



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108349227 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680061922.0

大卫·M·彼得森

(22)申请日 2016.09.29

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(30)优先权数据

公司 11021

62/234,114 2015.09.29 US

代理人 牛海军

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.04.23

B32B 27/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B32B 27/06(2006.01)

PCT/US2016/054548 2016.09.29

B32B 37/14(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08F 2/00(2006.01)

W02017/059138 EN 2017.04.06

C08K 5/00(2006.01)

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱

33427,3M中心55133-3427

(72)发明人 伊格内修斯·A·卡多玛

斯图尔特·W·坎贝尔

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

乳酸聚合物膜

(57)摘要

本发明公开了一种多层膜,所述多层膜包括(a)两个或更多个非增塑层,该非增塑层包含乳酸聚合物,和(b)夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,该增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂;其中所述一个或多个增塑层的厚度占所述多层膜的总厚度的约60%至约70%。

1. 一种多层膜,包括:
 - (a) 两个或更多个非增塑层,所述非增塑层包含乳酸聚合物;和
 - (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,所述增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂;其中所述一个或多个增塑层的厚度占所述多层膜的总厚度的约60%至约70%。
2. 根据权利要求1所述的多层膜,其中所述一个或多个增塑层的厚度占所述多层膜的总厚度的约65%至约68%。
3. 根据权利要求1所述的多层膜,其中所述增塑剂是生物基增塑剂。
4. 根据权利要求1所述的多层膜,其中所述多层膜仅包含生物基聚合物。
5. 根据权利要求1所述的多层膜,其中所述多层膜是可生物降解的。
6. 一种多层膜,包括:
 - (a) 两个或更多个非增塑层,所述非增塑层包含乳酸聚合物;和
 - (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,所述增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂;其中所述一个或多个增塑层包含约22.5重量%至约25重量%的增塑剂。
7. 根据权利要求6所述的多层膜,其中所述增塑剂是生物基增塑剂。
8. 根据权利要求6所述的多层膜,其中所述多层膜仅包含生物基聚合物。
9. 根据权利要求6所述的多层膜,其中所述多层膜是可生物降解的。
10. 一种多层膜,包括:
 - (a) 一个或多个非增塑层,所述非增塑层包含乳酸聚合物和淀粉;和
 - (b) 一个或多个增塑层,所述增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂。
11. 根据权利要求10所述的多层膜,其中所述一个或多个增塑层夹在两个或更多个包含乳酸聚合物和淀粉的非增塑层之间。
12. 根据权利要求10所述的多层膜,其中所述增塑剂是生物基增塑剂。
13. 根据权利要求10所述的多层膜,其中所述多层膜仅包含生物基聚合物。
14. 根据权利要求10所述的多层膜,其中所述多层膜是可生物降解的。
15. 一种包括弯曲多层膜的空隙填充制品,所述弯曲多层膜包括 (a) 两个或更多个非增塑层,所述非增塑层包含乳酸聚合物,和 (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,所述增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂。
16. 根据权利要求15所述的空隙填充制品,其中所述一个或多个增塑层的厚度占所述多层膜的总厚度的约30%至约50%。
17. 根据权利要求15所述的空隙填充制品,其中所述多层膜是透明的。
18. 根据权利要求15所述的空隙填充制品,其中所述增塑剂是生物基增塑剂。
19. 根据权利要求15所述的空隙填充制品,其中所述多层膜仅包含生物基聚合物。
20. 根据权利要求15所述的空隙填充制品,其中所述多层膜是可生物降解的。

乳酸聚合物膜

技术领域

[0001] 本发明涉及乳酸聚合物膜和由其制成的制品。

背景技术

[0002] 传统上,包装和运输材料是由基于化石原料的膜制成的。近年来,生物塑料和可降解聚合物受到越来越多的关注。基于生物塑料的包装和运输材料通常遭受弱膜强度和其它问题的影响。

发明内容

[0003] 鉴于上述情况,我们认识到,本领域需要具有高可再生含量的可生物降解膜,其非常适合于包装和运输应用。

[0004] 本发明提供了增塑和非增塑乳酸聚合物层的膜。多层膜非常适用于包装和运输应用,诸如例如包层、礼品袋、空隙填充物、冷冻纸、包装填充纸、垃圾袋等。根据所需的包装或运输应用,膜是可生物降解的并且还可表现出如下特性,诸如例如刚性、柔韧性、防水性、透明性、抗撕裂性、抗穿刺性、纸质感、可写/印刷性和/或柔软性等。

[0005] 简而言之,在一个方面,本发明提供了一种多层膜,其包括 (a) 两个或更多个非增塑层,该非增塑层包含乳酸聚合物,和 (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,该增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂;其中一个或多个增塑层的厚度占多层膜的总厚度的约60%至约70%。

[0006] 在另一方面,本发明提供了一种多层膜,其包括 (a) 两个或更多个非增塑层,该非增塑层包含乳酸聚合物,和 (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,该增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂;其中一个或多个增塑层包含约22.5重量%至约25重量%的增塑剂。

[0007] 在又一方面,本发明提供了一种多层膜,其包括 (a) 一个或多个非增塑层,该非增塑层包含乳酸聚合物和淀粉,和 (b) 一个或多个增塑层,该增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂。

[0008] 在又一方面,本发明提供了包括弯曲多层膜的空隙填充制品,该弯曲多层膜包括 (a) 两个或更多个非增塑层,该非增塑层包含乳酸聚合物,和 (b) 夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的一个或多个增塑层,该增塑层包含乳酸聚合物和增塑剂。

具体实施方式

[0009] 本发明的多层膜包括增塑和非增塑乳酸聚合物层。如本文所用,“乳酸聚合物”是主要成型单元(即单体)为乳酸的任何聚合物。有用的聚丙交酯(PLA)聚合物包括例如PLA NatureWorks™ 4032D和PLA 4060D。在一些实施方案中,乳酸聚合物具有约110,000g/mol至约250,000g/mol或约150,000g/mol至约180,000g/mol的重均分子量。

[0010] 在本发明的一些双层实施方案中,一层可能主要是结晶的,而另一层可能主要是

无定形的。在本发明的一些三层实施方案中,主要是结晶的层可能夹在两个主要是无定形的层之间。

[0011] 在本发明的一些双层实施方案中,一层可包含增塑剂(“增塑层”),而另一层不包含增塑剂或包含非常少的增塑剂(“非增塑层”),诸如例如小于约2重量%。在本发明的一些三层实施方案中,增塑层可夹在两个非增塑层之间。其它多层构造也是可能的。优选地,一个或多个增塑层夹在非增塑层之间。

[0012] 例如,增塑层可提供所需的性能,诸如增加的柔韧性和抗穿刺性和抗撕裂性。可使用任何有用的增塑剂。优选使用生物基增塑剂。如本文所用,术语“生物基”是指全部或基本上基于可再生材料。有用的生物基增塑剂的示例包括来自Segetis(明尼苏达州金谷(Golden Valley, MN))的SGP9300D增塑剂和来自Vertellus Specialties(印地安那州印地安那波利斯(Indianapolis, IN))的Citroflex™ A-4(乙酰三丁基柠檬酸酯)增塑剂。在一些实施方案中,增塑层包含约22.5重量%至约30重量%增塑剂,约23重量%至约25%增塑剂或约24重量%至约25重量%。已经发现,在至多约25重量%增塑剂时,增塑剂几乎不迁移到其它层中。

[0013] 在本发明的一些三层实施方案中,层厚度比(即,非增塑层厚度:增塑层厚度:非增塑层厚度)为约1:1:1至约1:4.5:1。然而,优选的层厚度比将取决于膜的期望性质和最终应用。例如,如果膜要用于包层或需要柔韧性的应用,则可优选约1:3:1至约1:4.5:1或约1:4:1的层厚度比。例如,如果该膜待用于礼品袋、空隙填充制品或对于折叠需要一定柔韧性但是还需要刚性以支撑重量的其它应用,可优选层厚度比为约1:1:1至约1:3:1,或约1:2:1。

[0014] 在其中一个或多个增塑层夹在两个或更多个乳酸聚合物层之间的本发明的一些实施方案中,一个或多个增塑层的厚度占多层膜总厚度的约30%至约70%。如果例如将膜用于需要柔韧性的应用中,则可优选的是,一个或多个增塑层的厚度占多层膜总厚度的约60%至约70%。例如,如果该膜待用于对于折叠需要一定柔韧性但是还需要刚性以支撑重量的应用,则可优选的是,一个或多个增塑层的厚度占多层膜总厚度的约30%至约50%。

[0015] 在一些实施方案中,本发明的多层膜仅包含生物基聚合物。在一些实施方案中,本发明的多层膜是可生物降解的和可堆肥的。如本文所用,“可生物降解的”是指膜符合ASTM D6400-12的要求。

[0016] 本发明的PLA多层膜可制成透明的或用着色剂或颜料如炭黑、二氧化钛等制成。

[0017] 如上所述,本发明的PLA多层膜可用于制造空隙填充制品。本发明的PLA多层膜可弯曲或折叠成期望的三维形状以在运输箱中提供空隙填充。由本发明的多层膜制成的空隙填充制品可提供优于传统空隙填充材料的几个优点。例如,本发明的空隙填充制品是可生物降解的和防水的。它们也可以是透明的,使得通过空隙填充可看到包装在盒子中的物品。如本文所用,“透明”意指多层膜允许光通过,使得可清楚地看到后面的物体。

[0018] 如果需要具有纸状外观和感觉的PLA多层膜,则可将淀粉添加到非增塑的外层中。淀粉还有助于粘合到胶带和可写/印刷性。其中需要这些性能的一种应用是冷冻纸。在一些实施方案中,基于层的总重量,膜的一个或两个外层包含约5重量%至约20重量%的淀粉。合适的淀粉的示例包括天然淀粉、回收淀粉、蜡质淀粉、改性淀粉、预糊化淀粉、或它们的组合。改性淀粉可包括酸处理淀粉,碱处理淀粉,漂白淀粉,氧化淀粉,酶处理淀粉,磷酸单淀粉,磷酸二淀粉,磷酸化二淀粉磷酸酯,乙酰化二淀粉磷酸酯,淀粉乙酸酯,乙酰化二淀粉己

二酸酯,糊精,环糊精,羟丙基淀粉,羟丙基15二淀粉磷酸酯,羟丙基二淀粉甘油,辛烯基琥珀酸淀粉钠,乙酰化氧化淀粉,以及它们的组合。

[0019] 实施例:

[0020] 下面的实施例对本发明的目的和有益效果作出更进一步的解释,但这些实施例中列举的具体材料和用量以及其它条件和细节不应解释为是对本发明不当的限制。

[0021] 在以下实施例中,样品由膜的厚度和预期应用确定,其中1密耳等于千分之一英寸或25.4微米。

[0022] 实施例的概述

[0023]

实施例编号	说明	线速度、英尺/分钟(fpm)	层厚度比	管芯或送料区块(FB)
1	2 密耳包层	101	[1:4:1]	3 层管芯
2A	4 密耳礼品袋	112	[1:2:1]	单层管芯/FB
2B	5 密耳礼品袋	90	[1:2:1]	单层管芯/FB
3A	8 密耳空隙填充膜	56	[1:2:1]	单层管芯/FB
3B	10 密耳空隙填充膜	43	[1:2:1]	单层管芯/FB
4	5 密耳冷冻纸	13.5	[1:2:1]	单层管芯/T FB
4 的比较例	5 密耳 PLA-4032 (3 层)	13.5	[1:2:1]	单层管芯/T FB

[0024] 所用材料

[0025]

材料	商品名	一般描述	供应商	供应商总部	使用的层
PLA-4032	Ingeo 生物塑料 4032D	可生物降解的聚乳酸树脂	NatureWorks	明尼苏达州明尼通卡 (Minnetonka, MN)	中间和表层, 实施例 1-3B
PLA-4060	Ingeo 生物塑料 4060D	可生物降解的聚乳酸树脂	NatureWorks	明尼苏达州明尼通卡 (Minnetonka,	中间, 实施例 1, 中间层和表层,

[0026]

材料	商品名	一般描述	供应商	供应商总部	使用的层
				MN)	实施例 4
白色母料, PLA-4032/TiO ₂ (60/40)	PLA 白色母料	配混有二氧化钛颜料的可生物降解的聚乳酸树脂	科莱恩 (Clariant)	明尼苏达州明尼阿波里斯市 (Minneapolis, MN)	中间和表层, 实施例 1
黑色母料, PLA-4032/CARBON BLACK(85/15)	PLA 黑色母料	配混有炭黑颜料的可生物降解的聚乳酸树脂	科莱恩 (Clariant)	明尼苏达州明尼阿波里斯市 (Minneapolis, MN)	表层, 实施例 1
改性的淀粉	SR-088	淀粉	聚糖生物技术公司 (Glycan BioTechnology Co.)	台湾桃园 (Taoyuan, Taiwan)	表层, 实施例 4
Citroflex A4	Citroflex [®] A-4 增塑剂	生物基增塑剂	Vertellus	印地安那州印地安那波利斯 (Indianapolis, IN)	中间层, 实施例 1, 4
Segetis	SGP9300D	生物基增塑剂	Segetis 公司	明尼苏达州金山谷 (Golden Valley, MN)	中间层, 实施例 2A, 2B, 3A, 3B

[0027] 使用用于列于表A中的外表 (A) 层、芯 (B) 层和内表 (A或C) 层组合物的组合物, 通过下述方法生产对称 (ABA) 或不对称 (ABC) 3层膜。

[0028] 表A

[0029]

实施例	说明	外表层				芯				内表层					厚度, 密耳	层比	
		% PLA-4032	% PLA-4060	% 白色母料	改性淀粉	% PLA 4032	% PLA 4060	% Citroflex A4	% Segetis	% 白色母料	% PLA-4032	% PLA-4060	% 白色母料	% 黑色母料			% 改性淀粉
1	2 密耳包层	75	0	25	0	37	28	25	0	10	84	0	12	4	0	2	[1:4:1]
2A	4 密耳礼品袋	100	0	0	0	75	0	0	25	0	100	0	0	0	0	4	[1:2:1]

[0030]

2B	5 密耳 礼品袋	100	0	0	0	75	0	0	25	0	100	0	0	0	0	5	[1:2:1]
3A	8 密耳 空隙填充	100	0	0	0	75	0	0	25	0	100	0	0	0	0	8	[1:2:1]
3B	10 密耳 空隙填充	100	0	0	0	75	0	0	25	0	100	0	0	0	0	10	[1:2:1]
4	5 密耳 冷冻纸	0	70	0	30	0	80	20	0	0	0	70	0	0	30	5	[1:2:1]
	比较例	100	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0	5	[1:2:1]

[0031] 实施例1

[0032] 实施例1中所述的用于3层膜(ABC)的样品通过使用三台挤出机以表A中所述的比率配混所需成分来制备:进料层“B”的50mm同向旋转双螺杆挤出机(德国温加滕的科倍隆(Coperion, Weingarten, Germany));进料层“A”的40mm同向旋转双螺杆挤出机(德国温加滕的科倍隆(Coperion, Weingarten, Germany))和进料层“C”的40mm同向旋转双螺杆挤出机(德国温加滕的科倍隆(Coperion, Weingarten, Germany))。使用DynaMelt™ SR2027GD2(田纳西州亨德森维尔ITW玳耐特(ITW DynaTech, Hendersonville, TN))将增塑剂注入到50mm同向旋转双螺杆的区3中。最终膜构造的层形成在类似于共同拥有的美国专利申请2011/0272849, FEEDBLOCK FOR MANUFACTURING MULTILAYER POLYMERIC FILMS和2011/0272832, APPARATUS FOR MANUFACTURING MULTILAYER POLYMERIC FILMS,其通过引用方式并入本文。通过单独的入口和进料流道进入管芯的每种材料都对于该材料是特定的。这些通道在入口和层扩散歧管之间形成导管。每个歧管都将其特定材料扩展到管芯的整个宽度。每个歧管的下游部分供应槽状通道。歧管和槽部分的几何形状基本上有助于每层的横幅均匀性。对于3层系统,有3个槽将独立流输送到汇合点,在汇合点处层组合。组合流形成了层结构,其中每个层通常与横跨模具宽度延伸的平面平行。然后将该组合层结构通过公共通道供给,该公共通道横跨管芯的整个宽度延伸并延伸至管芯的出口。这个公共通道的高度通常是变化的,其中在汇合点处通道更大并随着通道越靠近管芯出口越窄。

[0033] 实施例2A、2B、3A和3B

[0034] 实施例2A、2B、3A和3B中所述的用于3层膜(ABA)的样品通过使用三台挤出机以表A中所述比率配混所需成分来制备:进料层“B”的58mm同向旋转双螺杆挤出机(康涅狄格州波卡塔克戴维斯标准(Davis Standard, Pawcatuck, CT));进料层“A”的2.5英寸(6.35cm)单螺杆挤出机(康涅狄格州波卡塔克戴维斯标准(Davis Standard, Pawcatuck, CT))和进料层“C”的另一个2.5英寸单螺杆挤出机(康涅狄格州波卡塔克戴维斯标准(Davis Standard, Pawcatuck, CT)),该进料层“C”为层“A”的复制品。使用DynaMelt M 35系列(田纳西州亨德森维尔ITW玳耐特(ITW DynaTech, Hendersonville, TN))将增塑剂注入到58mm同向旋转双

螺杆的区3中。实施例2、3和4的三层膜生产工艺类似于实施例1的工艺,不同之处在于各层在供料区块中组合,然后在单歧管管芯中作为单元扩展为全宽。

[0035] 实施例4

[0036] 实施例4中所述的3层膜(ABA)的样品通过使用两台挤出机以表A中所述比率配混所需成分来制备:进料层“A”的25mm同向旋转Berstoff双螺杆挤出机(德国慕尼黑克劳斯玛菲技术有限公司(KraussMaffei Technologies GmbH, Munich, Germany))和进料层“B”的27mm同向旋转Leistritz双螺杆挤出机(LEISTRITZ AG, 纽伦堡, 德国(LEISTRITZ AG, Nuremberg, Germany))。使用DynaMelt SR5N2ZES12-A(田纳西州亨德森维尔ITW玳耐特(ITW DynaTech, Hendersonville, TN))将增塑剂注入到27mm同向旋转双螺杆的区3中。实施例4的三层膜生产工艺类似于实施例1的工艺,不同之处在于各层在供料区块中组合,然后在单歧管管芯中作为单元扩展为全宽。将所得三层ABA膜浇铸到保持在80°F并且以13.5英尺/分钟(4.11米/分钟)运行的8英寸宽的浇铸轮上。

[0037] 比较例

[0038] 以与实施例4完全相同的方式制备纯PLA-4032的比较例,不同之处在于将纯PLA-4032进料到两个挤出机中的每一个中。下表中的挤出机通过量表示为磅/小时(lb/hr),其中1磅/小时等于0.45kg/小时。

[0039] 工艺条件

[0040]

实施例编号	说明	层比	外表层通过量, lb/hr	通过量, 芯, lb/hr	内表层通过量, lb/hr	外表层熔体温度, °F	芯熔体温度, °F	内表层, 熔体温度, °F	管芯温度, °F	线速度 fpm	管芯或进料区区块 (FB)
1	2 密耳包层	[1:4:1]	15	60	15	405	365	405	420	101	3 层管芯
2A	4 密耳礼品袋	[1:2:1]	100	200	100	430	407	473	430	112	单层管芯/FB
2B	5 密耳礼品袋	[1:2:1]	100	200	100	430	407	473	430	90	单层管芯/FB
3A	8 密耳空隙填充	[1:2:1]	100	200	100	430	407	473	430	56	单层管芯/FB
3B	10 密耳空隙填充	[1:2:1]	100	200	100	430	407	473	430	43	单层管芯/FB
4	5 密耳冷冻纸	[1:2:1]	5	10	5	435	410	435	420	13.5	单层管芯/T FB
	比较例	[1:2:1]	5	10	5	435	410	435	420	13.5	单层管芯/T FB

[0041] 测试结果

[0042]

专利例#	测试方法 (ASTM #):	ASTM D1922-09 MD Elmendorf 撕裂, N	ASTM D1922-09 CW Elmendorf 撕裂, N	ASTM D3763-14 落镖的影响, 耗散的能量, J	ASTM D3763-14 落镖的影响, 峰值力, N
1	2	7.9	14.1	0.5372	63.204

[0043]

2A	4.5	2.8/6.1	3.1/6.6	0.19206	60.44
2B	5.3	2.7	5.1	N/A	N/A
3A	8	4.7/5.9	6.9/10.0	0.13883	120.92
3B	10	7.4	10.4	0.12343	163.45
4	5	2.1	2.2	0.16835	50.544
比较例	5	1.5	1.5	0.10395	41.6
PLA-4032	5	0.83	0.69		

[0044] 上表包括对于实施例2A和3A在机器方向(MD)和横幅方向(CW)两者上两个Elmendorf撕裂试验的结果。没有膜2B样品可用于落镖测试(ASTM D3763-14)。根据以下NatureWorks Ingio™网站数据计算5密耳(127微米)厚的PLA-4032膜的Elmendorf撕裂强度值。

[0045] Elmendorf撕裂强度,MD 0.669g/微米ASTM D1922

[0046] Elmendorf撕裂强度,TD 0.551g/微米ASTM D1922

[0047] 落镖冲击试验,ASTM D3763-14

[0048] 根据ASTM D3763-14测量五个膜样品的冲击穿刺性能。评估峰值力和在峰值力下的耗散能量两者。实施例1表现出最高的能量耗散,而实施例3B表现出最高的峰值力。实施例3B也表现出最低的能量耗散之一,表明更适形的系统可表现出更高水平的韧性。

[0049] 样品描述

[0050] 膜卷:

[0051] • 比较例

[0052] • 实施例1

[0053] • 实施例2A

[0054] • 实施例3A

[0055] • 实施例3B

[0056] • 实施例4

[0057] 数据:

[0058] 表1:每个膜样品的耗散的能量总结。

[0059] 样品	N	平均值	标准偏差	95% CI	
		(J)			
比较例	5	0.10395	0.0146	0.09025	0.11766
实施例 1	5	0.5372	0.0264	0.5235	0.5509
实施例 2A	5	0.19206	0.01766	0.17835	0.20576
[0060] 实施例 3A	5	0.13883	0.00295	0.12513	0.15254
实施例 3B	5	0.12343	0.00343	0.10973	0.13714
实施例 4	5	0.16835	0.00889	0.15465	0.18206

[0061] 表2:能量耗散数据的方差分析测试表明样品之间的差异具有统计学显著性。

	来源	DF	Adj.SS	Adj.MS	F值	P值
[0062]	样品	5	0.664598	0.13292	602.69	0
	错误	24	0.005293	0.000221		
	总计	29	0.669891			

[0063] 表3:平均能量耗散的事后比较。使用Tukey-Kramer程序进行事后分析。统计学上不同的样品不共用一个分组字母(例如,A和AB在统计学上不会有差异,因为它们共享字母A)。

	样品	N	平均值(J)	分组
	实施例 1	5	0.5372	A
	实施例 2A	5	0.19206	B
[0064]	实施例 4	5	0.16835	B
	实施例 3A	5	0.13883	C
	实施例 3B	5	0.12343	CD
	比较例	5	0.10395	D

[0065] 表4:每个膜样品的峰值力总结。

	样品	N	平均值 (N)	标准偏差	95% CI	
[0066]	比较例	5	41.63	3.24	37.34	45.92
	实施例 1	5	63.204	2.061	58.913	67.494
	实施例 2A	5	60.44	2.64	56.15	64.73
[0067]	实施例 3A	5	120.92	6.06	116.63	125.21
	实施例 3B	5	163.45	8.36	159.16	167.74
	实施例 4	5	50.544	1.118	46.253	54.834

[0068] 表5:峰值力数据的方差分析测试表明样品之间的差异具有统计学显著性。

	来源	DF	Adj.SS	Adj.MS	F值	P值
[0069]	样品	5	57872	11574.4	535.67	0
	错误	24	518.6	21.6		
	总计	29	58390.6			

[0070] 表6:平均峰值力的事后比较。使用Tukey-Kramer程序进行事后分析。统计学上不同的样品不共用一个分组字母(例如,A和AB在统计学上不会有差异,因为它们共享字母A)。

	样品	N	平均值 (N)	分组
	实施例 3B	5	163.45	A
	实施例 3A	5	120.92	B
[0071]	实施例 1	5	63.204	C
	实施例 2A	5	60.44	C
	实施例 4	5	50.544	D
	比较例	5	41.63	D

[0072] 结果说明:

[0073] 按照ASTM D3763-14的指导方针测量所提供的膜样品的冲击穿刺性能。该测试描述了落镖冲击测试,从中可计算峰值冲击力和膜在冲击器上所做的功(测量膜吸收多少冲击能量的量度)。测试的概念是用充足的能量质量来影响膜,这种冲击不会显著减慢冲击器(低于20%的减速)。选择7.095kg和冲击速度200米/分钟的冲击器以符合这个标准。

[0074] 在样品之间观察到冲击能量耗散的差异(表1),其中实施例1表现出最高的耗散水平。差异有统计学意义(表2),并且特定样品对之间的差异也有统计学意义(表3)。越高的耗散能量表明膜可在失效前吸收更多的能量。失效被估计为最大力的点。

[0075] 吸收越高能量水平的能力并不意味着由冲击引起的峰值力将越大。峰值冲击力由冲击器能量和冲击器与测试材料的复合刚度的组合确定。越高的峰值负载可能是由于更刚性但韧性较差的材料。在这种情况下,最大变形将会降低,导致失效前在探头上完成总体较少量的机械功。在此处测试的样品中观察到这种现象。

[0076] 样品之间观察到峰值力的差异(表4),其中实施例3B产生最大峰值力。这些差异具有统计学显著性(表5),并且各对样品之间的差异也是显著的(表6)。实施例3B也被绑定为最低的冲击能量耗散。因此,实施例3B是最强的样品,但它是韧性最差之一。相反地,实施例1是最韧性的样品,但与实施例3B相比,它仅表现出适中的强度。

[0077] 取决于膜所需的特性,抗穿刺性的度量可能更合乎需要。大的冲击强度能够承受较大的负载;然而,提高的韧性通常更耐穿刺,因为任何穿刺物体都需要被进一步推入膜中引起撕裂。

[0078] 标准测试方法/样品制备方法的改进:

[0079] 按照ASTM D3763-14评估冲击穿刺性能。这项技术描述了一个落镖塔,其中有一个 12.70 ± 0.13 mm的半球形探头,该半球形探头攻击均匀地夹持在 76.0 ± 3.0 mm的孔之上的膜。探头装有一个具有足够高采样率和固有频率的负荷传感器,用于记录下落探头的冲击力(特定仪器见表7)。

[0080] 表7:用于测试的特定仪器。

	部件	值
	负荷传感器	Kistler 9212 充电模式压电
	电荷放大器	Kistler 5010
[0081]	数据采集系统	国家仪器 9234 & LabVIEW
	落塔	Instron Dynatup 8200
	冲击器质量	7.095kg
	目标冲击速度	200 m/min。

[0082] 从下落的探头的力和质量,可计算出膜随时间的位移(标准中描述的步骤)。力-位移曲线下的积分是由探头上的膜所作的功,其表示膜吸收多少冲击能量。根据标准,应在负载历史记录的特定点计算功。为了该功的目的,从第一次加载到峰值力进行积分。使用MicrosoftTMExcel中的梯形方法工具计算积分。

[0083] 在不脱离本发明范围和实质的前提下,对本发明的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将显而易见。应当理解,本发明并非意图不当地限制于本文所示出的示例性实施方案和实施例,并且上述实施例和实施方案仅以举例的方式提出,而且本发明的范围旨在仅受下面本文所示出的权利要求书的限制。