



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1898305 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200480035177.X

(22) 申请日 2004.11.04

(30) 优先权数据

20031607 2003.11.06 FI

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FI2004/000652 2004.11.04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/044902 EN 2005.05.19

(73) 专利权人 芬兰技术研究中心

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 M·卡特南 S·科泰特 M·帕加南

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B29C 5/18 (2006.01)

B29C 55/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 01/72885 A1, 2001.10.04, 全文.

WO 00/76634 A1, 2000.12.21, 全文.

CN 1373703 A, 2002.10.09, 全文.

审查员 金华

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

制造多孔塑料薄膜的方法及多孔塑料薄膜

(57) 摘要

本文公开了一种制造多孔塑料薄膜的方法和一种多孔塑料薄膜。该塑料薄膜是由包括含聚合物基本材料和添加剂的原材料共混物制得的。通过拉伸薄膜预成型料坯在薄膜中产生所述孔。添加剂包含 POS(S) 化学品。



1. 一种制造多孔塑料薄膜的方法,该方法包括:

将包括含聚合物基本材料和添加剂的原材料共混物制成可拉伸的预成型料坯,该聚合物基本材料是聚丙烯或其它至少能进行单轴向拉伸的热塑性聚合物、共聚物或聚合物的共混物,

对料坯进行拉伸以形成具有孔的薄膜,将多孔薄膜置于电场中使其带电荷,其特征在于添加剂包含 POS(S) 化学品。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于对预成型料坯进行双轴向拉伸。

3. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于拉伸预成型料坯的拉伸比为 2 : 1-8 : 1。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于 POS(S) 在室温下呈固态。

5. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于 POS(S) 在低于 POS(S) 熔融温度的温度下与所述基本材料共混。

6. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于 POS(S) 在高于 POS(S) 熔融温度的温度下与所述基本材料共混。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于 POS(S) 在室温下呈液态。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于 POS(S) 包含一种或多种下述化学品:十二苯基 -POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, 异辛基 -POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, 式中 $n = 8, 10$ 或 12 , 八环己基 -POSS $C_{48}H_{88}O_{12}Si_8$, 八环戊基 -POSS $C_{40}H_{72}O_{12}Si_8$, 八异丁基 -POSS $C_{32}H_{72}O_{12}Si_8$, 八甲基 -POSS $C_8H_{24}O_{12}Si_8$, 八苯基 -POSS $C_{48}H_{40}O_{12}Si_8$, 八 -TMA-POSS $C_{32}H_{96}O_{20}Si_8 \cdot \sim 60H_2O$, 十二 - 三氟丙基 -POSS $C_{36}H_{48}F_{36}O_{18}Si_{12}$, 八 - 三甲基甲硅烷氧基 -POSS $C_{24}H_{72}O_{20}Si_{16}$, 乙氧苯基 -POSS $(PhCH_2CH_2)_nT_n$, 式中 $n = 8, 10$ 或 12 , 乙氧苯基异丁基 -POSS $C_{36}H_{72}O_{12}Si_8$ 。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于基本材料包含一种或多种下述聚合物:聚丙烯,环烯烃共聚物,环烯烃聚合物,聚甲基戊烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚萘二甲酸乙二醇酯,聚酯酰亚胺。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于多孔塑料薄膜的厚度为 5-200 微米。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于 POS(S) 的用量为 0.1-50 重量%,以所述基本材料的重量计。

12. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于用气体使薄膜中包含的孔膨胀。

13. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于在多孔薄膜的至少一面上制备导电性元件。

14. 一种由包含聚合物基本材料和与其混合的添加剂的原材料共混物制成的多孔塑料薄膜,该聚合物基本材料是聚丙烯或其它至少能进行单轴向拉伸的热塑性聚合物、共聚物或聚合物的共混物,在塑料薄膜结构中排布有许多孔,通过对由原材料共混物制得的预成型料坯进行拉伸而产生所述孔,将该塑料薄膜置于电场中使其带电荷,其特征在于添加剂包含 POS(S) 化学品。

15. 根据权利要求 14 的塑料薄膜,其特征在于通过将预成型料坯进行双轴向拉伸而产生所述孔。

16. 根据权利要求 14 的塑料薄膜,其特征在于拉伸过程的拉伸比为 2 : 1-8 : 1。

17. 根据权利要求 14 的塑料薄膜,其特征在于所述孔是闭孔。

18. 根据权利要求 14 的塑料薄膜,其特征在于 POS(S) 包含一种或多种下述化学品:十二苯基 -POSS $C_{17}H_{60}O_{18}Si_{12}$, 异辛基 -POSS $[Me_3CCH_2CH(Me)CH_2]_nT_n$, 式中 $n = 8, 10$ 或 12 ,

八环己基 -POSSC₄₈H₈₈O₁₂Si₈, 八环戊基 -POSS C₄₀H₇₂O₁₂Si₈, 八异丁基 -POSS C₃₂H₇₂O₁₂Si₈, 八甲基 -POSS C₈H₂₄O₁₂Si₈, 八苯基 -POSS C₄₈H₄₀O₁₂Si₈, 八-TMA-POSSC₃₂H₉₆O₂Si₈ · ~ 60H₂O, 十二-三氟丙基 -POSS C₃₆H₄₈F₃₆O₁₈Si₁₂, 八-三甲基甲硅烷氧基 -POSS C₂₄H₇₂O₂₀Si₁₆, 乙氧苯基 -POSS(PhCH₂CH₂)_nT_n, 式中 n = 8、10 或 12, 乙氧苯基异丁基 -POSS C₃₆H₇₂O₁₂Si₈。

19. 根据权利要求 14 的塑料薄膜, 其特征在于所述基本材料包含一种或多种下述聚合物: 聚丙烯, 环烯烃共聚物, 环烯烃聚合物, 聚甲基戊烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 聚萘二甲酸乙二醇酯, 聚酯酰亚胺。

20. 根据权利要求 14 的塑料薄膜, 其特征在于该薄膜的至少一个表面的至少部分覆有导电层。

21. 根据权利要求 14 的塑料薄膜, 其特征在于该薄膜是一种机电薄膜和 / 或驻极体薄膜。

22. 根据权利要求 21 的塑料薄膜, 其特征在于机电能量是随薄膜厚度的改变而变化的。

23. 根据权利要求 21 的塑料薄膜, 其特征在于机电能量是随薄膜在电场中位置的改变而变化的。

制造多孔塑料薄膜的方法及多孔塑料薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及制造多孔塑料薄膜的方法,该方法包括将包括含聚合物的基本材料和添加剂的原材料共混物制成可拉伸的预成型料坯,以及对料坯进行拉伸以形成具有闭孔的薄膜。

[0002] 本发明还涉及由包含基本材料和添加剂的原材料共混物制成的、在塑料膜结构中排布有许多泡孔的多孔塑料薄膜。

背景技术

[0003] 已知多孔塑料薄膜具有多种用途,如用作包装材料、密封材料、绝热材料、防潮材料、隔音材料、印刷物品用基材等。采用多孔塑料薄膜的原因在于与实心薄膜相比,可节省塑料材料。此外,多孔塑料薄膜的表面还可具有光滑、舒适的触感,这也是在许多用途中所表现出来的很突出的优点。

[0004] 多孔塑料薄膜的最新用途之一是作机电薄膜,具体实例是称为 EMFi 薄膜(机电薄膜)的产品。对机电薄膜来说,动态机械能或声能会产生电荷或引起电荷改变,反之亦然,即电能可转变为动能、振动能或声能。例如美国专利 4654546 已对这类薄膜作了说明。

[0005] EMFi 薄膜是一种薄的、通常为 30-100 微米厚的具有闭孔并用作驻极体的聚丙烯薄膜。驻极体是指一种具有永久电荷,能在其表面外产生电场的物体(本文中为薄膜),只要该物体的表面是不导电的。目前,为此目的已制造了一种由聚丙烯塑料预成型料坯经双轴向拉伸而成的具有多孔结构的薄膜。该预成型料坯包含构成薄膜基质部分的聚丙烯(PP)以及与之相混合的碳酸钙微粒或其它相应的无机填充材料。无机填料的微粒会对基质塑料的断裂点或不连续点产生成核作用,这一作用会在取向期间使基质部分产生许多闭孔或孔隙。经拉伸后,可采用例如直流电晕处理法而使该多孔薄膜带电荷,然后再对薄膜的至少一侧表面进行金属化处理。

[0006] 已提出将机电薄膜用于例如话筒和喇叭,超声检测器,水下听音器,电空气过滤器,键盘和控制开关,移动检测器,动态噪声抑制用途,自粘宣传品之类,压力,力和加速传感器,风、雨检测器,定位检测地板表面等。

[0007] 与已知双轴向拉伸多孔薄膜的制造有关的一个问题是对大多数热稳定塑料来说,要产生具有所需精细结构的多孔结构是很困难的。

[0008] 另一个问题是只有少数塑料材料适用作制造薄膜的材料。主要使用聚丙烯(PP)。

[0009] 还有一个与已知多孔机电薄膜有关的问题是当温度升高并经足够长的时间后,它们的机电常数(d_{33})会明显、持久地下降,因此需将薄膜的使用温度随用途而将其限制在 50-60℃。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种新颖,改进了的制造多孔塑料薄膜的方法,以及提供避免了上述问题的多孔塑料薄膜。

[0011] 本发明方法的特征在于包含 POS(S) 化学品的添加剂。

[0012] 本发明塑料薄膜的特征在于添加剂包含 POS(S) 化学品。

[0013] 本发明的一个优点是：当包含 POSS(多面体低聚硅倍半氧烷(silsesquioxane))或 POS(多面体低聚硅酸盐)化学品的材料预成型料坯定向排列时，薄膜具有极精细结构状的多孔结构，这种结构尤其是改进了薄膜在机电领域用途中的机电响应和敏感度。在这方面提及的是，在本申请中以缩写 POS(S) 来表示 POSS 和 POS 化学品。本发明的另有一个优点是：通过根据基质聚合物结构来选择适宜的 POS(S)，可将除 PP 外的其它许多聚合物制成多孔薄膜，特别是多孔机电薄膜和 / 或驻极体薄膜。本发明的还有一个优点是：包含 POS(S) 化学品的薄膜的机电常数 (d_{33}) 是热稳定的，即当温度升高时热稳定性下降趋势较已知薄膜明显趋缓，也就是说包含 POS(S) 化学品的机电薄膜可在比类似已知薄膜高的工作温度下使用。

附图说明

[0014] 根据附图对本发明作更详细的说明。

[0015] 图 1 展示的是根据本发明塑料薄膜部分截面的 SEM 照片。

[0016] 图 2 展示的是图 1 所示机电塑料薄膜的机电常数与老化时间的关系曲线图。

[0017] 图 3 展示的是根据本发明第二个和第三个实施方案的塑料薄膜的机电常数与老化时间的关系曲线图。

[0018] 图 4 展示的是根据本发明第四个实施方案的塑料薄膜的部分截面的 SEM 照片。

具体实施方式

[0019] 图 1 展示的是根据本发明塑料薄膜的部分截面的 SEM(扫描电子显微镜)照片。放大倍数为 750 倍。薄膜厚度为约 100 微米。薄膜的截面充满了许多沿膜表面方向取向的透镜状闭孔。

[0020] 该薄膜是由包含已添加有 POS(S) 化学品的聚合物的基本材料制成的。

[0021] POS(S) 化学品

[0022] 本文中 POS(S) 是指 POSS(多面体低聚硅倍半氧烷)和 POS(多面体低聚硅酸盐)两类化学品，它们包括具有下面经验式的一组纳米结构。

[0023] $\text{RSiO}_{1.5}$

[0024] 式中 R 为有机取代基如氢、甲硅烷氧基或环状或直链的脂族或芳族基团，还可包含反应性官能基团，例如醇、酯、胺、酮、烯烃、醚或卤基团。POS(S) 的基本结构包含连有 R 基团的多面体 Si-O 主链。已知有只包含单一类型 R 基团的同质(Homoleptic)POS(S) 化学品和包含多个不同 R 基团的不同质(Heteroleptic)POS(S) 化学品。

[0025] 在室温下，POS(S) 可呈固态或液态。当固态 POS(S) 与基本材料相混合时，依据混合方法诸参数的不同会发生熔融或仍保持固态。例如，下述 POS(S) 化学品可用于本发明中：十二苯基-POSS $\text{C}_{17}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{Si}_{12}$ ，异辛基-POSS $[\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2]_n\text{T}_n$ ，式中 $n = 8, 10$ 或 12 ，八环己基-POSS $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ ，八环戊基-POSS $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ ，八异丁基-POSS $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ ，八甲基-POSS $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ ，八苯基-POSS $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ ，八-TMA-POSS $\text{C}_{32}\text{H}_{96}\text{O}_{20}\text{Si}_8 \cdot \sim 60\text{H}_2\text{O}$ ，十二三氟丙基-POSS $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{F}_{36}\text{O}_{18}\text{Si}_{12}$ ，八三甲基甲硅烷氧基-POSS $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{O}_{20}\text{Si}_{16}$ ，乙氧苯

基-POSS $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_n\text{T}_n$, 式中 $n = 8, 10$ 或 12 , 乙氧苯基异丁基-POSS $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ 。要提出的是, 本文提及的化学品只是一些适宜的 POS(S) 化学品实例。其它 POS(S) 化学品也可以很好地用于本发明不同的实施方案中。

[0026] 例如 WO 专利公开 01/072885 已对 POS(S) 化学品作了说明, 其优先权申请是 US-60/192083。

[0027] 基本材料

[0028] 基本材料可以是聚丙烯 (PP) 或其它至少能进行单轴向拉伸的热塑性聚合物, 共聚物或聚合物的共混物。作为可提及的实例是环状烯烃共聚物 (COC)、环状烯烃聚合物 (COP)、聚甲基戊烯 (PMP) 如 **TPX®**、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 以及聚萘二甲酸乙二醇酯与聚酯酰亚胺 (polyeterimide) 的共混物 PEN/PEI。

[0029] 作为多孔机电薄膜和 / 或多孔驻极体薄膜的基本材料, 任何能至少进行单轴向拉伸的塑料, 优选能至少拉伸至三倍长度的塑料通常都是适用的。这样可获得足够平坦的多孔结构。拉伸可使塑料分子定向排列。此外, 该塑料还必须具有足够低的导电性, 并基本上不会吸收水分。该塑料还必须有足够的介电强度, 以致在泡孔中会发生与直流电荷有关的部分放电。此外, 考虑到该薄膜的最终用途, 塑料必须具有足够的热稳定性。

[0030] 基本材料通常不仅可包含聚合物, 而且还可包含技术熟练人员所熟知的添加剂, 混合料和填料。

[0031] 实施例 1

[0032] 图 1 所示薄膜的制备方法如下:

[0033] 将基本材料 Borclean HB300BF 和 POS(S) 添加剂 Hybrid PlasticsMS0830 共混合制成共混物, 其中添加剂用量为基本材料重量的 20 重量%。Hybrid Plastic MS0830 是八甲基-POSS, 它的化学式为 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{Si}_8$ 。共混操作是在 Brabender Plasticorder (布拉本德塑度仪) 中的混合器中实施的。混合器的设定温度为 190°C , 转速在添加剂定量加料时为 70 转 / 分, 定量加料后为 100 转 / 分。共混时间为 15 分钟。共混过程中 PP 熔融, 而 POS(S) 仍保持固态。

[0034] 使由共混得到的共混物连续两次通过挤塑机 (BerstorffZE25×48D 双螺杆挤塑机) 进行混合。挤塑机设定温度为 200°C , 转速为 200 转 / 分钟。将由此制得的塑料薄膜原材料共混物通过单螺杆挤塑机 Brabender Plasticorder 挤塑制成片状预成型料坯。其厚度为 1200 微米。

[0035] 将料坯在双轴拉伸装置 Lab Stretcher Karo IV 上进行拉伸。在 MD (纵向) 和 TD (横向) 的拉伸速度都为 15 米 / 分钟条件下, 拉伸比为 4.8 : 1。预成型料坯的温度为约 155°C 。由于拉伸的薄膜中产生了无数透镜状闭孔, 于是获得了具有如图 1 所示截面的薄膜。该薄膜是非常柔性和韧性的。

[0036] 从原则上说, 薄膜内部呈现两相结构: 主要由基本材料构成的基质和包含气体的泡孔。泡孔沿薄膜表面方向的尺寸为约 10-100 微米。泡孔内有含 POS(S) 的集聚物, 其直径通常低于 5 微米。根据 EDS (电子色散光谱) 分析, 基质也包含 POS(S)。然而, 由于分散的 POS(S) 微粒非常小, 以致在图 1 中观察不到 POS(S) 微粒。

[0037] 还可看到, 基质的模量随添加剂的加入而上升。这可认为是基质中分散有 POS(S)

化学品的结果。

[0038] 通常直流电晕处理使薄膜带电荷。本文采用与地电位相连接的基板,待处理的薄膜固定在此基板上。一个电晕尖端电极放置在距试样几厘米处。对薄膜施加 55 千伏直流电压 2-5 秒钟。需要指出的是,实施充电的电晕电压随薄膜结构,不同的气体氛围和气体压力而在大范围变化,可选的范围例如为 15-60 千伏。

[0039] 经电晕处理后,利用金-靶电极通过冷溅射在带电的薄膜表面上制成导电电极元件。

[0040] 薄膜的性能

[0041] 图 2 展示的是图 1 所示塑料薄膜的机电常数 d_{33} 与老化时间的关系曲线。虽然技术熟练人员都知道,但我们还需确定 d_{33} 是指所测薄膜在厚度方向的机电常数。在图中用“薄膜 1”表示所述薄膜,用“参照 1”表示包含常规无机填料添加剂的先有技术 PP 薄膜。老化温度为 60°C。

[0042] d_{33} 是借助电荷放大器进行测定的。对镀金试样的六个测量点进行测定,其中头三个测量点位于试样的上表面,其它三个测量点位于试样的下表面,但上下表面的第一测定点定在试样的同一位置上。在测定时作用于试样上的正弦动态力的频率为 2 赫兹,振幅为 1.5N。

[0043] 图 2 显示,根据本发明薄膜保留电荷的数量明显高于常规薄膜。因此,根据本发明的薄膜可用于很高的温度,这就大大地拓宽了该薄膜的应用领域。

[0044] 图 3 所示的是根据本发明第二个和第三个实施方案薄膜的机电常数 d_{33} 与老化时间的关系曲线。所述薄膜分别以“薄膜 2”和“薄膜 3”表示。这两薄膜的基本材料是由 Topas 6015 和 Topas 8007 两组分构成的。该两组分材料都属环状烯烃共聚物 (COC)。薄膜 2 是按照下述实施例 2 制备的,薄膜 3 是按照实施例 3 制备的。参照薄膜 (参照 3) 是根据实施例 3 的薄膜,但其中添加剂不是 POS(S) 化学品而是常规无机填料。

[0045] 实施例 2

[0046] 薄膜 2 的制备方法如下:

[0047] 将 15 重量% (以聚合物重量计) 的添加剂 Hybrid Plastics MS0830 与 Topas 6015 相共混。共混操作是在 Brabender Plasticorder 的混合器中进行的,混合器的设定温度为 260°C,转速在添加剂定量加料时为 70 转/分钟,加料后为 120 转/分钟。

[0048] 使共混物两次通过双螺杆挤塑机 (Berstorff ZE25×48D),同时向共混物添加 Topas 8007 塑料材料进行混合,并使由混合得到的薄膜原材料混合物中 Topas 6015 与 Topas 8007 之比为 80/20,添加剂的比例为约 9 重量% (以塑料材料重量计)。

[0049] 挤塑机的设定温度在螺杆的第一段为 270°C,螺杆的最后段为 250°C,转速为 200 转/分钟。

[0050] 用 Brabender Plasticorder 挤塑机将由混合得到的原材料混合物挤塑成片状预成型料坯,其厚度为约 740 微米。

[0051] 将预成型料坯在双轴向拉伸装置 (Lab Stretcher Karo IV) 中进行拉伸。MD 和 TD 方向上的拉伸比都为 3。预成型料坯的温度为约 169°C,拉伸速度为 0.5 米/分钟。

[0052] 拉伸后,采用气体扩散法使薄膜发泡。发泡过程中的饱和阶段持续 95 分钟,温度为 50°C,压力为 60 巴。发泡阶段之后的饱和阶段在常压下持续 0.5 分钟,温度为 140°C。发

泡前薄膜厚度为约 88 微米,发泡后的厚度为约 99 微米。

[0053] 实施例 2 制备的薄膜结构与图 1 所示的薄膜结构相似。

[0054] 按实施例 1 所述方法,通过电晕处理使薄膜带电,并对其两面进行金属化处理。也按照上述方法测定薄膜的机电常数。

[0055] 如图 3 所示,根据本发明薄膜(薄膜 2)的机电常数 d_{33} 远高于常规参照薄膜。

[0056] 实施例 3

[0057] 薄膜 3 的制备方法如下:

[0058] 基本材料是由 Topas 6015 和 Topas 8007 经共混而制成的,该两组分在共混物中的比为重量百分比 90/10。

[0059] 按与实施例 2 相同的方法、装置及共混参数制备共混物,但共混时间为 12 分钟。

[0060] 使共混物两次通过挤塑机,同时向共混物添加 Topas 8007 进行混合,并使由混合得到的薄膜原材料混合物中 Topas 6015 与 Topas 8007 之比为 90/10,添加剂含量为 10 重量%(以塑料材料的重量计),其中挤塑机的设定温度在螺杆的第一段为 270℃,螺杆的最后段为 250℃,转速为 200 转/分钟。

[0061] 用 Brabender Plasticorder 挤塑机将由混合得到的原材料混合物挤塑成片状预成型料坯,其厚度为约 780 微米。

[0062] 将预成型料坯在双轴向拉伸装置(Lab Stretcher Karo IV)中进行双轴向拉伸。拉伸速度为 0.5 米/分钟,MD 和 TD 方向上的拉伸比都为 3.1:1。预成型料坯的温度为 164℃。

[0063] 使经双轴向拉伸的薄膜发泡。饱和阶段的压力为 40 巴,饱和时间为 60 分钟,饱和温度为 60℃。在常压下的发泡阶段温度为 145℃,持续时间为 0.5 分钟。发泡前薄膜厚度为约 78 微米,发泡后的厚度为约 86 微米。

[0064] 按实施例 1 所述方法,通过电晕处理使薄膜带电荷,并用电极材料溅镀薄膜。按实施例 1 所述方法测定机电常数。

[0065] 如图 3 所示,与其中添加剂不是 POS(S) 化学品而是常规无机填料的相应薄膜相比,实施例 3 制得薄膜的机电常数 d_{33} 下降是极缓慢的。

[0066] 实施例 4

[0067] 图 4 展示的是根据本发明第四个实施方案塑料薄膜的部分截面的 SEM 照片。

[0068] 图 4 所示薄膜的制备方法如下:

[0069] 将基本材料 Topas 6015(COC 聚合物)与 POS(S) 添加剂 HybridPlastics MS0825 共混制成共混物,其中添加剂用量为基本材料重量的 15 重量%。共混操作是在 Brabender Plasticorder 装置中的混合器中实施的。混合器的设定温度为 250℃,在共混的全过程中转速为 70 转/分钟。共混时间为 12 分钟。在共混过程中基本材料和 POS(S) 添加剂都发生熔融。MS0825 是具有 55℃和 269℃两个熔点的多晶型材料。

[0070] 使由共混制得的共混物连续两次通过挤塑机(BerstorffZE25×48D 双螺杆挤塑机),同时向共混物添加基本材料 Topas 8007(COC 聚合物)进行混合。挤塑机的设定温度在螺杆的第一段为 275℃,螺杆的最后段为 270℃。螺杆的转速为 200 转/分钟。

[0071] 由混合而制得的原材料混合物中 Topas 6015 与 Topas 8007 之比为 90/10,添加剂含量为 10 重量%(以塑料材料的重量计)。使这种原材料混合物通过单螺杆挤塑机

Brabender Plasticorder 挤塑制成塑料薄膜。

[0072] 将该塑料薄膜撕碎并重新挤塑成厚度为约 610 微米的片状预成型料坯。然后将料坯在拉伸装置 Lab Stretcher Karo IV 上进行双轴向拉伸。MD(纵向)方向和 ID(横向)方向的拉伸比都为 3.3。拉伸速度为 1 米 / 分钟,预成型料坯温度为约 162℃。由此可获得具有极多孔结构的薄膜。

[0073] 拉伸后,采用气体扩散法使薄膜发泡。发泡中的饱和阶段持续 51 分钟,温度为 60℃,压力为 20 巴。发泡阶段后的饱和阶段在常规压力下持续 0.5 分钟,温度为 150℃。发泡前薄膜厚度为约 59 微米,发泡后薄膜厚度为约 102 微米。

[0074] 经发泡而得到的薄膜的截面如图 4 所示。从中可观察到该薄膜具有极多孔结构。这是由于 POS(S) 在共混时发生了熔融,从熔体中结晶的大小为几十纳米的集聚物能起泡孔成核剂的作用。

[0075] 然而,POS(S) 用作产生泡孔的空化剂的机理还有待解释。一种可能的解释是大小为约 1-2 微米的 POS(S) 集聚物起泡孔成核剂的作用,而直径小于此尺寸、可能为几十纳米已溶解的 POS(S) 集聚体或单个 POS(S) 分子提高了基质的稳定性。另一种解释认为是所述溶解的集聚物或单个分子起泡孔成核剂的作用。在此情况下,SEM 照片展示的泡孔中所显示的较大的 POS(S) 集聚物对泡孔的产生基本上没有实际意义。为什么根据本发明多孔薄膜的机电性能是热稳定的原因也有待解释。其原因可能是薄膜的极多孔结构。尽管如此,正如所提及的,该机理仍待明确。

[0076] 实施例 5

[0077] 将基本材料 Topas 6015(COC 聚合物)与 POS(S) 添加剂 HybridPlastics MS0830 相共混制成共混物,使其中添加剂的量是基本材料重量的 10 重量%。共混操作、预成型料坯的制备、预成型料坯的拉伸和发泡都按上述原则实施。

[0078] 由共混物制备多孔薄膜。

[0079] 附图和有关说明只是对本发明概念的说明。本发明的细节是可在权利要求范围内作变动的。因此,薄膜的厚度可随应用领域而定:对机电和 / 或驻极体用途来说,薄膜的最大厚度根据用于对薄膜充电的方法而定。一般来说,机电薄膜厚度小于 200 微米,优选 5-150 微米,更优选 20-120 微米,最优选 30-70 微米。对机电和 / 或驻极体用途来说,薄膜厚度的实际上限为 2-3 毫米,具体厚度取决于对薄膜充电的方法。对除机电用途外的其它用途来说,薄膜的厚度可厚得多。对所述用途来说,薄膜厚度的上限取决于制造设备的尺寸和制造能力。根据本发明的薄膜可相互叠合使用,从而可增加产品的厚度。叠合可通过例如胶合或已知其它相应方法来实施。

[0080] 一方面,本发明能制造机电薄膜实用形态,其中机电能量是随置于电场中薄膜的厚度的改变而变化的。或者,另一方面,这种机电薄膜实用形态的机电能量是随薄膜在电场中位置的改变而变化的。这些原理对技术熟练人员来说是众所周知的,因此本文不再详述。

[0081] 可通过例如真空蒸发、溅镀、印制、层合或其它相应已知的方法在薄膜的一面或两面配置导体或电极。

[0082] POS(S) 可包含一个或多个与聚合物链键合的反应性基团,这类基团可与聚合物的主链相连,也可作为聚合物主链的侧基。

[0083] POS(S) 也可与基本材料以及载体一起相混合。载体可以是例如填料,如其微粒表

面能与 POS(S) 相键合的二氧化硅。POS(S) 可通过其适宜的反应性基团来与载体试剂相键合。

[0084] POS(S) 化学品的用量可为 0.1-50 重量%，优选 10-20 重量%（以基本材料的重量计）。

[0085] 预成型料坯不仅可通过挤塑，也可通过注塑或其它模塑方法以及由溶液来制备。

[0086] 用于双轴向拉伸的拉伸比随待拉伸的预成型料坯而定，尤其是随待拉伸的基本材料而定，优选为 2 : 1-8 : 1。MD 和 TD 方向的拉伸比也可不同。

[0087] 也可采用任何能在薄膜上产生足够强的电场的方法来使机电薄膜带电荷。

[0088] 正如实施例所述，根据需要，可使薄膜发泡。优选的是，发泡压力为 20-60 巴之间。

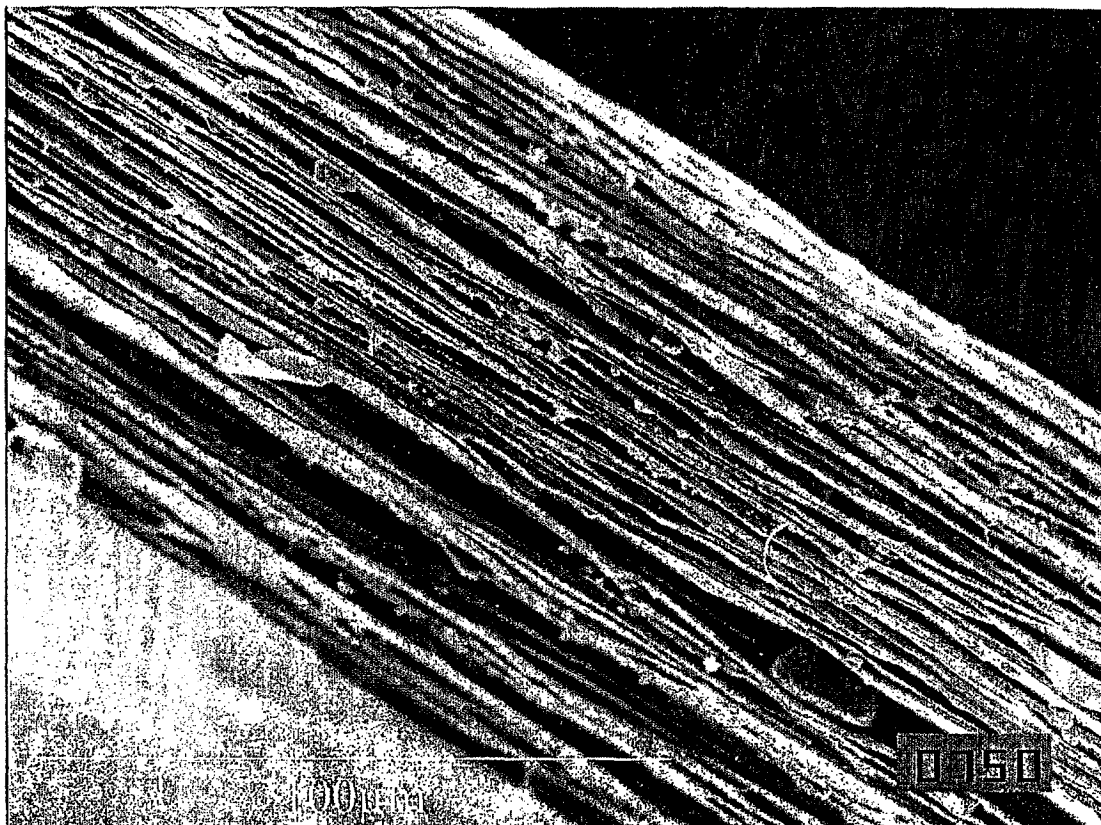


图 1

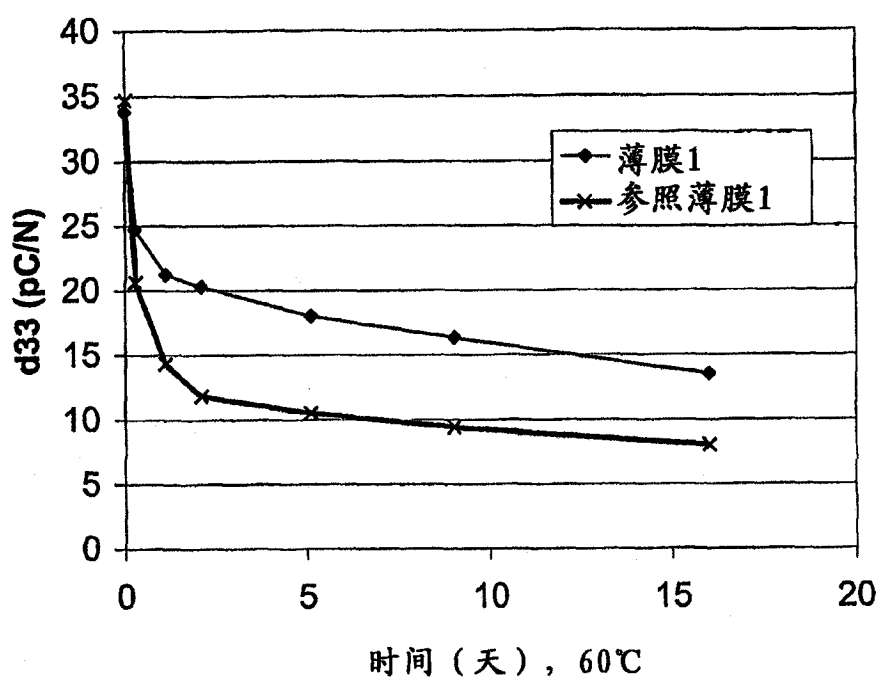


图 2

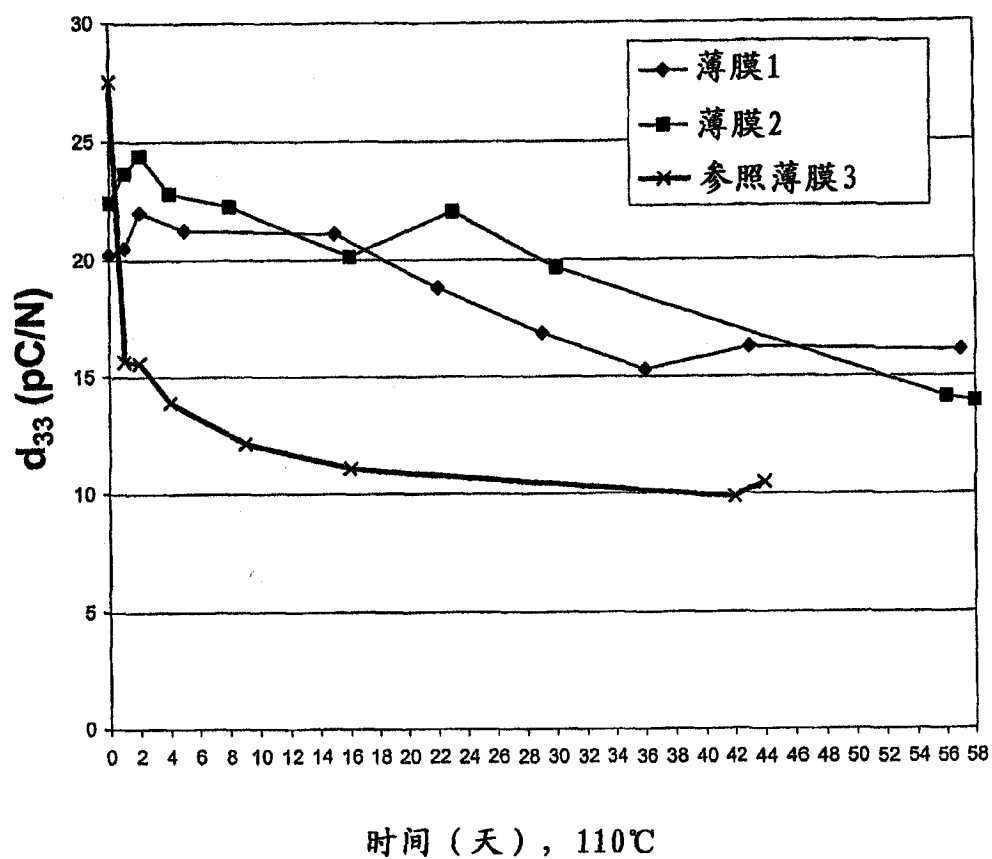


图 3

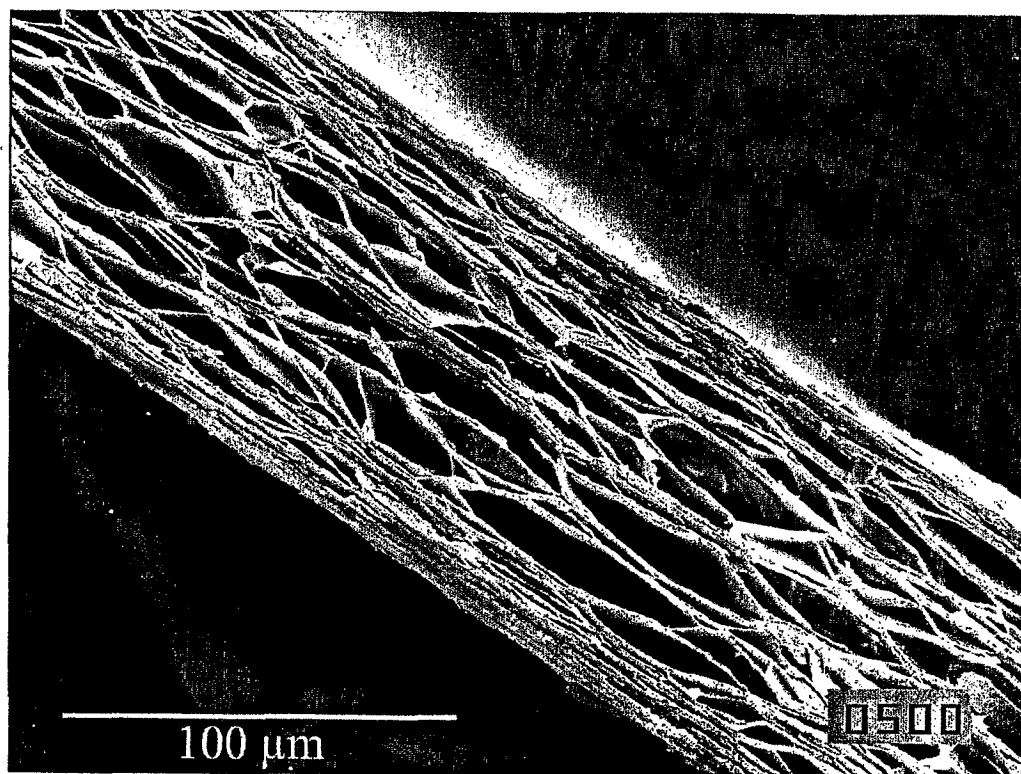


图 4