



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105263996 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201480029212.0

(22)申请日 2014.06.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105263996 A

(43)申请公布日 2016.01.20

(30)优先权数据
61/833989 2013.06.12 US
61/907556 2013.11.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/062026 2014.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/199275 EN 2014.12.18

(73)专利权人 金伯利-克拉克环球有限公司
地址 美国威斯康星州

(72)发明人 V·A·托波尔卡雷夫

R·J·麦克尼尼 N·T·肖勒

A·J·卡里洛 M·M·姆莱茨瓦

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 郭广迅

(51)Int.Cl.
C08J 9/00(2006.01)
B29C 55/00(2006.01)
C08K 7/00(2006.01)
C08J 3/20(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 101506278 A,2009.08.12,
WO 00/39218 A2,2000.07.06,
CN 102119178 A,2011.07.06,
WO 2012/147529 A1,2012.11.01,

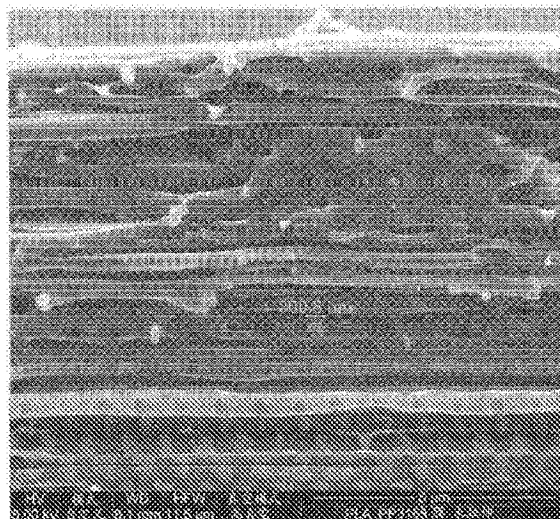
审查员 杨柳青

权利要求书2页 说明书30页 附图11页

(54)发明名称
孔引发技术

(57)摘要

提供了一种用于引发含有热塑性组合物的聚合物材料中的孔的形成的技术。热塑性组合物含有分散在包括基体聚合物的连续相内的微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂。为了引发孔形成,机械拉伸(例如,折弯、拉伸、扭曲等)聚合物材料以将能量赋予连续相和包含物添加剂的界面,这使得包含物添加剂能够从界面分离以产生多孔网络。在材料保存在基体聚合物的熔融温度以下的温度下的情况下,还在固态下拉伸材料。



1. 一种用于引发含有热塑性组合物的聚合物材料中的孔的形成的方法,所述热塑性组合物包含连续相,聚合物微米包含物添加剂和聚合物纳米包含物添加剂以离散区域的形式分散在所述连续相中,所述连续相包含基体聚合物,所述方法包括机械拉伸固态的聚合物材料以形成多孔网络,其中所述多孔网络包括多个平均横截面尺寸为800纳米或更小的纳米孔,其中,所述聚合物微米包含物添加剂在热塑性组合物中的存在量为1wt.%至20wt.%,并且所述聚合物纳米包含物添加剂在热塑性组合物中的存在量为0.01wt.%至15wt.%。

2. 权利要求1所述的方法,其中在-50℃至125℃的温度下拉伸所述聚合物材料。

3. 权利要求2所述的方法,其中在-25℃至100℃的温度下拉伸所述聚合物材料。

4. 权利要求3所述的方法,其中在-20℃至50℃的温度下拉伸所述聚合物材料。

5. 权利要求1所述的方法,其中在这样的温度下拉伸所述聚合物材料,所述温度在所述基体聚合物和/或所述聚合物微米包含物添加剂的玻璃化转变温度以下至少10℃。

6. 权利要求1所述的方法,其中在这样的温度下拉伸所述聚合物材料,所述温度在所述基体聚合物和/或所述聚合物微米包含物添加剂的玻璃化转变温度以下至少20℃。

7. 权利要求1所述的方法,其中在这样的温度下拉伸所述聚合物材料,所述温度在所述基体聚合物和/或所述聚合物微米包含物添加剂的玻璃化转变温度以下至少30℃。

8. 权利要求1所述的方法,其中所述纳米孔的平均横截面尺寸为5至700纳米。

9. 权利要求8所述的方法,其中所述纳米孔的平均横截面尺寸为10至100纳米。

10. 权利要求1所述的方法,其中聚合物材料的总孔体积为15%至80%每立方厘米材料。

11. 权利要求10所述的方法,其中聚合物材料的总孔体积为20%至70%每立方厘米材料。

12. 权利要求11所述的方法,其中聚合物材料的总孔体积为30%至60%每立方厘米材料。

13. 权利要求1所述的方法,其中纳米孔占聚合物材料中的总孔体积的15vol.%或更多。

14. 权利要求13所述的方法,其中纳米孔占聚合物材料中的总孔体积的20vol.%或更多。

15. 权利要求14所述的方法,其中纳米孔占聚合物材料中的总孔体积的30vol.%至100vol.%。

16. 权利要求15所述的方法,其中纳米孔占聚合物材料中的总孔体积的40vol.%至90vol.%。

17. 权利要求1所述的方法,其中机械拉伸的聚合物材料具有1.2g/cm³或更低的密度。

18. 权利要求17所述的方法,其中机械拉伸的聚合物材料具有1.0g/cm³或更低的密度。

19. 权利要求18所述的方法,其中机械拉伸的聚合物材料具有0.2g/cm³至0.8g/cm³的密度。

20. 权利要求19所述的方法,其中机械拉伸的聚合物材料具有0.1g/cm³至0.5g/cm³的密度。

21. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中通过使材料通过两个辊之间限定出的

辊隙来拉伸所述材料。

22. 权利要求21所述的方法,其中所述辊的至少一个是可转动的。

23. 权利要求21所述的方法,其中所述辊的至少一个包含凸起的压花元件的图案。

24. 权利要求21所述的方法,其中所述辊的至少一个包含多个沟。

25. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述材料越过逐步拉伸材料的一系列辊。

26. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述材料通过会聚模头拉伸。

27. 权利要求26所述的方法,其中所述材料通过会聚模头拉挤。

28. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述材料通过使用流体介质拉伸。

29. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述材料通过使用制动组件拉伸。

30. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述连续相占热塑性组合物的60wt.%至99wt.%,聚合物微米包含物添加剂基于连续相的重量占组合物的5wt.%至20wt.%,以及聚合物纳米包含物添加剂基于连续相的重量占组合物的0.1wt.%至10wt.%。

31. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述基体聚合物包括聚酯或聚烯烃。

32. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述基体聚合物具有0°C或更高的玻璃化转变温度。

33. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述聚合物微米包含物添加剂包括聚烯烃。

34. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述聚合物纳米包含物添加剂是官能化的聚烯烃。

35. 权利要求34所述的方法,其中所述聚合物纳米包含物添加剂是聚环氧化物。

36. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述热塑性组合物还包含界面改性剂。

37. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料不含气态发泡剂。

38. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述多孔网络还包括平均横截面尺寸为0.5至30微米的微米孔。

39. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述多孔网络以均匀的方式分布在整个材料中。

40. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述纳米孔以平行的列分布。

41. 权利要求1至20中任一项所述的方法,其中微米级区域具有0.5微米至250微米的平均横截面尺寸。

孔引发技术

[0001] 相关申请

[0002] 本发明要求于2013年6月12日提交的序列号为61/833,989的美国临时申请和于2013年11月22日提交的序列号为61/907,556的美国临时申请的优先权,将其全部内容引入本文作为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 已付出巨大努力来制备低密度聚合物材料,以改进自然资源的使用和成品中碳足迹的降低。制备这样的低密度材料的典型的方法是通过使用物理或化学发泡剂使聚合物发泡,所述物理或化学发泡剂在整个体积中产生充气孔。化学发泡剂是经历化学反应释放气体的化合物,所述气体在聚合物的整个体积中产生孔结构。物理发泡剂通常是分散在聚合物中并膨胀产生孔的压缩气体。无论如何,由于孔的形成是发生在聚合物处于熔融状态时,因此典型的发泡工艺诱导低分子取向。这降低了熔体强度,从而导致在高速生产过程中断裂,并具有高变形率(例如,纤维纺丝、膜形成、模塑等)。

[0005] 因此,目前需要改进的用于在聚合物材料中成孔的技术。

发明内容

[0006] 根据本发明的一个实施方案,公开了用于引发含有热塑性组合物的聚合物材料中的孔的形成的方法。所述热塑性组合物包含连续相,微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂以离散区域的形式分散在所述连续相中,所述连续相包含基体聚合物。所述方法包括机械拉伸固态的聚合物材料以形成多孔网络,其中所述多孔网络包括多个平均横截面尺寸为约800纳米或更小的纳米孔。

[0007] 本发明的其他特征和方面在以下更加详细地讨论。

[0008] 附图简要说明

[0009] 参照附图,在说明书的剩余部分中更具体地阐述针对本领域普通技术人员而言本发明的完整且能够实现的公开内容,包括其最佳方式,其中:

[0010] 图1是根据本发明的一个实施方案的可以用于机械拉伸聚合物材料的沟纹辊的透视图;

[0011] 图2是显示图1的两个沟纹辊之间的啮合的横截面视图;

[0012] 图3-4是实施例7的未拉伸的膜的SEM显微照片(平行于机器方向取向切割膜);

[0013] 图5-6是实施例7的拉伸的膜的SEM显微照片(平行于机器方向取向切割膜);

[0014] 图7-8是实施例8的未拉伸的膜的SEM显微照片,其中在图7中垂直于机器方向切割膜,以及在图8中平行于机器方向切割膜;

[0015] 图9-10是实施例8的拉伸的膜的SEM显微照片(平行于机器方向取向切割膜);

[0016] 图11是在液氮中冷冻断裂后的实施例9的纤维的SEM显微照片(1,000X)(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物);

[0017] 图12是在液氮中冷冻断裂后的实施例9的纤维的SEM显微照片(5,000X)(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物);和

[0018] 图13是实施例9的纤维表面的SEM显微照片(10,000X)(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)。

[0019] 在本说明书和附图中的参考字符的重复使用旨在代表本发明的相同或类似的特征或元件。

[0020] 代表性实施方案的详细描述

[0021] 现在将详细参照本发明的各种实施方案,其一个或多个实例在以下阐述。每个实施例以解释本发明而不是限制本发明的方式提供。事实上,对本领域技术人员显而易见的是,在不背离本发明的范围或精神的情况下,可以在本发明中做出各种修改和变化。例如,作为一个实施方案的部分说明或描述的特征,可以用于另一个实施方案以产生又一个实施方案。因此,本发明旨在覆盖落入所附权利要求及其等价方案的范围内的这样的修改和变化。

[0022] 一般来说,本发明涉及用于引发含有热塑性组合物的聚合物材料中的孔的形成的技术。热塑性组合物包含微米包含物和纳米包含物添加剂,所述微米包含物和纳米包含物添加剂分散在包含基体聚合物的连续相中。为了引发孔形成,机械拉伸(例如,折弯、拉伸、扭曲等)聚合物材料以将能量赋予连续相和包含物添加剂的界面,这使得包含物添加剂能够从界面分离以产生多孔网络。在材料保存在基体聚合物的熔融温度以下的温度(“拉伸温度”)下的情况下,还在固态下拉伸材料。尤其,这有助于确保聚合物链不改变到使得多孔网络变得不稳定的程度。例如,可以在约-50℃至约125℃,在一些实施方案中约-25℃至约100℃,以及在一些实施方案中约-20℃至约50℃的温度下拉伸所述材料。拉伸温度还可以在具有最高玻璃化转变温度的组分(例如,基体聚合物,微米包含物添加剂等)的玻璃化转变温度以下。例如,拉伸温度可以在基体聚合物和/或微米包含物添加剂的玻璃化转变温度以下至少约10℃,在一些实施方案中至少约20℃,以及在一些实施方案中至少约30℃。

[0023] 还可以选择微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂以使其至少部分与基体聚合物不相容,以使其分别变成作为离散的微米级和纳米级相区域分散在连续相内。因此,在机械拉伸的过程中,当组合物经历变形和拉伸应变时,这些微米级和纳米级相区域能够以独特的方式相互作用以产生多孔网络,其大部分具有纳米级尺寸。也就是说,认为由于材料的不相容性引起的应力集中,拉伸应变可以在微米级离散相区域附近产生加强的局部剪切区域和/或应力密集区域(例如,正应力)。这些剪切和/或应力密集区域导致在邻近微米级区域的聚合物基体中的一些初始剥离。然而,显著地,局部剪切和/或应力密集区域还可以在微米级区域重叠的纳米级离散相区域附近产生。这样的重叠剪切和/或应力密集区域导致在聚合物基体中发生甚至进一步的剥离,从而在纳米级区域和/或微米级区域附近产生大量的纳米孔。此外,由于孔位于离散区域附近,因此在孔的边界之间可以形成桥,所述桥充当内部结构“铰链”,帮助稳定网络并提高其消散能量的能力。

[0024] 通过上述技术,在聚合物材料中可以形成独特的多孔网络,以使孔在材料的给定单位体积内占据的平均体积百分比可以为约15%至约80%每立方厘米,在一些实施方案中约20%至约70%,和在一些实施方案中约30%至约60%每立方厘米材料。在这样的孔体积的情况下,材料可以具有相对低的密度,如约1.2克每立方厘米(“g/cm³”)或更低,在一些实施方案中约1.0g/cm³或更低,在一些实施方案中约0.2g/cm³至约0.8g/cm³,和在一些实施方案中约0.1g/cm³至约0.5g/cm³。多孔网络中的大部分的孔还具有“纳米级”尺寸(纳米孔),如

平均横截面尺寸为约800纳米或更小,在一些实施方案中为约5至约700纳米,和在一些实施方案中为约10至约500纳米的那些。术语“横截面尺寸”一般是指孔的特征尺寸(例如,宽度或直径),其基本上正交于其主轴(例如,长度)并且还通常基本上正交于在拉伸过程中施加的应力的方向。这样的纳米孔可以例如,占聚合物材料中的总孔体积的约15vol.%或更多,在一些实施方案中约20vol.%或更多,在一些实施方案中约30vol.%至100vol.%,和在一些实施方案中约40vol.%至约90vol.%。

[0025] 除了降低的密度,纳米多孔结构还可以向产生的聚合物材料提供多种功能益处。例如,这样的结构可以帮助限制流体通过材料的流动,并且一般是流体(例如,液态水)不可渗透的,从而允许材料表面不被水渗透。在这方面,如根据ATTCC 127-2008所测定的,聚合物材料可以具有约50厘米(“cm”)或更高,在一些实施方案中约100cm或更高,在一些实施方案中约150cm或更高和在一些实施方案中约200cm至约1000cm的相对高的静水压值。还可以实现其他有益特性。例如,产生的聚合物材料可以一般地是水蒸气可渗透的。材料对水蒸气的渗透性可以通过其相对高的水蒸气透过率(“WVTR”)来表征,所述水蒸气透过率是测量的水蒸气渗透通过材料的速率,以克每平方米每24小时($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$)的单位计。例如,如根据ASTME96/96M-12,程序B或INDA测试程序IST-70.4(01)所测定的,聚合物材料可以显示约 $300\text{g}/\text{m}^2$ -24小时或更高,在一些实施方案中约 $500\text{g}/\text{m}^2$ -24小时或更多,在一些实施方案中约 $1,000\text{g}/\text{m}^2$ -24小时或更高,以及在一些实施方案中约3,000至约15,000 g/m^2 -24小时的WVTR。聚合物材料还可以充当热屏障,其显示相对低的导热性,如约0.40瓦特每米-开尔文(“W/m-K”)或更低,在一些实施方案中约0.20W/m-K或更低,在一些实施方案中约0.15W/m-K或更低,在一些实施方案中约0.01至约0.12W/m-K,和在一些实施方案中约0.02至约0.10W/m-K。显著地,材料能够在相对低的厚度下实现这样的低导热性值,其可以允许材料具有更高层次的柔性和顺应性,以及降低其在制品中占据的空间。出于这种原因,聚合物材料还可以显示相对低的“热导纳”,其等于材料的导热性除以其厚度,并以瓦特每平方米-开尔文(“W/ m^2K ”)的单位提供。例如,材料可以显示约 $1000\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 或更低,在一些实施方案中约10至约 $800\text{W}/\text{m}^2\text{K}$,在一些实施方案中约20至约 $500\text{W}/\text{m}^2\text{K}$,和在一些实施方案中约40至约 $200\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 的热导纳。聚合物材料的实际厚度可以取决于其具体形式,但通常为约5微米至约100毫米,在一些实施方案中约10微米至约50毫米,在一些实施方案中约200微米至约25毫米。

[0026] 现在将更详细地描述本发明的各种实施方案。

[0027] I. 热塑性组合物

[0028] A. 基体聚合物

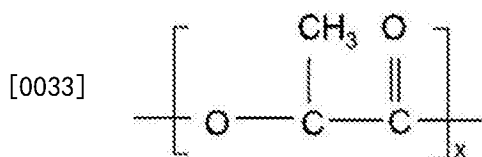
[0029] 如上所述,热塑性组合物包含其中分散微米包含物和纳米包含物添加剂的连续相。所述连续相含有一种或多种基体聚合物,所述基体聚合物通常占热塑性组合物的约60wt.%至约99wt.%,在一些实施方案中占热塑性组合物的约75wt.%至约98wt.%,和在一些实施方案中占热塑性组合物的约80wt.%至约95wt.%。用于形成所述连续相的基体聚合物的性质并非关键并且通常可使用任何适合的聚合物,如聚酯、聚烯烃、苯乙烯聚合物、聚酰胺等。例如,在某些实施方案中,可在所述组合物中使用聚酯来形成聚合物基体。各种聚酯中的任意一种通常可被使用,如脂肪族聚酯,如聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚乳酸(PLA)及其共聚物、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯(例如,聚碳酸亚乙酯)、聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、聚-3-羟基戊酸酯(PHV)、3-羟基丁酸酯与4-羟基丁酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基戊酸

酯的共聚物 (PHBV)、3-羟基丁酸酯与3-羟基己酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基辛酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基癸酸酯的共聚物、3-羟基丁酸酯与3-羟基十八烷酸酯的共聚物和基于琥珀酸酯的脂族聚合物 (例如, 聚琥珀酸亚丁酯、聚琥珀酸己二酸亚丁酯、聚琥珀酸亚乙酯等); 脂族-芳香族共聚酯 (例如, 聚己二酸对苯二酸亚丁酯、聚己二酸对苯二酸亚乙酯、聚己二酸间苯二酸亚乙酯、聚己二酸间苯二酸亚丁酯等); 芳香族聚酯 (例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等); 等等。

[0030] 在某些情况下, 热塑性组合物可含有至少一种性质上为刚性并因此具有相对高的玻璃化转变温度的聚酯。例如, 玻璃化转变温度 (“ T_g ”) 可为约0°C或更高, 在一些实施方案中为约5°C至约100°C, 在一些实施方案中为约30°C至约80°C, 在一些实施方案中为约50°C至约75°C。聚酯的熔融温度也可为约140°C至约300°C, 在一些实施方案中为约150°C至约250°C, 和在一些实施方案中为约160°C至约220°C。熔融温度可以根据ASTM D-3417采用差示扫描量热法 (“DSC”) 来测定。玻璃化转变温度可以根据ASTM E1640-09通过动态机械分析来测定。

[0031] 一种特别适合的刚性聚酯是聚乳酸, 其通常可源自乳酸的任意同分异构体的单体单元, 如左旋乳酸 (“L-乳酸”)、右旋乳酸 (“D-乳酸”)、内消旋乳酸 (meso-lactic acid) 或其混合物。单体单元也可以由乳酸的任意同分异构体的酸酐, 包括左旋丙交酯、右旋丙交酯、内消旋丙交酯 (meso-lactide) 或其混合物形成。这样的乳酸和/或丙交酯的环状二聚体也可以被采用。任意已知的聚合方法, 如缩聚或开环聚合, 均可以用来聚合乳酸。少量的扩链剂 (例如, 二异氰酸酯化合物、环氧化合物或者酸酐) 可以被采用。聚乳酸可以是均聚物或者共聚物, 如含有源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元的。虽然不要求, 源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元中之一的含量比率优选为约85摩尔%或者更高, 在一些实施方案中为约90摩尔%或者更高, 和在一些实施方案中为约95摩尔%或者更高。多种聚乳酸可以以任意百分比共混, 其中每种均具有不同的源自L-乳酸的单体单元与源自D-乳酸的单体单元之比。当然, 聚乳酸也可以与其它类型的聚合物 (例如, 聚烯烃、聚酯等) 共混。

[0032] 在一个特别的实施方案中, 聚乳酸具有以下通式结构:



[0034] 本发明中可使用的适合的聚乳酸聚合物的一个具体实例可商购自德国Krailling的Biomer, Inc., 名称为BIOMER™L9000。其它适合的聚乳酸聚合物可商购自Minnesota的Minnetonka的Natureworks LLC, (NATUREWORKS®) 或者Mitsui Chemical (LACEA™)。还有其它适合的聚乳酸被描述于第4,797,468号、第5,470,944号、第5,770,682号、第5,821,327号、第5,880,254号和第6,326,458号美国专利中。

[0035] 聚乳酸通常具有约40,000至约180,000克每摩尔, 在一些实施方案中为约50,000至约160,000克每摩尔, 和在一些实施方案中为约80,000至约120,000克每摩尔的数均分子量 (“ M_n ”)。同样, 所述聚合物还通常具有约80,000至约250,000克每摩尔, 在一些实施方案中为约100,000至约200,000克每摩尔, 和在一些实施方案中为约110,000至约160,000克每

摩尔的重均分子量 (“ M_w ”)。重均分子量与数均分子量之比 (“ M_w/M_n ”), 即“多分散性指数”也是相对低的。例如, 多分散性指数通常为约1.0至约3.0, 在一些实施方案中为约1.1至约2.0, 和在一些实施方案中为约1.2至约1.8。重均和数均分子量可以通过本领域技术人员已知的方法测定。

[0036] 如在190℃的温度和1000秒⁻¹的剪切速率下测定的, 聚乳酸也可以具有约50至约600帕秒 (Pa · s), 在一些实施方案中约100至约500Pa · s, 和在一些实施方案中约200至约400Pa · s的表观粘度。如在2160克的负载和在190℃下测定的, 聚乳酸的熔体流动速率(以干基计)也可以为约0.1至约40克每10分钟, 在一些实施方案中为约0.5至约20克每10分钟, 和在一些实施方案中为约5至约15克每10分钟。

[0037] 一些类型的净聚酯(例如, 聚乳酸)可以从周围环境中吸收水, 以至于其具有以起始聚乳酸的干重计约百万分之500至600 (“ppm”), 或者甚至更高的水分含量。水分含量可以用本领域已知的多种方式测定, 如根据ASTM D 7191-05, 例如下面所描述的。因为在熔融加工期间水的存在可以使聚酯经水解降解并降低其分子量, 所以有时候在共混之前希望干燥聚酯。在大多数的实施方案中, 例如, 希望聚酯在与微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂共混之前具有约百万分之300 (“ppm”) 或更低, 在一些实施方案中为约200ppm或者更低, 在一些实施方案中为约1至约100ppm的水分含量。聚酯的干燥可以例如在约50℃至约100℃, 和在一些实施方案中为约70℃至约80℃的温度下发生。

[0038] B. 微米包含物添加剂

[0039] 如在本文中所示, 术语“微米包含物添加剂”通常指代能够以微米级尺寸的离散区域形式分散在所述聚合物基体内的任何材料。例如, 在拉伸前, 所述区域可具有约0.05μm至约30μm、在一些实施方案中约0.1μm至约25μm、在一些实施方案中约0.5μm至约20μm, 和在一些实施方案中约1μm至约10μm的平均横截面尺寸。术语“横截面尺寸”通常指代区域的特征尺寸(例如宽度或直径), 该特征尺寸与其主轴线(例如长度)基本正交并且通常还与在拉伸过程中施加的应力的方向基本正交。尽管通常是由微米包含物添加剂形成, 但也应当理解, 微米级区域也可由微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂和/或组合物的其它组分的组合形成。

[0040] 微米包含物添加剂的具体性质不是关键的, 并且可以包括液体、半固体或固体(例如, 无定形、结晶或半结晶)。在某些实施方案中, 微米包含物添加剂在性质上是聚合的并拥有相对高的分子量, 以帮助改善热塑性组合物的熔体强度和稳定性。通常, 所述微米包含物添加剂聚合物一般不可与基体聚合物相容。以这种方式, 添加剂可以作为离散的相区域在基体聚合物的连续相内更好地分散。离散区域能够吸收由外力产生的能量, 这增加了所得到的材料的整体韧度和强度。所述区域可具有多种不同形状, 如椭圆形、球形、圆柱形、板状、管状等。在一个实施方案中, 例如, 所述区域具有大致椭圆形的形状。各区域的物理尺寸通常足够小以使当施加外部应力时穿过聚合物材料的裂纹传播减至最低限度, 但是足够大以引发微观塑性变形并且允许在颗粒包含物处和周围出现剪切区域和/或应力密集区域。

[0041] 虽然所述聚合物可以是不相混的, 但微米包含物添加剂可以选成具有与基体聚合物的溶解度参数相对类似的溶解度参数。这可以改善离散相和连续相的边界的界面相容性和物理相互作用, 并从而降低所述组合物断裂的可能性。在这方面, 基体聚合物的溶解度参数与添加剂的溶解度参数之比通常为约0.5至约1.5, 和在一些实施方案中为约0.8至约

1.2。例如,微米包含物添加剂可以具有约15至约30兆焦耳^{1/2}/m^{3/2},和在一些实施方案中约18至约22兆焦耳^{1/2}/m^{3/2}的溶解度参数,而聚乳酸可具有约20.5兆焦耳^{1/2}/m^{3/2}的溶解度参数。如本文中所述的术语“溶解度参数”是指“Hildebrand溶解度参数”,其为内聚能密度的平方根并按照以下方程计算:

$$[0042] \quad \delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

[0043] 其中:

[0044] ΔH_v = 蒸发热

[0045] R = 理想气体常数

[0046] T = 温度

[0047] V_m = 分子体积

[0048] 许多聚合物的Hildebrand溶解度参数也可得自Wyeych的Solubility Handbook of Plastics (2004),将其引入本文作为参考。

[0049] 微米包含物添加剂也可以具有某种熔体流动速率(或者粘度)来确保离散区域和所产生的孔可被适当地维持。例如,如果添加剂的熔体流动速率过高,则其倾向于不可控地流动并分散通过连续相。这导致难以维持并还可能过早断裂的薄片状、板状区域或共连续相结构。相反地,如果添加剂的熔体流动速率过低,则其倾向于聚集在一起并形成非常大的椭圆形区域,其在共混期间是难以分散的。这可能导致添加剂在整个连续相中的不均匀分布。在这方面,本发明人已经发现,微米包含物添加剂的熔体流动速率与基体聚合物的熔体流动速率之比通常为约0.2至约8,在一些实施方案中为约0.5至约6,和在一些实施方案中为约1至约5。在2160克的负载下和在190°C下测定时,微米包含物添加剂可以例如具有约0.1至约250克每10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约200克每10分钟,和在一些实施方案中为约5至约150克每10分钟的熔体流动速率。

[0050] 除了以上所述的性能以外,也可选择微米包含物添加剂的机械特性,以实现所期望的多孔网络。例如,当基体聚合物和微米包含物添加剂的共混物被施加外力时,可以在离散相区域处和周围产生应力集中(例如包括正应力或剪切应力)和剪切和/或塑性屈服区,这是因为由添加剂和基体聚合物的弹性模量的差异所引起的应力集中。较大的应力集中促进了在区域中更加集中的局域化塑性流动,这使得所述区域当被赋予应力时能够变得明显伸长。这些伸长的区域能够允许所述组合物呈现出比基体聚合物(如当基体聚合物是刚性聚酯树脂时)更加柔韧和柔软的特征。为了增强所述应力集中,可将微米包含物添加剂选成具有与基体聚合物比较相对低的杨氏弹性模量。例如,基体聚合物的弹性模量与添加剂的弹性模量之比通常为约1至约250,在一些实施方案中为约2至约100,和在一些实施方案中为约2至约50。微米包含物添加剂的弹性模量例如可以为约2至约1000兆帕(MPa),在一些实施方案中为约5至约500MPa,和在一些实施方案中为约10至约200MPa。相反,聚乳酸的弹性模量例如通常为约800MPa至约3000MPa。

[0051] 虽然可以采用具有以上所示性能的很多种微米包含物添加剂,但是这样的添加剂的特别适合的例子可以包括合成聚合物,如聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等);苯乙烯共聚物(例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯等);聚四氟乙烯;聚酯(例如,再循环聚酯、聚对苯二甲

酸乙二醇酯等)；聚醋酸乙烯酯(例如，聚(乙烯醋酸乙烯酯)、聚醋酸氯乙烯-酯等)；聚乙烯醇(例如，聚乙烯醇、聚(乙烯乙醇)等)；聚乙烯醇缩丁醛；丙烯酸树脂(例如，聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等)；聚酰胺(例如，尼龙)；聚氯乙烯；聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride)；聚苯乙烯；聚氨酯；等。适合的聚烯烃例如可以包括乙烯聚合物(例如，低密度聚乙烯("LDPE")、高密度聚乙烯("HDPE")、线性低密度聚乙烯("LLDPE")等)、丙烯均聚物(例如，间同立构、无规立构、全同立构等)、丙烯共聚物等等。

[0052] 在一个特定的实施方案中，所述聚合物为丙烯聚合物，如均聚丙烯或者丙烯共聚物。丙烯聚合物例如可以由基本上全同立构的聚丙烯均聚物或者含有等于或低于约10wt.%的其它单体(即按重量计至少约90%的丙烯)的共聚物形成。这样的均聚物可以具有约160°C至约170°C的熔点。

[0053] 在又一个实施方案中，聚烯烃可以是乙烯或丙烯与另一种 α -烯烃，如 C_3 - C_{20} α -烯烃或者 C_3 - C_{12} α -烯烃的共聚物。适合的 α -烯烃的具体实例包括1-丁烯；3-甲基-1-丁烯；3,3-二甲基-1-丁烯；1-戊烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯；具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯；乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯；1-十二碳烯；以及苯乙烯。特别希望的 α -烯烃共聚单体是1-丁烯、1-己烯和1-辛烯。这样的共聚物的乙烯或丙烯含量可以为约60摩尔%至约99摩尔%，在一些实施方案中为约80摩尔%至约98.5摩尔%，和在一些实施方案中为约87摩尔%至约97.5摩尔%。 α -烯烃的含量同样可为约1摩尔%至约40摩尔%，在一些实施方案中为约1.5摩尔%至约15摩尔%，和在一些实施方案中为约2.5摩尔%至约13摩尔%。

[0054] 用于本发明的示范性烯烃共聚物包括可以以名称EXACT™获自Texas的Houston的ExxonMobil Chemical Company的基于乙烯的共聚物。其它适合的乙烯共聚物可以以名称ENGAGE™、AFFINITY™、DOWLEX™(LLDPE)和ATTANE™(ULDPE)获自Michigan的Midland的Dow Chemical Company。其它适合的乙烯聚合物描述于Ewen等人的第4,937,299号美国专利；Tsutsui等人的第5,218,071号美国专利；Lai等人的第5,272,236号美国专利；和Lai等人的第5,278,272号美国专利。适合的丙烯共聚物也可以商购自Texas的Houston的ExxonMobil Chemical Co.，名称为VISTAMAXX™；Belgium的Feluy的Atofina Chemicals，名称为FINA™(例如，8573)；可得自Mitsui Petrochemical Industries的TAFMER™；以及可得自Michigan的Midland的Dow Chemical Co.的VERSIFY™。适合的聚丙烯均聚物也可包括Exxon Mobil 3155聚丙烯、Exxon Mobil Achieve™树脂，和Total M3661PP树脂。适合的丙烯聚合物的其它实例描述于Datta等人的第6,500,563号美国专利；Yang等人的第5,539,056号美国专利；Resconi等人的第5,596,052号美国专利。

[0055] 多种已知技术中的任一种通常都可以用于形成烯烃共聚物。例如，烯烃聚合物可以采用自由基或者配位催化剂(例如，Ziegler-Natta)来形成。优选地，烯烃聚合物可以由单中心配位催化剂，如茂金属催化剂来形成。这样的催化剂体系制备了这样的乙烯共聚物，其中共聚单体是在分子链内无规分布的并且在不同分子量的组分中都是均匀分布的。茂金属催化的聚烯烃例如描述于McAlpin等人的第5,571,619号美国专利；Davis等人的第5,322,728号美国专利；Obijeski等人的第5,472,775号美国专利；Lai等人的第5,272,236号美国专利；和Wheat等人的第6,090,325号美国专利。茂金属催化剂的实例包括双(正丁基环

戊二烯基) 二氯化钛、双(正丁基环戊二烯基) 二氯化锆、双(环戊二烯基) 氯化钪、双(茚基) 二氯化锆、双(甲基环戊二烯基) 二氯化钛、双(甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二茂钴、环戊二烯基三氯化钛、二茂铁、二氯二茂钪、异丙基(环戊二烯基-1-茚基(flourenyl)) 二氯化锆、二氯二茂钼、二茂镍、二氯二茂铋、二茂钪、二氯二茂钛、氢氯二茂锆、二氯二茂锆等。用茂金属催化剂制得的聚合物通常具有窄的分子量范围。例如茂金属催化的聚合物可以具有4以下的多分散性数值(M_w/M_n)、受控的短链支化分布、以及受控的全同立构规整度。

[0056] 无论采用何种材料,可以选择热塑性组合物中的微米包含物添加剂的相对百分率,以获得所期望的性能,而没有显著影响组合物的基体基本性能。例如,基于连续相(基体聚合物)的重量,微米包含物添加剂通常的用量为热塑性组合物的约1wt.%至约30wt.%,在一些实施方案中为约2wt.%至约25wt.%,和在一些实施方案中为约5wt.%至约20wt.%。整个热塑性组合物中的微米包含物添加剂浓度同样可以占约0.1wt.%至约30wt.%,在一些实施方案中占约0.5wt.%至约25wt.%,和在一些实施方案中占约1wt.%至约20wt.%。

[0057] C. 纳米包含物添加剂

[0058] 如本文所使用,术语“纳米包含物添加剂”通常是指能够以纳米级尺寸的离散区域的形式分散在聚合物基体内的材料。例如,在拉伸之前,区域可以具有约1至约1000纳米,在一些实施方案中约5至约800纳米,在一些实施方案中约10至约500纳米,和在一些实施方案中约20至约200纳米的平均横截面尺寸。还应理解的是,纳米级区域还可以由微米包含物和纳米包含物添加剂和/或组合物的其它组分的组合形成。纳米包含物添加剂通常采用的量基于连续相(基体聚合物(或多种基体聚合物))的重量为热塑性组合物的约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%。纳米包含物添加剂在整个热塑性组合物中的浓度同样地可以是热塑性组合物的约0.01wt.%至约15wt.%,在一些实施方案中约0.05wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.3wt.%至约6wt.%。

[0059] 只要可以形成期望的区域,则纳米包含物添加剂的具体状态或形式不是关键的。例如,在一些实施方案中,纳米包含物添加剂在室温下(例如,25°C)可以是液体或半固体形式。这样的液体可以容易地分散在基体中以形成亚稳态的分散液,然后通过降低共混物的温度急冷以保持区域尺寸。在又一个实施方案中,纳米包含物添加剂是固体形式,其可以是无定形的、结晶或半结晶的。例如,纳米包含物添加剂的性质可以是聚合的,并且具有相对高的分子量以帮助改进热塑性组合物的熔体强度和稳定性。

[0060] 为了提高其变得分散在纳米级区域中的能力,纳米包含物添加剂可以含有与一部分基体聚合物和/或微米包含物添加剂相容的极性组分。当基体聚合物或微米包含物添加剂具有极性部分,如聚酯时,这可以是特别有用的。在一个实施例中,这样的纳米包含物添加剂是官能化的聚烯烃。极性组分可以例如由一个或多个官能团提供,并且非极性组分可以由烯烃提供,纳米包含物添加剂的烯烃组分可以一般地由任意直链或支链 α -烯烃单体、源自烯烃单体的低聚物或聚合物(包括共聚物)形成,如以上所述的。

[0061] 纳米包含物添加剂的官能团可以是任何基团、分子链段和/或嵌段,其向分子提供极性组分并且与基体聚合物是不相容的。与聚烯烃不相容的分子链段和/或嵌段的实例可以包括丙烯酸酯、苯乙烯、聚酯、聚酰胺等。官能团可以具有离子性质并包括带电的金属离

子。特别适合的官能团是马来酸酐、马来酸、富马酸、马来酰亚胺、马来酰肼、马来酸酐和二胺的反应产物、甲基纳迪克酸酐、二氯马来酸酐、马来酸酰胺等。马来酸酐改性的聚烯烃特别适用于本发明。这样的改性的聚烯烃通常通过将马来酸酐接枝到聚合物主链材料上形成。这样的马来酸化的聚烯烃以名称 **Fusabond®** 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, 如 P 系列 (化学改性的聚丙烯)、E 系列 (化学改性的聚乙烯)、C 系列 (化学改性的乙烯醋酸乙烯酯)、A 系列 (化学改性的乙烯丙烯酸酯共聚物或三元共聚物) 或 N 系列 (化学改性的乙烯-丙烯、乙烯-丙烯二烯单体 (“EPDM”) 或乙烯-辛烯)。供选择地, 马来酸化的聚烯烃也以名称 **Polybond®** 得自 Chemtura Corp. 以及以名称 Eastman G 系列得自 Eastman Chemical Company。

[0062] 在某些实施方案中, 纳米包含物添加剂还可以是反应性的。这样的反应性纳米包含物添加剂的一个实施例是聚环氧化物, 其平均含有至少两个环氧乙烷环每分子。不希望受理论限制, 认为这样的聚环氧化物分子在某些条件下可以诱导基体聚合物 (例如, 聚酯) 的反应, 从而在不显著降低玻璃化转变温度的情况下改进其熔体强度。反应可以涉及链延伸、侧链支化、接枝、共聚物形成等。链延伸, 例如, 可以通过多种不同的反应途径发生。例如, 改性剂能够通过聚酯的羧基末端基团实现亲核开环反应 (酯化) 或通过羟基实现亲核开环反应 (醚化)。可以同样发生噁唑啉副反应以形成酯酰胺部分。通过这样的反应, 基体聚合物的分子量可以增加以抵消在熔融过程中通常观察到的降解。虽然期望诱导与上述基体聚合物的反应, 但本发明人已发现太多反应可以导致聚合物主链之间的交联。如果允许这样的交联进行到一定程度, 所产生的聚合物共混物可以变脆并难以加工成具有期望强度和拉伸性能的材料。

[0063] 在这方面, 本发明人已经发现具有相对低环氧官能的聚环氧化物是特别有效的, 其可以通过其“环氧当量”定量。环氧当量反映含有一分子环氧基团的树脂量, 并且其可以通过将改性剂的数均分子量除以分子中环氧基团的数量来计算。本发明的聚环氧化物通常具有约 7,500 至约 250,000 克每摩尔, 在一些实施方案中约 15,000 至约 150,000 克每摩尔, 和在一些实施方案中约 20,000 至 100,000 克每摩尔的数均分子量, 多分散指数通常为 2.5 至 7。聚环氧化物可以含有小于 50, 在一些实施方案中 5 至 45, 和在一些实施方案中 15 至 40 个环氧基团。反过来, 环氧当量可以小于约 15,000 克每摩尔, 在一些实施方案中约 200 至约 10,000 克每摩尔, 和在一些实施方案中约 500 至约 7,000 克每摩尔。

[0064] 聚环氧化物可以是直链或支链的均聚物或共聚物 (例如, 无规、接枝、嵌段等), 其包含末端环氧基团、骨架环氧乙烷单元和/或环氧侧基。用于形成这样的聚环氧化物的单体可以有所不同。在一个具体的实施方案中, 例如, 聚环氧化物含有至少一种环氧官能的 (甲基) 丙烯酸单体组分。如本文所使用, 术语“(甲基) 丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸单体, 以及其盐或酯, 如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。例如, 适合的环氧官能的 (甲基) 丙烯酸单体可以包括但不限于含有 1,2-环氧基团的那些, 如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。其他适合的环氧官能的单体包括烯丙基缩水甘油醚、乙基丙烯酸缩水甘油酯和衣康酸缩水甘油酯 (glycidyl itaconate)。

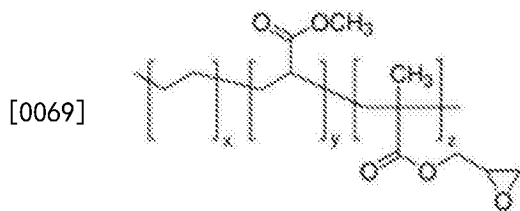
[0065] 如上所述, 聚环氧化物通常具有相对高的分子量, 以使其不仅可以导致链延伸, 还可以帮助实现期望的共混物形态。因此在 2160 克的负载和 190°C 的温度下测定的产生的聚合物的熔体流动速率通常为约 10 至约 200 克每 10 分钟, 在一些实施方案中约 40 至约 150 克每

10分钟,和在一些实施方案中约60至约120克每10分钟。

[0066] 如果期望,另外的单体还可以用于聚环氧化物以帮助实现期望的分子量。这样的单体可以变化,并包括例如,酯单体、(甲基)丙烯酸单体、烯烃单体、酰胺单体等。在一个具体的实施方案中,例如,聚环氧化物包括至少一种直链或支链 α -烯烃单体,如具有2至20个碳原子和优选地2至8个碳原子的那些。具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯;3-甲基-1-丁烯;3,3-二甲基-1-丁烯;1-戊烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯;具有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯;乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯;1-十二烯;和苯乙烯。特别期望的 α -烯烃共聚单体是乙烯和丙烯。

[0067] 另一种适合的单体可以包括非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体。这样的(甲基)丙烯酸单体的实例可以包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-乙基丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯,丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸甲基环己酯、丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基丁酯、甲基丙烯酸甲基环己酯、甲基丙烯酸肉桂酯、甲基丙烯酸巴豆酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯等,以及其组合。

[0068] 在本发明的一个具体的期望的实施方案中,所述聚环氧化物是由环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分、 α -烯烃单体组分和非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分形成的三元共聚物。例如,聚环氧化物可以是乙烯-甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,其具有以下结构:



[0070] 其中x、y和z为1或更大。

[0071] 环氧官能的单体可以使用多种已知技术形成聚合物。例如,含有极性官能团的单体可以接枝到聚合物主链上以形成接枝共聚物。这样的接枝技术在本领域是熟知的并描述于例如第5,179,164号美国专利中。在其他实施方案中,可以使用已知的自由基聚合技术,如高压反应、齐格勒-纳塔催化剂反应体系、单位点催化剂(例如,金属茂)反应体系等使含有环氧官能团的单体与单体共聚以形成嵌段或无规共聚物。

[0072] 可以选择一种或多种单体组分的相对部分以实现环氧反应性和熔体流动速率之间的平衡。更具体地,高环氧单体含量可以导致与基体聚合物的良好的反应性,但是太高的含量可以使熔体流动速率降低到这样的程度,使得聚环氧化物不利地影响聚合物共混物的熔体强度。因此,在大多数实施方案中,环氧官能的(甲基)丙烯酸单体(或多种单体)占共聚

物的约1wt.%至约25wt.%,在一些实施方案中约2wt.%至约20wt.%,和在一些实施方案中约4wt.%至约15wt.%.一种或多种 α -烯烃单体可以同样地占共聚物的约55wt.%至约95wt.%,在一些实施方案中约60wt.%至约90wt.%,和在一些实施方案中约65wt.%至约85wt.%.当采用时,其他单体组分(例如,非环氧官能的(甲基)丙烯酸单体)可以占共聚物的约5wt.%至约35wt.%,在一些实施方案中约8wt.%至约30wt.%,和在一些实施方案中约10wt.%至约25wt.%.可以用于本发明的适合的聚环氧化物中的一个具体实例以名称**LOTADER®**AX8950或AX8900商购自Arkema。例如,**LOTADER®**AX8950具有70至100g/10min的熔体流动速率且具有7wt.%至11wt.%的甲基丙烯酸缩水甘油酯单体含量、13wt.%至17wt.%的丙烯酸甲酯单体含量和72wt.%至80wt.%的乙烯单体含量。另一种适合的聚环氧化物以名称**ELVALOY®**PTW商购自DuPont,其为乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物,并且具有12g/10min的熔体流动速率。

[0073] 除了控制用于形成聚环氧化物的单体的类型和相对含量以外,还控制总重量百分比以实现期望的益处。例如,如果改性水平太低,可能不能实现熔体强度和机械特性的期望的提高。然而,本发明人还发现如果改性水平太高,处理可以由于强的分子相互作用(例如,交联)和环氧官能团引起的物理网络形成而受限。因此,基于组合物中采用的基体聚合物的重量,聚环氧化物通常采用的量为约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中约1wt.%至约3wt.%.基于组合物的总重量,聚环氧化物还可以占约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中约0.05wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约3wt.%.。

[0074] 还可以在本发明中采用其他反应性纳米包含物添加剂,如噁唑啉官能化的聚合物、氰化物官能化的聚合物等。当采用时,这样的反应性纳米包含物添加剂可以在上述针对聚环氧化物的浓度内采用。在一个具体实施方案中,可以采用噁唑啉接枝的聚烯烃,其为使用含噁唑啉环的单体接枝的聚烯烃。噁唑啉可以包括2-噁唑啉,如2-乙烯基-2-噁唑啉(例如,2-异丙烯基-2-噁唑啉)、2-脂肪烷基-2-噁唑啉(例如,可获得自油酸、亚油酸、棕榈油酸、鳕油酸、芥酸和/或花生四烯酸的乙醇酰胺)及其组合。在另一个实施方案中,例如,噁唑啉可以选自蓖麻油酸噁唑啉马来酸酯、十一基-2-噁唑啉、大豆-2-噁唑啉、蓖麻-2-噁唑啉及其组合。在又一个实施方案中,噁唑啉选自2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4,4-二甲基-2-噁唑啉及其组合。

[0075] 还可以采用纳米填料,如碳黑、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米粘土、金属纳米颗粒、纳米二氧化硅、纳米氧化铝等。纳米粘土是特别适合的。术语“纳米粘土”一般是指粘土材料的纳米颗粒(天然存在的矿物质、有机改性的矿物质或合成纳米材料),其通常具有薄片结构。纳米粘土的实例包括,例如,蒙脱石(2:1层状蒙皂石粘土结构)、膨润土(主要由蒙脱石形成的层状硅酸铝)、高岭土(具有板状结构和经验式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的1:1铝硅酸盐)、埃洛石(具有管状结构和经验式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的1:1铝硅酸盐)等。适合的纳米粘土的实例是**Cloisite®**,其为蒙脱石纳米粘土并可商购自Southern Clay Products, Inc.合成纳米粘土的其他实例包括但不限于混合金属氢氧化物纳米粘土、层状双氢氧化物纳米粘土(例如,海泡石)、锂皂石、水辉石、皂石、indonite等。

[0076] 如果期望,纳米粘土可以包含表面处理以帮助改进与基体聚合物(例如,聚酯)的

相容性。表面处理可以是有机或无机的。在一个实施方案中,采用通过有机阳离子与粘土的反应获得的有机表面处理。适合的有机阳离子可以包括,例如,能够与粘土交换阳离子的有机季铵化合物,如二甲基双[氢化牛脂]氯化铵(2M2HT)、甲基苄基双[氢化牛脂]氯化铵(MB2HT)、氯化甲基三[氢化牛脂烷基](M3HT)等。市售有机纳米粘土的实例可以包括,例如, **Dellite®43B** (Laviosa Chimica of Livorno, Italy), 其为用二甲基苄基氢化牛脂铵盐改性的蒙脱石粘土。其他实例包括 **Cloisite® 25A** 和 **Cloisite® 30B** (Southern Clay Products) 和 **Nanofil 919** (**SüdChemie**)。如果期望,纳米填料可以与载体树脂共混以形成色母粒,其提高添加剂与组合物中的其他聚合物的相容性。特别适合的载体树脂包括,例如,聚酯(例如,聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯等);聚烯烃(例如,乙烯聚合物、丙烯聚合物等);等等,如以上更详细地描述的。

[0077] 在本发明的某些实施方案中,多种纳米包含物添加剂可以组合使用。例如,第一纳米包含物添加剂(例如,聚环氧化物)可以平均横截面尺寸为约50至约500纳米,在一些实施方案中约60至约400纳米,和在一些实施方案中约80至约300纳米的区域的形式分散。第二纳米包含物添加剂(例如,纳米填料)还可以比第一纳米包含物添加剂更小的区域,如平均横截面尺寸为约1至约50纳米,在一些实施方案中约2至约45纳米,和在一些实施方案中约5至约40纳米的区域的形式分散。当采用时,第一和/或第二纳米包含物添加剂通常基于连续相(基体聚合物)的重量占热塑性组合物的约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中约0.1wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.5wt.%至约5wt.%。第一和/或第二纳米包含物添加剂在整个热塑性组合物中的浓度可以同样地为热塑性组合物的约0.01wt.%至约15wt.%,在一些实施方案中约0.05wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中约0.1wt.%至约8wt.%。

[0078] D. 其它组分

[0079] 为各种不同原因,可在该组合物中应用多种不同的配料。例如,在一个具体实施方案中,可在该热塑性组合物中应用界面改性剂以帮助降低微米包含物添加剂与基体聚合物之间的摩擦和连通程度,并因此增强剥离的程度和均匀性。以这种方式,所述孔可以更加均匀的方式遍布在组合物中。改性剂可以在室温(例如25°C)下呈液体或半固体形式,以使得该改性剂具有相对低的粘度,以允许其更容易被结合到该热塑性组合物中并容易转移至该聚合物表面。在这方面,该界面改性剂的运动粘度通常为约0.7至约200厘沱("cs"),在一些实施方案中为约1至约100cs,和在一些实施方案中为约1.5至约80cs,它们是在40°C下测得。此外,该界面改性剂还通常是疏水的,以使其对微米包含物添加剂具有亲和力,以例如导致在基体聚合物与该添加剂之间的界面张力的改变。认为通过降低在基体聚合物和微米包含物添加剂间的界面处的物理力,该改性剂的低粘度疏水性可帮助促进剥离。如在本文中所示,术语“疏水的”通常是指具有约40°或更大,且在一些情况下为60°或更大的空气中水的接触角的材料。相反,“亲水的”通常是指具有小于约40°的空气中水的接触角的材料。用于测量接触角的一种适合的测试是ASTM D5725-99 (2008)。

[0080] 适合的疏水性低粘度界面改性剂可例如包括硅酮、硅酮-聚醚共聚物、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、亚烷基二醇类(例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁烯等)、链烷二醇(例如1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6己二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环

己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等)、胺氧化物(例如辛基二甲基氧化铵)、脂肪酸酯等。一种特别适合的界面改性剂是聚醚多元醇,其例如可以从巴斯夫公司以商标名 **PLURIOL®** WI 商业购得。另一种适合的改性剂是部分可再生酯,其例如可以从 Hallstar 以商标名 **HALLGREEN®** IM 商业购得。

[0081] 当采用时,该界面改性剂基于连续相(基体聚合物)的重量可占热塑性组合物的约 0.1wt.% 至约 20wt.%, 在一些实施方案中约 0.5wt.% 至约 15wt.%, 以及在一些实施方案中约 1wt.% 至约 10wt.%。同样地,该界面改性剂在整个热塑性组合物中的浓度为约 0.05wt.% 至约 20wt.%, 在一些实施方案中为约 0.1wt.% 至约 15wt.%, 以及在一些实施方案中为约 0.5wt.% 至约 10wt.%。

[0082] 当按照上述量被应用时,该界面改性剂具有这样的特性,即该特性能够使其容易转移至聚合物的表面并且在不扰乱热塑性组合物的整体熔融特性的情况下促进剥离。例如,该界面改性剂通过降低其玻璃化转变温度,通常不会对聚合物产生增塑作用。完全相反地,本发明人已经发现,热塑性组合物的玻璃化转变温度可与初始的基体聚合物基本相同。在这方面,组合物的玻璃化转变温度与基体聚合物的玻璃化转变温度之比通常为约 0.7 至约 1.3, 在一些实施方案中为约 0.8 至约 1.2, 以及在一些实施方案中为约 0.9 至约 1.1。该热塑性组合物例如可具有约 35°C 至约 80°C, 在一些实施方案中约 40°C 至约 80°C, 以及在一些实施方案中约 50°C 至约 65°C 的玻璃化转变温度。该热塑性组合物的熔体流动速率也可以与基体聚合物的熔体流动速率相似。例如,该组合物的熔体流动速率(以干基计)可以为约 0.1 至约 70 克每 10 分钟, 在一些实施方案中为约 0.5 至约 50 克每 10 分钟, 以及在一些实施方案中为约 5 至约 25 克每 10 分钟, 它们是在 2160 克的负载和 190°C 的温度下测得的。

[0083] 也可应用增容剂以改善区域与基体之间的界面粘附并降低区域与基体之间的界面张力,从而允许在混合过程中形成较小的区域。适合的增容剂的例子例如可以包括用环氧基树脂或马来酸酐化学部分官能化的共聚物。马来酸酐增容剂的一个例子是马来酸酐接枝聚丙烯,其可从 Arkema 以商品名 Orevac™ 18750 和 Orevac™ CA 100 商业购得。基于连续相基体的重量,当被应用时,该增容剂可占该热塑性组合物的约 0.05wt.% 至约 10wt.%, 在一些实施方案中约 0.1wt.% 至约 8wt.%, 以及在一些实施方案中 0.5wt.% 至约 5wt.%。

[0084] 也可在该热塑性组合物中应用的其它适合的材料,如催化剂、抗氧化剂、稳定剂、表面活性剂、蜡、固体溶剂、填料、成核剂(例如碳酸钙等)、微粒和其它材料被加入以增强该热塑性组合物的加工性能和机械性能。然而,本发明的一个有益方面是可在不需要各种传统添加剂如发泡剂(例如氯氟烃、氢氯氟烃、烃类、二氧化碳、超临界二氧化碳、氮气等)和增塑剂(例如固体或半固体聚乙二醇)的情况下提供出良好的性能。事实上,该热塑性组合物通常可以是不含发泡剂和/或增塑剂的。例如,发泡剂和/或增塑剂在热塑性组合物中存在的量可以为不多于约 1wt.%, 在一些实施方案中为不多于约 0.5wt.%, 以及在一些实施方案中为约 0.001wt.% 至约 0.2wt.%。进一步地,由于所产生的组合物的如在下方更详细描述应力发白性能,所述所产生的组合物可以在无需传统颜料如二氧化钛的情况下获得不透明颜色(例如白色)。例如,在某些实施方案中,颜料可以以热塑性组合物的不多于约 1wt.%, 在一些实施方案中不多于约 0.5wt.%, 以及在一些实施方案中为约 0.001wt.% 至约 0.2wt.% 的量存在。

[0085] II. 共混

[0086] 在组合物中引发孔之前,通常采用多种不同已知技术中的任意一种将组分共混在一起。例如,在一个实施方案中,组分可以被单独提供或组合提供。例如,所述组分可首先被干混在一起以形成基本均匀的干燥混合物,并且它们也可被同时或陆续供应至分散混合所述材料的熔融加工装置内。可采用分批次的和/或连续的熔融加工技术。例如,可利用混合机/捏合机、班布里混合机、法劳连续混合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、滚碎机等来共混和熔融处理这些材料。特别适合的熔融加工装置可以是同向双螺杆挤出机(例如可从新泽西州拉姆齐城的Werner&Pfleiderer公司获得的ZSK-30挤出机或从英国Stone的Thermo Electron公司获得的Thermo Prism™USALAB 16挤出机)。这样的挤出机可包括进料口和通风口并提供高强度分布和分散的混合。例如,组分可被供给至该双螺杆挤出机的相同或不同的进料口并熔融混合以形成基本均匀的熔融混合物。如果需要,其它添加剂也可被注入到该聚合物熔体中和/或在沿挤出机长度的不同位置处被单独供给至该挤出机中。

[0087] 无论选用何种具体加工技术,所产生的熔融共混组合物通常包含如上所述的微米包含物添加剂的微米级区域和纳米包含物添加剂的纳米级区域。可控制剪变/压力程度和热量来确保充分分散,但不会高到不利地降低区域尺寸以使得它们不能实现期望性能的程度。例如,共混通常在约180°C至约300°C,在一些实施方案中为约185°C至约250°C,在一些实施方案中为约190°C至约240°C的温度下进行。同样,在熔融加工过程中的表观剪切速率的范围为从约10秒⁻¹至约3000秒⁻¹,在一些实施方案中为50秒⁻¹至约2000秒⁻¹,以及在一些实施方案中为100秒⁻¹至约1200秒⁻¹。表观剪切速率可以等于 $4Q/\pi R^3$,其中,Q是聚合物熔体的体积流动速率("m³/s"),且R为熔融聚合物所流动经过的毛细管(例如挤出机模头)的半径("m")。当然,也可控制其它变量,如与生产速率成反比的在熔融加工过程中的停留时间,以获得期望程度的均质性。

[0088] 为了获得期望的剪切条件(例如速率、停留时间、剪切速率、熔融加工温度等),挤出机螺杆的速率可在一定范围内选择。通常,由于额外的机械能输入该系统中,随着螺杆速率的增加,可观察到产品温度的增加。例如,螺杆速率可以是约50至约600转每分钟("rpm"),在一些实施方案中为约70至约500rpm,以及在一些实施方案中为约100至约300rpm。这可在不负面影响到所产生的区域尺寸的情况下产生用于分散微米包含物添加剂的足够高的温度。熔体剪切速率,以及还有添加剂被分散的程度也可通过在挤出机的混合部中应用一个或多个分布式和/或分散式混合元件来得到增加。用于单螺杆挤出机的适合的分布式混合机例如可包括Saxon混合机,Dulmage混合机、Cavity Transfer混合机等。同样,适合的分散式混合机可包括Blister ring混合机、Leroy/Maddock混合机、CRD混合机等。如在本领域内公知的那样,可通过在圆筒中使用导致聚合物熔体折叠和再取向的销钉来进一步改善所述混合,例如在Buss Kneader挤出机、Cavity Transfer混合机和Vortex Intermeshing Pin (VIP)混合机中所使用的那些。

[0089] III. 孔引发

[0090] 一经共混,通过机械拉伸组合物引入多孔网络结构。拉伸可以在任何方向上发生,如纵向(例如,机器方向)、横向(机器方向横向)以及其组合。为了进行期望的拉伸,热塑性组合物可以形成前体形状,拉伸,之后转化成期望的材料(例如,膜、纤维等)。在一个实施方案中,前体形状可以是厚度为约1至约5000微米,在一些实施方案中约2至约4000微米,在一些实施方案中约5至约2500微米,和在一些实施方案中约10至约500微米的膜。作为形成前

体形状的供选择的方案,热塑性组合物还可以当其成形为聚合物材料的期望的形式时被原位拉伸。在一个实施方案中,例如,热塑性组合物可以当其形成膜或纤维时被拉伸。

[0091] 无论如何,可以采用各种机械拉伸技术。例如,一种适合的机械拉伸技术是轧辊工艺,其中材料穿过在两个辊之间限定出的辊隙,所述辊的至少一个是可转动的。在一个实施方案中,所述辊的至少一个包含凸起的压花元件的图案,其可以产生在材料中的局部变形。另一个辊可以同样地是有图案的或光滑的(例如,砧辊)。如果变形区域受到的应力在空化屈服应力以上的水平,则这些区域可以形成初始孔。当经历另外的拉伸应力时,孔区域的尺寸将在剩余材料空化前增大。可以选择性地控制总压花图案以实现期望的孔形成。在一个实施方案中,例如,选择这样的压花图案,其中一个或多个元件的纵轴线(沿元件中心线的最长尺寸)相对于弹性膜的机器方向(“MD”)倾斜。例如,一个或多个压花元件可以相对于聚合物材料的机器方向约 30° 至约 150° ,在一些实施方案中约 45° 至约 135° ,和在一些实施方案中约 60° 至约 120° 定向。以这种方式,压花元件将在基本上垂直于其移动的方向上向材料提供相对大的表面。这增加了剪切应力所施加的区域,并且这又促进了孔形成。压花元件的图案一般地如此选择以使聚合物材料具有低于约50% (如通过常规光学显微方法测定的),和在一些实施方案中低于约30%的总压花区域。

[0092] 另一种适合的轧辊工艺涉及沟纹辊的使用,聚合物材料通过其能够前进。例如,参照图1-2,示出了沟纹辊拉伸工艺的一个实施方案,其中聚合物材料40(图2)可以使用与砧辊84啮合的卫星辊82来机械拉伸。具体地,聚合物材料40穿过在每个卫星辊82和砧辊84之间形成的辊隙,以使聚合物材料40在机器方向横向上(渐进地)机械拉伸。卫星辊82和砧辊84包括在机器方向横向上横穿沟纹辊放置的多个脊83,其限定多个沟85。沟85一般地垂直于材料的拉伸方向定向。换言之,沟85在机器方向上定向以在机器方向横向上拉伸聚合物材料40。沟85可以同样地在机器方向横向上定向以在机器方向上拉伸聚合物材料40。卫星辊82的脊83与砧辊84的沟85互相啮合,并且卫星辊82的沟85与砧辊84的脊83互相啮合。

[0093] 沟85和脊83的尺寸和参数可以对辊82和84提供的孔引发程度具有显著影响。例如,辊上包含的沟85的数量可以一般地为约3至15个沟每英寸,在一些实施方案中约5至12个沟每英寸,和在一些实施方案中约5至10个沟每英寸。沟85还可以具有特定深度“D”,其一般地为约0.25至约1.0厘米,和在一些实施方案中约0.4至约0.6厘米。此外,沟85之间的峰间距离“P”通常为约0.1至约0.9厘米,和在一些实施方案中约0.2至约0.5厘米。此外,沟85和脊83之间的沟辊啮合距离“E”可以高达约0.8厘米,和在一些实施方案中约0.15至约0.4厘米。

[0094] 除了使用辊隙以外,还可以利用辊自身的转动速度帮助影响期望程度的机械应力。例如,在一个实施方案中,材料在渐进地拉伸材料的一系列辊上方通过。实现这样的拉伸的一种这样的适合的方法是通过使用机器方向定向器(“MDO”)。MDO单元通常具有多个辊(例如,5至8个),其可以在机器方向上渐进地拉伸聚合物材料。材料可以在单个或多个独立的拉伸操作中拉伸。应注意,MDO装置中的一些辊可以不以逐渐更高的速度运行。为了以上述方式拉伸材料,通常期望MDO的辊是未经加热的。然而,如果期望,一个或多个辊可以加热至轻微的程度以促进拉伸过程,只要组合物的温度保持在上述范围以下即可。

[0095] 当然,应懂得的是,绝不需要可转动的辊来机械拉伸聚合物材料。例如,可以采用模拉伸来机械拉伸材料。在典型的模拉伸工艺中,材料最初挤出成前体形状(例如,型材)并

急冷。然后在固态下通过会聚模头机械拉伸前体。一种特别适合的模拉伸工艺是拉挤成型，在所述拉挤成型过程中，拉伸或牵拉材料通过模头以形成由模头的形状确定的设计的型材或形状。除了模拉伸以外，还可以采用其他机械拉伸技术，如冲压、板材拉深等。例如，在一个实施方案中，可以采用板材拉深，如拉幅机拉伸、制动拉伸等。例如，在一个具体的实施方案中，聚合物材料可以以板材的形式使用机械、电、液压或气动制动组件机械拉伸。制动组件可以包括材料初始放置的表面、夹杆和升高以在材料中产生弯曲的压弯构件。更具体地，制动组件可以包括多个一般的c形元件，其各自提供用于接收聚合物材料的相对的夹持表面。此外，可以采用插座连接以可操作地支撑用于弯曲放置在夹持表面之间的材料的压弯构件。插座连接一般地包括彼此滑动啮合或通过销铰连接互相连接的凸形部分和凹形部分。这样的制动组件在本领域中是已知的并且更详细地描述在Break的第4,282,735号、Break的第4,557,132号和Chubb的第6,389,864号美国专利中。

[0096] 用于机械拉伸聚合物材料的又一种技术涉及流体介质(例如,气体)的使用,以向材料赋予期望程度的能量和应力。例如,一种这样的方法是抽吸,其通常涉及使用吹出的空气来拉伸材料。例如,可以采用纤维拉伸抽吸器,如第3,802,817号和第3,423,255号美国专利显示的类型线性纤维抽吸器。纤维拉伸抽吸器一般地包括细长的垂直通道,从通道侧进入并向下流过该通道的抽吸空气拉伸纤维通过所述通道。加热器或鼓风机可以提供抽吸空气,其导致纤维拉伸或变细。

[0097] 无论采用何种具体技术,聚合物材料通常(例如,在机器方向上)拉伸到约1.1至约3.5,在一些实施方案中约1.2至约3.0,和在一些实施方案中约1.3至约2.5的拉伸比。拉伸比可以通过用拉伸的材料长度除以其在拉伸之前的长度来测定。拉伸速率也可以不同以帮助实现期望的特性,如约5%至约1500%每分钟变形,在一些实施方案中约20%至约1000%每分钟变形,和在一些实施方案中约25%至约850%每分钟变形。

[0098] 以上述方式的机械拉伸可以导致具有“纳米级”尺寸的孔(纳米孔)的形成,如平均横截面尺寸为约800纳米或更小,在一些实施方案中约5至约250纳米,和在一些实施方案中约10至约100纳米的孔。在拉伸过程中还可以在微米级区域处和微米级区域周围形成微米孔,所述微米孔的平均横截面尺寸为约0.5至约30微米,在一些实施方案中约1至约20微米,和在一些实施方案中约2微米s至约15微米。微米孔和/或纳米孔可以具有任何规则或不规则的形状,如球形、细长的等。在某些情况下,微米孔和/或纳米孔的轴向尺寸可以比横截面尺寸更大,以使长径比(轴向尺寸与横截面尺寸之比)为约1至约30,在一些实施方案中约1.1至约15,和在一些实施方案中约1.2至约5。“轴向尺寸”是在长轴方向上的尺寸(例如,长度),其通常在拉伸的方向上。

[0099] 本发明人还已经发现孔(例如,微米孔、纳米孔或二者)可以基本均质的方式在整个材料中分布。例如,孔可以分布在列中,所述列在通常与施加应力的方向垂直的方向上定向。这些列可以一般地在材料的整个宽度上彼此平行。不旨在被理论限制,认为这样的均质分布的多孔网络的存在可以导致高耐热性以及良好的机械特性(例如,在负载和冲击强度下的能量消散)。这与用于产生孔的常规技术完全相反,所述常规技术涉及发泡剂的使用,其倾向于产生不受控的孔分布和差的机械特性。显著地,通过上述方法形成多孔网络不会必然导致材料的横截面尺寸(例如,宽度)的实质变化。换言之,材料不是大幅度颈缩的,这可以允许材料保持更高度的强度特性。

[0100] 除了形成多孔网络以外,机械拉伸还可以显著增加微米级区域的轴向尺寸,以使其具有一般地线性的、细长的形状。例如,细长的微米级区域可以具有比拉伸前的区域的轴向尺寸大约10%或更多,在一些实施方案中约20%至约500%和在一些实施方案中约50%至约250%的平均轴向尺寸。拉伸后的轴向尺寸例如可以为约0.5至约250微米,在一些实施方案中为约1至约100微米,在一些实施方案中为约2至约50微米,和在一些实施方案中为约5至约25微米。所述微米级区域也可以相对薄并因此具有小的横截面尺寸。例如,横截面尺寸可以为约0.05至约50微米,在一些实施方案中为约0.2至约10微米,和在一些实施方案中为约0.5至约5微米。这可以导致微米级区域的长径比(轴向尺寸与横截面尺寸之比)为约2至约150,在一些实施方案中为约3至约100,和在一些实施方案中为约4至约50。

[0101] 由于多孔和细长的区域结构,本发明人已发现,当在纵向上拉伸时,所产生的聚合物材料在体积上可以均匀膨胀,这是通过根据以下方程确定的低的“泊松(Poisson)系数”来体现的:

[0102] 泊松系数 = $-E_{\text{横向}}/E_{\text{纵向}}$

[0103] 其中 $E_{\text{横向}}$ 是材料的横向变形, $E_{\text{纵向}}$ 是材料的纵向变形。更具体地,材料的泊松系数可以接近0或甚至是负的。例如,材料的泊松系数可以为约0.1或更低,在一些实施方案中为约0.08或更低,和在一些实施方案中为约-0.1至约0.04。当泊松系数为0时,材料在纵向上膨胀时在横向上没有收缩。当泊松系数为负数时,材料在纵向上被拉伸时材料的横向或侧向尺寸也膨胀。因此,当具有负的泊松系数的材料在纵向上拉伸时,可以展示宽度上的增加,这可以导致横向上的增加的能量吸收。

[0104] 如果期望,本发明的聚合物材料可以在拉伸之前和/或之后经历一个或多个另外的处理步骤。这样的处理的实例包括例如,沟辊拉伸、压花、涂覆等。在某些实施方案中,聚合物材料还可以退火以帮助确保其保持期望的形状。退火通常发生在聚合物基体的玻璃化转变温度或以上,如约40°至约120°C,在一些实施方案中约50°C至约100°C,和在一些实施方案中约70°C至约90°C。还可以使用任意多种已知技术表面处理聚合物材料,以改进其特性。例如,高能束(例如,等离子体、x射线、电子束等)可以用于去除或降低任何皮层,以改变表面极性、孔隙率、形貌,以脆化表层等。如果期望,这样的表面处理可以在拉伸热塑性组合物之前和/或之后使用。

[0105] IV. 制品

[0106] 本发明的聚合物材料根据具体应用可以一般地具有多种不同的形式,如膜、纤维材料、模塑制品、型材等,以及其复合材料和层压材料。在一个实施方案中,例如,聚合物材料为膜或膜层的形式。多层膜可以包含两(2)层至十五(15)层,和在一些实施方案中,三(3)至十二(12)层。这样的多层膜通常含有至少一个基层和至少一个另外的层(例如,皮层),但是可以包含任意数量的期望的层。例如,多层膜可以由基层和一个或多个皮层形成,其中基层和/或皮层(或多个皮层)由本发明的聚合物材料形成。然而,应懂得,其他聚合物材料也可以用于基层和/或皮层(或多个皮层),如聚烯烃聚合物。

[0107] 膜的厚度可以相对小以提高柔性。例如,膜可以具有约1至约200微米,在一些实施方案中约2至约150微米,在一些实施方案中约5至约100微米,和在一些实施方案中约10至约60微米的厚度。尽管具有这样小的厚度,膜还是能够在使用过程中保留良好的机械特性。例如,膜可以是相对易延展的。表示膜的延展性的一个参数是膜在其断裂点处的伸长百分

率,如通过应力应变曲线所测定的,所述应力应变曲线如在23℃根据ASTM标准D638-10获得的。例如,膜在机器方向(“MD”)上的断裂伸长百分率可以是10%或更大,在一些实施方案中约50%或更大,在一些实施方案中约80%或更大,和在一些实施方案中约100%至约600%。同样地,膜在机器方向横向(“CD”)上的断裂伸长百分率可以是约15%或更大,在一些实施方案中约40%或更大,在一些实施方案中约70%或更大,和在一些实施方案中约100%至约400%。表示延展性的另一个参数是膜的拉伸模量,其等于拉伸应力与拉伸应变之比,并且由应力-应变曲线的斜率测定。例如,膜通常显示约2500兆帕(“MPa”)或更低,在一些实施方案中约2200MPa或更低,在一些实施方案中约50MPa至约2000MPa,和在一些实施方案中约100MPa至约1000MPa的MD和/或CD拉伸模量。拉伸模量可以在23℃下根据ASTM D638-10测定。

[0108] 虽然膜是可延展的,其仍然可以相对强。表示膜的相对强度的一个参数是极限抗拉强度,其等于在如根据ASTM标准D638-10获得的应力-应变曲线中获得的峰值应力。例如,膜可以显示约5至约65MPa,在一些实施方案中约10MPa至约60MPa,和在一些实施方案中约20MPa至约55MPa的MD和/或CD峰值应力。膜还可以显示约5MPa至约60MPa,在一些实施方案中约10MPa至约50MPa,和在一些实施方案中约20MPa至约45MPa的MD和/或CD断裂应力。峰值应力和断裂应力可以在23℃下根据ASTM D638-10测定。

[0109] 除了膜以外,聚合物材料还可以是纤维材料或纤维材料的层或组件的形式,其可以包括单个短纤维或纤丝(连续纤维),以及由这样的纤维形成的纱线、织物等。纱线可以包括例如,缠绕在一起的多个短纤维(“捻纱”)、铺放在一起而未缠绕的纤丝(“无捻纱”)、具有一定程度的缠绕的铺放在一起的纤丝、缠绕或未缠绕的单个纤丝(“单丝”)等。纱线可以具有特定结构或不具有特定结构。适合的织物可以同样地包括例如,织造织物、编织织物、非织造织物(例如,纺粘纤网、熔喷纤网、粘合梳理纤网、湿法纤网、气流法纤网、共成形纤网、水刺纤网等)等。

[0110] 由热塑性组合物形成的纤维可以一般地具有任何期望的构型,包括单组分和多组分(例如,皮-芯构型、并排构型、分割的饼构型、海中岛构型等等)。在一些实施方案中,纤维可以含有一种或多种另外的聚合物作为组分(例如双组分)或者成分(例如双成分),以进一步提高强度和其它机械性能。例如,热塑性组合物可以构成皮/芯双组分纤维的皮组分,而另外的聚合物可以构成芯组分,或者反之亦然。所述另外的聚合物可以是热塑性聚合物,如聚酯,例如聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯等等;聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等等;聚四氟乙烯;聚醋酸乙烯酯;聚醋酸氯乙酯;聚乙烯醇缩丁醛;丙烯酸树脂,如聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等等;聚酰胺,如尼龙;聚氯乙烯;聚偏二氯乙烯;聚苯乙烯;聚乙烯醇;和聚氨酯。

[0111] 当采用时,纤维在施加应变时可以变形,而不是断裂。所述纤维因此可以继续作为负载承重部件起作用,即使在所述纤维已经展示出显著伸长之后。在这方面,本发明的纤维能够展示出改善的“峰值伸长性能”,即纤维在其峰值负载时的伸长百分率。例如,本发明的纤维可以展示出约50%或更高,在一些实施方案中约100%或更高,在一些实施方案中约200%至约1500%,和在一些实施方案中约400%至约800%的峰值伸长率,例如在23℃下按照ASTM D638-10测定的。这样的伸长率对于具有各种各样的平均直径的纤维而言均可以实现,所述平均直径例如为约0.1至约50微米,在一些实施方案中为约1至约40微米,在一些实

实施方案中为约2至约25微米,和在一些实施方案中约5至约15微米。

[0112] 虽然具有在应变下延伸的能力,但是本发明的纤维也可以保持相对的强。例如,所述纤维可以展示出约25至约500兆帕("MPa"),在一些实施方案中约50至约300MPa,和在一些实施方案中约60至约200MPa的峰值拉伸应力,例如在23℃下按照ASTM D638-10测定。表示本发明的纤维的相对强度的另一个参数是“韧度(tenacity)”,其表示纤维的拉伸强度(表达为力每单位线密度)。例如,本发明的纤维可以具有约0.75至约6.0克力("gf")每旦尼尔,在一些实施方案中约1.0至约4.5gf每旦尼尔,和在一些实施方案中为约1.5至约4.0gf每旦尼尔的韧度。纤维的旦尼尔可以根据希望的应用而变化。通常地,将纤维形成为具有小于约6,在一些实施方案中小于约3,和在一些实施方案中约0.5至约3的旦尼尔每根纤丝(即,等于以克计每9000米纤维的质量的线密度单位)。

[0113] 由于其独特和有益的特性,所产生的本发明的聚合物材料很好地适用于多种不同类型的制品中,如吸收性制品、包装膜、屏障膜、医疗产品(例如,手术衣、手术单、面罩、盖头、手术帽、鞋套、灭菌包、保温毯、电热垫等)等等。例如,聚合物材料可以加入能够吸收水或其它流体的“吸收性制品”中。一些吸收性制品的实例包括但不限于,个人护理吸收性制品,如尿布、训练裤、吸收性内裤、失禁制品、女性卫生产品(如卫生巾)、游泳衣、婴儿揩巾、手套揩巾等等;医用吸收性制品,如手术衣、开窗术材料、衬垫、床垫、绷带、吸收性帘和医用揩巾;食品用揩巾;服装制品;小袋等等。适用于形成这样的制品的材料和方法对于本领域技术人员而言是熟知的。吸收性制品例如通常包括基本上液体不可渗透层(如外罩)、液体可渗透层(如身体侧内衬、涌流层等)和吸收芯。在一个实施方案中,例如,聚合物材料可以是纤维材料的形式(例如,非织造纤网)并用来形成吸收性制品的外罩。如果期望,可将无纺纤网层压至或者蒸汽可渗透或者蒸汽不可渗透的液体不可渗透膜。聚合物材料可以同样地为用于吸收性制品的膜的形式,如外罩的液体不可渗透膜,其或者是蒸汽可渗透的,或者是蒸汽不可渗透的。

[0114] 聚合物材料还可以用于多种其他类型的制品。非限定性实例包括例如,用于制冷装置的保温材料(例如,冰箱、冷冻机、自动贩卖机等);汽车部件(例如,前座和后座、头靠、扶手、车门、后窗台板/杂物箱、方向盘和内部装饰、仪表盘等);建筑板和型材(例如,屋顶、墙洞、地板下等);服装(例如,外套、衬衫、裤子、手套、围裙、工作服、鞋、靴子、头饰、鞋垫等);家具和寝具(例如,睡袋、被子等);流体储存/转移系统(例如,用于液体/气体烃、液氮、氧、氢或原油的管子或油轮);极端环境(例如,水下或太空中);餐饮产品(例如,杯子、杯架、盘子等);容器和瓶子;等等。聚合物材料还可以用于“服装”,其通常旨在包括成型以贴合身体的部分的任何制品。这样的制品的实例包括但不限于,服装(例如,衬衫、裤子、牛仔裤、休闲裤、裙子、外套、运动服、运动装、有氧运动装和运动服装、泳装、自行车服或短裤、泳衣/游泳衣、赛车服、潜水服、紧身衣等)、鞋袜(例如,鞋、袜子、靴子等)、防护服(例如,消防衣)、服装配件(例如,皮带、文胸带、侧幅、手套、针织品、裹腿、矫形架)、内衣(例如,内裤、T恤等)、紧身服装、垂褶服装(例如,短裙缠腰布、宽袍、斗篷、宽大外衣、披肩等)等等。

[0115] 聚合物材料可以在任何具体应用中用于多种制品。例如,当考虑汽车应用时,聚合物材料可以用于纤维制品或用作固体模型。以举例的方式,聚合物材料的纤维可以有益地用于可以提高车辆的舒适度和/或美感的制品(例如,遮阳板的覆盖物和/或衬套(padding),扬声器外壳和覆盖物,座套,座椅滑动助剂和座套的背衬,地毯和地毯加固,包

括地毯底布、汽车脚垫和汽车脚垫的背衬,安全带的覆盖物和安全带锚座,行李箱地板覆盖物和衬垫,行李架隔板,顶蓬贴面和背衬,装潢背衬、一般装饰织物等),可以提供一般的隔温和/或隔音的材料(例如,柱填料、门饰板垫、引擎盖衬垫、一般的隔音和保温材料、消声器包裹物、车身零件、窗户、大厅屋顶和天窗、轮胎加固件等),和过滤/发动机材料(例如,燃料滤清器、机油滤清器、电池隔板、空调滤清器、隧道传输材料、燃料罐等)。

[0116] 固体模型包括可以用于加强汽车安全部件的聚合物材料。例如,聚合物材料可以包括在被动安全部件中,如车辆后部、前部和/或侧面上的撞击缓冲区;包括在汽车的安全元件内,作为气囊或方向盘的部件(例如,可拆卸的驾驶杆);作为货物栅栏;或作为行人安全系统的部件(例如,作为保险杆、引擎盖、窗框等的部件)。

[0117] 聚合物材料的低密度可以在汽车应用中提供轻量化益处。例如,聚合物材料可以汽车的结构部件,包括但不限于,引擎盖、保险杆和/或保险杆支架、行李箱盖和/或隔室以及车辆的车身底座。

[0118] 聚合物材料的这样的广泛应用适用于各种领域,并且不旨在以任何方式限于汽车工业。例如,聚合物材料可以在任意适合的应用中用于运输业,包括但不限于,航空航天应用(例如,飞机、直升机、空间运输、军事航天设备等),海上应用(船艇、舰船、休闲车),火车,等等。聚合物材料可以任何期望的方式用于运输应用中,例如,用于纤维制品或固体模型、美学应用、隔热/隔音、过滤和/或发动机部件、安全部件等中。

[0119] 参照以下实施例可以更好地理解本发明。

[0120] 试验方法

[0121] 传导性能:

[0122] 热导率(W/mK)和热阻(m^2K/W)根据ASTM E-1530-11(“用保护的热流计技术的材料抵抗热传输性”)使用Anter Unitherm Model 2022测试仪确定。目标测试温度是25°C且所施加的负载是0.17MPa。在测试之前,所述样品在23°C($\pm 2^\circ C$)的温度和50%($\pm 10\%$)的相对湿度下适应40+小时。热导纳(W/ m^2K)也通过1除以热阻来计算。

[0123] 熔体流动速率:

[0124] 熔体流动速率(“MFR”)是指,当通常在190°C、210°C或230°C下经受10分钟的2160克的负载时,聚合物被迫使通过挤出流变仪孔(直径为0.0825-英寸)的重量(以克计)。除非另有说明,熔体流动速率是用TiniusOlsen挤压式塑性计根据ASTM测试方法D1239测量的。

[0125] 热性能:

[0126] 玻璃化转变温度(T_g)是根据ASTM E1640-09通过动态力学分析(DMA)测定的。可以使用得自TA Instruments的Q800仪器。实验运转可以在3°C/min的加热速率下用-120°C至150°C的温度扫描模式以拉力/拉力几何图形来实施。应变幅度频率在测试期间可以保持恒定(2Hz)。可以测试三(3)个独立的样品,以获得用 $\tan\delta$ 曲线的峰值来定义的平均玻璃化转变温度,其中 $\tan\delta$ 被定义为损耗模量与储能模量之比($\tan\delta = E''/E'$)。

[0127] 熔融温度可以通过差示扫描量热法(DSC)来测定。差示扫描量热仪可以是DSC Q100差示扫描量热仪,其可以配备有液氮冷却附件和UNIVERSAL ANALYSIS 2000(4.6.6版)分析软件程序,二者均可以获得自T.A.Instruments Inc.of New Castle,Delaware。为了避免直接操作样品,可以使用镊子或者其它工具。可以将样品放入铝盘并在分析天平上称重至0.01毫克的精确度。在材料样品之上,可以将盖子盖至所述盘。通常地,树脂颗粒可以

是直接放置在称重盘上的。

[0128] 如在差示扫描量热仪的操作手册中所述的,差示扫描量热仪可以采用钢金属标准来校准,并且可以进行基线校正。可以将材料样品放入差示扫描量热仪的测试室中来测试,并且可以使用空盘作为参比物。所有测试均可以在测试室中在每分钟55立方厘米的氮气(工业级)灌注(purge)下运行。对于树脂颗粒样品而言,加热和冷却程序为2-循环测试,该测试首先是平衡所述室至 -30°C ,随后是以每分钟 10°C 的加热速率加热到 200°C 的温度的第一加热段,随后将样品在 200°C 下平衡3分钟,随后是以每分钟 10°C 的冷却速率冷却到 -30°C 的温度的第一冷却段,随后将样品在 -30°C 下平衡3分钟,并且随后是以每分钟 10°C 的加热速率加热到 200°C 的温度的第二加热段。对于纤维样品,加热和冷却程序可以是单循环的测试,该测试首先是平衡所述室至 -25°C ,随后是以每分钟 10°C 的加热速率加热到 200°C 的温度的加热段,随后将样品在 200°C 平衡3分钟,随后是以每分钟 10°C 的冷却速率冷却到 -30°C 的温度的冷却段。所有测试均可以在测试室中在55立方厘米每分钟的氮气(工业级)灌注下运行。

[0129] 可以利用UNIVERSAL ANALYSIS 2000分析软件程序来评价结果,该软件程序识别并量化拐点(inflexion)的玻璃化转变温度(T_g)、吸热峰和放热峰,以及DSC图上的峰下面积。玻璃化转变温度可以被确定为图线上斜率发生明显变化的区域,而熔融温度是可以使用自动拐点计算来确定的。

[0130] 膜拉伸性能:

[0131] 可以在MTS Synergie 200拉伸架上测试膜的拉伸性能(峰值应力、模量、断裂应变和每体积断裂能)。测试可以根据ASTM D638-10(在约 23°C 下)进行。膜样品可以切割成狗骨形,在测试前中心宽度为3.0mm。狗骨膜样品可以使用标距长度为18.0mm的MTS Synergie 200装置上的夹具固定就位。膜样品可以在5.0英寸/分钟的十字头速度下拉伸,直到发生断裂。在机器方向(MD)和机器方向横向(CD)上均针对每种膜测试五个样品。计算机程序(例如,TestWorks 4)可以用于在测试过程中收集数据并生成应力-应变曲线,许多性能可以从所述曲线中测定,包括模量、峰值应力、伸长率和断裂能。

[0132] 纤维拉伸性能:

[0133] 纤维拉伸性能可以在 23°C 下按照ASTM 638-10来测定。例如,可以首先将单个纤维试样缩短(如,用剪刀剪切)至长度为38毫米,并分开地放在黑色天鹅绒布上。以该方式收集10至15个纤维试样。然后将纤维试样在基本上笔直的条件安装在外尺寸为51毫米x 51毫米且内部尺寸为25毫米x 25毫米的矩形纸框架上。每根纤维试样的端部可以通过小心地将纤维端部用胶带固定至框架的侧面来有效地贴附至框架。可以采用常规的实验室显微镜来测量每个纤维试样的外部、相对较短的横向纤维尺寸,该显微镜可以适度地校准并设置成40X的放大率。该横向纤维尺寸可以记录为单个纤维试样的直径。所述框架有助于以避免过度损害纤维试样的方式,将样品纤维试样的端部固定在恒速延伸型拉伸测试机的上部和下部夹具中。

[0134] 恒速延伸型拉伸测试机和适当的负载单元可以用于所述测试。负载单元可以这样选择(如,10N),以便测试值落入全刻度负载的10-90%内。拉伸测试机(即,MTS SYNERGY 200)和负载单元可以获得自MTSSystems Corporation of Eden Prairie,Michigan。框架组装中的纤维试样随后可以固定在拉伸测试机的夹具之间,使得纤维的端部可以被拉伸测

试机的夹具有效地固定。随后,平行于纤维长度延伸的纸框架侧部可以切割或分开,使得拉伸测试机仅将测试力施加至纤维。纤维可以经受以12英寸每分钟的拉动速率和夹具速度的拉力测试。所产生的数据可以按以下测试设置采用MTS Corporation的TESTWORKS 4软件程序来分析:

[0135]

计算输入		测试输入	
断裂标记下降(break mark drop)	50%	断裂灵敏度	90%
断裂标记伸长	0.1in	断裂阈值	10 gf
标称长度(nominal gage length)	1 in	数据获得速率(Data acq. rate)	10 Hz
松弛预负载(slack pre-load)	1 lb _f	旦尼尔长度	9000 m
斜率段长度	20%	密度	1.25 g/cm ³
屈服补偿(yield offset)	0.20%	初始速度	12 in/min

[0136]

屈服段长度	2%	二次速度	2 in/min
-------	----	------	----------

[0137] 韧度值可以按照克力每旦尼尔来表达。峰值伸长率(%断裂应变)和峰值应力也可以测得。

[0138] 膨胀比、密度和孔体积百分率

[0139] 为测定膨胀比(expansion ratio)、密度、和孔体积百分率,在拉伸前,可初始测量试样的宽度(W_i)和厚度(T_i)。拉伸前的长度(L_i)也可以是通过测量试样表面上的两个标记之间的距离来测定的。然后,可将试样拉伸,以引发空隙形成。然后,可利用Digimatic Caliper (Mitutoyo Corporation)测量试样的宽度(W_f)、厚度(T_f)和长度(L_f)至最接近的0.01mm。拉伸前的体积(V_i)可通过 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 计算。拉伸后的体积(V_f)也可通过 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 计算。膨胀比(Φ)可通过 $\Phi = V_f/V_i$ 计算的;密度(P_f)是如下计算的: $P_f = P_i/\Phi$,其中 P_i 为前体材料的密度;以及孔体积百分率(% V_v)可通过如下计算:% $V_v = (1-1/\Phi) \times 100$ 。

[0140] 水分含量:

[0141] 水分含量可以基本上按照ASTM D 7191-05使用Arizona Instruments Computrac Vapor Pro水分分析仪(型号3100)来测定,出于所有目的将该标准测试方法全部引入本文作为参考。测试温度(\$X2.1.2)可以为130°C,样品尺寸(\$X2.1.1)可以为2至4克,小瓶清洗时间(\$X2.1.4)可以为30秒。进一步地,结束标准(\$X2.1.3)可以定义为“预测”模式,其是指当满足内置程序化标准(其在数学上计算终点水分含量)时该测试结束。

[0142] 实施例1

[0143] 展示了在聚合物材料中引发孔形成的能力。最初,显示了85.3wt.%的聚乳酸(PLA 6201D, Natureworks®)、9.5wt.%的微米包含物添加剂、1.4wt.%的纳米包含物添加剂和3.8wt.%的界面改性剂的共混物。微米包含物添加剂为Vistamaxx™2120 (ExxonMobil),其为具有29g/10min (190°C, 2160g)的熔体流动速率和0.866g/cm³的密度的聚烯烃共聚物/弹性体。纳米包含物添加剂为乙烯与丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(

Lotader®AX8900, Arkema), 其具有5-6g/10min (190°C/2160g) 的熔体流动速率、7至11wt.%的甲基丙烯酸缩水甘油酯含量、13至17wt.%的丙烯酸甲酯含量和72至80wt.%的乙烯含量, 所述内部界面改性剂为来自巴斯夫的PLURIOL®WI 285润滑剂, 其为聚亚烷基二醇功能流体。将所述聚合物进料到同向双螺杆挤出机 (ZSK-30, 直径为30mm, 长度为1328毫米) 来配混, 该挤出机是由Werner and Pfleiderer Corporation of Ramsey, New Jersey制造的。该挤出机拥有14个区, 从进料斗至模头连续编号为1-14。第一圆筒区#1经由重力送料器以15磅每小时的总吞吐量接收树脂。PLURIOL®WI285是经由注射泵加入圆筒区#2的。用来挤出树脂的模头具有间隔4毫米的3个模头开口 (直径为6毫米)。一经形成, 将所挤出的树脂在风扇冷却传送带上冷却并且用Conair制粒机成型为颗粒。挤出机的螺杆速度为200转/分钟 (“rpm”)。然后将颗粒大批地进料到加热到212°C的温度的单螺杆挤出机, 其中熔融共混物通过4.5英寸宽的狭缝模头离开, 并拉伸至0.54至0.58mm的膜厚度。

[0144] 实施例2

[0145] 将实施例1中制备的片材切割成6”长, 然后使用MTS 820液压拉伸架在拉伸模式下以50mm/min拉伸至100%的伸长率。

[0146] 实施例3

[0147] 将实施例1中制备的片材切割成6”长, 然后使用MTS 820液压拉伸架在拉伸模式下以50mm/min拉伸至150%的伸长率。

[0148] 实施例4

[0149] 将实施例1中制备的片材切割成6”长, 然后使用MTS 820液压拉伸架在拉伸模式下以50mm/min拉伸至200%的伸长率。

[0150] 然后测定实施例1-4的热性能。结果显示在下表中。

[0151]

实施 例	样品厚 度 (mm)	上表 面温 度 (°C)	下表 面温 度 (°C)	吸热 部件 温度 (°C)	平均 样品 温度 (°C)	耐热性 (m ² K/W)	热导纳 (W/m ² K)	导热性 (W/mK)
1	0.58	40.5	30.0	11.3	35.3	0.0032	312.5	0.180
2	0.54	40.5	26.4	10.3	33.5	0.0054	185.2	0.100
3	0.57	40.5	26.1	10.3	33.3	0.0057	175.4	0.100
4	0.56	40.5	25.1	10.0	32.8	0.0064	156.3	0.087

[0152] 实施例5

[0153] 如实施例1所述形成颗粒, 然后大批进料到L/D比为25:1的Rheomix 252单螺杆挤出机, 并加热至212°C的温度, 其中熔融的共混物通过Haake 6英寸宽的流延膜模头离开, 并通过Haake拉紧辊拉伸至39.4μm至50.8μm的膜厚度。使用标距长度为75mm的夹具, 通过MTS Synergie 200拉伸架以50mm/min的拉动速率 (67%/min的变形率) 在机器方向上将膜拉伸至160%的纵向变形。

[0154] 实施例6

[0155] 如实施例5所述形成膜,不同之处在于,还使用标距长度为50mm的夹具,以50mm/min的拉动速率(100%/min的变形率)在机器方向横向上将膜拉伸至100%的变形。

[0156] 如上所述测试实施例5-6的膜的各种特性。结果显示在下表1-2中。

[0157] 表1:膜特性

[0158]

实施例	平均厚度(μm)	膨胀比(ϕ)	空隙体积百分比($\%V_v$)	密度(g/cm^3)
5	41.4	1.82	45	0.65
6	34.0	2.13	53	0.56

[0159] 表2:拉伸性能

[0160]

实施 例	平均厚 度(μm)	平均 模量 (MPa)	平均屈 服应力 (MPa)	平均断裂 应力 (MPa)	平均断裂 应变(%)	每体积平均断 裂能(J/cm^3)	
5	MD	44.5	466	41.4	36.9	54.6	16.8
	CD	40.4	501	15.9	15.9	62.6	9.4
6	MD	37.3	265	26.7	26.3	85.5	15.8
	CD	34.3	386	25.1	25.2	45.8	9.3

[0161] 实施例7

[0162] 如实施例1所述形成颗粒,然后大批进料到加热到212℃的温度的单螺杆挤出机,其中熔融的共混物通过4.5英寸宽的狭缝模头离开,并拉伸至36 μm 至54 μm 的膜厚度。在机器方向上将膜拉伸至约100%以引发空化和空隙形成。通过扫描电子显微镜(SEM)在拉伸之前和之后分析膜的形态。结果显示在图3-6中。如图3-4所显示,微米包含物添加剂最初分散在轴向尺寸(在机器方向上)为约2至约30微米,以及横向尺寸(在机器方向横向上)为约1至约3微米的区域中,而纳米包含物添加剂最初分散为轴向尺寸为约100至约300纳米的球形或类球形区域。图5-6显示了拉伸后的膜。如所示的,在微米包含物和纳米包含物添加剂周围形成孔。在微米包含物添加剂周围形成的微米孔通常具有细长的或狭缝样形状,在轴向上具有约2至约20微米的宽的尺寸分布。与纳米包含物添加剂关联的纳米孔一般地具有约50至约500纳米的尺寸。

[0163] 实施例8

[0164] 将实施例7的配混的颗粒与另一种纳米包含物添加剂干共混,所述另一种纳米包含物添加剂是含有22wt.%的苯乙烯共聚物改性的纳米粘土和78wt.%的聚丙烯(Exxon Mobil 3155)的埃洛石粘土色母粒(MacroComp MNH-731-36, MacroM)。混合比为90wt.%的颗粒和10wt.%的粘土色母粒,其提供2.2%的总粘土含量。然后将干共混物大批进料到加热到212℃的温度的单螺杆挤出机中,其中熔融的共混物通过4.5英寸宽的狭缝模头离开,并拉伸至51至58 μm 的膜厚度。在机器方向上将膜拉伸至约100%以引发空化和空隙形成。

[0165] 通过扫描电子显微镜 (SEM) 在拉伸之前和之后分析膜的形态。结果显示在图7-10中。如图7-8所显示,一些纳米粘土颗粒 (作为更亮的区域可见) 变得以非常小的区域的形式分散,即,轴向尺寸为约50至约300纳米。色母粒自身还形成微米级尺寸的区域 (约1至约5微米的轴向尺寸)。此外,微米包含物添加剂 (Vistamax™) 形成细长的区域,而纳米包含物添加剂 (作为超细暗点可见的 Lotader®,和作为亮的小片可见的纳米粘土色母粒) 形成类球形区域。拉伸的膜显示在图9-10中。如显示的,空隙结构更加开放并显示多种孔尺寸。除了由微米包含物形成的 (Vistamax™) 高度细长的微米孔以外,纳米粘土色母粒包含物形成更开放的一类球形微米孔,其轴向尺寸为约10微米或更小,横向尺寸为约2微米。球形纳米孔也由纳米包含物添加剂 (Lotader®和纳米粘土颗粒) 形成。

[0166] 也测试了实施例1和2的膜的各种拉伸性能 (机器方向)。结果提供在下表3中。

[0167] 表3

[0168]

实施例	平均厚度(μm)	平均模量(MPa)	平均屈服应力(MPa)	平均断裂应力(MPa)	平均断裂应变(%)	每体积平均断裂能(J/cm ³)
1	49	2066	48.1	35	236	73
2	56	1945	41.3	36	299	85

[0169] 如显示的,添加纳米粘土填料导致断裂应力轻微升高,以及断裂伸长率显著升高。

[0170] 实施例9

[0171] 显示了引发聚合物材料中的孔的形成的能力。最初,由91.8wt.%的全同立构丙烯均聚物 (M3661,在210℃下14g/10的熔体流动速率和150℃的熔融温度,Total Petrochemicals)、7.4wt.%的聚乳酸 (PLA 6252,在210℃下70至85g/10min的熔体流动速率,Natureworks®) 和0.7wt.%的聚环氧化物形成前体共混物。聚环氧化物为聚乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (LOTADER®AX8900,Arkema),其具有6g/10min (190℃/2160g)的熔体流动速率,8wt.%的甲基丙烯酸缩水甘油酯含量,24wt.%的丙烯酸甲酯含量和68wt.%的乙烯含量。组分在同向双螺杆挤出机 (Werner and Pfleiderer ZSK-30,直径为30mm,L/D=44) 中配混。挤出机具有七个加热区域。在挤出机中的温度为180℃至220℃。聚合物在料斗处以15磅每小时重量分析地进料到挤出机,并使用蠕动泵将液体注入圆筒中。挤出机在200转每分 (RPM) 下运行。在圆筒的最后区段 (前部),直径为6mm的3-孔模头用于形成挤出物。挤出物在传送带上经空气冷却并使用Conair制粒机制粒。

[0172] 然后使用配备有0.75英寸单螺杆挤出机和直径为0.6mm的16孔喷丝头的Davis标准纤维纺丝生产线,由前体共混物制备纤维。以不同的拉伸比收集纤维。收线速度为1至1000m/min。挤出机的温度为175℃至220℃。25℃下在拉伸测试机器中以300mm/min拉伸纤维高达400%的伸长率。为了分析材料形态,在液氮中冷冻断裂纤维并通过扫描电子显微镜 Jeol 6490LV在高真空下分析。结果显示在图11-13中。如显示的,形成在拉伸方向上细长的类球形孔。纳米孔 (宽度~50纳米,长度~500纳米) 和微米孔 (宽度~0.5微米,长度~4微米) 均形成。

[0173] 实施例10

[0174] 如实施例1所述形成颗粒,然后大批进料到在240℃下的单螺杆挤出机中,熔融,并以0.40克每孔每分钟的速率通过0.6mm直径的喷丝头穿过熔体泵。纤维是以自由下降式(只有重力作为拉力)来收集的并且随后以50毫米每分钟的拉动速率测试机械性能。然后将纤维在23℃下于MTSSynergie拉伸架中以50mm/min的速率冷拉伸。将纤维拉伸至50%、100%、150%、200%和250%的预定应变。在拉伸后,对于各应变速率,计算膨胀比、空隙体积和所产生的密度,如下表中所示。

初始长度 (mm)	初始直径 (mm)	初始体积 (mm ³)	应变 %	伸长后的 长度 (mm)	伸长后的 直径 (mm)	伸长后的体积 (mm ³)
50	0.1784	1.2498	50.0	75	0.1811	1.9319
50	0.2047	1.6455	100.0	100	0.2051	3.3039
50	0.1691	1.1229	150.0	125	0.165	2.6728
50	0.242	2.2998	200.0	150	0.1448	2.4701
50	0.1795	1.2653	250.0	175	0.1062	1.5502

应变%	泊松系数	膨胀比	空隙体积 (%)	初始密度 (g/cc)	空隙 密度 (g/cc)	观察
50	-0.030	1.55	35.3	1.2	0.78	无颈缩
100	-0.002	2.01	50.2	1.2	0.60	无颈缩
125	0.016	2.38	58.0	1.2	0.50	无颈缩
150	0.201	1.07	6.9	1.2	1.12	颈缩
175	0.163	1.23	18.4	1.2	0.98	完全颈缩

[0177] 实施例11

[0178] 如实施例10中所述形成纤维,区别仅在于它们是以100米每分钟的收集辊速度来收集的,导致拉细比为77。随后以50毫米每分钟的拉动速率来测试纤维的机械性能。然后将纤维在23℃下于MTS Synergie拉伸架中以50mm/min的速率冷拉伸。将纤维拉伸至50%、100%、150%、200%和250%的预定应变。在拉伸后,对于各应变速率,计算膨胀比、空隙体积和密度,如下表中所示。

[0179]

初始长度 (mm)	初始直径 (mm)	初始体积 (mm ³)	应变 %	伸长后的 长度 (mm)	伸长后的 直径 (mm)	伸长后的体积 (mm ³)
50	0.057	0.1276	50.0	75	0.0575	0.1948
50	0.0601	0.1418	100.0	100	0.0609	0.2913
50	0.067	0.1763	150.0	125	0.0653	0.4186
50	0.0601	0.1418	200.0	150	0.058	0.3963
50	0.0601	0.1418	200.0	150	0.0363	0.1552
50	0.059	0.1367	250.0	175	0.0385	0.2037

[0180]

应变%	泊松系数	膨胀比	空隙体积 (%)	初始密度 (g/cc)	空隙密度 (g/cc)	观察
50	-0.018	1.53	34.5	1.2	0.79	1个小颈缩, 长度~1mm
100	-0.013	2.05	51.3	1.2	0.58	2个小颈缩, 长度约5mm
150	0.017	2.37	57.9	1.2	0.51	无可见颈缩, 看上去均匀
200	0.017	2.79	64.2	1.2	0.43	平均直径取自颈缩和非颈缩区
200	0.198	1.09	8.6	1.2	1.10	直径仅取自颈缩区
250	0.139	1.49	32.9	1.2	0.81	完全颈缩

[0181] 实施例12

[0182] 如实施例10中所述形成纤维, 区别仅在于, 共混物是由83.7wt.%的聚乳酸 (PLA 6201D, Natureworks®)、9.3wt.%的Vistamaxx™2120、1.4wt.%的Lotader® AX8900、3.7%wt.%的PLURIOL®WI 285和1.9%的亲水表面活性剂(Masil SF-19)组成的。将PLURIOL®WI285和Masil SF-19以2:1 (WI-285:SF-19)比例预混合并经由注射泵加入圆筒区#2。纤维是在240°C、0.40ghm和以自由下降式收集的。

[0183] 实施例13

[0184] 如实施例12中所述形成纤维, 区别仅在于它们是以100米每分钟的收集辊速度来收集的, 导致拉细比为77。随后以50毫米每分钟的拉动速率来测试纤维的机械性能。然后将纤维在23°C下于MTS Synergie拉伸架中以50mm/min的速率冷拉伸。将纤维拉伸至100%的预定应变。在拉伸后, 计算膨胀比、空隙体积和密度, 如下表中所示。

[0185]

实施例	初始长度 (mm)	初始直径 (mm)	初始体积 (mm ³)	应变 %	伸长后的长度 (mm)	伸长后的直径(mm)	伸长后的体积(mm ³)
14	50	0.0626	0.1539	100.0	100	0.0493	0.1909

[0186]

实施例	泊松系数	膨胀比	空隙体积 (%)	初始密度 (g/cm ³)	空隙密度 (g/cm ³)	观察
14	0.2125	1.24	19.4	1.2	0.97	局域颈缩遍布

[0187] 实施例14

[0188] 将来自实施例12的纤维在MTS Synergie拉伸架中以50毫米每分钟的速率拉伸至250%的应变。这打开了空隙结构并将纤维变白。然后从所述纤维的受力的白色区域切下一英寸的样品。随后将新的纤维如上所述地测试。密度被估计为0.75克每立方厘米, 拉伸测试的拉动速率为305mm/min。

[0189] 实施例15

[0190] 将来自实施例11的纤维在50℃的烘箱中加热30分钟,以使纤维退火。

[0191] 实施例16

[0192] 将来自实施例11的纤维在90℃的烘箱中加热5分钟,以使纤维退火并引起结晶。

[0193] 实施例10-16的纤维随后在50毫米每分钟的拉动速率下测试机械性能。结果列于下表中。

[0194]

实施例	直径 (μm)	峰值负载 (gr)	峰值应力 (MPa)	断裂应变 (%)	断裂能 (J/cm^3)	韧度 (g/g)	密度 (g/cm^3)
对照 PLA 纤维	207.8	217.06	62.8	3.8	0.8	0.57	1.25
10	184.6	126.65	47.3	484.5	154.0	0.44	1.20
11	62.2	22.57	73.1	464.1	205.1	0.69	1.20
12	128.5	70.32	53.2	635.3	216.0	0.50	1.20
13	59.1	16.17	57.8	495.8	184.4	0.55	1.20

[0195]

14	108.5	92.95	101.3	110.8	71.2	1.49	~0.75
15	67.5	24.48	66.9	467.7	195.2	0.63	1.20
16	62.6	19.55	62.2	351.0	154.4	0.59	1.20

[0196] 实施例17

[0197] 显示了由85.3wt.%聚乳酸(PLA 6201D, Natureworks®)、9.5wt.%的Vistamaxx™2120和1.4wt.%的Lotader®(AX8900Arkema)和PLURIOL®WI 285的共混物形成膜的能力。将聚合物进料到同向双螺杆挤出机中,所述双螺杆挤出机具有11个区域,从进料料斗到模头连续编号为1-11。第一圆筒区域#1通过重力送料器以500磅每小时的总吞吐量接收树脂。通过注射泵将PLURIOL®WI285添加到圆筒区域#3。然后通过24孔模头挤出熔融的树脂共混物并在水下制粒。然后将颗粒大批进料到加热到205℃的温度的单螺杆挤出机,其中熔融的共混物通过36英寸宽的狭缝模头离开,并拉伸至36 μm 至54 μm 的膜厚度。然后通过机器方向取向拉伸单元拉伸膜,所述拉伸单元由7组夹辊组成,材料通过所述夹辊被拉伸。膜被拉伸1.3至2.2X以引发并增大多孔结构。方法的细节和所产生的密度降低显示在下表中。

[0198]

拉伸条件	膜骤冷温度(°F)	MDO拉伸辊温度(°F)	密度降低(%)
------	-----------	--------------	---------

-	75	N/A	0%
1.36X	75	100	18%
1.56X	75	100	29%
1.75X	75	100	39%
1.94X	75	100	40%
1.78X	55	100	34%
1.94X	55	100	41%
1.94X	55	120	36%
2.17X	55	100	44%

[0199] 实施例18

[0200] 来自实施例17的树脂在230℃下通过由675个孔组成、喷嘴直径为0.35毫米的喷丝头以0.28克每孔每分钟的吞吐量熔融纺丝。纤维在导丝辊上以111米每分钟的速度熔体拉伸，并缠绕在线筒上。然后以1.25X至1.75x的拉伸比从短纤维生产线上的线筒拉伸包含纤维的线筒，收集为拉伸纤维，以及切割成~35mm。

[0201]

拉伸条件	密度降低(%)
1	0%
1.25X	20%
1.5X	30%
1.75X	40%

[0202] 实施例19

[0203] 如实施例18形成纤维，不同之处在于纤维具有0.36克每孔每分钟的吞吐量，并且纤维在短纤维生产线上以1.25x至2x被拉伸。

[0204]

拉伸条件	密度降低(%)
1	0%
1.25X	7%
1.5X	17%
1.75X	23%
2.0X	35%

[0205] 实施例20

[0206] 如实施例19形成纤维，不同之处在于短纤维生产线的第一区域被加热到25℃至90℃，并且纤维拉伸到1.25X至1.75X。

[0207]

拉伸条件	密度降低(%)
1	0%
1.25X	5%
1.5X	14%
1.75X	15%

[0208] 实施例21

[0209] 如实施例18形成纤维,不同之处在于纤维具有0.36克每孔每分钟的吞吐量,并且纤维以76米每分钟的速度在导丝辊上熔体拉伸。然后从短纤维生产线上拉伸纤维并在短纤维生产线上以1.25x至2.5x拉伸纤维。

[0210]

拉伸条件	密度降低(%)
1	0%
1.25X	16%
1.5X	28%

[0211]

1.75X	33%
2.0X	44%
2.5X	55%

[0212] 虽然本发明已经就其具体实施方案进行了详述,但是将领会的是,本领域技术人员一旦获得前述内容的理解,就可以容易地设想这些实施方案的替代、变型和等同方案。因此,本发明的范围应被评估为所附权利要求和任意等同方案的范围。

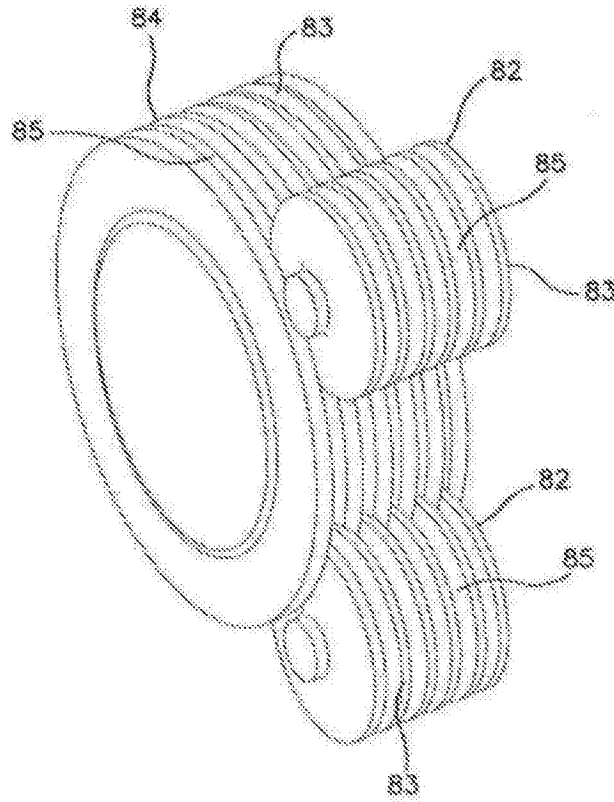


图1

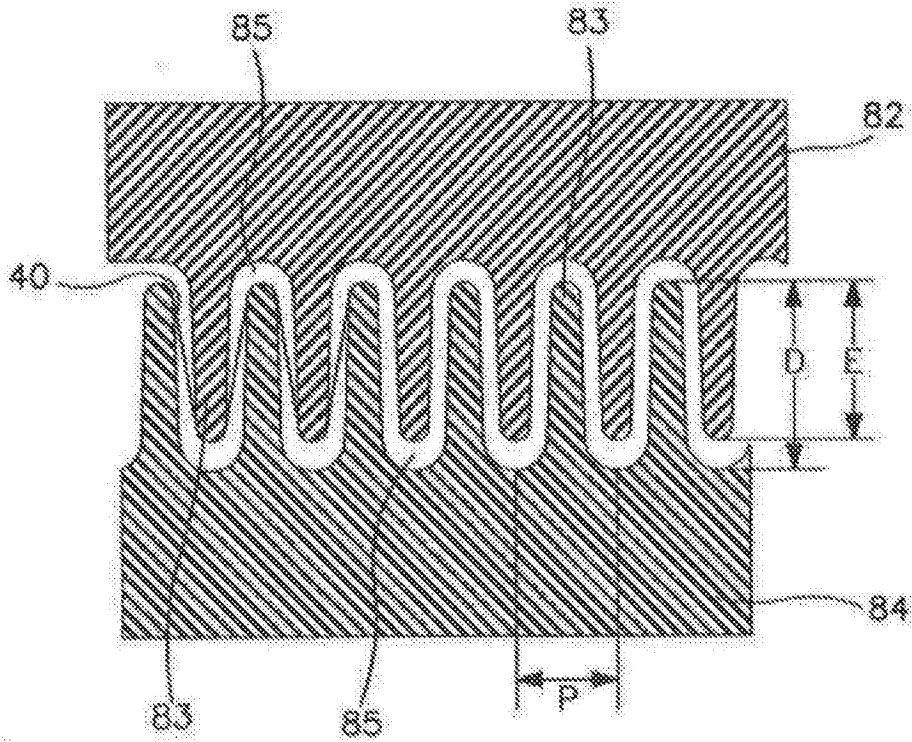


图2

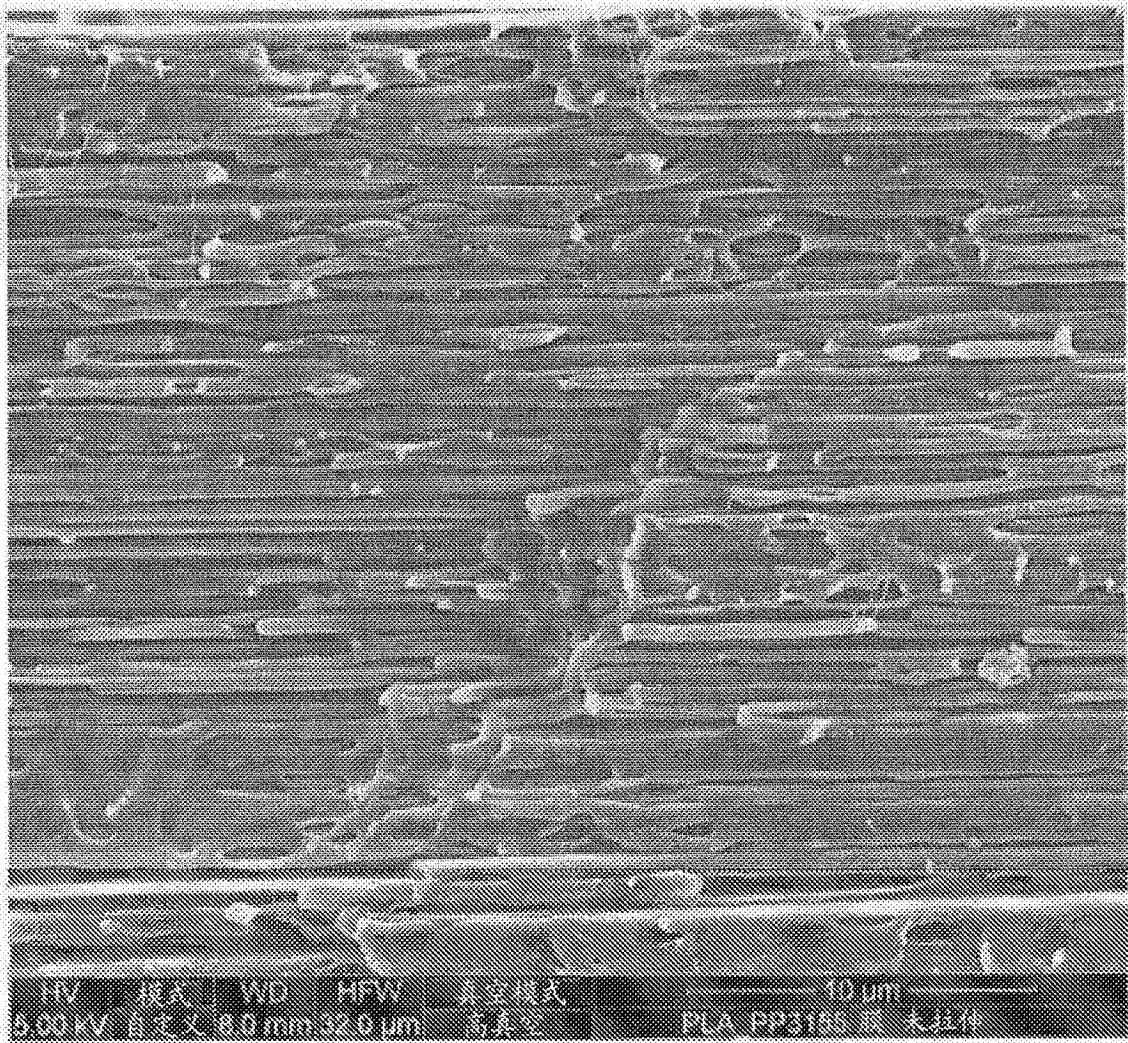


图3

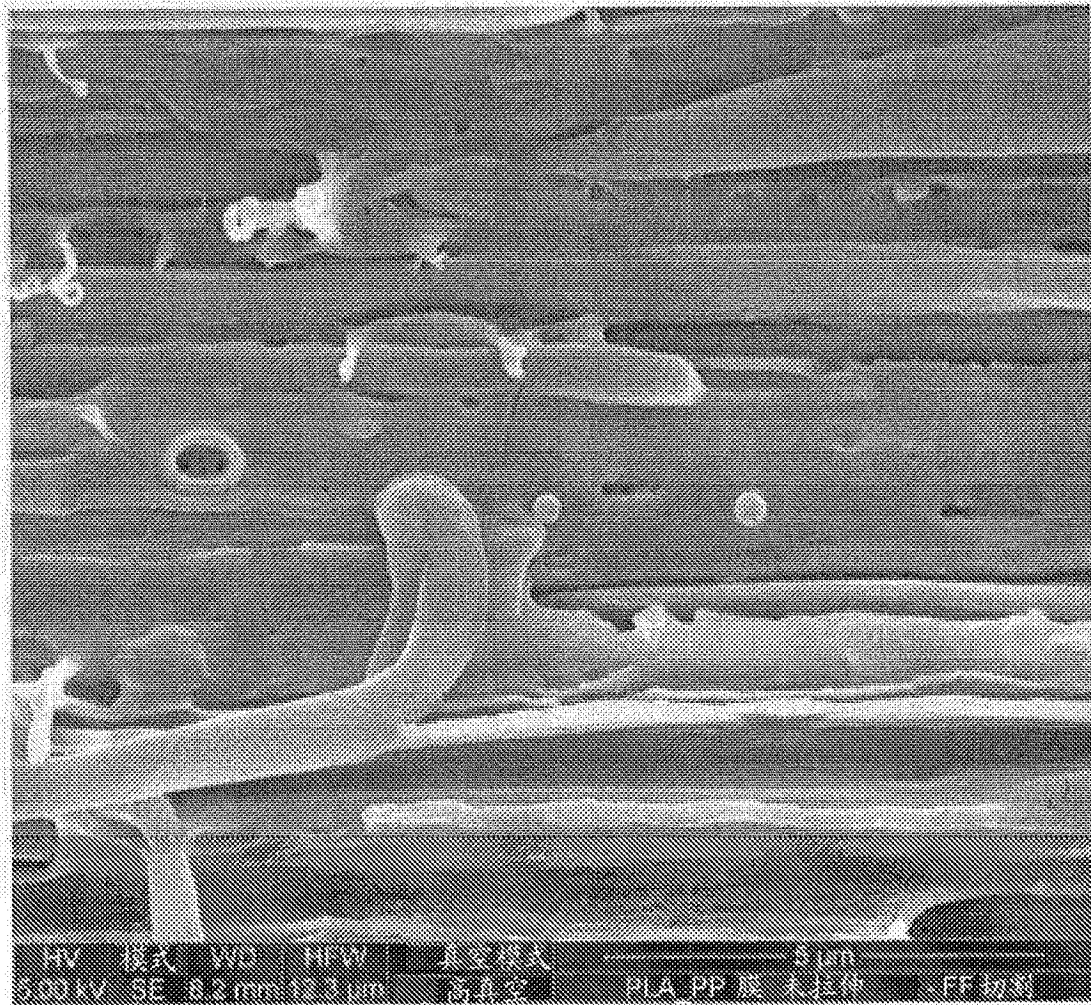


图4

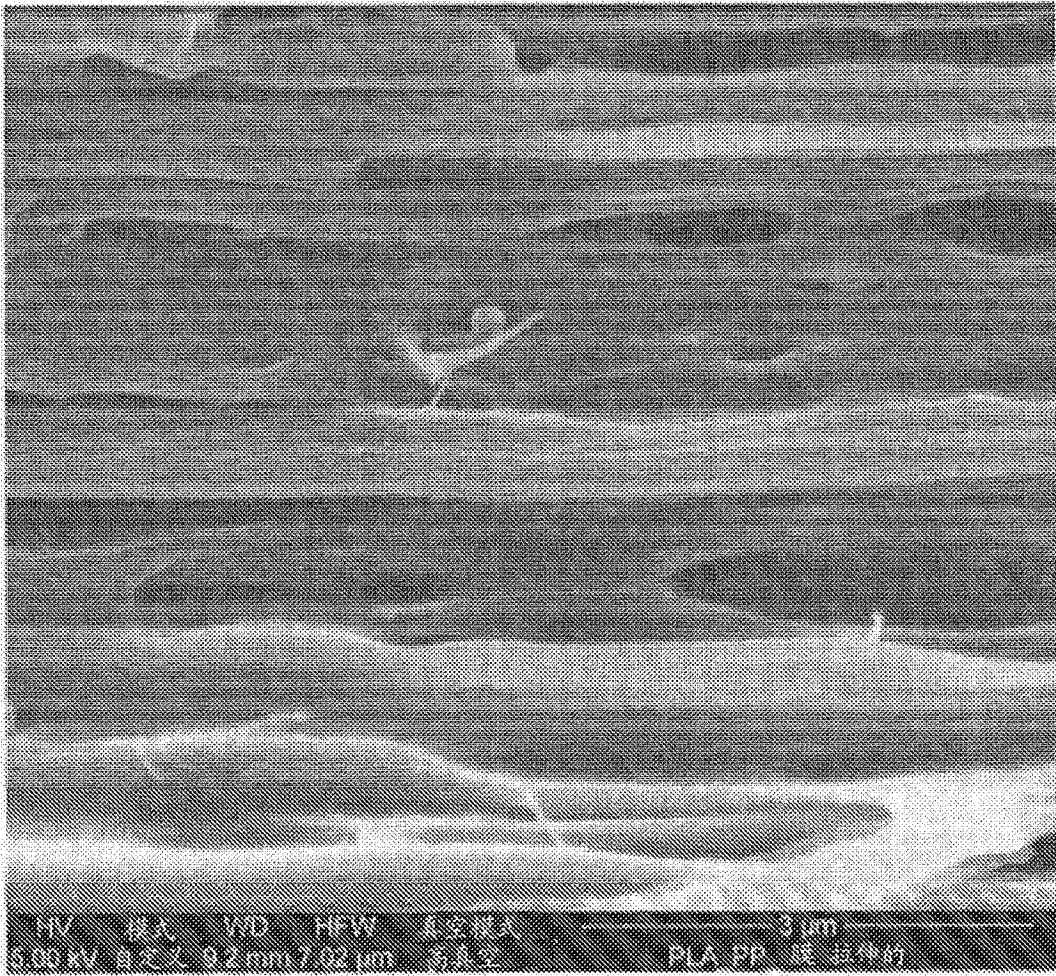


图5

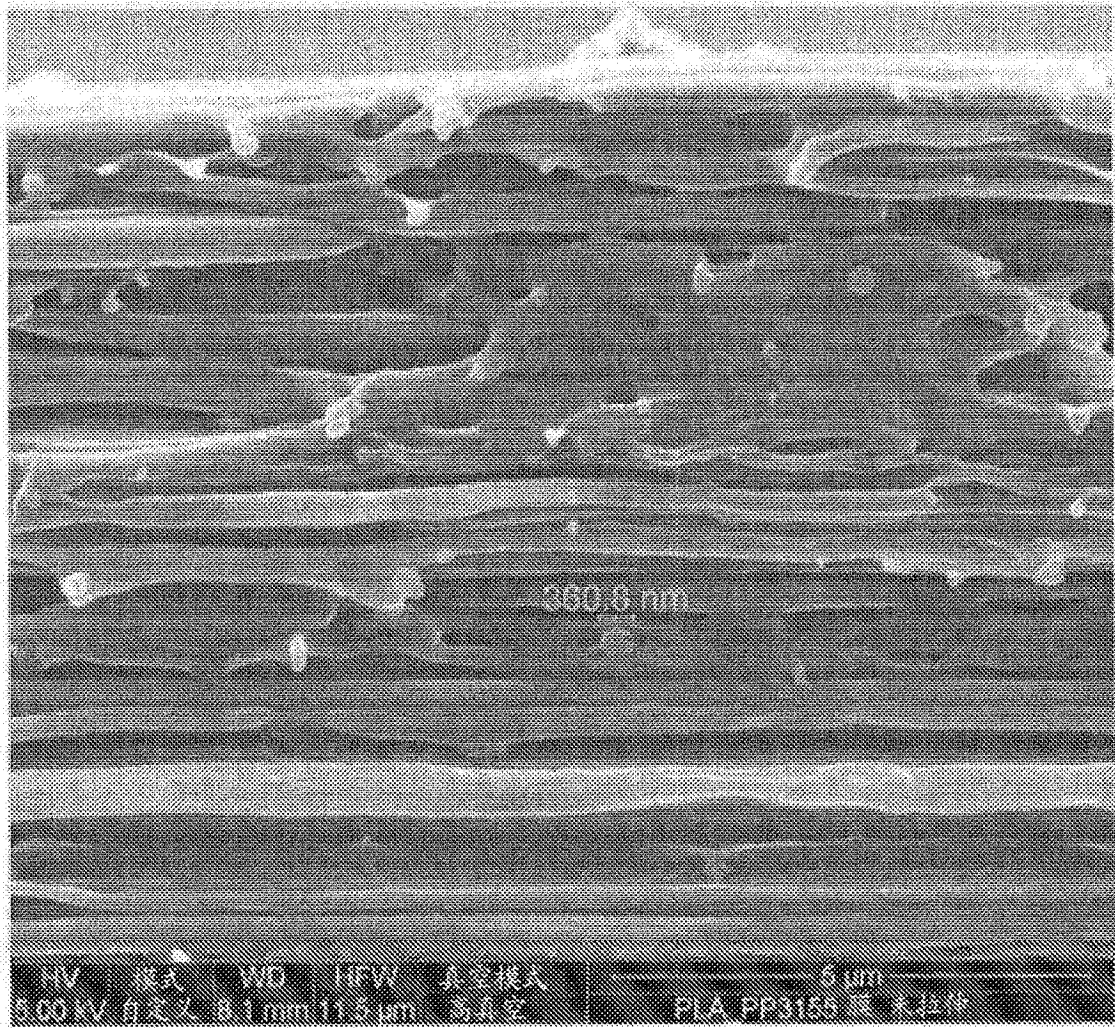


图6

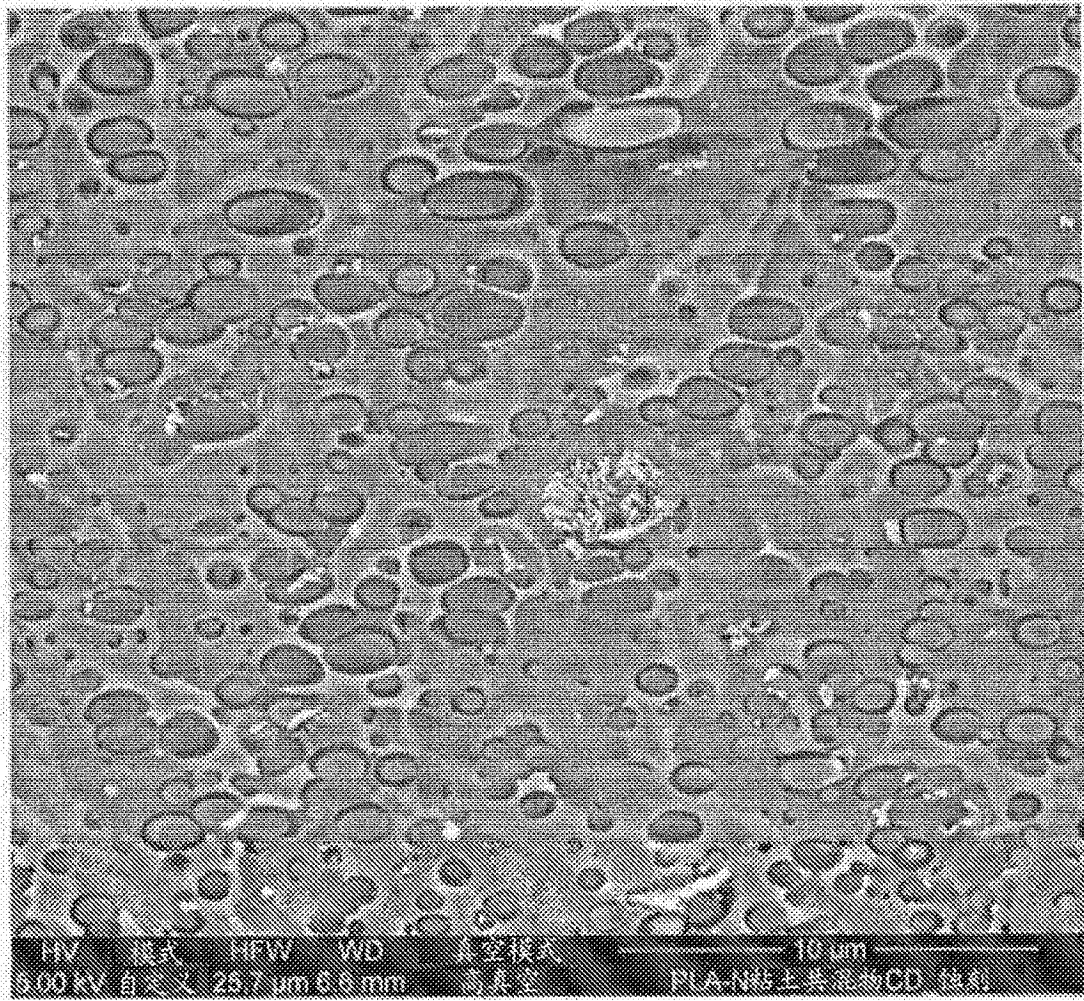


图7

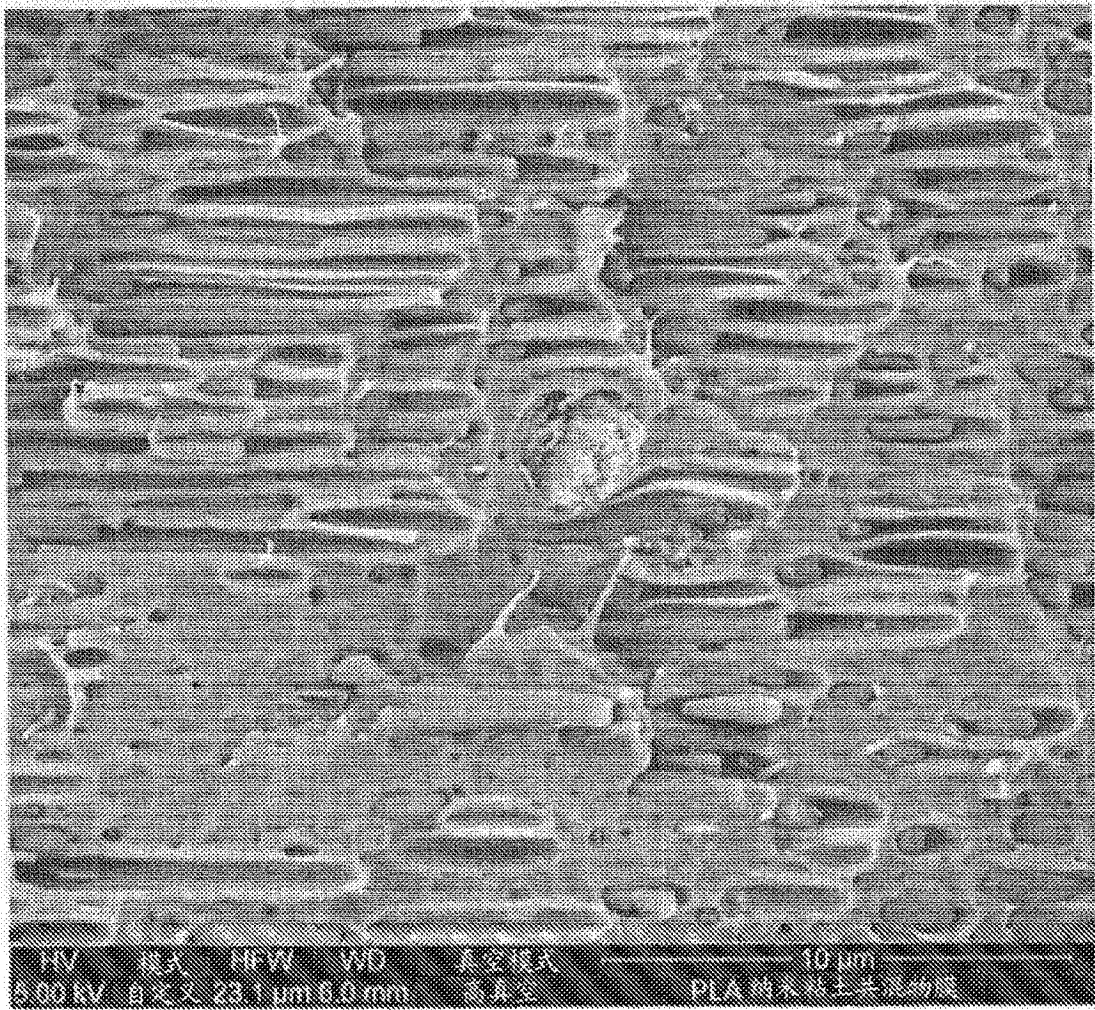


图8

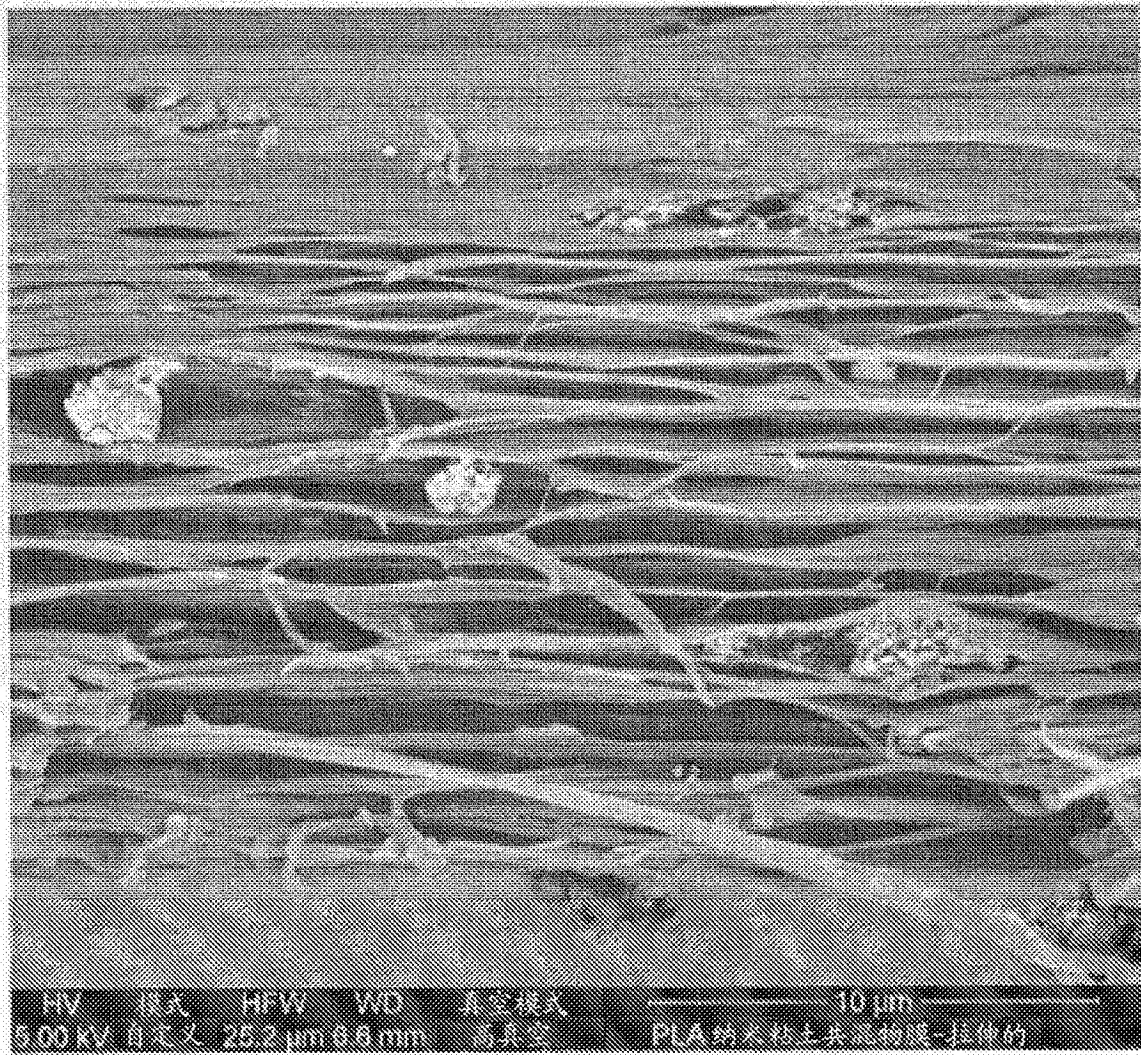


图9

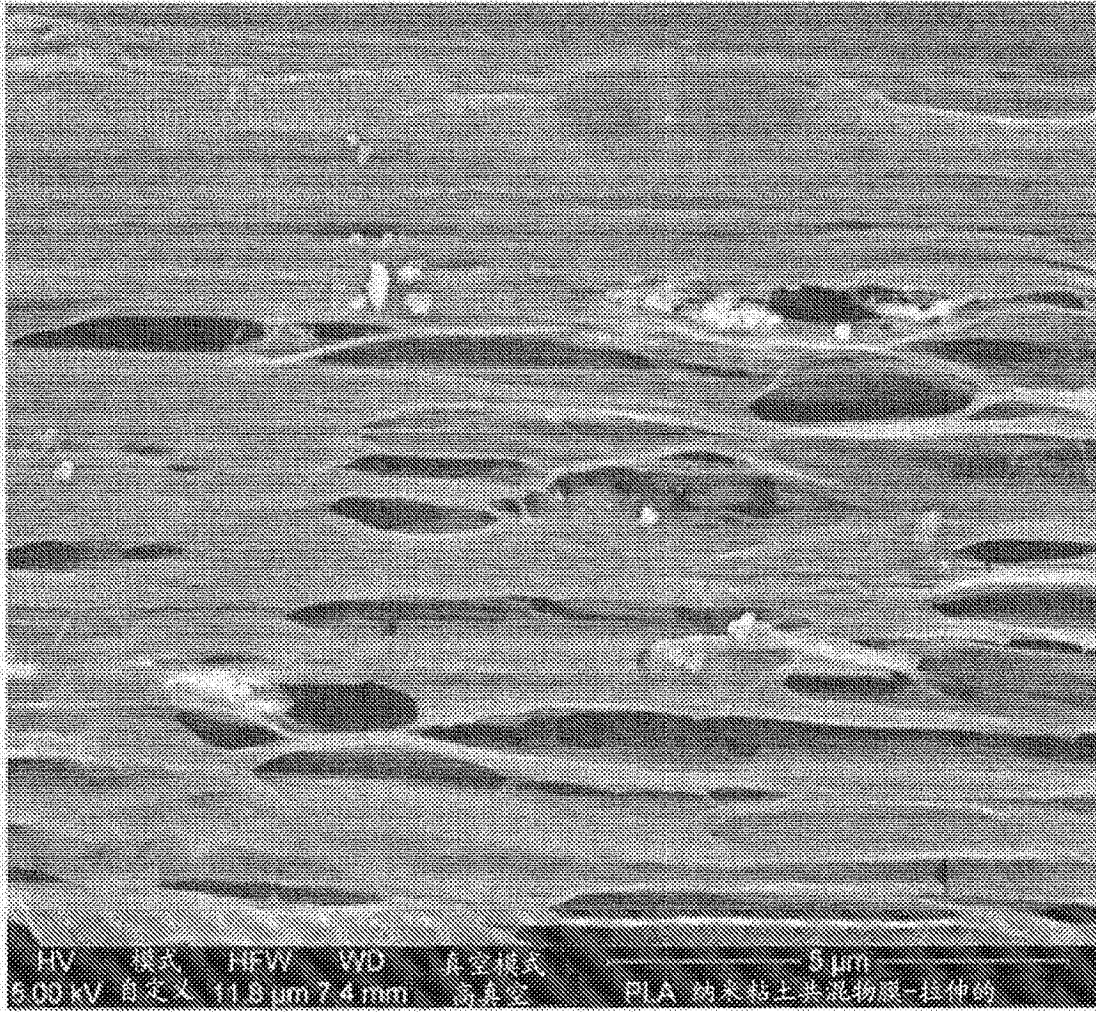


图10

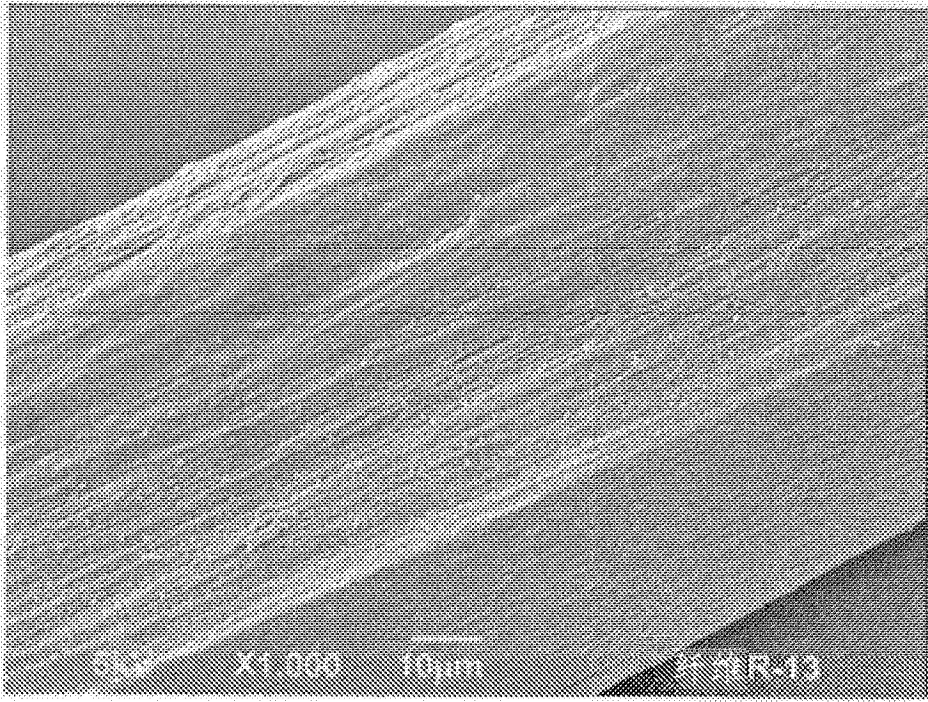


图11

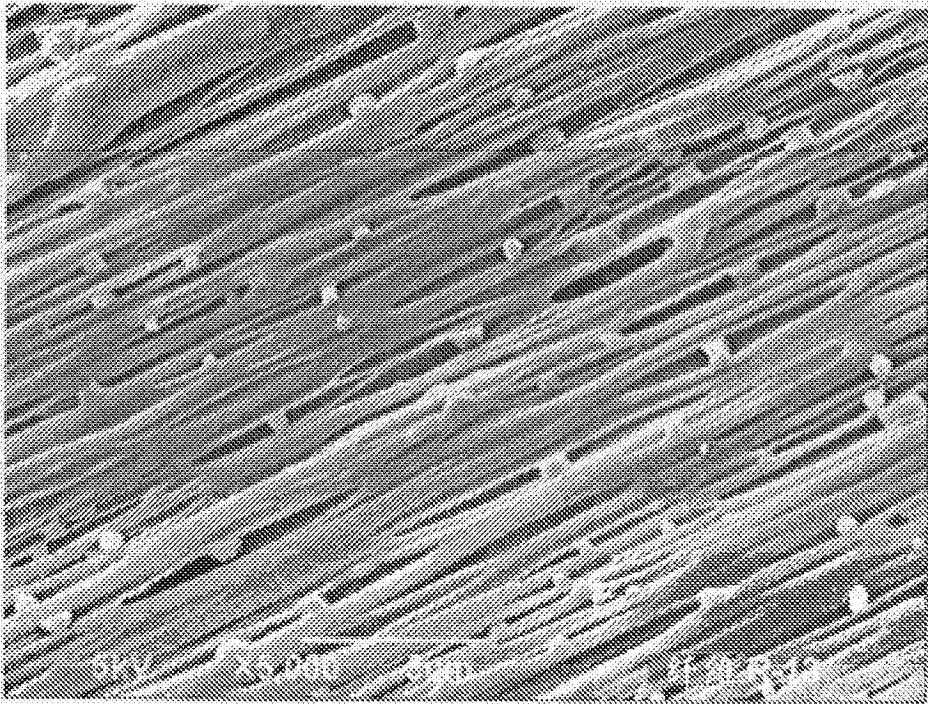


图12

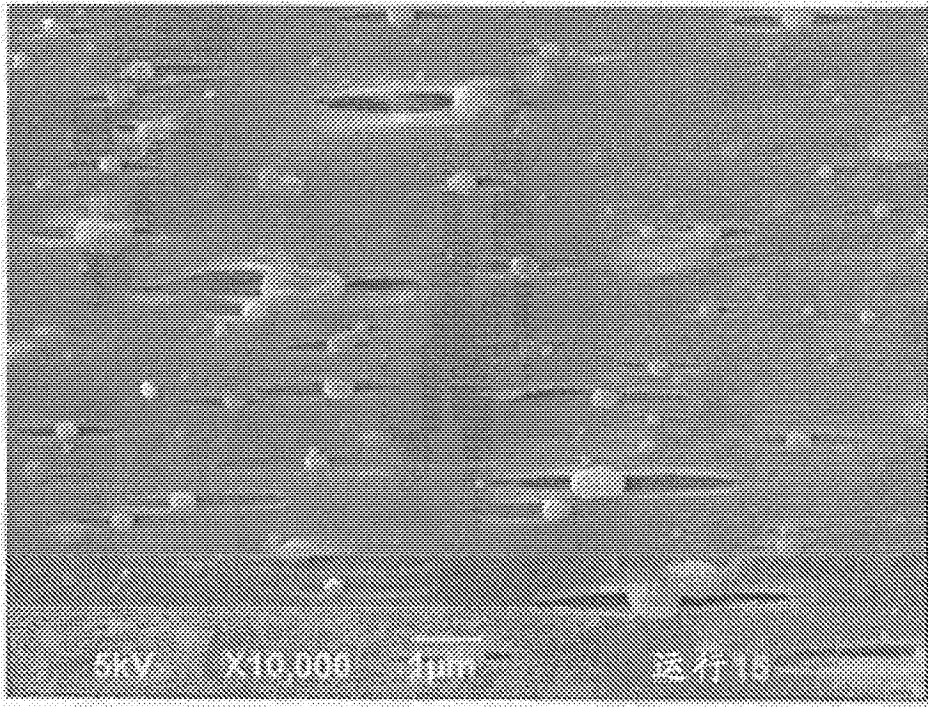


图13