分散粒径分布）和优选为球形形状，实现了致孔剂在不使用偶联剂、分散剂和/或表面活性剂的情况下在聚乙烯基体树脂中的良好和均匀分散、不团聚、恰当结合，可以在通过流延拉伸制备膜的过程中在膜中产生适用于透过空气和水蒸气但不透液体水的微孔，这样的微孔甚至具有大小均匀的孔径，从而实现了上述目的。

由此，本发明的第一方面提供一种聚乙烯组合物，其中所述组合物包含聚乙烯基体树脂和致孔剂，其中以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准，所述致孔剂的用量为 30-110 重量份，并且所述致孔剂包含马来酸酐共聚物微球，该微球中的共聚物包含来自马来酸酐的结构单元 A、来自含乙烯基的共聚单体 M 的结构单元 B 和任选的来自交联剂的交联结构单元；并且所述马来酸酐共聚物微球的平均粒径为 500-2000nm。

本发明的第二方面提供本发明的聚乙烯组合物用于制备聚烯烃微孔透气膜的用途。

本发明的第三方面提供一种聚烯烃微孔透气膜，其由根据本发明的聚乙烯组合物制得。

本发明的第四方面提供一种透气复合制品，其包含根据本发明的聚烯烃微孔透气膜。

附图说明

图 1 是实施例 I-1 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 2 是实施例 I-3 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 3 是实施例 I-5 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 4 是实施例 I-6 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 5 是对比例 I-1 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 6 是对比例 I-2 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 7 是对比例 I-3 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。
图 8 是实施例 II-1 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 9 是实施例 II-3 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 10 是实施例 II-4 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；
图 11 是实施例 II-6 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；

图 12 是对比例 II-1 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；

图 13 是对比例 II-2 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片；

图 14 是对比例 II-3 制得的聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。

5 发明详述

本发明第一方面提供一种聚乙烯组合物，其中所述组合物包含聚乙烯基体树脂和致孔剂，其中以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准，所述致孔剂的含量为 30-110 重量份，并且所述致孔剂包含马来酸酐共聚物微球，该微球中的共聚物包含来自马来酸酐的结构单元 A 和来自含乙烯基的共聚单体 M 的结构单元 B；并且所述马来酸酐共聚物微球的平均
10 粒径为 500-2000nm。

本文中，所述致孔剂是指在用于制备透气膜的组合物中添加的可以实现通过取向制备薄膜的过程中在薄膜中产生微孔的添加剂。所述微孔的大小可允许透过气体，包括空气和水蒸气，但是不透液体，例如水滴和汗水。

本文中，所述微球是指具有微米级尺寸的粒子，它是可具有球状、类球状或非球状的
15 颗粒形式。

本文中，所述平均粒径以数均粒径表征，借助扫描电子显微镜测得。具体地，在扫描电子显微镜照片中选取 500 个微球，测量其直径，用算数平均法计算出微球的平均粒径。对于球状粒子，所述直径是球体的直径。对于类球状粒子，所述直径是与类球体等效的球体的直径。对于非球状的粒子，所述直径是指粒子的纵轴（粒子轮廓上相距最远的两个点
20 之间的距离）。

本文中，所述球状和类球状是指粒子的纵横比基本上在 1-2 的范围内。

致孔剂

在本发明的聚乙烯组合物中，以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准，所述致孔剂的
25 用量可以为 30-110 重量份，优选 35-110 重量份，更优选 50-100 重量份，再更优选 50-90 重量份。

本发明的聚乙烯组合物中包含马来酸酐共聚物微球作为有机致孔剂，优选仅包含马来酸酐共聚物微球作为致孔剂。

本发明中使用的马来酸酐共聚物微球的平均粒径小于现有技术中使用的无机致孔剂
30 （例如碳酸钙）的平均粒径，可以为 500-2000nm，优选为 500-1700nm，优选 500-1600nm，

优选 500-1500nm，更优选为 600-1300nm，更优选 800-1300nm，更优选 900-1200nm。

所述马来酸酐共聚物微球优选是球状或类球状的。

所述马来酸酐共聚物微球优选具有均匀的粒径分布。优选地，所述共聚物微球是单分散的共聚物微球，尤其是粒径的分散系数为 1.05-1.0001，优选 1.035-1.002，更优选 1.028-1.002。

粒径分散系数(U)通过如下方法测定：从聚合物的分散体系中取样，并使用扫描电子显微镜观察聚合物微球的形态。微球的大小使用平均粒径 (D_n) 表示，粒度分布即用分散系数表示。公式如下：

$$D_n = \sum_{i=1}^k D_i / N \quad (1)$$

$$D_w = \sum_{i=1}^k D_i^4 / \sum_{i=1}^k D_i^3 \quad (2)$$

$$U = D_w / D_n \quad (3)$$

式中， D_i 为第 i 个粒子的直径 (nm)， N 为样本容量， D_n 为定义的数学平均直径， D_w 为定义的重量平均直径。

这样的均匀的粒径分布使得在制备的透气膜中可以获得更均匀的微孔分布。

马来酸酐共聚物微球中来自马来酸酐的结构单元 A 和来自含乙烯基的共聚单体 M 的结构单元 B 的摩尔比范围可以为 (0.5: 1) 至 (1: 0.5)，优选 (0.75: 1) 至 (1: 0.75)。

基于共聚物中结构单元 A 和 B 的总摩尔量，所述结构单元 A 的摩尔含量可以为 48-55%，优选 48-53%，所述结构单元 B 的摩尔含量为 45-52%，优选 47-52%。更优选地，所述结构单元 A 的摩尔含量为 49-51%，所述结构单元 B 的摩尔含量为 49-51%，即优选所述共聚物具有交替共聚的结构。

所述含乙烯基的共聚单体 M 优选选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、混合碳四和混合碳五中的至少一种。

本发明中，所述混合碳四是指碳原子数为四个的烃类化合物(主要包括丁烯)的统称，一般地，碳四中除各种不同结构的丁烯(如反 2-丁烯、顺 2-丁烯、正丁烯、异丁烯)以外，还包括一定量的烷烃(如正丁烷)和可能存在的其它杂质。本发明中，所述混合碳四中，烯烃的含量为 60-75 重量%范围内。

本发明中，所述混合碳五是指碳原子数为五个的烃类化合物(主要包括戊烯)的统称，

一般地，碳五中除各种不同结构的戊烯（如二烯烃（异戊二烯、环戊二烯、1,4-戊二烯，间戊二烯）和单烯烃（1-戊烯、2-戊烯、环戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯））以外，还包括一定量的烷烃（如正戊烷、异戊烷、环戊烷、2-甲基丁烷）、炔烃（如丁炔-2、3-戊烯-1 炔）和可能存在的其它杂质。本发明中，所述混合碳五中，烯烃的含量为 55-65 重量%。

- 5 所述混合碳四和混合碳五可以来自石油炼制或石油化工生产过程，例如得自乙烯裂解工艺的碳四和碳五馏分，石油炼制过程中产生的液化燃料、石脑油裂解产生的裂解气、甲醇制烯烃产生的气体等。

在一种实施方式中，所述马来酸酐共聚物微球可以是采用交联剂交联的交联马来酸酐共聚物微球。该微球中的共聚物另外包含来自交联剂的交联结构单元。所述共聚物微球
10 的交联度可以为 $\geq 65\%$ ，更优选 $\geq 70\%$ 。交联度通过采用四氢呋喃的萃取法测定。

在交联马来酸酐共聚物微球中的结构单元 A 和结构单元 B 也如上文所述。

在此所述的交联剂可为各种常见的双官能度或更多官能度的能够进行自由基聚合的含乙烯基的单体。优选地，所述的交联剂选自二乙烯基苯和含有至少两个丙烯酸酯类基团的丙烯酸酯类交联剂中的至少一种。所述丙烯酸酯类基团的结构式优选为： $-O-C(O)-$
15 $C(R')=CH_2$ ， R' 为 H 或 C_1-C_4 的烷基（如甲基）。更优选地，所述交联剂选自二乙烯基苯、丙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯（如二甲基丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸-1,2-丙二醇酯、二丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二丙烯酸-1,2-丙二醇酯）、乙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯（二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二
20 醇二丙烯酸酯）、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇双（甲基）丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二缩季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二缩季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯和乙氧基化多官能丙烯酸酯中的至少一种。更优选，所述交联剂为二乙烯基苯。

在交联马来酸酐共聚物微球中，所述结构单元 A、所述结构单元 B 和所述交联结构
25 单元之间的摩尔比可以为 100:(100-120):(1-40)，优选为 100:(100-105):(10-30)。

所述马来酸酐共聚物微球可以通过现有技术中已知的方法制备，尤其是可通过以下所述的两种方法制备。

在第一种制备方法中，马来酸酐共聚物微球可通过包括以下步骤的方法制得：

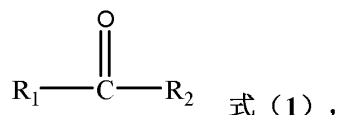
- （1）在惰性气氛中，将马来酸酐、共聚单体和引发剂溶解于反应介质中，形成均相
30 溶液；其中所述共聚单体可选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙酸乙烯酯中的至少一种；

(2) 所述均相溶液进行聚合反应得到共聚物乳状悬浮液后，固液分离后得到所述马来酸酐共聚物微球。

其中以马来酸酐和共聚单体的总重量为基准，所述马来酸酐的用量为 50-90wt%，所述共聚单体的用量为 10-50wt%；优选地，所述马来酸酐的用量为 50-60wt%，所述共聚单体的用量为 40-50wt%。

在这种方法的步骤(1)中，基于所述均相溶液的总重量，所述马来酸酐和共聚单体的总质量浓度可以为 5-25wt%，优选为 5-20wt%。基于所述均相溶液的总重量，所述引发剂的质量浓度可以为 0.01-5wt%，优选为 1-4wt%。

所述反应介质可选自酮类以及它们与烷烃的混合物，优选为式(1)所示的化合物与烷烃的混合物；



其中 R_1 和 R_2 各自独立地为碳原子数 1 到 6，优选 1 到 4 的烷基，更优选甲基或乙基。

所述烷烃优选为碳原子数为 6 到 12 的烷烃，优选选自己烷、庚烷和辛烷中的至少一种，更优选为己烷。基于反应介质的总体积，所述烷烃的用量可以为 50-90vol%，优选为 60-80vol%。

在这种方法中，通过使用式(1)所示的化合物与烷烃的混合物作为反应介质，其能够与特定用量的马来酸酐和共聚单体相互配合，能够实现马来酸酐和共聚单体的自稳定沉淀聚合反应，所述聚合反应体系中无需添加任何稳定剂以及助稳定剂，具有自稳定的分散效应，所获得的聚合物微球粒径均一、表面洁净无污染(可从 SEM 照片观察表面看出)。

步骤(2)中所述聚合反应在惰性气氛中进行，所述惰性气氛可以由现有技术中常规的惰性气体提供，例如氮气。所述聚合反应的条件可包括：聚合温度为 61-100℃，优选为 70-90℃；聚合时间为 1-24h，优选为 2-12h。

所述固液分离可以为本领域中常规的固液分离方式，例如离心分离或闪蒸分离。采用离心分离时，离心的转速可以为 1500-5000rad/min，离心时间可以为 5-60min。采用闪蒸分离时，可以在闪蒸分离器中进行，闪蒸温度可以为 10-40℃，闪蒸压力可以为约 0MPa。

在这种制备方法中，将马来酸酐单体与共聚单体以特定的配比进行共聚，使得制得的马来酸酐共聚物呈均匀度优异的微球状，并且所述共聚物具有表面洁净的特点，且在介质中的分散性良好、不发生团聚。尤其是当基于聚合单体的总重量计所述马来酸酐的用量为

50-60wt%并且所述共聚单体的用量为 40-50wt%时,制得的马来酸酐共聚物微球的颗粒均匀、颗粒形貌优异,且颗粒表面洁净,共聚物微球的综合性能更为优异。

在第二种制备方法中,所述马来酸酐共聚物微球可通过包括以下步骤的方法制得:

在惰性气氛下,在有机溶剂中,在引发剂的存在下,使马来酸酐和共聚单体 M 和任
5 选的交联剂进行共聚反应,得到任选交联的马来酸酐共聚物微球;其中所述共聚单体 M 可
选自选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、混合碳四和混合碳五中的至少一种。在此,
在制备非交联马来酸酐共聚物微球的情况下,所述共聚单体 M 优选选自混合碳四和/或混
合碳五。

在这种制备方法中,所述共聚反应可以是采用沉淀聚合法的一步反应。所述共聚反应
10 可以在 50-100℃,优选 60-90℃,更优选为 70-90℃的温度下,在 0.1-2MPa,优选 0.2-2MPa,
优选为 0.5-1MPa 的压力下,进行 3-15 h,优选 5-12h,更优选 5-10h,优选为 6-9h 的反应
时间。

除非特别说明,本文中所述压力是指表压。

所述马来酸酐与所述共聚单体的重量比可以为 1:(0.2-3);优选为 1:(0.8-3)。或
15 者,相对于 100mol 的马来酸酐,共聚单体 M 的用量可以为 50-150 mol,更优选为 75-100
mol。

所述有机溶剂可包括有机酸烷基酯,例如选自有机酸烷基酯,或有机酸烷基酯与烷烃
的混合物,或有机酸烷基酯与芳香烃的混合物。所述有机酸烷基酯包括但不限于:甲酸甲
酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙
20 酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、丙酸
甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、
异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯
乙酸甲酯和苯乙酸乙酯中的至少一种,优选选自乙酸异戊酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯和乙
酸乙酯中的至少一种。所述烷烃包括但不限于:正己烷和/或正庚烷。所述芳香烃包括但不
25 限于:苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

对于有机溶剂的用量没有特别限制,只要能够为反应提供介质即可,优选地,相对于
100 mol 的马来酸酐,有机溶剂的用量可以为 50-150 L,更优选为 75-100 L;或者,以所
述有机溶剂的总重量为基准,所述马来酸酐的浓度可以为 5-25wt%;优选为 10-20wt%。

在这两种制备方法中,对于所述引发剂的用量没有特别的要求。优选地,以所述马来
30 酸酐的总用量为基准,所述引发剂的用量可以为 0.05-20mol%,优选 0.05-10 mol%,更优

选为 1-1.5 mol%。

所述引发剂可以为本领域常见的用于引发马来酸酐和 α -甲基苯乙烯（或苯乙烯）等含乙烯基的单体的聚合反应的试剂，可以为热分解型引发剂，例如有机过氧化物和/或偶氮化合物。所述有机过氧化物可选自过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、
5 过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯和过氧化二碳酸二环己酯中的至少一种。所述偶氮化合物可选自偶氮二异丁腈和/或偶氮二异庚腈。

可采用水浴和/或油浴以提供聚合所需要的热量。

在制备交联马来酸酐共聚物微球的方法中，相对于 100mol 的马来酸酐，所述共聚单体 M 的用量可以为 50-150 mol，优选为 75-100 mol；所述交联剂的用量可以为 1-40 mol，
10 优选为 10-20 mol，进一步优选为 15-20 mol；所述引发剂的用量可以为 0.05-10 mol，优选为 1-1.5 mol。

在制备交联马来酸酐共聚物微球的方法中，所述反应的条件可包括：在惰性气氛的存在下进行所述反应，反应温度为 50-90℃，优选 60-70℃，反应时间为 3-15 h，优选 5-12h，
15 反应压力为 0.1-1MPa，优选 0.1-0.5MPa。将聚合反应所得的产物（悬浮液）进行分离、洗涤和干燥等后处理步骤，得到交联马来酸酐共聚物微球。

可采用固液分离的方式对聚合反应得到的共聚物乳状悬浮液进行分离，以得到复合物微球。可以采用现有技术中常规的固液分离方式，优选地，采用离心分离。采用离心分离时，离心的转速为 1500-5000rad/min，离心时间为 5-60min。

通过在本发明组合中加入马来酸酐共聚物微球作为致孔剂，能够在不使用偶联剂、
20 分散剂和/或表面活性剂的情况下，实现致孔剂在聚乙烯基体中的均匀分散，且微孔的孔径大小合适、均匀；并且通过调节所述马来酸酐共聚物微球，可以实现透气膜的物理性能和透气性能的较大可调范围，适应性广，操作简单，产品性能稳定。

另外，通过加入马来酸酐共聚物微球作为有机致孔剂，尤其可以实现聚乙烯基体树脂的熔融焓 ΔH_{mPE} 与所述聚乙烯组合物的熔融焓 $\Delta H_{m \text{ 组合物}}$ 满足以下关系： ΔH_{mPE} 与 $\Delta H_{m \text{ 组合物}}$
25 之差为 8-48J/g，优选 10-45J/g，更优选 20-45J/g。

当所述聚乙烯的熔融焓与聚乙烯组合物的熔融焓之差满足上述范围时，马来酸酐共聚物微球在聚乙烯组合物中分布均匀，未出现由于马来酸酐共聚物微球的团聚而导致的组合物熔融焓大幅下降的现象，由此使得由该组合物制得的透气膜兼具优异的物理性能以及透气性能。

30 本发明中，所述聚乙烯以及聚乙烯组合物的熔融焓采用差式扫描量热法测得。

另外，本发明的聚乙烯组合物的密度 $\rho_{\text{组合物}}$ 与聚乙烯的密度 ρ_{PE} 可满足关系式： $\rho_{\text{组合物}}$ 与 ρ_{PE} 之差为 $0.045\text{-}0.155\text{g/cm}^3$ 。当马来酸酐共聚物微球是非交联马来酸酐共聚物微球时优选为 $0.055\text{-}0.155\text{g/cm}^3$ ，更优选 $0.068\text{-}0.145\text{g/cm}^3$ ；当马来酸酐共聚物微球是交联马来酸酐共聚物微球时优选 $0.045\text{-}0.120\text{g/cm}^3$ ，更优选 $0.050\text{-}0.110\text{g/cm}^3$ 。

5 聚乙烯的密度按 GB/T 1033.2-2010 中规定的方法并采用密度梯度柱法进行测定。

聚乙烯组合物的密度采用熔体流动速率仪根据 GB/T 3682-2000 中规定的方法在 190°C ， 2.16kg 载荷下压出无气泡的熔融样条，然后利用天平、 25mL 容量瓶和无水乙醇采用质量体积法进行测定。

10 聚乙烯基体树脂

本发明的组合物中使用聚乙烯作为基体树脂。所述聚乙烯基体树脂可以选自乙烯均聚物（例如低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、超高分子量聚乙烯（UHMWPE））、乙烯共聚物（例如线性低密度聚乙烯（LLDPE）、超低密度聚乙烯（VLDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
15 物和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物）以及它们的混合物或与其他聚烯烃（例如丙烯均聚物、基于丙烯的共聚物、聚烯烃塑性体、聚烯烃弹性体和聚丁烯）的共混物。

所述聚乙烯基体树脂优选选自线性低密度聚乙烯和低密度聚乙烯的混合物，其中以 100 重量份的聚乙烯为基准，所述线性低密度聚乙烯的用量可以为 $60\text{-}99$ 重量份，优选为 $70\text{-}95$ 重量份；所述低密度聚乙烯的用量可以为 $1\text{-}40$ 重量份，优选为 $5\text{-}30$ 重量份。

20 所述线性低密度聚乙烯可以为乙烯与 α -烯烃的共聚物。优选地，所述 α -烯烃可选自丁烯、己烯和辛烯中的至少一种。

所述线性低密度聚乙烯的密度可以为 $0.905\text{g/cm}^3\text{-}0.935\text{g/cm}^3$ 。优选地，所述线性低密度聚乙烯在 190°C 和 2.16kg 载荷下的熔体流动速率为 $0.5\text{g}/10\text{min}\text{-}10\text{g}/10\text{min}$ ，优选为 $2\text{g}/10\text{min}\text{-}6\text{g}/10\text{min}$ 。优选地，所述线性低密度聚乙烯的分子量分布为 $2\text{-}12$ ，优选为 $2\text{-}10$ 。

25 所述低密度聚乙烯的密度可以为 $0.913\text{g/cm}^3\text{-}0.934\text{g/cm}^3$ 。所述低密度聚乙烯在 190°C 和 2.16kg 载荷下的熔体流动速率优选为 $0.1\text{g}/10\text{min}\text{-}12\text{g}/10\text{min}$ ，优选为 $2\text{g}/10\text{min}\text{-}9\text{g}/10\text{min}$ 。所述低密度聚乙烯的分子量分布优选为 $5\text{-}11$ ，优选为 $6\text{-}10$ 。

本文中，熔体流动速率 MFR：按 GB/T 3682-2000 中规定的方法在 190°C ， 2.16kg 载荷下测定；密度：按 GB/T 1033.2-2010 中规定的方法并采用密度梯度柱法进行测定；分子
30 量分布：采用 GPC 测定。

所述乙烯均聚物和共聚物可以商购获得，也可通过本领域已知的方法制备。所述线性低密度聚乙烯优选是采用齐格勒-纳塔催化剂和/或茂金属催化剂催化聚合制得。

抗氧化剂

5 所述聚乙烯组合物中可以另外包含抗氧化剂。所述抗氧化剂的用量优选以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准为 0.1-2.5 重量份，优选 0.1-2 重量份，更优选为 0.1-1.5 重量份，再更优选 0.2-1.5 重量份。

所述抗氧化剂可以是本领域已知的适用于聚烯烃组合物的抗氧化剂，例如，受阻酚类、亚磷酸酯类、硫酯类抗氧化剂中至少一种，优选至少两种，优选选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、丙酸十八烷醇酯（例如 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯）和烷基化多酚中的至少一种。

在一种优选的实施方式中，所述抗氧化剂是包含抗氧化剂和吸酸剂的抗氧化剂复合助剂。所述抗氧化剂与所述吸酸剂的重量比可以为 1-6:1，优选为 2-5:1。所述吸酸剂可以为硬脂酸盐类，优选选自硬脂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸钠中的至少一种。

15 优选地，所述抗氧化剂复合助剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯和硬脂酸钙的混合物，其中所述四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的重量比可以为 (1-3): (1-3):1，优选为 (1-2): (1-2):1。

20 其他添加剂

通过使用马来酸酐共聚物微球作为有机致孔剂，本发明的聚乙烯组合物中可以不含偶联剂、分散剂或表面活性剂或其中的两种或三种，例如不含有偶联剂和分散剂。

所述偶联剂是指本领域中常用的在塑料配混中用于改善基体树脂与无机填料或增强材料的界面性能的一种添加剂，例如现有技术中在采用无机致孔剂的聚乙烯透气膜中使用的硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硬脂酸镧等羧酸稀土型偶联剂，以及还有 Ti-Al、Al-Zr 复合偶联剂。

所述分散剂是指能提高和改善固体或液体物料在介质中的分散性能，从而降低分散体系中固体或液体粒子聚集的助剂，例如现有技术中在采用无机致孔剂的聚乙烯透气膜中使用的石蜡油、PE 蜡、氧化聚乙烯 (OPE) 分散剂、高级醇 (C₁₆-C₁₈) 等。

30 表面活性剂是指能降低两种液体之间、气体和液体之间或液体和固体之间的表面张

力(或界面张力)的化合物,例如现有技术中在使用淀粉作为致孔剂的聚酯透气膜中采用的单双甘油酯。

但是,本发明的组合物也可以另外包含选自碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、滑石和粘土等的无机致孔剂作为辅助致孔剂,也可以包含适用于透气膜的其他常规添加剂。

5

聚乙烯组合物的制备和产品形式

本发明的聚乙烯组合物可以是粉末或粒料的形式。

所述粉末可以通过混合各组分制备。在此,可以使用任何合适的混合设备。

所述粒料可通过将聚乙烯组合物熔融共混、挤出、切粒和烘干而得到。在此可以使用任何合适的挤出机,优选双螺杆挤出机。可以采用常规的工艺条件制备所述粒料。

具体地,所述粒料可以通过包括以下步骤的方法制备:

(1) 将聚乙烯基体树脂、致孔剂和任选的其他添加剂进行混合,得到混合物;

(2) 将所述混合物在双螺杆挤出机中进行熔融共混挤出、切粒、烘干,得到所述聚乙烯组合物粒料。

所述双螺杆挤出机的转速可以为 150-400r/min,优选为 180-350r/min。所述双螺杆挤出机的进料段、熔融段、均化段和模头的温度可分别为 150-180℃、165-200℃、180-215℃、175-210℃。优选地,所述双螺杆挤出机的进料段、熔融段、均化段和模头的温度分别为 160-175℃、175-190℃、190-210℃、180-205℃。

20 透气膜及其应用

本发明第二方面提供上述聚乙烯组合物在聚烯烃微孔透气膜中的应用。

本发明的聚乙烯组合物可用于制备聚烯烃微孔透气膜。所得透气膜的物理性能以及透气性能得到显著改善,进而能够作为阻水透湿材料,用于各种透气复合制品,尤其是卫生制品、医疗制品、食品包装或建筑制品,例如一次性医疗卫生用品、婴儿纸尿裤、成人护理产品、医用防护服、伤口护理绷带、敷料、食品包装膜、工业防护服等。

本发明第三方面提供一种聚烯烃微孔透气膜,其由上文所述的聚乙烯组合物制得。

对于聚烯烃微孔透气膜的制备方法没有特别限定,可以根据需要选择合适的方法制备,优选通过挤出流延和拉伸制备。例如,将聚乙烯组合物加入到挤出流延机进行熔融并流延铸片,挤出温度为 210-240℃,冷却辊温度为 20-60℃,制成聚乙烯流延膜。然后,流延膜经 2-5 倍单轴拉伸得到平均厚度为 25-35 μ m 的聚乙烯微孔透气膜,其中热定型温度为

70-120℃。

本发明的聚烯烃微孔透气膜具有以下特征中至少一种：

- 1) 厚度为 25-35 μm ;
- 2) 水蒸气透过率为大于或等于 3060 g/(m²·24h);
- 5 3) 孔隙率大于或等于 38%;
- 4) 纵向拉伸强度 $\geq 25\text{MPa}$, 横向拉伸强度 $\geq 5\text{MPa}$ 、纵向断裂伸长率 $\geq 125\%$ 、横向断裂伸长率 $\geq 355\%$;
- 5) 透气膜面密度小于或等于 24.5g/m² (对于厚度为 30 微米的样品测得)。

10 由上述聚乙烯组合物制得的聚烯烃微孔透气膜不仅保留了聚乙烯组合物所具备的优异的物理性能,更重要的是,该聚烯烃微孔透气膜具有高透气性,能够作为阻水透湿材料,用于各种透气复合制品。

由此,本发明第四方面提供包含所述聚烯烃微孔透气膜的透气复合制品,尤其是卫生制品、医疗制品、食品包装或建筑制品,例如一次性医疗卫生用品、婴儿纸尿裤、成人护
15 理产品、医用防护服、伤口护理绷带、敷料、食品包装膜、工业防护服等。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

20

具体实施方式

实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于举例说明本发明,并不用于限制本发明。

25

本发明和实施例中的有关数据按以下测试方法获得：

1、马来酸酐共聚物微球中各结构单元的含量采用瑞士 Bruker 公司 Avance 300 核磁共振波谱仪进行 ¹H NMR 测试,测试方法为通过 ¹H NMR 中对应结构单元中的特征氢对应峰面积的比例测算出各个结构单元的含量。

2、马来酸酐共聚物的聚合收率 (Cp) : $Cp = Mp \times 100\% / Mm$

30

其中 Mp 为所得聚合物的质量; Mm 为所加单体的总质量。

3、共聚物微球粒径测试方法：共聚物微球粉未经真空喷金后，在日立公司的 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜上进行形貌观察，电镜照片中选取 500 个微球，测量其直径，用算数平均法计算出微球的平均粒径；对于球状粒子，所述直径是球体的直径。对于类球状粒子，所述直径是与类球体等效的球体的直径。对于其他形状的粒子，所述直径是指粒子的纵轴长度（粒子轮廓上相距最远的两个点之间的距离）。

4、马来酸酐共聚物微球的粒径分布：通过 Nano Measurer 1.2 软件对扫描电镜照片中至少 500 个微球进行测量与计算得出的，由式（1）~（3）计算得到聚合物微球的粒径及粒径分布：

$$D_n = \sum_{i=1}^k D_i / N \quad \text{式 (1)}$$

$$D_w = \sum_{i=1}^k D_i^4 / \sum_{i=1}^k D_i^3 \quad \text{式 (2)}$$

$$U = D_w / D_n \quad \text{式 (3)}$$

式中， D_i 为第 i 个粒子的直径（nm）， N 为样本容量， D_n 为定义的数学平均直径， D_w 为定义的重量平均直径。

5、共聚物微球的比表面积：使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020C+M 全自动比表面和孔隙度分析仪根据国际测试标准 ISO-9277 采用氮气物理吸附 BET 方法测定。

6、混合碳四的转化效率：对反应后聚合物进行称重，转化效率(%)=[(4×实际所得聚合物的质量)/(11×实际所用碳四的质量)]×100%。

7、共聚物微球的分子量：采用美国 WATERS 公司生产的 Waters 2410 凝胶渗透色谱测定样品的分子量，色谱柱为 3 根串联 WATERS Styragel 柱，标准样品为聚苯乙烯（PS），采用 DMF 溶剂系统，流速 1.0mL/min。

8、聚乙烯组合物样片截面的形貌以及致孔剂的分散情况：将试样用液氮浸泡 15 分钟后脆断，对断面进行喷金处理，再通过日立公司的 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜对材料断面进行表征，得到微观形貌照片。

9、熔体流动速率 MFR：利用意大利 Ceast 公司的 UPXRZ-400C 型熔体流动速率仪按 GB/T 3682-2000 中规定的方法在 190℃，2.16kg 载荷下测定。

10、聚乙烯的密度：按 GB/T 1033.2-2010 中规定的方法并采用密度梯度柱法进行测定。

11、拉伸性能：聚乙烯组合物的拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 中规定的方法并采用美国 INSTRON 仪器公司 5966 型万能材料试验机进行测定；透气膜的拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 中规定的方法并采用济南兰光机电的 XLW 型智能电子拉力试验机进行

测定。

12、 T_c 、 T_m 和 ΔH_m ：采用美国 TA 仪器公司的 DSC25 型差示扫描量热仪对材料的熔融过程和结晶过程进行分析。具体操作为：在氮气保护下，将 5-10 mg 样品（直径为 5.4mm，厚 1-1.5mm）从 20℃至 200℃采用三段式升降温测量方法进行测量，以热流量的变化反映材料的熔融和结晶过程，根据 GB/T 19466.3-2004 计算结晶温度 T_c 、熔融温度 T_m 和熔融焓 ΔH_m 。

13、聚乙烯组合物的密度：将聚乙烯组合物经意大利 Ceast 公司的 UPXRZ-400C 型熔体流动速率仪根据 GB/T 3682-2000 中规定的方法在 190℃, 2.16kg 载荷下压出无气泡的熔融样条，样条冷却后剪碎，然后在真空烘箱中 100℃下烘 8 个小时，作为密度测试用组合物样品。

将 25mL 的容量瓶放置于天平上，去皮清零；放入聚乙烯组合物样品，记为重量 M_1 ；用滴管将无水乙醇缓慢加入容量瓶中，使得聚乙烯组合物样品完全浸润在无水乙醇中，滴加完毕，静置两小时，保持液体液面与容量瓶刻度线平齐，记为重量 M_2 ；容量瓶中无水乙醇的体积应为 $V_{乙醇}=(M_2-M_1)/\rho_{乙醇}$ ；聚乙烯组合物的体积 $V=25-V_{乙醇}$ ；样品的密度为 $\rho_{组合物}=M_1/V$ 。

14、水蒸气透过率（WVTR）：按 GB/T 12704-1991 中规定的方法进行测定。

15、透气膜孔隙率：采用 ASTM-D2873-1994 测定。将透气膜浸入正十六烷中 1 小时后取出，用滤纸擦干表面残留的正十六烷，称量浸液前后透气膜质量变化，由式（4）计算孔隙率

20

$$\theta = \frac{m_a / \rho_a}{m_a / \rho_a + m_b / \rho_b} \quad \text{式 (4)}$$

式中， m_a 为吸液后透气膜中正十六烷的质量； m_b 为未吸液前透气膜的质量； ρ_a 为正十六烷的密度； ρ_b 为专用料的密度。

25 16、透气膜的面密度：根据 GB/T 31729-2015 测定，样品厚度为 30 μ m。

17、交联马来酸酐共聚物的交联度：交联度通过凝胶含量表征。称取 2-3 克聚合物微球（该重量标记为 w_1 ），使用中速定性滤纸包好，放入索氏提取器，使用四氢呋喃萃取 24 小时，将经过萃取的聚合物干燥称重（该重量标记为 w_2 ），通过 w_2/w_1 计算得到交联度。

18、交联共聚物中各结构单元的含量：对于交联马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球，

采用 LC-MC (美国 Waters 公司的 2695 液相色谱仪和 Q-Tof Micro 质谱仪) 分析未参与反应的单体或交联剂的用量, 并根据投料量, 计算得到结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元的摩尔比; 对于交联混合碳四-马来酸酐共聚物微球, 通过 X 射线荧光光谱分析, 测定出聚合物中的碳和氧的含量; 离心分离后的清液经安捷伦公司 Agilent 7890A 型气相
5 色谱仪分析, 测定剩余的马来酸酐、交联剂含量; 综合分析结果计算出聚合物中结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比。

实施例以及对比例中所用原料为市售品, 除非另外明确说明。

溶剂和液体单体经过无氧无水处理。

压力为表压。

10

制备例 1

致孔剂 A1 的制备

302.5g 马来酸酐、51.3g 偶氮二异丁腈、299.9g 苯乙烯、1.462L 丙酮和 4.614L 己烷 (己烷的用量为 75.9vol%) 加入 20L 反应釜中 (聚合单体中, 马来酸酐的用量为 50.2wt%,
15 苯乙烯的用量为 49.8wt%), 物料混合均匀后 (均相溶液中, 马来酸酐和苯乙烯的质量浓度均为 6.2wt%, 引发剂的质量浓度为 1.1wt%), 通氮气 20 分钟, 将反应釜温度升高到 70℃, 反应 6h, 反应完成后将得到的聚合物乳状悬浮液通过离心机以 2000rad/min 的转速离心分离 20min, 得到 542g 的致孔剂马来酸酐-苯乙烯共聚物微球 A1, 对应聚合收率 90%。

将共聚物微球 A1 进行 ¹H NMR 测定, 测得基于聚合物中各结构单元的总摩尔量, 来
20 源于马来酸酐的结构单元 A 的摩尔含量为 49.5%, 来源于苯乙烯的结构单元 B 的摩尔含量为 50.5%。

致孔剂马来酸酐共聚物微球 A1 的平均粒径约为 1000nm, 粒径分布 U 为 1.0026, 分子量 Mw 为 3.52×10⁴, BET 比表面积为 6.39m²/g。

25

制备例 2

致孔剂 A2 的制备

混合碳四 (中国石化燕山石化公司) 中各组分质量百分含量如下: 1,3-丁二烯: 0.06%;
反 2-丁烯: 12.67%; 异丁烷: 37.09%; 异丁烯: 19.48%; 顺 2-丁烯: 27.79%; 1-丁烯:
1.02%; 其他: 1.89%。将上述组成的 13.5kg 的混合碳四通入盛有 10kg 马来酸酐、4kg 过
30 氧化二苯甲酰和 100L 乙酸异戊酯的有机反应液的 200L 的反应釜中进行自由基共聚反应

(马来酸酐在有机溶剂中的浓度为 10.2wt%)，共聚反应压力为 1MPa，共聚反应温度为 80℃，共聚反应时间为 6h；马来酸酐与混合碳四的重量比为 1: 1.35。

将共聚反应产物通入闪蒸分离器中在 30℃和 0MPa 条件下进行气液分离，得到的液固混合物继续在离心分离器中于 4000rad/min、离心分离 20min 进行液固分离，得到固体产物，液体返回反应釜。将固体产物再用己烷洗涤，经砂芯漏斗抽滤得到的滤饼在 90℃真空干燥 8h，得到 20.5kg 马来酸酐-混合碳四共聚物微球 A2。

对致孔剂马来酸酐-混合碳四共聚物微球 A2 进行 ^1H NMR 测定，测得基于聚合物中各结构单元的总摩尔量，来源于马来酸酐的结构单元 A 的摩尔含量为 49mol%；来源于混合碳四的结构单元 B 的摩尔含量为 51mol%，通过重量法计算混合碳四的转化效率为 55wt%。

马来酸酐-混合碳四共聚物微球 A2 的平均粒径约为 1200nm，粒径分布 U 为 1.0048，分子量 Mw 为 3.06×10^4 ，BET 比表面积为 $3.57\text{m}^2/\text{g}$ 。

制备例 3

15 致孔剂 A3 的制备

376.4g 马来酸酐、48.8g 偶氮二异丁腈、256.6g 苯乙烯、1.165L 丙酮和 4.614L 己烷 (己烷的用量为 79.8 vol%)加入 20L 反应釜中(在聚合单体中,马来酸酐的用量为 59.5wt%, 苯乙烯的用量为 40.5wt%)，物料混合均匀后(均相溶液中，马来酸酐和苯乙烯的质量浓度分别为 8.1wt%和 5.5wt%，引发剂的质量浓度为 1.1wt%)，通氮气 20 分钟，将反应釜温度升高到 70℃，反应 8h，反应完成后将得到的聚合物乳状悬浮液通过离心机以 2000rad/min 的转速离心分离 20min，得到 493g 的致孔剂马来酸酐-苯乙烯共聚物微球 A3，对应聚合收率 78%。

将聚合物微球进行 ^1H NMR 测定，测得基于聚合物中各结构单元的总摩尔量，来源于马来酸酐的结构单元 A 的摩尔含量为 48%，来源于苯乙烯的结构单元 B 的摩尔含量为 52%。

致孔剂马来酸酐共聚物微球 A3 的平均粒径约为 1200nm，粒径分布 U 为 1.0034，分子量 Mw 为 3.89×10^4 ，BET 比表面积为 $5.67\text{m}^2/\text{g}$ 。

制备例 4

30 致孔剂 A4 的制备

262.6g 马来酸酐、51.3g 偶氮二异丁腈、235.1g 苯乙烯、1.253L 丙酮和 4.614L 己烷（己烷的用量为 78.6vol%）加入 20L 反应釜中（聚合单体中，马来酸酐的用量为 52.8wt%，苯乙烯的用量为 47.2wt%），物料混合均匀后（在均相溶液中，马来酸酐和苯乙烯的质量浓度分别为 5.7wt%和 5.1wt%，引发剂的质量浓度为 1.1wt%），通氮气 20min，将反应釜温度升高到 70℃，反应 5h，反应完成后将得到的聚合物乳状悬浮液通过离心机以 2000rad/min 的转速离心分离 20min，得到 438g 致孔剂马来酸酐共聚物微球 A4，对应聚合收率 88%。

将共聚物微球进行 ^1H NMR 测定，测得基于聚合物中各结构单元的总摩尔量，来源于马来酸酐的结构单元 A 的摩尔含量为 49%，来源于苯乙烯的结构单元 B 的摩尔含量为 51%。

致孔剂马来酸酐共聚物微球 A4 的平均粒径约为 700nm，粒径分布 U 为 1.0038，分子量 Mw 为 3.18×10^4 ，BET 比表面积为 $7.98 \text{m}^2/\text{g}$ 。

制备例 5

致孔剂 A5 的制备

124.6g 马来酸酐、51.3g 偶氮二异丁腈、129.9g 苯乙烯、2.307L 丙酮和 2.645L 己烷（己烷的用量为 53.4vol%）加入 20L 反应釜中（在聚合单体中，马来酸酐的用量为 49.0wt%，苯乙烯的用量为 51.0wt%），物料混合均匀后（在均相溶液中，马来酸酐和苯乙烯的质量浓度分别为 3.2wt%和 3.4wt%，引发剂的质量浓度为 1.3wt%），通氮气 20min，将反应釜温度升高到 70℃，反应 4h，反应完成后将得到的聚合物乳状悬浮液通过离心机以 2000rad/min 的转速离心分离 20min，得到 191g 致孔剂马来酸酐共聚物微球 A5，对应聚合物收率 75%。

将共聚物微球进行 ^1H NMR 测定，测得基于聚合物中各结构单元的总摩尔量，来源于马来酸酐的结构单元 A 的摩尔含量为 47%，来源于苯乙烯的结构单元 B 的摩尔含量为 53%。

致孔剂马来酸酐共聚物微球 A5 的平均粒径约为 460nm，粒径分布 U 为 1.0098，分子量 Mw 为 2.03×10^4 ，BET 比表面积为 $9.67 \text{m}^2/\text{g}$ 。

制备例 6

致孔剂 B1 的制备

在 20L 反应釜中将 400 g 马来酸酐、472g α -甲基苯乙烯、95 g 二乙烯基苯、8g 偶氮二异丁腈溶于 4L 乙酸异戊酯中，在氮气气氛下，于 0.1MPa、70℃下反应 5 小时，其中相对于 100mol 的马来酸酐， α -甲基苯乙烯的用量为 97.9mol，二乙烯基苯的用量为 17.9mol，引发剂的用量为 1.2mol。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟，
5 得到交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B1，采用正己烷洗涤纯化、真空干燥。

交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B1 的交联度为 82%，结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:101:25，共聚物微球 B1 的平均粒径为 1200nm，粒径分布 U 为 1.0134，BET 比表面积为 5.97m²/g。

10 制备例 7

致孔剂 B2 的制备

在 20L 反应釜中将 400 g 马来酸酐、472 g α -甲基苯乙烯、104 g 二乙烯基苯、8g 偶氮二异丁腈溶于 4L 乙酸异戊酯中，在氮气气氛下，于 0.1MPa、70℃下反应 5 小时，其中相对于 100mol 的马来酸酐， α -甲基苯乙烯的用量为 97.9mol，二乙烯基苯的用量为 19.6mol，
15 引发剂的用量为 1.2mol。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟，得到交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B2，采用正己烷洗涤纯化、真空干燥。

交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B2 的交联度为 84%，结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:101:28，共聚物微球 B2 的平均粒径为 900nm，粒径分布 U 为 1.0228，BET 比表面积为 6.58m²/g。

20

制备例 8

致孔剂 B3 的制备

在 20L 反应釜中将 1000 g 马来酸酐、1200 g α -甲基苯乙烯、200 g 二乙烯基苯、20g 偶氮二异丁腈溶于 10L 乙酸异戊酯中，在氮气气氛下，于 0.1MPa、70℃下反应 5 小时，
25 其中相对于 100mol 的马来酸酐， α -甲基苯乙烯的用量为 99.6mol，二乙烯基苯的用量为 15.1mol，引发剂的用量为 1.2mol。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟，得到交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B3，采用正己烷洗涤纯化、真空干燥。

交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B3 的交联度为 70%，结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:101:23，共聚物微球 B3 的平均粒径为 1500nm，
30

粒径分布 U 为 1.0304, BET 比表面积为 4.94m²/g。

制备例 9

致孔剂 B4 的制备

- 5 混合丁烯（中国石化燕山石化公司）气体组成为：反 2-丁烯：40.83 重量%；顺 2-丁烯：18.18 重量%；正丁烷：24.29 重量%；正丁烯：9.52 重量%；异丁烯：2.78 重量%；其它：4.4 重量%。在 20L 反应釜中将计量好的混合丁烯（马来酸酐与混合烯烃中有效组分（端烯烃）的摩尔比为 1:1）通入 1L 含有浓度为 1 mol/L 的马来酸酐、0.05 mol/L 的偶氮二异丁腈、0.2 mol/L 的二乙烯基苯的处于氮气气氛下的乙酸异戊酯溶液中（其中相对于
- 10 100mol 的马来酸酐，混合丁烯（有效组分）的用量为 100 mol，二乙烯基苯的用量为 20mol，引发剂的用量为 5mol），氮气冲压至 0.5 MPa 的相对压力下，体系于 70℃反应 6 小时。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟，得到交联的混合丁烯-马来酸酐共聚物微球 B4，采用正己烷洗涤纯化、真空干燥。

- 15 交联混合碳四-马来酸酐共聚物微球 B4 的交联度为 76%，结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:100:25，共聚物微球 B4 的平均粒径为 1100nm，粒径分布 U 为 1.0415，BET 比表面积为 3.46m²/g。

制备例 10

致孔剂 B5 的制备

- 20 按照制备例 1 的方法制备交联共聚物微球，不同的是，二乙烯基苯的用量为 155g，得到交联马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B5。其中，相对于 100mol 的马来酸酐- α -甲基苯乙烯的用量为 97.9mol，二乙烯基苯的用量为 29.2mol，引发剂的用量为 1.2mol。

- 25 交联马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B5 的交联度为 89%，结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:102:31，共聚物微球 B5 的平均粒径为 400nm，粒径分布 U 为 1.0676，BET 比表面积为 9.14m²/g。

制备例 11

致孔剂 B6 的制备

- 30 在 20L 反应釜中将 600 g 马来酸酐、722 g α -甲基苯乙烯、110 g 二乙烯基苯、12 g 偶氮二异丁腈溶于 6 L 乙酸异戊酯中，在氮气气氛下，于 0.1MPa、70℃下反应 5 小时，其

中相对于 100mol 的马来酸酐, α -甲基苯乙烯的用量为 99.8mol, 二乙烯基苯的用量为 13.8mol, 引发剂的用量为 1.2mol。反应后的体系经离心机在 5000 rad/min 条件下离心分离 30 分钟, 得到交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B6, 采用正己烷洗涤纯化、真空干燥。

- 5 交联的马来酸酐- α -甲基苯乙烯共聚物微球 B6 的交联度为 67%, 结构单元 A、结构单元 B 和交联结构单元之间的摩尔比为 100:101:19, 共聚物微球 B6 的平均粒径为 2150nm, 粒径分布 U 为 1.0688, BET 比表面积为 4.02m²/g。

聚乙烯组合物的制备

10 实施例 I-1

- 将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 10 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、70 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比
15 为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在
20 200℃下熔融并压片, 样片厚 120-160 μ m。图 1 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。由图 1 可以看出致孔剂粒径均一(聚乙烯组合物中致孔剂的尺寸与致孔剂本身的尺寸相近), 在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 I-2

- 25 将 99 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.927g/cm³, 分子量分布为 2.7; 中科(广东)炼化有限公司 M2735)、70 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料
30 段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组

合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃ 下熔融并压片，样片厚 120-160μm。

实施例 I-3

- 5 将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 10 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、100 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃ 下熔融并压片, 样片厚 120-160μm。图 2 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。
- 15 从图 2 可以看出致孔剂粒径均一, 在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 I-4

- 将 75 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 25 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、85 重量份致孔剂 A2、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。该聚乙烯组合物的性能见表 1。

实施例 I-5

- 将 75 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 25 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min,

密度为 0.919g/cm^3 ，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A）、100 重量份致孔剂 A3、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 5 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min ，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为： 170°C 、 180°C 、 200°C 和 190°C ，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200°C 下熔融并压片，样片厚 $120\text{-}160\mu\text{m}$ 。图 3 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图 3 可以看出致孔剂粒径均一，在聚乙烯基体中分布均匀。

10

实施例 I-6

- 将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 $3.5\text{g}/10\text{min}$ ，密度为 0.917g/cm^3 ，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 $7.5\text{g}/10\text{min}$ ，密度为 0.919g/cm^3 ，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A）、45 重量份致孔剂 A4、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min ，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为： 170°C 、 180°C 、 200°C 和 190°C ，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200°C 下熔融并压片，样片厚 $120\text{-}160\mu\text{m}$ 。图 4 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图 4 可以看出致孔剂粒径均一，在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 I-7

- 25 将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 $3.5\text{g}/10\text{min}$ ，密度为 0.917g/cm^3 ，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 $7.5\text{g}/10\text{min}$ ，密度为 0.919g/cm^3 ，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A）、70 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 4:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯与硬脂酸钙的混合物。

- 30 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min ，进料

段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。

对比比例 I-1

- 5 将 90 重量份线性低密度聚乙烯（MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330）与 10 重量份低密度聚乙烯（MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A）、25 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)的季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片，样片厚 120-160μm。图 5 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。
- 15 从图 5 可以看出致孔剂粒径均一，但数量较少，分布不均匀。

对比比例 I-2

- 将 90 重量份线性低密度聚乙烯（MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330）与 10 重量份低密度聚乙烯（MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A）、100 重量份纳米 CaCO₃ 粉末（上海缘江化工有限公司，10000 目，BET 比表面积为 4.41m²/g）、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

- 25 混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片，样片厚 120-160μm。图 6 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图 6 可以看到致孔剂出现明显团聚。

对比例 I-3

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、100 重量份纳米 BaSO₄ 粉末(萨哈利本, Blanc Fixe Micro, 有机包覆, d50=0.7μm, BET 比表面积为 3.55m²/g)、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片, 样片厚 120-160μm。图 7 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看到致孔剂出现明显团聚。

对比例 I-4

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、140 重量份致孔剂 A1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。该聚乙烯组合物的性能见表 1。

对比例 I-5

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、70 重量份致孔剂 A5、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比

为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。该聚乙烯组合物的性能见表 1。

对比例 I-6

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A)、70 重量份交联淀粉(宜瑞安食品配料有限公司 National 4302)、1 重量份抗氧化剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧化剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。该聚乙烯组合物的性能见表 1。

实施例 II-1

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A)、70 重量份致孔剂 B1、1 重量份抗氧化剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧化剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片，样片厚 160-200μm。图 8 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看出致孔剂粒径均一，在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 II-2

将 82 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 10 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、8 重量份无规共聚聚丙烯 (MFR 为 2.5g/10min, 分子量分布为 4.9; 中国石化上海石油化工股份有限公司 GM250E)、70 重量份致孔剂 B1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。

实施例 II-3

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330) 与 10 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、30 重量份致孔剂 B2、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片, 样片厚 160-200μm。图 9 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看出致孔剂粒径均一, 在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 II-4

将 75 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)、25 重量份低密度聚乙烯 (MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A) 与 50 重量份致孔剂 B3、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比

为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片，样片厚 160-200 μ m。图 10 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看出致孔剂粒径均一，在聚乙烯基体中分布均匀。

实施例 II-5

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A)、90 重量份致孔剂 B4、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。

实施例 II-6

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min，密度为 0.917g/cm³，分子量分布为 4；中科(广东)炼化有限公司 M2330)、10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min，密度为 0.919g/cm³，分子量分布为 7.2；中国石化燕山石化公司 1C7A)与 100 重量份致孔剂 B1、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混，其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，螺杆的转速为 200r/min，进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为：170℃、180℃、200℃和 190℃，得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片，样片厚 160-200 μ m。图 11 是聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。

从图中可以看出致孔剂粒径均一，在聚乙烯基体中分布均匀。

对比例 II-1

按照实施例 II-1 的方法制备聚乙烯组合物，不同的是，致孔剂 B1 为 15 重量份。聚乙烯组合物的性能见表 1。图 12 是聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图 12 可以看出致孔剂粒径均一，但数量较少，分布不均匀。

对比例 II-2

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、100 重量份纳米 CaCO₃ 粉末 (上海缘江化工有限公司, 10000 目)、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在 200℃下熔融并压片, 样片厚 160-200μm。图 13 是该聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看到致孔剂出现明显团聚。

20

对比例 II-3

将 90 重量份线性低密度聚乙烯 (MFR 为 3.5g/10min, 密度为 0.917g/cm³, 分子量分布为 4; 中科(广东)炼化有限公司 M2330)与 10 重量份低密度聚乙烯(MFR 为 7.5g/10min, 密度为 0.919g/cm³, 分子量分布为 7.2; 中国石化燕山石化公司 1C7A)、100 重量份纳米 BaSO₄ 粉末 (萨哈利本, Blanc Fixe Micro, 有机包覆, d50=0.7μm)、1 重量份抗氧剂复合助剂在高速搅拌机内进行共混, 其中抗氧剂复合助剂是重量比为 2:2:1 的四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的混合物。

混合均匀后加入双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒, 螺杆的转速为 200r/min, 进料段、熔融段、均化段以及模头温度分别为: 170℃、180℃、200℃和 190℃, 得到聚乙烯组合物。将制得的聚乙烯组合物进行干燥。聚乙烯组合物的性能见表 1。将聚乙烯组合物在

30

200℃下熔融并压膜，膜厚 160-200μm。图 14 是聚乙烯组合物样片截面的 SEM 照片。从图中可以看到致孔剂出现明显团聚。

对比例 II-4

- 5 按照实施例 II-1 的方法制备聚乙烯组合物，不同的是，致孔剂 B1 为 135 重量份。该聚乙烯组合物的性能见表 1。

对比例 II-5

- 10 按照实施例 II-1 的方法制备聚乙烯组合物，不同的是，使用的致孔剂为致孔剂 B5。
该聚乙烯组合物的性能见表 1。

对比例 II-6

- 15 按照实施例 II-1 的方法制备聚乙烯组合物，不同的是，使用的致孔剂为致孔剂 B6。
该聚乙烯组合物的性能见表 1。

表 1

项目	MFR (g/10min)	$\rho_{\text{混合物-pPE}}$ (g/cm ³)	T _c (°C)	T _m (°C)	$\Delta H_{\text{mPE}} - \Delta H_{\text{m混合物}}$ (J/g)	拉伸断裂 强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
实施例 I-1	2.26	0.113	105.1	120.6	31.1	18.1	460
实施例 I-2	1.95	0.118	106.9	119.3	33.5	19.4	480
实施例 I-3	2.05	0.138	104.6	120.1	41.5	17.3	440
实施例 I-4	3.04	0.116	103.9	117.1	34.7	16.2	420
实施例 I-5	2.83	0.133	102.7	116.9	42.9	15.9	400
实施例 I-6	2.43	0.091	106.2	121.1	19.6	18.6	470
实施例 I-7	2.35	0.112	105.3	120.7	32.1	17.9	450
对比例 I-1	2.56	0.042	106.6	121.5	4.6	18.9	480
对比例 I-2	1.49	0.329	108.9	122.7	57.4	11.5	280
对比例 I-3	1.57	0.624	107.2	121.6	59.8	12.1	300
对比例 I-4	1.59	0.162	104.9	119.4	59.1	12.8	340
对比例 I-5	2.19	0.104	106.7	120.8	49.9	16.5	420
对比例 I-6	0.89	0.144	105.1	119.9	49.7	11.7	300
实施例 II-1	2.08	0.079	106.8	121.1	27.7	17.2	430
实施例 II-2	2.02	0.082	106.4	126.8	29.2	18.6	460
实施例 II-3	2.33	0.057	106.9	120.5	10.8	18.1	440
实施例 II-4	3.21	0.066	106.1	119.9	23.4	17.4	430
实施例 II-5	1.63	0.094	105.7	119.7	40.5	15.6	410
实施例 II-6	1.57	0.103	104.5	119.5	45.1	15.3	400
对比例 II-1	2.92	0.029	107.4	121.5	4.1	18.8	450

对比例 II-2	1.49	0.329	108.9	122.7	57.4	11.5	280
对比例 II-3	1.57	0.624	107.2	121.6	59.8	12.1	300
对比例 II-4	1.45	0.131	104.8	119.1	58.6	12.2	330
对比例 II-5	1.96	0.087	105.2	119.7	50.6	13.5	350
对比例 II-6	1.98	0.081	105.7	119.8	50.1	13.1	310

由表 1 可以看出, 本发明提供的聚乙烯组合物的熔体流动速率 (MFR) 符合流延工艺要求, 并且尤其当 ΔH_{mPE} 与 $\Delta H_{m \text{ 组合物}}$ 之差满足特定的范围时, 马来酸酐共聚物微球在所述组合物中分布均匀, 没有团聚, 同时, 根据本发明的实施例的组合物还具有较好的力学性能, 由此可满足透气膜拉伸倍率的要求。本发明聚乙烯组合物的密度 $\rho_{\text{组合物}}$ 与聚乙烯的
5 密度 ρ_{PE} 的差有利地在特定的范围内。而本发明的组合物在不额外使用偶联剂、分散剂和表面活性剂的情况下就可以实现致孔剂在基体树脂中良好的分散。

测试例

将实施例以及对比例的聚乙烯组合物加入到挤出流延机进行熔融并流延铸片, 挤出
10 温度为 210-240℃, 冷却辊温度为 20-60℃, 制成聚乙烯流延膜。流延膜经 3 倍单轴拉伸得到平均厚度为 30 μm 的聚乙烯微孔透气膜, 热定型温度为 85℃。聚乙烯微孔透气膜的性能见表 2。

15

20

25

30

表 2

项目	面密度 (g/m ²)	孔隙率 (%)	水蒸气透过率 (g/(m ² ·24h))	拉伸强度 (MPa)		断裂伸长率 (%)	
				MD	TD	MD	TD
实施例 I-1	19.06	47.6	3260	27.8	6.8	151.6	406.3
实施例 I-2	19.19	47.3	3210	28.5	6.9	146.5	397.5
实施例 I-3	19.43	46.8	3240	27.2	6.7	146.2	394.1
实施例 I-4	19.12	44.6	3160	26.5	6.3	138.4	385.8
实施例 I-5	19.28	45.1	3190	26.0	5.9	132.6	367.3
实施例 I-6	18.91	42.4	3110	28.1	7.2	156.1	408.8
实施例 I-7	19.01	46.8	3240	27.6	6.6	148.9	397.7
对比例 I-1	18.32	31.4	1980	28.2	6.8	147.2	398.4
对比例 I-2	31.14	34.7	2540	19.2	3.7	112.9	311.8
对比例 I-3	35.68	36.1	2660	21.8	4.1	118.6	320.3
对比例 I-4	20.17	36.4	2730	23.2	4.4	131.2	329.7
对比例 I-5	18.97	36.7	2800	26.8	6.5	141.1	389.6
对比例 I-6	19.74	36.5	2760	19.4	3.4	91.7	262.9
实施例 II-1	18.76	44.4	3170	27.0	6.4	143.1	399.6
实施例 II-2	18.88	44.1	3150	27.9	7.1	150.6	391.2
实施例 II-3	18.48	42.3	3110	27.5	6.6	147.3	395.6
实施例 II-4	18.69	43.9	3150	27.1	6.5	142.8	392.3
实施例 II-5	18.96	40.7	3090	25.6	5.8	134.7	378.8
实施例 II-6	19.1	40.2	3060	25.3	5.4	129.4	369.1
对比例 II-1	18.25	27.2	1860	28.2	6.8	147.2	398.4
对比例 II-2	31.14	34.7	2540	19.2	3.7	112.9	311.8
对比例 II-3	35.28	36.1	2660	21.8	4.1	118.6	320.3
对比例 II-4	19.28	36.2	2710	22.1	4.2	121.2	322.1
对比例 II-5	18.92	36.1	2720	22.8	4.6	127.4	332.3
对比例 II-6	18.85	35.9	2680	22.5	4.4	119.1	320.1

由表 2 和附图中的 SEM 照片可以看出，根据本发明的实施例中，在聚乙烯基体树脂中使用马来酸酐共聚物微球作为有机致孔剂，在不使用偶联剂、分散剂和表面活性剂的情况下就可实现致孔剂在基体树脂中良好分散，从而在所得膜中产生较多的具有合适尺寸和均匀分布的微孔，从而使得制得的透气膜具有较高的透气性。

而使用无机致孔剂或交联淀粉作为有机致孔剂的对比例中，在不添加分散剂、偶联剂、

表面活性剂的条件下,所述组合物的性能以及制备的透气膜的性能都比根据本发明的实施例的性能差,所得膜中的微孔较少、分布不均匀,由此水蒸气透过率较低。

从实施例 I-1 与对比例 I-5 的比较和实施例 II-1 与对比例 II-5 的比较可以看出,当使用平均粒径小于 500nm 的马来酸酐共聚物微球时,孔隙太小,聚乙烯组合物的性能和所得膜的性能都较差,水蒸气透过率小于 $3000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 。

从实施例 II-1 与对比例 II-6 的比较可以看出,当致孔剂较大时(平均粒径 $>2000\text{nm}$),孔隙大,数量少,水蒸气透过率不佳,并且不利地影响力学性能。

从实施例 I-1 与实施例 I-2 的比较可以看出,相比于单独采用 LLDPE 作为基体树脂,采用 LLDPE 与 LDPE 的组合作为基体树脂不仅改善加工性能,还在一定程度上促进致孔剂的分散,由此实现提高的水蒸气透过率。

结果表明,根据本发明的实施例制得的聚乙烯透气膜具有较高透气性,力学性能良好,从而能够广泛应用于阻水透湿材料、卫生制品、医疗制品、食品包装或建筑制品等透气复合制品领域。

虽然已对本发明作了详细描述和通过实施例进行了举例说明,但对本领域技术人员来说,在本发明主旨和范围内进行的其他修改和改变将是显而易见的。此外,应当理解的是,本发明记载的各方面、不同具体实施方式的各部分、和列举的各种特征可进行组合或全部或部分互换。此外,本领域技术人员将会理解,前面的描述仅是示例的方式,并不旨在限制本发明。

权 利 要 求

- 1、一种聚乙烯组合物，其中所述组合物包含聚乙烯基体树脂和致孔剂，
其中以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准，所述致孔剂的含量为 30-110 重量份，
并且
所述致孔剂包含马来酸酐共聚物微球，该微球中的共聚物包含来自马来酸酐的结构单元 A 和来自含乙烯基的共聚单体 M 的结构单元 B；并且所述马来酸酐共聚物微球的平均粒径为 500-2000nm。
- 2、根据权利要求 1 所述的聚乙烯组合物，其中所述聚乙烯基体树脂的熔融焓 ΔH_{mPE} 与所述聚乙烯组合物的熔融焓 $\Delta H_{m\text{组合物}}$ 满足以下关系： ΔH_{mPE} 与 $\Delta H_{m\text{组合物}}$ 之差为 8-48J/g，
优选 10-45J/g，更优选 20-45J/g。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚乙烯组合物，其中所述聚乙烯组合物的密度 $\rho_{\text{组合物}}$ 与所述聚乙烯的密度 ρ_{PE} 满足关系式： $\rho_{\text{组合物}}$ 与 ρ_{PE} 之差为 0.045-0.155g/cm³；当马来酸酐共聚物微球是非交联马来酸酐共聚物微球时优选为 0.055-0.155g/cm³，更优选 0.068-0.145 g/cm³；当马来酸酐共聚物微球是交联马来酸酐共聚物微球时优选 0.045-0.120g/cm³，更优选 0.050-0.110 g/cm³。
- 4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准，所述致孔剂的含量为 35-110 重量份，优选 50-100 重量份，更优选 50-90 重量份。
- 5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述马来酸酐共聚物微球的平均粒径为 500-1700nm，优选 500-1600nm，更优选为 600-1300nm，更优选 800-1300nm；
优选地，所述共聚物微球是单分散的共聚物微球，尤其是粒径的分散系数为 1.05-1.0001，
优选 1.035-1.002，更优选 1.028-1.002。
- 6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述马来酸酐共聚物微球是球状或类球状的。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中结构单元 A 和结构单元 B 的摩尔比范围为 (0.5: 1) 至 (1: 0.5)，优选 (0.75: 1) 至 (1: 0.75)；优选地，基于共聚物中结构单元 A 和 B 的总摩尔量，所述结构单元 A 的摩尔含量为 48-55%，所述结构单元 B 的摩尔含量为 45-52%；更优选地，所述结构单元 A 的摩尔含量为 49-51%，所述结构单元 B 的摩尔含量为 49-51%。

8、根据权利要求 1-7 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述共聚单体 M 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、混合碳四和混合碳五中的至少一种，所述混合碳四和混合碳五优选是得自乙烯裂解工艺的碳四和碳五馏分。

9、根据权利要求 1-8 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述致孔剂为交联马来酸酐共聚物微球，该微球中的共聚物另外包含来自交联剂的交联结构单元；其中所述共聚物微球的交联度优选 $\geq 65\%$ ，优选 $\geq 70\%$ ；其中交联剂优选选自双官能度或更多官能度的能够进行自由基聚合的含乙烯基单体；优选地，所述的交联剂选自二乙烯基苯和含有至少两个丙烯酸酯类基团的丙烯酸酯类交联剂中的至少一种；更优选地，所述交联剂选自二乙烯基苯、丙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯、乙二醇类的双（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇双（甲基）丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二缩季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二缩季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯和乙氧基化多官能丙烯酸酯中的至少一种；优选地，所述结构单元 A、所述结构单元 B 和所述交联结构单元之间的摩尔比为 100:(100-120):(1-40)，优选为 100: (100-105):(10-30)。

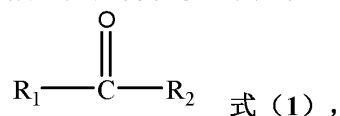
10、根据权利要求 1-8 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述马来酸酐共聚物微球通过包括以下步骤的方法制得：

(1) 在惰性气氛中，将马来酸酐、共聚单体和引发剂溶解于反应介质中，形成均相溶液；其中所述共聚单体优选选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙酸乙烯酯中的至少一种；

(2) 所述均相溶液进行聚合反应得到共聚物乳状悬浮液后，固液分离后得到所述马来酸酐共聚物微球；其中所述聚合优选在 61-100℃ 的聚合温度下进行 1-24h 的聚合时间；

其中优选地，以马来酸酐和共聚单体的总重量为基准，所述马来酸酐的用量为 50-90wt%，所述共聚单体的用量为 10-50wt%；

所述反应介质优选为式(1)所示的化合物与烷烃的混合物;



其中 R_1 和 R_2 各自独立地为碳原子数 1 到 6 的烷基, 优选甲基或乙基;

所述烷烃优选为碳原子数为 6 到 12 的烷烃。

11、根据权利要求 1-8 中任一项所述的聚乙烯组合物, 其中所述马来酸酐共聚物微球通过包括以下步骤的方法制得:

在惰性气氛下, 在有机溶剂中, 在引发剂的存在下, 使马来酸酐和共聚单体 M 进行共聚反应, 然后将聚合反应所得的产物进行分离, 得到马来酸酐共聚物微球; 其中所述共聚单体 M 优选选自混合碳四和/或混合碳五; 所述共聚反应优选在 50-100℃ 的温度下, 在 0.2-2MPa 的压力下, 进行 5-10 h 的反应时间;

优选地, 所述马来酸酐与所述共聚单体的重量比为 1: (0.2-3);

优选地, 所述有机溶剂选自有机酸烷基酯, 有机酸烷基酯与烷烃的混合物、或有机酸烷基酯与芳香烃的混合物, 优选选自乙酸异戊酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯和乙酸乙酯中的至少一种。

12、根据权利要求 9 所述的聚乙烯组合物, 其中所述交联马来酸酐共聚物微球通过包括以下步骤的方法制得:

在惰性气氛下, 在有机溶剂中, 在引发剂的存在下, 使马来酸酐、共聚单体 M 和交联剂接触进行共聚反应, 得到交联马来酸酐共聚物微球; 其中所述共聚单体 M 选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、混合碳四和混合碳五中的至少一种; 优选地, 相对于 100mol 的马来酸酐, 交联剂的用量为 1-40 mol, 共聚单体 M 的用量为 50-150 mol, 引发剂的用量为 0.05-10 mol; 所述共聚反应优选在 50-90℃ 的温度下, 在 0.1-1MPa 的压力下, 进行 3-15 h 的反应时间;

优选地, 所述有机溶剂选自有机酸烷基酯, 有机酸烷基酯与烷烃的混合物、或有机酸烷基酯与芳香烃的混合物, 优选选自乙酸异戊酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯和乙酸乙酯中的至少一种。

13、根据权利要求 1-12 中任一项所述的聚乙烯组合物, 其中所述聚乙烯基体树脂选

自乙烯均聚物(例如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯)、乙烯共聚物(例如线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)以及它们的共混物或它们与其他聚烯烃(例如丙烯均聚物、基于丙烯的共聚物、聚烯烃塑性体、聚烯烃弹性体和聚丁烯)的共混物,优选选自线性低密度聚乙烯和低密度聚乙烯的混合物,其中优选地,以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准,所述线性低密度聚乙烯的用量为 60-99 重量份,优选为 70-95 重量份;所述低密度聚乙烯的用量为 1-40 重量份,优选为 5-30 重量份;

其中所述线性低密度聚乙烯优选地为乙烯与 α -烯烃的共聚物;优选地,所述 α -烯烃选自丁烯、己烯和辛烯中的至少一种;优选地,所述线性低密度聚乙烯具有以下性能中至少一种:密度为 $0.905\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.935\text{g}/\text{cm}^3$;在 190°C 和 2.16kg 载荷下的熔体流动速率为 $0.5\text{g}/10\text{min}$ - $10\text{g}/10\text{min}$,优选为 $2\text{g}/10\text{min}$ - $6\text{g}/10\text{min}$;分子量分布为 2-12,优选为 2-10;

所述低密度聚乙烯优选地具有以下性能中至少一种:密度为 $0.913\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.934\text{g}/\text{cm}^3$;在 190°C 和 2.16kg 载荷下的熔体流动速率为 $0.1\text{g}/10\text{min}$ - $12\text{g}/10\text{min}$,优选为 $2\text{g}/10\text{min}$ - $9\text{g}/10\text{min}$;分子量分布为 5-11,优选为 6-10。

14、根据权利要求 1-13 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述组合物另外包含抗氧化剂,所述抗氧化剂的含量优选为以 100 重量份的聚乙烯基体树脂为基准 0.1-2.5 重量份,优选 0.1-2 重量份,更优选为 0.1-1.5 重量份,更优选 0.2-1.5 重量份;

其中优选地,所述抗氧化剂选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、丙酸十八烷醇酯和烷基化多酚中的至少一种;更优选是包含抗氧化剂和吸酸剂的抗氧化剂复合助剂,其中优选地,所述抗氧化剂与所述吸酸剂的重量比为 1-6:1;所述吸酸剂优选为硬脂酸盐类,优选选自硬脂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸钠中的至少一种,更优选地,所述抗氧化剂复合助剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯和硬脂酸钙的混合物,其中所述四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯与硬脂酸钙的重量比优选为 (1-3):(1-3):1。

15、根据权利要求 1-14 中任一项所述的聚乙烯组合物,其中所述聚乙烯组合物中不含有偶联剂、分散剂或表面活性剂或其中的两种或三种的组合。

16、根据权利要求 1-15 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述组合物是粉末或粒料的形式，所述粒料通过将聚乙烯组合物熔融共混、挤出、切粒和烘干而得到，优选在双螺杆挤出机中进行熔融共混和挤出。

17、根据权利要求 1-16 中任一项所述的聚乙烯组合物，其中所述组合物另外包含选自碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、二氧化硅和滑石的无机致孔剂作为辅助致孔剂。

18、权利要求 1-17 中任一项所述的聚乙烯组合物用于制备聚烯烃微孔透气膜的用途。

19、一种聚烯烃微孔透气膜，其由根据权利要求 1-17 中任一项所述的聚乙烯组合物制得，优选通过挤出流延和拉伸制备，其中优选地，通过将聚乙烯组合物加入到挤出流延机进行熔融并流延铸片，挤出温度为 210-240℃，冷却辊温度为 20-60℃，制成聚乙烯流延膜；并将流延膜经 2-5 倍单轴拉伸得到聚乙烯微孔透气膜，其中热定型温度为 70-120℃。

20、根据权利要求 19 的聚烯烃微孔透气膜，其中所述膜具有以下特征中至少一种：

- 1) 厚度为 25-35 μm ；
- 2) 水蒸气透过率为大于或等于 3060 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ ；
- 3) 孔隙率大于或等于 38%；
- 4) 纵向拉伸强度 $\geq 25\text{MPa}$ ，横向拉伸强度 $\geq 5\text{MPa}$ 、纵向断裂伸长率 $\geq 125\%$ 、横向断裂伸长率 $\geq 355\%$ ；
- 5) 透气膜面密度小于或等于 24.5 g/m^2 ，对于厚度为 30 μm 的样品测得。

21、透气复合制品，其包含根据权利要求 19 或 20 的聚烯烃微孔透气膜，尤其是卫生制品、医疗制品、食品包装或建筑制品，例如一次性医疗卫生用品、婴儿纸尿裤、成人护理产品、医用防护服、伤口护理绷带、敷料、食品包装膜、工业防护服。