



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246955 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201480030451.8

(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 105246955 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

61/833992 2013.06.12 US

61/907562 2013.11.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/062028 2014.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/199276 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

C·W·科尔曼三世

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 李渤

(51)Int.Cl.

C08J 9/00(2006.01)

C08K 7/00(2006.01)

C08J 3/20(2006.01)

C08L 67/00(2006.01)

C08L 23/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101506278 A, 2009.08.12,

CN 101657497 A, 2010.02.24,

CN 102317065 A, 2012.01.11,

W0 2012/147529 A1, 2012.11.01,

审查员 杨柳青

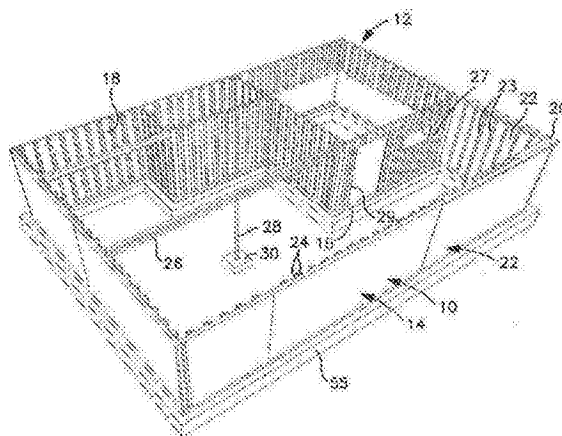
权利要求书2页 说明书27页 附图14页

(54)发明名称

用于隔热的聚合物材料

(57)摘要

本发明提供了用于隔热的聚合物材料。聚合物材料由包含连续相的热塑性组合物形成,所述连续相包括基质聚合物并且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其中。多孔网络限定在包括多个纳米孔的材料中,所述纳米孔的平均横截面尺寸为约800纳米或更小。聚合物材料显示的导热率为约0.20瓦/米-卡尔文或更小。



1. 用于隔热的聚合材料,其中所述聚合材料由包含连续相的热塑性组合物形成,所述连续相包括基质聚合物,和进一步其中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内,其中多孔网络限定在包括多个纳米孔的材料中,所述纳米孔的平均横截面尺寸为800纳米或更小,所述聚合材料显示的导热率为0.20瓦/米-卡耳文或更小;

其中所述热塑性组合物中存在的微米包含物添加剂的量为1wt.%至20wt.%,且所述热塑性组合物中存在的纳米包含物添加剂的量为0.01wt.%至15wt.%。

2. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料显示的导热率为0.02至0.10瓦/米-卡耳文。

3. 权利要求1或2所述的聚合材料,其中所述聚合材料显示的热导纳为1000瓦/平方米-卡耳文或更小。

4. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述纳米孔的平均横截面尺寸为5至400纳米。

5. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料的总孔体积是每立方厘米15%至80%。

6. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述纳米孔占所述聚合材料的总孔体积的20vol.%或更多。

7. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述连续相占所述热塑性组合物的60wt.%至99wt.%。

8. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述基质聚合物包括聚酯或聚烯烃。

9. 权利要求8所述的聚合材料,其中所述聚酯的玻璃化转变温度为0℃或更高。

10. 权利要求8或9所述的聚合材料,其中所述聚酯包括聚乳酸。

11. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述微米包含物添加剂是聚合的。

12. 权利要求11所述的聚合材料,其中所述微米包含物添加剂包括聚烯烃。

13. 权利要求12所述的聚合材料,其中所述聚烯烃是丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物或其组合。

14. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述基质聚合物的溶解度参数与所述微米包含物添加剂的溶解度参数的比例是0.5至1.5,所述基质聚合物的熔体流动速率与所述微米包含物添加剂的熔体流动速率的比例是0.2至8,和/或所述基质聚合物的杨氏弹性模量与所述微米包含物添加剂的杨氏弹性模量的比例是1至250。

15. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述纳米包含物添加剂是聚合的。

16. 权利要求15所述的聚合材料,其中所述纳米包含物添加剂是官能化的聚烯烃。

17. 权利要求15或16所述的聚合材料,其中所述纳米包含物添加剂是反应性的。

18. 权利要求17所述的聚合材料,其中所述纳米包含物添加剂是聚环氧化物。

19. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述纳米包含物添加剂是纳米填料。

20. 权利要求1所述的聚合材料,其中基于所述连续相的重量,所述微米包含物添加剂占所述组合物的5wt.%至20wt.%。

21. 权利要求1所述的聚合材料,其中基于所述连续相的重量,所述纳米包含物添加剂占所述组合物的0.1wt.%至10wt.%。

22. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述热塑性组合物进一步包括界面改性剂。

23. 权利要求22所述的聚合材料,其中所述界面改性剂的运动粘度在40℃下测定为0.7至200厘沱。

24. 权利要求22或23所述的聚合材料,其中所述界面改性剂是疏水的。

25. 权利要求22或23所述的聚合材料,其中所述界面改性剂是硅氧烷、硅氧烷-聚醚共聚物、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、烷二醇、胺氧化物、脂肪酸酯或其组合。

26. 权利要求22或23所述的聚合材料,其中所述界面改性剂是亚烷基二醇。

27. 权利要求22或23所述的聚合材料,其中基于所述连续相的重量,所述界面改性剂占所述组合物的0.1wt.%至20wt.%。

28. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料不含气态发泡剂。

29. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述多孔网络进一步包括微米孔,其平均横截面尺寸是0.5至30微米。

30. 权利要求29所述的聚合材料,其中所述微米孔的纵横比是1至30。

31. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述多孔网络以均匀的方式遍及所述材料分布。

32. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述纳米孔以平行的列分布。

33. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述微米级区域的平均横截面尺寸为0.5至250微米和/或所述纳米级区域的平均横截面尺寸为1纳米至500纳米。

34. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述热塑性组合物的密度为1.2克/立方厘米或更小。

35. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料是膜。

36. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料是膜层。

37. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料是纤维材料。

38. 权利要求1所述的聚合材料,其中所述聚合材料是纤维材料的层或组件。

39. 包括前述权利要求任一项所述的聚合材料的隔热体。

40. 包括权利要求39所述的隔热体的建筑板或块。

41. 包括权利要求39所述的隔热体的汽车组件。

42. 包括权利要求39所述的隔热体的服装制品。

43. 包括权利要求39所述的隔热体的家具制品。

44. 包括权利要求39所述的隔热体的卧具制品。

45. 形成权利要求1至38任一项所述的聚合材料的方法,所述方法包括在低于所述基质聚合物的玻璃化转变温度的温度下拉伸所述热塑性组合物,以产生多孔网络。

46. 权利要求45所述的方法,其中所述组合物被拉伸至1.1至3.5的拉伸比。

47. 权利要求45或46所述的方法,其中在所述基质聚合物的玻璃化转变温度以下至少10℃的温度下拉伸所述前体材料。

用于隔热的聚合材料

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2013年6月12日提交的美国临时申请第61/833,992号和2013年11月22日提交的美国临时申请第61/907,562号的优先权,其在此通过引用以它们整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 聚合物泡沫通常用于隔热。在典型的泡沫隔热中,传热的主要模式是气室传导。例如,当这样的泡沫的室尺寸小于约一微米时,导热率通常下降,因为在每个室中可用于碰撞和在单个室中传热的室气体分子更少—通常称为克努森效应的现象。当室尺寸和室之间的连接性与填充室的气体的平均自由程在相同数量级,克努森效应尤其显著。由于该原因,在泡沫中纳米级室尺寸是期望的,以使克努森效应最大化。不幸地,尝试减少聚合物泡沫的室尺寸通常损害所得材料的加工性能和拉伸特性,原因是不可控的孔径和分布。也存在其他问题。例如,许多聚合物(例如,聚酯)具有相对高的玻璃化转变温度和通常表现出非常高的硬度,同时具有相对低的延展性/断裂伸长率。这样低的拉伸伸长值明显限制了这样的聚合物在隔热中的使用,其中需要强度和延展性之间良好的平衡。

[0005] 这样,目前需要可用于隔热的改进的材料。

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明的一个实施方案,公开了用于隔热的聚合材料。聚合材料由包含连续相的热塑性组合物形成,所述连续相包括基质聚合物并且微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂以离散区域形式分散在所述基质聚合物内。材料中限定了包括多个纳米孔的多孔网络,所述纳米孔的平均横截面尺寸为约800纳米或更小。聚合材料显示的导热率为约0.20瓦/米-卡尔文或更小。

[0008] 下面更详细讨论本发明的其他特征和方面。

[0009] 附图的简要说明

[0010] 参照附图,在说明书的其余部分中,更具体地阐述针对本领域普通技术人员而言包括其最佳实施方案的本发明的完整且能够实现的公开内容,其中:

[0011] 图1显示由可根据本发明形成的建筑板制备的建筑基础墙的局部示意图;

[0012] 图2是图1的建筑板沿着线2-2的横截面;

[0013] 图3是可根据本发明形成的鞋衬里的俯视图;

[0014] 图4是图3的鞋衬里的横截面图;

[0015] 图5是可根据本发明形成的外套衬里的一个实施方案的透视图;

[0016] 图6-7是实施例7的未伸展的膜的SEM显微照片(与机器方向定向平行切割膜);

[0017] 图8-9是实施例7的伸展的膜的SEM显微照片(与机器方向定向平行切割膜);

[0018] 图10-11是实施例8的未伸展的膜的SEM显微照片,其中在图10中垂直于机器方向切割膜和在图11中平行于机器方向切割膜;

[0019] 图12-13是实施例8的伸展的膜的SEM显微照片(与机器方向定向平行切割膜);

[0020] 图14是在液氮中冷冻断裂之后,实施例9的纤维(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)的

SEM显微照片(1,000X)；

[0021] 图15是在液氮中冷冻断裂之后,实施例9的纤维(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)的SEM显微照片(5,000X)；和

[0022] 图16是实施例9的纤维表面(聚丙烯、聚乳酸和聚环氧化物)的SEM显微照片(10,000X)。

[0023] 在本说明书和附图中重复使用的参考标记旨在表示本发明相同或类似的特征或要素。

[0024] 代表性实施方案的详述

[0025] 现在将详细地参考本发明的各个实施方案,在下文阐明其一个或多个实施例。以解释本发明的方式而非作为本发明的限制来提供每个实施例。实际上,在不脱离本发明的范围或精神的情况下,可以在本发明中进行各种调整 and 变化,这对于本领域技术人员来说是显然的。例如,举例说明或描述为一种实施方案的部分的特征可以用于另一实施方案,从而产生又一实施方案。因此,本发明意在涵盖在所附权利要求及其等同方案的范围内的这样的调整 and 变化。

[0026] 一般而言,本发明涉及用于隔热的聚合材料(例如,膜、纤维材料等)。聚合物材料用作热障并且因此显示相对低的导热率,比如约0.20瓦/米-卡尔文(“W/m-K”)或更小,在一些实施方案中为约0.15W/m-K或更小,在一些实施方案中为约0.01至约0.12W/m-K,和在一些实施方案中为约0.02至约0.10W/m-K。值得注意地,材料能够实现在相对小的厚度下的这样的低导热率值,其可使得材料具备更大的弹性程度和适应性,以及减少其在制品中占据的空间。由于该原因,聚合物材料也可显示相对低的“热导纳”,其等于材料的导热率除以其厚度并且以瓦/平方米-卡尔文(“W/m²K”)的单位提供。例如,材料可显示的热导纳为约1000W/m²K或更小,在一些实施方案中为约10至约800W/m²K,在一些实施方案中为约20至约500W/m²K,和在一些实施方案中为约40至约200W/m²K。聚合材料的实际厚度可取决于其具体形式,但是通常范围为约5微米至约100毫米,在一些实施方案中为约10微米至约50毫米,在一些实施方案中为约200微米至约25毫米,和在一些实施方案中为约50微米至约5毫米。

[0027] 为了实现这样的优良的热性能,本发明的聚合材料限定了多孔网络,其具有大部分为“纳米级”尺寸的孔(“纳米孔”),比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1至约500纳米,在一些实施方案中为约5至约450纳米,在一些实施方案中为约5至约400纳米,和在一些实施方案中为约10至约100纳米的那些。术语“横截面尺寸”一般指孔的特征尺寸(例如,宽度或直径),其基本上垂直于其主轴(例如,长度)并且也通常基本上垂直于拉伸期间施加的应力的方向。这样的纳米孔可,例如,占聚合材料中的总孔体积的约15vol.%或更多,在一些实施方案中为约20vol.%或更多,在一些实施方案中为约30vol.%至100vol.%,和在一些实施方案中为约40vol.%至约90vol.%。同样地,材料是高度多孔的,因为在给定单位体积的材料中孔占据的平均体积百分比通常是约15%至约80%/cm³,在一些实施方案中为约20%至约70%,和在一些实施方案中为约30%至约60%/立方厘米的材料。除了增强隔热性能,这样的高孔隙体积可也显著降低材料的密度。例如,组合物可具有相对低的密度,比如约1.2克/立方厘米(“g/cm³”)或更小,在一些实施方案中为约1.0g/cm³或更小,在一些实施方案中为约0.2g/cm³至约0.8g/cm³,和在一些实施方案中为约0.1g/cm³至约0.5g/cm³。由于其低密度,可形成更轻的材料但是仍实现好的热阻。

[0028] 与形成隔热材料的常规技术相反,本发明人已经发现本发明的多孔材料可不使用气态发泡剂形成。这是部分由于材料组分的独特性质,以及材料在其中形成的物质。更具体地,多孔材料可由包含连续相的热塑性组合物形成,所述连续相包括基质聚合物、微米包含物添加剂和纳米包含物添加剂。可选择添加剂使得它们具有与基质聚合物不同的弹性模量。以该方式,微米包含物和纳米包含物添加剂可分别作为离散的微米级和纳米级相区域分散在连续相中。本发明人已经发现微米级和纳米级相区域当经受变形和伸长应变(例如,拉伸)时,能够以独特的方式相互作用,以产生孔的网络,其大部分是纳米级尺寸的。即,据信由于源自材料不相容的应力集中,伸长应变可在微米级离散相区域附近引发集中的局部剪切区域和/或应力强度区域(例如,正应力)。这些剪切和/或应力强度区域造成临近微米级区域的聚合物基质中的一些初始剥离。但是,值得注意地,局部的剪切和/或应力强度区域也可在与微米级区域重叠的纳米级离散相区域附近产生。这样的重叠的剪切和/或应力强度区域使得甚至在聚合物基质中发生进一步剥离,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。

[0029] 现在将更详细描述本发明的各个实施方案。

[0030] I. 热塑性组合物

[0031] A. 基质聚合物

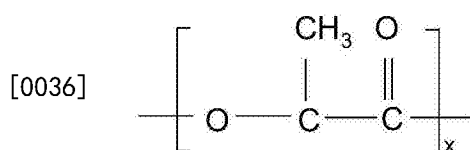
[0032] 如上所述,热塑性组合物包含连续相,微米包含物和纳米包含物添加剂分散在连续相内。连续相包含一种或多种基质聚合物,其通常占热塑性组合物的约60wt.%至约99wt.%,在一些实施方案中为约75wt.%至约98wt.%,和在一些实施方案中为约80wt.%至约95wt.%。用于形成连续相的基质聚合物(多种基质聚合物)的性质不是关键的并且通常可采用任何适合的聚合物,比如聚酯、聚烯烃、苯乙烯聚合物、聚酰胺等。在某些实施方案中,例如,可以在组合物中采用聚酯来形成聚合物基质。通常可采用各种聚酯中的任何一种,比如脂肪族聚酯,比如聚己内酯、聚酰胺酯、聚乳酸(PLA)和其共聚物、聚乙醇酸、聚碳酸亚烷基酯(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,和基于琥珀酸的脂肪族聚合物(例如,聚琥珀酸丁二醇酯、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯、聚琥珀酸乙二醇酯等);脂肪族-芳族共聚酯(例如,聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸乙二醇酯、聚己二酸间苯二甲酸乙二醇酯、聚己二酸间苯二甲酸丁二醇酯等);芳族聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)等。

[0033] 在某些情况下,热塑性组合物可包含至少一种性质上刚性的聚酯并且因此具有相对高的玻璃化转变温度。例如,玻璃化转变温度(T_g)可以是约0℃或更高,在一些实施方案中为约5℃至约100℃,在一些实施方案中为约30℃至约80℃,和在一些实施方案中为约50℃至约75℃。聚酯也可具有的熔融温度为约140℃至约300℃,在一些实施方案中为约150℃至约250℃,和在一些实施方案中为约160℃至约220℃。可使用差示扫描量热仪("DSC")根据ASTM D-3417测定熔融温度。可通过动态力学分析根据ASTM E1640-09测定玻璃化转变温度。

[0034] 一种尤其适合的刚性聚酯是聚乳酸,其可一般源自乳酸的任何异构体的单体单

元,比如左旋-乳酸(“L-乳酸”)、右旋-乳酸(“D-乳酸”),内消旋-乳酸或其混合物。单体单元也可由乳酸的任何异构体的酸酐,包括L-丙交酯、D-丙交酯、内消旋-丙交酯,或其混合物形成。也可使用这样的乳酸和/或丙交酯的环状二聚体。任何已知的聚合方法,比如缩聚或开环聚合,可用于聚合乳酸。也可使用少量的扩链剂(例如,二异氰酸酯化合物、环氧化合物或酸酐)。聚乳酸可以是均聚物或共聚物,比如包含源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元的均聚物或共聚物。尽管不要求,源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元之一的含量之比优选为约85摩尔%或更多,在一些实施方案中为约90摩尔%或更多,和在一些实施方案中为约95摩尔%或更多。可以以任意百分数共混多种聚乳酸,每种聚乳酸具有不同比例的源自L-乳酸的单体单元和源自D-乳酸的单体单元。当然,聚乳酸也可与其他类型的聚合物(例如,聚烯烃、聚酯等)共混。

[0035] 在一个具体实施方案中,聚乳酸具有下述通式结构:



[0037] 可用于本发明的适合的聚乳酸聚合物的一个具体例子商购自德国Krailling的Biomer, Inc., 名称为BIOMER™L9000。其他适合的聚乳酸聚合物商购自Minnesota的Minnetonka的Natureworks LLC, (NATUREWORKS®) 或Mitsui Chemical (LACEA™)。其他还适合的聚乳酸可描述在美国专利第4,797,468、5,470,944、5,770,682、5,821,327、5,880,254和6,326,458号中。

[0038] 聚乳酸通常具有的数均分子量(“M_n”)范围是约40,000至约180,000克/摩尔,在一些实施方案中为约50,000至约160,000克/摩尔,和在一些实施方案中为约80,000至约120,000克/摩尔。同样地,聚合物通常具有的重均分子量(“M_w”)范围也是约80,000至约250,000克/摩尔,在一些实施方案中为约100,000至约200,000克/摩尔,和在一些实施方案中为约110,000至约160,000克/摩尔。重均分子量与数均分子量的比例(“M_w/M_n”),即“多分散性指数”也相对低。例如,多分散性指数通常范围是约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。可通过本领域技术人员已知的方法测定重均和数均分子量。

[0039] 聚乳酸具有的表观粘度也可约为约50至约600帕斯卡秒(Pa·s),在一些实施方案中为约100至约500Pa·s,和在一些实施方案中为约200至约400Pa·s,如在190℃的温度和1000秒⁻¹的剪切速度下测定的。在2160克的负荷和190℃的温度下测定时,聚乳酸的熔体流动速率(以干基计)的范围也可以是约0.1至约40克/10分钟,在一些实施方案中为约0.5至约20克/10分钟,和在一些实施方案中为约5至约15克/10分钟。

[0040] 一些类型的纯聚酯(例如,聚乳酸)可从周围环境吸收水,使得其含水量为基于起始聚乳酸干重的百万分之二约500至600(“ppm”),或甚至更大。可以以本领域已知的各种方式测定含水量,比如根据ASTM D 7191-05,比如下面描述的。因为熔融加工期间水的存在可水解降解聚酯并且降低其分子量,有时期望共混之前干燥聚酯。在大部分的实施方案中,例如,期望聚酯在与微米包含物和纳米包含物添加剂共混之前具有的含水量为约百万分之300(“ppm”)或更小,在一些实施方案中为约200ppm或更小,在一些实施方案中为约1至约

100ppm。聚酯的干燥可发生在例如约50℃至约100℃,和在一些实施方案中为约70℃至约80℃的温度下。

[0041] B.微米包含物添加剂

[0042] 如本文所使用的,术语“微米包含物添加剂”一般指任何无定形的、晶体或半晶体材料,其能够以微米级尺寸的离散区域的形式分散在聚合物基质中。例如,在拉伸之前,区域具有的平均横截面尺寸可为约0.05μm至约30μm,在一些实施方案中为约0.1μm至约25μm,在一些实施方案中为约0.5μm至约20μm,和在一些实施方案中为约1μm至约10μm。术语“横截面尺寸”一般指区域的特征尺寸(例如,宽度或直径),其基本上垂直于其主轴(例如,长度)和也通常基本上垂直于拉伸期间施加的应力的方向。尽管通常由微米包含物添加剂形成,但是应也理解为微米级区域也可由微米包含物和纳米包含物添加剂的组合和/或组合物的其他组分形成。

[0043] 微米包含物添加剂一般性质上是聚合的并且具备相对高的分子量,以有助于改善热塑性组合物的熔融强度和稳定性。通常地,微米包含物聚合物可一般不与基质聚合物混溶。以此方式,添加剂可更好在基质聚合物的连续相中作为离散相区域分散。离散区域能够吸收外力产生的能量,其增加所得材料的总体韧性和强度。区域可具有各种不同的形状,比如椭圆形、球形、圆柱形、盘状、管形等。在一个实施方案中,例如,区域具有基本上椭圆形形状。单个区域的物理尺寸通常足够小,以使当施加外部应力时遍及聚合材料的裂缝的传播最小化,但是又足够大,以引发微观的塑性变形和获得在粒子包含物处或附近剪切和/或应力强度区域。

[0044] 虽然聚合物可以是不可混溶的,然而可以选择具有与基质聚合物的溶解度参数相对近似的溶解度参数的微米包含物添加剂。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,并因此降低组合物断裂的可能性。就这一点而言,基质聚合物的溶解度参数与添加剂的溶解度参数的比值通常为约0.5至约1.5,以及在一些实施方案中为约0.8至约1.2。例如,微米包含物添加剂的溶解度参数可以为约15至约30兆焦耳^{1/2}/米^{3/2},以及在一些实施方案中为约18至约22兆焦耳^{1/2}/米^{3/2},而聚乳酸的溶解度参数可以为约20.5兆焦耳^{1/2}/米^{3/2}。如本文中所用的术语“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根据以下公式来计算:

[0045]
$$\delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

[0046] 其中:

[0047] ΔH_v = 蒸发热

[0048] R = 理想气体常数

[0049] T = 温度

[0050] V_m = 分子体积

[0051] 许多聚合物的Hildebrand溶解度参数也可以来自Wyeych的Solubility Handbook of Plastics (2004),通过引用将其纳入本文。

[0052] 微米包含物添加剂还可以具有一定的熔体流动速率(或粘度)以确保离散区域和产生的孔可以被充分地保持。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穿过连续相。这导致了难以保持并且还可能过早地断裂的层状或盘状的区域或

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,该椭圆形区域在共混过程中是难以分散的。这可能导致添加剂在整个连续相中的不均匀分布。就这一点而言,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质聚合物的熔体流动速率的比值通常为约0.2至约8,在一些实施方案中为约0.5至约6,以及在一些实施方案中为约1至约5。在2160克的负载和190℃下测定时,微米包含物添加剂的熔体流动速率可以为例如约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,以及在一些实施方案中为约5至约150克每10分钟。

[0053] 除了以上所说明的性能之外,也可选择微米包含物添加剂的机械特性以实现所期望的孔网络。例如,当向基质聚合物和微米包含物添加剂的共混物施加外力时,作为由于添加剂和基质聚合物的弹性模量上的差异所产生的应力集中的结果,在离散相区域处和周围可以引发应力集中(包括正应力或剪切应力)和剪切和/或塑性屈服区域。较大的应力集中促进了在区域处更强的局部塑性流动,这使它们在给予应力时被显著地伸长。这些伸长的区域可以使组合物显示出比基质聚合物例如当其为刚性聚酯树脂时更加柔韧和柔软的行为。为了增强应力集中,选择具有与基质聚合物相比相对低的杨氏弹性模量的微米包含物添加剂。例如,基质聚合物的弹性模量与添加剂的弹性模量的比值通常为约1至约250,在一些实施方案中为约2至约100,以及在一些实施方案中为约2至约50。例如,微米包含物添加剂的弹性模量可以为约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。

[0054] 虽然可以采用具有以上所示性质的多种微米包含物添加剂,但是这样的添加剂的特别适合的实例可以包括合成的聚合物,例如,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,回收的聚酯、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(氯乙烯醋酸酯)等);聚乙烯醇(例如,聚乙烯醇、聚(乙烯乙醇)等);聚乙烯缩丁醛;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;聚苯乙烯;聚氨酯等。例如,适合的聚烯烃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,间同立构的、无规立构的、全同立构的等)、丙烯共聚物等等。

[0055] 在一个具体实施方案中,聚合物为丙烯聚合物,例如,均聚丙烯或丙烯的共聚物。例如,丙烯聚合物可以由基本上全同立构的聚丙烯均聚物或含有等于或低于约10wt.%的其它单体,即按重量计至少约90%的丙烯的共聚物形成。这样的均聚物的熔点可以为约160℃至约170℃。

[0056] 在又一实施方案中,聚烯烃可以是乙烯或丙烯与诸如C₃-C₂₀ α -烯烃或C₃-C₁₂ α -烯烃的另一种 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;1-十二烯;和苯乙烯。特别期望的 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 -烯烃含量同样地可以为约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%。

[0057] 在本发明中使用的示例性烯烃共聚物包括获自Texas的Houston的ExxonMobil Chemical Company的、名称为EXACT™的基于乙烯的共聚物。其它适合的乙烯共聚物获自Michigan的Midland的Dow Chemical Company, 名称为ENGAGE™、AFFINITY™、DOWLEX™ (LLDPE) 和ATTANE™ (ULDPE)。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™; 购自Belgium的Feluy的Atofina Chemicals, 名称为FINA™ (例如, 8573); 购自Mitsui Petrochemical Industries, 名称为TAFMER™; 以及购自Michigan的Midland的Dow Chemical Co.的VERSIFY™。适合的聚丙烯均聚物可以同样地包括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号美国专利和Resconi等人的第5,596,052号美国专利。

[0058] 一般可以利用各种已知技术中的任一种来形成烯烃共聚物。例如, 可以采用自由基或配位催化剂 (例如, Ziegler-Natta) 形成烯烃聚合物。优选地, 烯烃聚合物由诸如金属茂催化剂的单中心配位催化剂来形成。这样的催化剂体系生成乙烯共聚物, 在该乙烯共聚物中共聚单体无规分布在分子链中并跨不同的分子量组分均匀分布。金属茂催化的聚烯烃描述于例如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。金属茂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)氯化铪、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、二氯二茂钨、异丙基(环戊二烯基-1-苄基(flourenyl))二氯化锆、二氯二茂钼、二茂镍、二氯二茂铋、二茂钨、二氯二茂钛、氢氯二茂锆、二氯二茂锆等。用金属茂催化剂制得的聚合物通常具有窄的分子量范围。例如, 金属茂催化的聚合物可以具有4以下的多分散指数 (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。

[0059] 无论使用何种材料, 选择在热塑性组合物中的微米包含物添加剂的相对百分比以获得期望的性质, 而不显著影响得到的组合物的基础性质。例如, 基于连续相(基质聚合物(多种基质聚合物))的重量, 使用的微米包含物添加剂的量通常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.%。微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占约0.1wt.%至约30wt.%, 在一些实施方案中为约0.5wt.%至约25wt.%, 和在一些实施方案中为约1wt.%至约20wt.%。

[0060] C. 纳米包含物添加剂

[0061] 如本文所使用的, 术语“纳米包含物添加剂”一般指任何无定形的、晶体或半晶体材料, 其能够以纳米级尺寸的离散区域形式分散在聚合物基质中。例如, 在拉伸之前, 区域

可具有的平均横截面尺寸为约1至约500纳米,在一些实施方案中为约2至约400纳米,和在一些实施方案中为约5至约300纳米。也应理解,纳米级区域也可由微米包含物和纳米包含物添加剂和/或组合物的其他组分的组合形成。基于连续相(基体聚合物(多种基体聚合物))的重量,采用的纳米包含物添加剂的量通常为约0.05wt.%至约20wt.%,在一些实施方案中为约0.1wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中为约0.5wt.%至约5wt.%的热塑性组合物。整个热塑性组合物中纳米包含物添加剂的浓度同样地可以是约0.01wt.%至约15wt.%,在一些实施方案中为约0.05wt.%至约10wt.%,和在一些实施方案中为约0.3wt.%至约6wt.%的热塑性组合物。

[0062] 纳米包含物添加剂在性质上可以是聚合的并且具有相对高的分子量,以有助于改善热塑性组合物的熔融强度和稳定性。为了增强其分散成纳米级区域的能力,纳米包含物添加剂也可选自通常与基质聚合物和微米包含物添加剂相容的材料。当基质聚合物或微米包含物添加剂具有极性部分,比如聚酯时,这可以是尤其有用的。这样的纳米包含物添加剂的一个例子是官能化的聚烯烃。极性组分可例如由一个或多个官能团提供并且非极性组分可由烯烃提供。纳米包含物添加剂的烯烃组分可一般由任何线性的或支化的 α -烯烃单体、低聚物或源自烯烃单体的聚合物(包括共聚物)形成,如上所述。

[0063] 纳米包含物添加剂的官能团可以是向分子提供极性组分的任意基团、分子段和/或嵌段,并且与基质聚合物是不相容的。与聚烯烃不相容的分子段和/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、马来酸酐肼、马来酸酐与二元胺的反应产物、甲基纳迪克酸酐(methylnadic anhydride)、二氯马来酸酐、马来酸酐胺等。马来酸酐改性的聚烯烃特别适合用于本发明。这样的改性的聚烯烃通常是通过将马来酸酐接枝到聚合物主链材料上形成的。这样的马来酸化的聚烯烃可获自E.I. du Pont de Nemours and Company, 名称为Fusabond®, 例如, 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(化学改性的丙烯酸乙烯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可获自Chemtura Corp, 名称为Polybond®, 以及可获自Eastman Chemical Company, 名称为Eastman G系列。

[0064] 在某些实施方案中, 纳米包含物添加剂也可以是反应性的。这样的反应性纳米包含物添加剂的一个实例是平均每个分子含有至少两个环氧乙烷环的聚环氧化物。不希望受理论限制, 据信这样的聚环氧化物分子在一定条件下可以引发基质聚合物(例如, 聚酯)的反应, 从而改进其熔体强度, 而不显著降低玻璃化转变温度。所述反应可以包括扩链、侧链支化、接枝、共聚物形成等。例如, 可以经由各种不同反应途径来发生扩链。例如改性剂可经由聚酯的羧基末端基团(酯化)或经由羟基基团(醚化)实现亲核开环反应。同样可以发生噁唑啉副反应, 从而形成酯酰胺部分。经过这样的反应, 可以增加基质聚合物的分子量, 以抵消在熔融加工过程中通常观察到的降解。虽然期望引发如上所述的与基质聚合物的反应, 但是本发明人已发现, 过多的反应会导致聚合物主链之间的交联。如果允许这样的交联进行至很大的程度, 那么所得聚合物共混物可变脆并且难以加工为具有所期望的强度和伸长性能的材料。

[0065] 就这一点而言, 本发明人已发现, 具有相对低的环氧官能度的聚环氧化物是特别

有效的,其可以用它的“环氧当量”量化。环氧当量反映了含有一分子的环氧基团的树脂的量,并且它可以通过用改性剂的数均分子量除以分子中的环氧基团的数量来计算。本发明的聚环氧化物通常具有的数均分子量为约7,500至约250,000克每摩尔,在一些实施方案中为约15,000至约150,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约20,000至100,000克每摩尔,而多分散性指数通常为2.5至7。聚环氧化物可含有少于50个,在一些实施方案中为5至45个,和在一些实施方案中为15至40个环氧基团。进而,环氧当量可以为少于约15,000克每摩尔,在一些实施方案中为约200至约10,000克每摩尔,和在一些实施方案中为约500至约7,000克每摩尔。

[0066] 聚环氧化物可以是线性的或支化的均聚物或共聚物(例如,无规的、接枝的、嵌段的,等等),其含有末端环氧基、骨架环氧乙烷单元和/或侧环氧基团(pendent epoxy groups)。用来形成这样的聚环氧氧化物的单体可以变化。在一个具体的实施方案中,例如,聚环氧化物含有至少一个环氧官能的(甲基)丙烯酸单体组分。如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸单体及其盐或酯,例如,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-环氧基的那些,例如,丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它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(glycidyl ethacrylate)和衣康酸缩水甘油酯(glycidyl itaconate)。

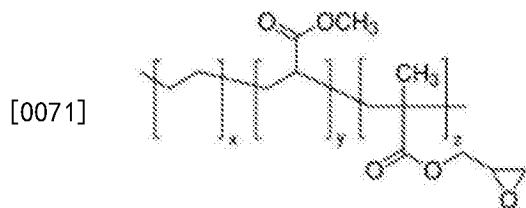
[0067] 聚环氧化物通常具有相对高的分子量,如上所指出的,使得它不仅产生扩链,而且也可以帮助实现所期望的共混物形态。在2160克的负载下和在190℃的温度下测定时,所得到的聚合物的熔体流动速率因此通常为约10至约200克每10分钟,在一些实施方案中为约40至约150克每10分钟,和在一些实施方案中为约60至约120克每10分钟。

[0068] 如果期望,也可以在聚环氧化物中使用另外的单体以帮助实现所期望的分子量。这样的单体可以变化并且包括例如,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个线性的或支化的 α -烯烃单体,例如,具有2至20个碳原子以及优选为2至8个碳原子的那些。具体的实例包括乙烯、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。

[0069] 另一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-羟基乙酯、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,及它们的组合。

[0070] 在本发明的一个特别期望的实施方案中,聚环氧化物是由环氧官能的(甲基)丙烯酸的单体组分、 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-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,其具有以下结构:



[0072] 其中,x、y和z为1或更大。

[0073] 可以使用各种已知技术使环氧官能的单体形成聚合物。例如,可以将含有极性官能团的单体接枝至聚合物主链上,从而形成接枝共聚物。这样的接枝技术是本领域中公知的,并且描述于,例如,第5,179,164号美国专利。在其它实施方案中,可以采用已知的自由基聚合技术,例如,高压反应、Ziegler-Natta催化剂反应体系、单中心催化剂(例如,金属茂)反应体系等,将含有环氧官能团的单体与单体共聚,从而形成嵌段或无规共聚物。

[0074] 可以选择单体组分(或多种单体组分)的相对配比以实现在环氧反应性和熔体流动速率之间的平衡。更具体地,高的环氧单体含量可以导致与基质聚合物好的反应性,但是含量太高可以使熔体流动速率降低至聚环氧化物不利地影响聚合物共混物的熔体强度的程度。因此,在大部分实施方案中,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.%,在一些实施方案中为约2wt.%至约20wt.%,和在一些实施方案中为约4wt.%至约15wt.%。 α -烯烃单体(或多种 α -烯烃单体)可以同样地占共聚物的约55wt.%至约95wt.%,在一些实施方案中为约60wt.%至约90wt.%,和在一些实施方案中为约65wt.%至约85wt.%。使用时,其它单体组分(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.%,在一些实施方案中为约8wt.%至约30wt.%,和在一些实施方案中为约10wt.%至约25wt.%。可以在本发明中使用的适合的聚环氧化物的一个具体实例可商购自Arkema,名称为LOTADER®AX8950或AX8900。例如,LOTADER®AX8950具有70至100g/10min的熔体流动速率并具有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可商购自DuPont,名称为ELVALOY®PTW,是乙烯、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12克/10分钟的熔体流动速率。

[0075] 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,也可以控制总的重量百分率以实现所期望的益处。例如,如果改性水平太低,则可能不能实现所期望的熔体强度和机械性能的提高。然而,本发明人也已发现,如果改性水平太高加工可能受到限制,这是由于强的分子相互作用(例如,交联)和由环氧官能团形成的物理网络。因此,基于组合物中使用的基质聚合物的重量,使用的聚环氧化物的量通常为约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中为约0.1wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中为约0.5wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中为约1wt.%至约3wt.%。基于组合物总重量,聚环氧化物也可以占约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中为约0.05wt.%至约8wt.%,在一些实施方案中

为约0.1wt.%至约5wt.%,和在一些实施方案中为约0.5wt.%至约3wt.%。

[0076] 在本发明中也可以使用其它反应性的纳米包含物添加剂,如噁唑啉官能化的聚合物、氰化物官能化的聚合物等。使用时,这样的反应性的纳米包含物添加剂可以在以上针对聚环氧化物说明的浓度内使用。在一个具体的实施方案中,可以使用噁唑啉接枝的聚烯烃,即,接枝有含有噁唑啉环的单体的聚烯烃。噁唑啉可以包括2-噁唑啉,例如,2-乙烯基-2-噁唑啉(例如,2-异丙烯基-2-噁唑啉)、2-脂族烷基-2-噁唑啉(例如,可得自油酸、亚油酸、棕榈油酸(palmitoleic acid)、鳕油酸(gadoleic acid)、芥酸和/或花生四烯酸的乙醇酰胺)以及它们的组合。在另一个实施方案中,例如,噁唑啉可以选自蓖麻醇噁唑啉马来酸酯(ricinol oxazoline maleinate)、十一烷基-2-噁唑啉、大豆-2-噁唑啉、蓖麻-2-噁唑啉以及它们的组合。在又一实施方案中,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-噁唑啉以及它们的组合。

[0077] 也可以使用纳米填料,例如,炭黑、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(天然存在的矿物、有机改性的矿物或合成的纳米材料)的纳米颗粒,其通常具有薄板结构。纳米粘土的实例包括例如蒙脱土(2:1分层的蒙脱石粘土结构)、膨润土(主要有蒙脱土形成的页硅酸铝)、高岭石(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。合适的纳米粘土的实例为 Cloisite®,是蒙脱土纳米粘土并且可商购自Southern Clay Products, Inc.合成的纳米粘土的其它实例包括但不限于混合的金属氢氧化物纳米粘土、分层的双氢氧化物纳米粘土(例如,海泡石)、锂皂石、水辉石、皂石、indonite等。

[0078] 如果期望,纳米粘土可以包含表面处理以帮助改善与基质聚合物(例如,聚酯)的相容性。所述表面处理可以有机的或无机的。在一个实施方案中,采用有机表面处理,其是通过使有机阳离子与粘土反应得到的。合适的有机阳离子可以包括但不限于,例如,能够与粘土交换阳离子的有机季铵化合物,例如,二甲基双[氢化牛脂基]氯化铵(2M2HT)、甲基苄基双[氢化牛脂基]氯化铵(MB2HT)、甲基三[氢化牛脂基烷基]氯化物(M3HT)。可商购的有机纳米粘土的实例可以包括,例如, Dellite® 43B(意大利Livorno的Laviosa Chimica),其为用二甲基苄基氢化牛脂基铵盐改性的蒙脱土粘土。其它的实例包括 Cloisite® 25A和 Cloisite® 30B(Southern Clay Products)和Nanofil 919(Süd Chemie)。如果期望,纳米填料可与载体树脂共混,以形成增强添加剂与组合物中其他聚合物相容性的色粒。尤其适当的载体树脂包括,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,如上面更详细描述。

[0079] 在本发明的某些实施方案中,可组合使用多种纳米包含物添加剂。例如,第一纳米包含物添加剂(例如,聚环氧化物)可以以平均横截面尺寸为约50至约500纳米,在一些实施方式中为约60至约400纳米,和在一些实施方式中为约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)也可以以小于第一纳米包含物添加剂的区域形式分散,比如平均横截面尺寸为约1至约50纳米,在一些实施方式中为约2至约45纳米,和在一些实施方式中为约5至约40纳米的那些。当使用时,基于连续相的重量(基体聚合物(多种基体聚合物)),第一和/或第二纳米包含物添加剂通常占热塑性组合物的约0.05wt.%至约

20wt.%, 在一些实施方式中为约0.1wt.%至约10wt.%, 和在一些实施方式中为约0.5wt.%至约5wt.%. 整个热塑性组合物中第一和/或第二纳米包含物添加剂的浓度可同样地是热塑性组合物的约0.01wt.%至约15wt.%, 在一些实施方式中为约0.05wt.%至约10wt.%, 和在一些实施方式中为约0.1wt.%至约8wt.%。

[0080] D. 其他组分

[0081] 由于各种不同理由, 可以在组合物中采用多种成分。例如, 在一个具体实施方案中, 可以在热塑性组合物中采用界面改性剂来帮助降低微米包含物添加剂与基质聚合物之间的摩擦和连通的程度, 以及由此提高剥离程度和一致性。以此方式, 孔可以以更均匀的方式遍及组合物分布。改性剂在室温下 (例如, 25℃) 可以是液体或半固体的形式, 使得它具有相对低的粘度, 使它更易于被纳入热塑性组合物并更容易地迁移到聚合物表面。就这一点而言, 在40℃下测定时, 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。此外, 界面改性剂还通常是疏水的, 使得它具有对微米包含物添加剂的亲合力, 例如, 这导致在基质聚合物和添加剂之间的界面张力的变化。通过降低基质聚合物和微米包含物添加剂之间的界面处的物理力, 据信改性剂的低粘度、疏水性质可以帮助促进剥离。如本文中所使用的, 术语“疏水的”通常是指具有约40°或更高, 和在一些情况下为约60°或更高的空气中的水接触角的材料。与此相反, 术语“亲水的”通常是指具有小于约40°的空气中的水接触角的材料。一种用于测量接触角的适合的测试为ASTM D5725-99 (2008)。

[0082] 适合的疏水的、低粘度的界面改性剂可以包括, 例如, 硅氧烷、硅氧烷-聚醚共聚物、脂肪族聚酯、芳香族聚酯、亚烷基二醇 (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、聚丁二醇等)、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, 辛基二甲胺氧化物)、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺 (例如, 油酰胺、芥酸酰胺、硬脂酰胺、亚乙基二 (硬脂酰胺) 等)、矿物油和植物油等。一种特别适合的液体或半固体是聚醚多元醇, 例如, 可商购自BASF Corp, 商品名称为 **Pluriol®** WI。另一种适合的改性剂是部分可再生的酯, 例如, 可商购自Hallstar, 商品名称为 **HALLGREEN®** IM。

[0083] 使用时, 基于连续相 (基质聚合物 (多种基质聚合物)) 的重量, 界面改性剂占热塑性组合物的约0.1wt.%至约20wt.%, 在一些实施方案中为约0.5wt.%至约15wt.%, 和在一些实施方案中为约1wt.%至约10wt.%. 界面改性剂在整个热塑性组合物中的浓度可以同样地占约0.05wt.%至约20wt.%, 在一些实施方案中占约0.1wt.%至约15wt.%, 和在一些实施方案中占约0.5wt.%至约10wt.%。

[0084] 当以上述量使用时, 界面改性剂具有使其能够容易地迁移到聚合物的界面表面并促进剥离而不破坏热塑性组合物的总的熔体性能的特性。例如, 界面改性剂通常不具有通过降低聚合物玻璃化转变温度而对其增塑的作用。完全相反地, 本发明人已发现, 热塑性组合物的玻璃化转变温度可以与初始基质聚合物基本相同。就这一点而言, 组合物的玻璃化温度与基质聚合物的玻璃化温度的比值通常为约0.7至约1.3, 在一些实施方案中为约0.8至约1.2, 和在一些实施方案中为约0.9至约1.1。例如, 热塑性组合物的玻璃化转变温度可以为约35℃至约80℃, 在一些实施方案中为约40℃至约80℃, 和在一些实施方案中为约50

℃至约65℃。热塑性组合物的熔体流动速率也可以与基质聚合物的熔体流动速率类似。例如,在2160克的负载下和在190℃的温度下测定时,组合物的熔体流动速率(以干基计算)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,和在一些实施方案中为约5至约25克每10分钟。

[0085] 也可以使用增容剂,增容剂改善界面粘附并降低区域和基质之间的界面张力,由此在混合过程中实现更小的区域的形成。适合的增容剂的实例可以包括,例如,使用环氧或马来酸酐化学部分官能化的共聚物。马来酸酐增容剂的实例为聚丙烯接枝的马来酸酐,其可商购自Arkema,商品名为Orevac™18750和Orevac™CA 100。使用时,基于连续相基质的重量,增容剂可以占热塑性组合物的约0.05wt.%至约10wt.%,在一些实施方案中为约0.1wt.%至约8wt.%,和在一些实施方案中为约0.5wt.%至约5wt.%。

[0086] 在热塑性组合物中也可以使用其它的适合的材料,例如,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,以及为了提高热塑性组合物的加工性能和机械性质而添加的其它材料。然而,本发明的一个有益方面在于可以提供好的性质,而不需要各种常规的添加剂,例如,发泡剂(例如,氯氟烃、氢氯氟烃、烃、二氧化碳、超临界二氧化碳、氮等)和增塑剂(例如,固体或半固体聚乙二醇)。实际上,热塑性组合物一般可以不含发泡剂和/或增塑剂。例如,发泡剂和/或增塑剂可以以不多于约1wt.%的热塑性组合物的量存在,在一些实施方案中不多于约0.5wt.%,和在一些实施方案中为约0.001wt.%至约0.2wt.。进一步地,由于其应力发白性质,如以下详细描述,所得组合物可以实现不透明颜色(例如,白色),而不需要常规的颜料,例如二氧化钛。在某些实施方案中,例如,颜料可以以不多于约1wt.%的热塑性组合物的量存在,在一些实施方案中不多于约0.5wt.%,和在一些实施方案中为约0.001wt.%至约0.2wt.%。

[0087] II. 聚合材料

[0088] 如上所述,本发明的聚合材料一般通过拉伸包含基质聚合物、微米包含物添加剂、纳米包含物添加剂,以及其他任选组分的热塑性组合物形成。为了形成初始热塑性组合物,组分通常使用任何各种已知的技术共混在一起。在一个实施方案中,例如,组分可以分开或组合供应。例如,可以将组分首先一起干混以形成基本上均匀的干混合物,以及同样地它们可以同时地或依次地供应至熔融加工装置,所述熔融加工装置将材料分散地共混。可以使用分批和/或连续的熔融加工技术。例如,可以利用混合器/捏合机、密炼机(Banbury mixer)、Farrel连续混合器、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、辊磨机(roll mill)等来共混和熔融加工材料。特别适合的熔融加工装置可以是同向双螺杆挤出机(例如,可获自New Jersey的Ramsey的Werner&Pfleiderer Corporation的ZSK-30挤出机或可获自England的Stone的Thermo Electron Corp.的Thermo Prism™USALAB 16挤出机)。这样的挤出机可以包括进料口和排气口并且提供高强度的分布和分散混合。例如,可以将组分供入双螺杆挤出机的相同或不同的进料口并且熔融共混以形成基本上均匀的熔融混合物。如果期望,也可以将其它添加剂注入聚合物熔体和/或分别地在沿着挤出机长度的不同位点来供入挤出机。

[0089] 无论选择的具体加工技术如何,所得熔融共混组合物通常包含如上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。可以控制剪切/压力和加热的程度以确保充分分散,但是没有高到不利地降低区域的尺寸,使得它们不能实现所期望的

性质。例如,共混通常发生在约180℃至约260℃的温度下,在一些实施方案中为约185℃至约250℃,和在一些实施方案中为约190℃至约240℃。同样地,在熔融加工过程中的表观剪切速率的范围可以为约10秒⁻¹至约3000秒⁻¹,在一些实施方案中为约50秒⁻¹至约2000秒⁻¹,和在一些实施方案中为约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为聚合物熔体的体积流动速率("m³/s"),R为熔融聚合物流过的毛细管(例如,挤出机模具)的半径("m")。当然,也可以控制其它变量,例如,与吞吐率成反比的在熔融加工过程中的停留时间,从而实现所期望的均匀度。

[0090] 为了实现所期望的剪切条件(例如,速率、停留时间、剪切速率、熔融加工温度等),可以在某一范围内选择挤出机螺杆(或多个螺杆)的速度。一般而言,由于输入体系中的额外的机械能量,随着螺杆速度的增加,观察到了产品温度的升高。例如,螺杆速度范围可以为约50至约600转每分钟("rpm"),在一些实施方案中为约70至约500rpm,和在一些实施方案中为约100至约300rpm。这可能导致足够高以分散微米包含物添加剂,而不会不利地影响产生的区域的尺寸的温度。也可以通过在挤出机的混合段内使用一种或多种分布和/或分散混合元件提高熔体剪切速率以及进而提高添加剂被分散的程度。用于单螺杆挤出机的适合的分布混合器可以包括,例如,Saxon、Dulmage、Cavity Transfer混合器等。同样地,适合的分散混合器可以包括Blister环、Leroy/Maddock、CRD混合器等。如本领域中所熟知的,可以通过使用使聚合物熔体产生折叠或再取向的桶中的销(pin)来进一步改善混合,例如,在Buss Kneader挤出机、Cavity Transfer混合器和Vortex Intermeshing Pin(VIP)混合器中使用的那些。

[0091] 一旦共混,通过在纵向方向(例如,机器方向)、横向方向(例如,机器横向方向)等,以及其组合拉伸组合物引发多孔网络结构。为了执行所期望的拉伸,热塑性组合物可以成形为前体形状、拉伸以及然后转变成期望的材料(例如,膜、纤维等)。在一个实施方案中,前体形状可以是膜,所述膜的厚度为约1至约5000微米,在一些实施方案中为约2至约4000微米,在一些实施方案中为约5至约2500微米,和在一些实施方案中为约10至约500微米。作为形成前体形状的替代,热塑性组合物也可以随着其成形而原位拉伸成聚合物材料的期望形状。在一个实施方案中,例如,热塑性组合物可以随着其形成而被拉伸成膜或纤维。

[0092] 然而,可使用各种拉伸技术,比如吸气(例如,纤维拉伸装置)、拉伸框拉伸、双轴拉伸、多轴拉伸、型材拉伸(profile drawing)、真空拉伸等。在一个实施方案中,例如,用比如可商购自Rhode Island的Providence的Marshall and Willams,Co.的机器方向定位器("MDO")拉伸组合物。MDO装置通常具有多个拉伸辊(例如,5至8个),其在机器方向上逐渐拉伸和使膜变薄。组合物可在单个或多个离散的拉伸操作中拉伸。应当注意,MDO装置中的一些辊可能不以逐渐升高的速度操作。为了以上述方式拉伸组合物,通常期望不加热MDO的辊。然而,如果期望,一个或多个辊可以被轻微程度加热,以便促进拉伸方法,只要所述组合物的温度保持在上述的范围以下。

[0093] 拉伸的程度部分取决于被拉伸材料(例如,纤维或膜)的性质。组合物通常被拉伸(例如,在机器方向上)至拉伸比为约1.1至约3.5,在一些实施方案中为约1.2至约3.0,和在一些实施方案中为约1.3至约2.5。拉伸比可以通过将经拉伸材料的长度除以其在拉伸前的长度来确定的。拉伸速率(draw rate)也可以变化以帮助实现所期望的性质,例如,在约5%至约1500%每分钟变形,在一些实施方案中为约20%至约1000%每分钟变形,和在一些实

施方案中为约25%至约850%每分钟变形的范围内变化。拉伸期间,组合物一般保持在低于基质聚合物和/或微米包含物添加剂的玻璃温度的温度。除了别的以外,这有助于确保聚合物链不改变至多孔网络不稳定的程度。例如,组合物可在低于基质聚合物的玻璃化转变温度至少约10℃,在一些实施方案中为至少约20℃,和在一些实施方案中为至少约30℃的温度下被拉伸。例如,组合物可在约0℃至约50℃,在一些实施方案中为约15℃至约40℃,和在一些实施方案中为约20℃至约30℃的温度下被拉伸。尽管组合物通常不施加外部热(例如,加热辊)的情况下被拉伸,但是可任选地采用这样的热,以改善加工性能、减小拉伸力、提高拉伸速率,和改善纤维均匀性。

[0094] 以上述方式的拉伸可导致具有“纳米级”尺寸的孔(“纳米孔”)的形成。例如,纳米孔具有的平均横截面尺寸可为约800纳米或更小,在一些实施方案中为约1至约500纳米,在一些实施方案中为约5至约450纳米,在一些实施方案中为约5至约400纳米,和在一些实施方案中为约10至约100纳米。微米孔也可在拉伸期间在微米级区域处和附近形成,其具有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为约2微米至约15微米。微米孔和/或纳米孔可具有任何规则或不规则形状,比如球形、伸长的等。在某些情况下,微米孔和/或纳米孔的轴尺寸可大于横截面尺寸,使得纵横比(轴尺寸与横截面尺寸的比例)是约1至约30,在一些实施方案中为约1.1至约15,和在一些实施方案中为约1.2至约5。“轴尺寸”是在主轴方向(例如,长度)上的尺寸,其通常在拉伸的方向上。

[0095] 本发明人也已经发现,孔(例如,微米孔、纳米孔或二者)可以以基本上均匀的方式遍及材料分布。例如,孔可以在一般垂直于应力施加方向的方向上取向的列中分布。这些列一般可以跨材料的宽度彼此平行。不希望受理论限制,据信这样的均匀分布的孔网络的存在可以产生高的热阻以及良好的机械性质(例如,负载下的能量耗散和冲击强度)。这与产生孔的常规技术形成鲜明对比,所述常规技术涉及发泡剂的使用,其趋于产生不受控的孔分布和差的机械性质。值得注意地,通过以上描述的方法形成孔网络不必然导致材料横截面尺寸(例如,宽度)的大幅度改变。换言之,材料没有大幅度颈缩,这可以使材料保持更大程度的强度性质。

[0096] 除了形成多孔网络,拉伸可也明显增加微米级区域的轴尺寸,使得它们具有大体上线性、伸长的形状。例如,伸长的微米级区域可具有的平均轴尺寸比拉伸之前区域的轴尺寸大约10%或更多,在一些实施方案中为约20%至约500%,和在一些实施方案中为约50%至约250%。例如,拉伸之后的轴向尺寸的范围可以是约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。微米级区域也可相对薄并且因此具有小的横截面尺寸。例如,横截面尺寸可以是约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0.5至约5微米。这可使得微米级区域的纵横比(轴向尺寸与横截面尺寸的比例)是约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。

[0097] 由于多孔的和伸长的区域结构,本发明人发现了当所得聚合材料在纵向拉伸时,体积可以均匀地膨胀,这可以由低“泊松系数”来反映,如根据以下公式确定的:

[0098] 泊松系数 = $-E_{\text{横向}}/E_{\text{纵向}}$

[0099] 其中 $E_{\text{横向}}$ 是材料的横向变形,并且 $E_{\text{纵向}}$ 是材料的纵向变形。更具体地,材料的泊松系

数可以大约为0或甚至为负数。例如,泊松系数可以为约0.1或更小,在一些实施方案中为约0.08或更小,和在一些实施方案中为约-0.1至约0.04。当泊松系数为零时,当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,当材料在纵向上被拉伸时,材料的横向或侧面尺寸也膨胀。因此,具有负数泊松系数的材料当在纵向上被拉伸时可以显示宽度增加,这可以导致在横向上增加的能量吸收。

[0100] III. 隔热

[0101] 本发明的聚合材料一般可以具有取决于具体应用的各种不同的形式,例如,膜、纤维材料、模塑制品、型材(profile)等,以及它们的复合材料或层压材料,用于隔热。在一个实施方案中,例如,聚合材料可以是膜或膜层的形式。多层膜可以含有两(2)至十五(15)层,和在一些实施方案中为三(3)至十二(12)层。这样的多层膜平常含有至少一个基层和至少一个附加层(例如,表层),但是可以含有期望的任意数量的层。例如,多层膜可以由一个基层和一个或多个表层形成,其中基层和/或表层(多个表层)由本发明的聚合材料形成。然而,应该理解的是,在基层和/或表层(多个表层)中也可以采用其它聚合材料,例如,聚烯烃聚合物。

[0102] 膜的厚度可以相对小以增加挠性。例如,膜的厚度可以为约1至约200微米,在一些实施方案中为约2至约150微米,在一些实施方案中为约5至约100微米,和在一些实施方案中为约10至约60微米。尽管具有这样的小的厚度,但是膜却能够在使用期间保持优良的机械性质。例如,所述膜是相对可延展的。表明膜的延展性的一个参数是膜在其断裂点的伸长百分比,如通过应力应变曲线确定的,所述曲线例如是根据ASTM标准D638-10在23℃下获得的。例如,膜在机器方向("MD")上的断裂伸长百分比可以为约10%或更高,在一些实施方案中为约50%或更高,在一些实施方案中为约80%或更高,和在一些实施方案中为约100%至约600%。同样地,膜在机器横向("CD")上的断裂伸长百分比可以为约15%或更高,在一些实施方案中为约40%或更高,在一些实施方案中为约70%或更高,和在一些实施方案中为约100%至约400%。表明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,并且是由应力-应变曲线的斜率来确定的。例如,膜通常显示出约2500兆帕("MPa")或更小,在一些实施方案中为约2200MPa或更小,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。拉伸模量可以根据ASTM D638-10在23℃下测定。

[0103] 虽然膜是可延展的。但是它仍然可以是相对强健的。表明膜的相对强度的一个参数是极限拉伸强度,其等于在压力-应变曲线中所获得的峰值应力,如根据ASTM标准D638-10所获得的。例如,膜可以显示出约5至约65MPa,在一些实施方案中为约10MPa至约60MPa,和在一些实施方案中为约20MPa至约55MPa的MD和/或CD峰值应力。膜也可以显示出约5MPa至约60MPa,在一些实施方案中为约10MPa至约50MPa,和在一些实施方案中为约20MPa至约45MPa的MD和/或CD断裂应力。峰值应力和断裂应力可以根据ASTM D638-10在23℃下测定。

[0104] 除了膜之外,聚合材料也可以是纤维材料或纤维材料的层或组分,其可以包括单一的短纤维或丝(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("纺纱"),聚在一起而没有缠绕的丝("零纺纱")、具有一定程度缠绕的放置在一起的丝,具有缠绕或不具有缠绕的单丝("单丝")等。纺纱可以是或可以不是纹理化的。适合的织物可以同样地包括,例如,机织物、针织物、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、共成型纤网、水刺缠绕纤网等)等。

[0105] 由热塑性组合物形成的纤维一般可以具有任意期望的结构,包括单组分和多组分(例如,皮-芯结构、并列型结构、分块的饼结构(segmented pie configuration)、海中岛结构等)。在一些实施方案中,纤维可以含有一种或多种附加的聚合物作为组分(例如,双组分)或成分(例如,双成分)以进一步增强强度和其它机械性质。例如,热塑性组合物可以形成皮/芯双组分纤维的皮组分,而附加的聚合物可以形成芯成分,反之亦然。附加的聚合物可以为热塑性聚合物,例如,聚酯,例如,聚乳酸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等;聚烯烃,例如,聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等;聚四氟乙烯;聚醋酸乙烯酯;聚氯乙烯醋酸酯;聚乙烯缩丁醛;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;聚苯乙烯;聚乙烯醇;和聚氨酯。

[0106] 使用时,纤维可以在施加应变时变形,而不是断裂。纤维可以由此继续起到受力元件的作用,甚至是在纤维已经显示了大幅度的伸长后。就这一点而言,本发明的纤维能够显示改进的“峰值伸长率”性质,即纤维在其峰值负载时的伸长百分比。例如,如根据ASTM D638-10于23℃下测定的,本发明的纤维可以显示出的峰值伸长率为约50%或更大,在一些实施方案中为约100%至更大,在一些实施方案中为约200%至约1500%,和在一些实施方案中为约400%至约800%。对于具有多种平均直径的纤维,例如,平均直径为约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微米的那些,这样的伸长率是可以实现的。

[0107] 尽管具有在应变下延伸的能力,但是本发明的纤维还可以保持相对强健。例如,如根据ASTM D638-10于23℃下测定的,纤维可以显示约25至约500兆帕(MPa)的峰值拉伸应力,在一些实施方案中为约50至约300MPa,和在一些实施方案中为约60至约200MPa。显示本发明的纤维的相对强度的另一参数为“韧度”,其显示为以每单位线密度的力来表示的纤维的拉伸强度。例如,本发明的纤维的韧度可以为约0.75至约6.0克力(g_f)每但尼尔,在一些实施方案中为约1.0至约4.5g_f每但尼尔,和在一些实施方案中为约1.5至约4.0g_f每但尼尔。纤维的但尼尔可以依据期望的应用而变化。通常地,形成的纤维每根丝具有小于约6的但尼尔(即,线密度单位,其等于以克计的每9000米纤维的质量),在一些实施方案中小于约3,和在一些实施方案中为约0.5至约3。

[0108] 如果期望,在被拉伸之前和/或之后,本发明的聚合材料可以经受一个或多个另外的加工步骤。这样的方法的实例包括,例如,槽辊拉伸、压花、涂覆等。在某些实施方案中,聚合材料也可以被退火以帮助确保其保持期望的形状。退火通常在聚合物基质的玻璃化转变温度或以上发生,例如,约40°至约120℃,在一些实施方案中为约50℃至约100℃,和在一些实施方案中为约70℃至约90℃。也可以采用各种已知技术中的任一种对聚合材料进行表面处理以改善其性质。例如,可以使用高能束(例如,等离子体、x-射线、电子束等)来去除或减少任意表层,从而改变表面极性、多孔性、形貌,使表层变脆等。如果期望,可以在热塑性组合物拉伸之前和/或之后使用这样的表面处理。

[0109] 无论其具体形式如何,聚合材料可用于多种类型的隔热,用于基本上任何表面或体积的热管理,无论是否是完全或部分封闭。非限制性例子包括用于制冷装置(例如,制冷机、冰箱、自动售货机等)的隔热材料;汽车部件(例如,前方和后方座位、头枕、扶手、门板、后置物架/后窗台板、方向盘及内饰、仪表盘等);建筑板和块(例如,屋顶、墙身空腔、地板

等);服装(例如,外套、衬衫、裤子、手套、围裙、连身装、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、氢或原油的管或罐车(tankers));极端环境(例如,水下或太空);食品和饮料产品(例如,杯子、杯托、盘等);容器和瓶子等。

[0110] 例如,建筑板可由本发明的聚合物材料形成并且用于但不限于构建基墙、冻结壁(例如,在没有基底的建筑中),制造的家用户幕墙、地面系统、天花板系统、屋顶系统、地上外墙、幕墙、使用砖石外墙的区域中的外墙等。例如,参考图1-2,更详细显示了可根据本发明形成的建筑板(例如,基墙板)的一个实施方案。如举例说明的,建筑包含内基墙和外基墙10,其共同限定地基12。每个基墙10依次由一个或多个基墙板14限定。在图解中,每个基墙板14包括底板16、直立墙块18和顶板20。每个直立墙块18包括主体墙块22和竖直定向的加强壁骨23,其连接至主体墙块或与主体墙块成一体,沿着墙块的长度有规律间隔开,并且从主体墙块的内表面向内延伸。在图1阐释的实施方案中,锚定楔形物形支架24安装至在墙块的顶部和底部的壁骨,以有助于将底板和顶板,和/或任何其他附件锚定至直立墙块的主体部分。

[0111] 如阐释的,常规的梁26(例如,I型钢梁)根据需要安装至墙块,以支撑叠加的地板的跨度。这样的梁可根据需要通过柱28和/或垫30支撑。另外的支撑柱可也在梁末端处或附近使用,以满足建筑设计的具体的、个性的负荷要求。固体加强壁骨23可用于将梁连接至基墙的各个板。如图2中显示的,主体墙块22一般限定在墙板14的内表面和外表面之间。根据本发明的一种实施方案,墙块22可包括本发明的聚合物材料作为绝热体32,其提供墙的面向内的表面和墙的面向外的表面之间的热障。底板16和顶板20可用楔形物形状支架24或其他支撑支架结构固定至主体块22。底板16可由下面制造的基座,比如混凝土墩基55支撑基墙和叠加的上部建筑结构。

[0112] 在本发明的又一其他实施方案中,本发明的聚合物材料可用于服装,比如鞋袜或衣服。聚合物材料可用于形成服装本身或简单地作为衬里。例如,参考图3-4,显示了用于鞋的热衬里100的一个实施方案,其可由本发明的聚合物材料形成。在该具体的实施方案中,热衬里100包含隔热层112,其可由本发明的聚合物材料形成,并且其封装在支撑层114和116中。通常地,隔热层112被冲切并且然后布置在第一支撑层114的上表面113上。通过将具有层压在聚合物材料层120的上表面122上的耐磨材料118的第二支撑层116布置在隔热层112上,完成热衬里100。第一和第二支撑层114和116的周边可通过用于封装隔热层112的高频或超声焊接气密密封。衬里100也可包括正面区域125,其包括粘合在一起的上支撑层和下支撑层,而在其之间没有任何隔绝材料112。该正面区域包括凸起的等高线脊127,其具有沿着其衬里100可被修剪以适合各种尺寸的鞋的切割线。在又一其他实施方案中,热衬里100完全由本发明的聚合物材料形成。

[0113] 也可根据本发明形成其他类型的服装和热衬里。例如,参考图5,包括主体部分220、袖222和连接至主体部分的衣领224的衣服200(即,外套)的一个实施方案。在该具体的实施方案中,衣服200由是包括外层212和内层214的层压织物202形成,其限定面向身体的表面225。外层212也包括前襟226,所述前襟226包括纽扣228,或可选的拉链(未显示)。如果期望,外层212和/或内层214可由本发明的聚合物材料形成。然而,在某些实施方案中,外壳212可由另一材料形成,比如尼龙、聚酯、棉或其共混物形成。在又一其他实施方案中,衣服200完全由本发明的聚合物材料形成。

[0114] 聚合材料可用于形成汽车应用中的隔热材料。作为例子,聚合材料的纤维可有利地用于可提高交通工具的舒适性和/或美学的制品以及提供热障(例如,用于遮阳板的外罩和/或填料、扬声器壳和外罩、座套、密封滑动剂和用于座套的背衬、包括地毯背衬的地毯和地毯增强材料、汽车脚垫和用于汽车脚垫的背衬、用于安全带的外罩和安全带拴扣、后备箱地板外罩和衬里、后置物架隔板、车顶衬里饰面和背衬、内饰背衬、一般装饰物织物等)的制品,以及用于可以提供普通温度隔离的材料(例如,立柱填料(column padding)、门饰板垫、引擎盖衬里、一般声音防护和隔离材料、消音器覆盖物、车体部件、窗、轿车顶和天窗、轮胎增强材料等)。

[0115] 聚合材料的应用适于多种运输应用,并且绝不意在限于汽车工业。例如,聚合材料可以以任何合适的应用用于运输业,所述应用非限制地包括航空航天应用(例如,飞机、直升机、空间运输、军事航天设备等),海洋应用(船艇、舰船、休闲运输工具),火车等。

[0116] 参考以下实施例,可以更好地理解本发明。

[0117] 测试方法

[0118] 传导性质:

[0119] 可以根据ASTM E-1530-11(“Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique”)使用Anter Unitherm Model 2022测试仪测定导热率(W/mK)和热阻($\text{m}^2\text{K/W}$)。目标测试温度可以为25℃以及施加的负载可以为0.17MPa。在测试之前,样品于23℃($\pm 2^\circ\text{C}$)温度和50%($\pm 10\%$)相对湿度下适应40+小时。也可以通过1除以热阻来计算热导纳(W/ m^2K)。

[0120] 熔体流动速率:

[0121] 熔体流动速率(“MFR”)为通常在190℃、210℃或230℃下、在10分钟内给予2160克的负载时,挤压穿过挤出流变仪孔(0.0825-英寸直径)的聚合物的重量(以克计)。除非另外说明,熔体流动速率是根据ASTM测试方法D1239,利用Tinius Olsen挤出塑性计测量的。

[0122] 热性能:

[0123] 可以根据ASTM E1640-09,通过动态力学分析(DMA)测定玻璃化转变温度(T_g)。可以使用来自TA Instruments的Q800仪器。可以在3℃/min的加热速率下,在-120℃至150℃范围内的温度扫描模式下,以拉力/拉力几何图形来实施实验运转。在测试过程中应变幅度频率可以保持恒定(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的比值($\tan\delta = E''/E'$)。

[0124] 使用差示扫描量热法(DSC)测定熔融温度。差示扫描量热仪可以为DSC Q100差示扫描量热仪,其可以配备有液氮冷却配件并具有UNIVERSAL ANALYSIS 2000(4.6.6版)分析软件程序,二者均可购自Delaware的New Castle的T.A.Instruments Inc.。为了避免直接触摸样品,可以使用镊子或其它工具。可以将样品放置于铝盘中,并在分析天平上称重至0.01毫克的精确度。将盖子在材料样品上卷到盘上。通常地,树脂颗粒直接放置于称重盘上。

[0125] 如差示扫描量热仪的操作手册中所描述的,可以利用铟金属标准来校准差示扫描量热仪并且进行基线校正。可以将材料样品放置在差示扫描量热计的测试室中用于测试,并且可以使用空盘作为参比物。所有测试可以在每分钟55立方厘米的氮气(工业级)吹扫测试室下进行。对于树脂颗粒样品,加热和冷却程序为2-循环测试,该测试以将室平衡至-30

℃开始,随后为以每分钟10℃的加热速率加热到200℃的温度的第一加热周期,随后将样品在200℃下平衡3分钟,随后为以每分钟10℃的冷却速率冷却到-30℃的温度的第一冷却期,随后将样品在-30℃下平衡3分钟,并随后为以每分钟10℃的加热速率加热到200℃的温度的第二加热期。对于纤维样品,加热和冷却程序可以为1-循环测试,该试验以将室平衡至-25℃开始,随后在加热周期中以每分钟10℃的加热速率加热至200℃的温度,随后将样品在200℃下平衡3分钟,随后是以每分钟10℃的冷却速率冷却至-30℃的温度的冷却周期。所有测试在每分钟55立方厘米的氮气(工业级)吹扫测试室下进行。

[0126] 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,而可以使用自动拐点计算来确定熔融温度。

[0127] 膜拉伸性质:

[0128] 可以在MTS Synergie 200拉伸架上测试膜的拉伸性质(峰应力、模量、断裂应变、和断裂时单位体积能)。所述测试可以根据ASTM D638-10(在约23℃下)进行。在测试前,可以将膜样品切割成中间宽度为3.0mm的狗骨形状。可以采用标距长度为18.0mm的MTS Synergie 200装置上的夹具将狗骨形状膜样品固定就位。可以以5.0英寸/分钟的十字头速度伸展所述膜样品,直到发生断裂。对每种膜,可以在机器方向(MD)和横向(CD)上均测试5个样品。可以使用计算机程序(例如,TestWorks 4)在测试期间收集数据并且生成应力-应变曲线,由该曲线可以确定多种性质,包括模量、峰值应力、伸长率和断裂能。

[0129] 纤维拉伸性质:

[0130] 可以根据ASTM 638-10于23℃下测定纤维拉伸性质。例如,首先可以将单个的纤维样本减短(例如,使用剪刀切割)到38毫米的长度,并分开放置在黑色的丝绒布上。可以以这种方式收集10-15个纤维样本。然后,可以将纤维样本以基本上直的状态固定在矩形纸框上,所述矩形纸框外部尺寸为51毫米×51毫米并且内部尺寸为25毫米×25毫米。可以通过使用胶带将纤维末端小心地固定到框边来将每个纤维样本的末端操作地结合到框上。可以使用可以适当地校准并设置为40倍放大率常规的实验室显微镜来测量每个纤维样本的外部的、相对较短的横向纤维尺寸。所述横向纤维尺寸可以记录为单个纤维样本的直径。框有助于以避免过度损坏纤维样本的方式将试样纤维样本的末端固定在恒速延伸型拉力试验仪的上夹具和下夹具中。

[0131] 可以使用恒速延伸型拉力试验仪和适合的负载元件来进行测试。可以选择负载元件(例如10N)使得测试值落入满量程负载的10-90%之内。所述拉力试验仪(即,MTS SYNERGY200)和负载元件可以得自密歇根州的Eden Prairie的MTS Systems Corporation。然后,可以将框组件中的纤维样本固定在拉力试验仪的夹具之间,使得纤维的末端可以操作地被拉力试验仪的夹具夹住。然后,可以将平行于纤维长度延伸的纸框边切断或以其它的方式分开,使得拉力试验仪仅将测试力施加至纤维。然后,可以对纤维以每分钟12英寸的牵拉速度和夹具速度进行牵拉测试。可以使用购自MTS Corporation的TESTWORKS 4软件程序来分析所得数据,测试设定如下:

[0132]

计算输入		测试输入	
断裂标记下降	50%	断裂敏感度	90%
断裂标记伸长	0.1 英寸	断裂阈值	10 gr
标称计量长度	1 英寸	数据获得速度	10 Hz
松弛预负载	1 lbf	但尼尔长度	9000 m
斜坡段长度	20%	密度	1.25 g/cm ³
屈服偏置 (Yield offset)	0.20%	初始速度	12 英寸/分钟
屈服段长度 (Yield segment length)	2%	二次速度	2 英寸/分钟

[0133] 韧度值可以以每但尼尔克力来表示。还可以测量峰值伸长率(断裂应变百分比)和峰值应力。

[0134] 膨胀率、密度和孔体积百分比：

[0135] 为测定膨胀率(expansion ratio)、密度和孔体积百分比,在拉伸前,可以首先测量样本的宽度(W_i)和厚度(T_i)。拉伸前的长度(L_i)也可以通过测量样本表面上的两个标记之间的距离来测定。然后,可以将样本拉伸,以引发空洞形成。然后,可以利用Digimatic Caliper (Mitutoyo Corporation) 测量样本的宽度(W_f)、厚度(T_f)和长度(L_f)至精确到0.01mm。拉伸前的体积(V_i)可以通过 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ 来计算。拉伸后的体积(V_f)也可以通过 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ 来计算。膨胀率(Φ)可以通过 $\Phi = V_f/V_i$ 来计算;密度(P_f)可以通过如下来计算: $P_f = P_i/\Phi$,其中 P_i 为前体材料的密度;以及孔体积百分比($\%V_v$)可以通过如下 $\%V_v = (1 - 1/\Phi) \times 100$ 来计算。

[0136] 含水量：

[0137] 基本上根据ASTM D 7191-05,使用Arizona Instruments Computrac Vapor Pro 水分分析仪(N3100型)测定含水量,为了所有目的通过引用于此将ASTM D 7191-05全部纳入本文。测试温度(\$X2.1.2)可以为130℃,样品规格(\$X2.1.1)可以为2至4克,并且瓶吹扫时间(\$X2.1.4)可以为30秒。此外,终点标准(\$X2.1.3)可以设定为“预测”模式,这意味着当满足内置的程序标准(数学计算的终点含水量)时测试结束。

[0138] 实施例1

[0139] 说明了形成用于隔热的聚合材料的能力。起初,证明了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.%的内部界面改性剂的共混物。微米包含物添加剂是Vistamaxx™2120 (ExxonMobil),其是聚烯烃共聚物/弹性体,熔体流动速率为29克/10分钟(190℃,2160g)以及密度为0.866g/cm³。纳米包含物添加剂是乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(Lotader® AX8900, Arkema),具有5-6克/10分钟(190℃/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。内部界面改性剂是来自BASF的PLURIOL® WI 285润滑剂,其是聚亚烷基二醇官能流体。聚合物进料到用于配混的同向双螺旋挤出机(ZSK-30,直径为30mm,长度为1328毫米),其由New Jersey的Ramsey的Werner and Pfleiderer Corporation制造。该挤出机

具有14个区域,从进料斗到模具依次编号为1-14。第一桶区域#1通过重量测量式进料器以15磅每小时的总吞吐量接收树脂。通过注射泵将PLURIOL® W1285添加到第二桶区域#2。用于挤出树脂的模具具有3个间隔4毫米的模具开口(直径为6毫米)。一旦形成,挤出的树脂在风扇冷却的传送带上冷却,并通过Conair制粒机形成颗粒。挤出机的螺杆速度为200转每分钟("rpm")。随后将颗粒大批进料到加热至212℃的温度的单螺杆挤出机,其中所述熔融共混物经由4.5英寸宽的缝隙模离开并被拉伸成0.54至0.58mm的膜厚度。

[0140] 实施例2

[0141] 将实施例1中产生的片切割成6"长度并且然后使用MTS 820液压拉伸框、在拉伸模式下以50mm/min拉伸至100%伸长率。

[0142] 实施例3

[0143] 将实施例1中产生的片切割成6"长度并且然后使用MTS 820液压拉伸框、在拉伸模式下以50mm/min拉伸至150%伸长率。

[0144] 实施例4

[0145] 将实施例1中产生的片切割成6"长度并且然后使用MTS 820液压拉伸框、在拉伸模式下以50mm/min拉伸至200%伸长率。

[0146] 然后测定实施例1-4的热特性。结果列于下表中。

[0147]

实施例	样品厚度 (mm)	上表面 温度 (℃)	下表面 温度 (℃)	热沉温 度(℃)	平均样 品温度 (℃)	热阻 (m ² K/W)	热导纳 (W/m ² K)	导热系数 (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

[0148] 实施例5

[0149] 如在实施例1中描述的形成颗粒并且然后大批地进料至Rheomix 252单螺杆挤出机,L/D比例为25:1并且加热至212℃的温度,其中熔融共混物离开通过Haake 6英寸宽流延膜模具并且经Haake卷取辊拉伸至范围为39.4μm至50.8μm的膜厚度。在机器方向上经MTS Synergie 200拉伸框,使用标距长度为75mm的夹具拉伸膜至纵向变形为160%,牵引速度为50mm/min(变形速度为67%/min)。

[0150] 实施例6

[0151] 如实施例5中描述的形成膜,不同之处是也用标距长度为50mm的夹具在机器横向上拉伸膜至变形为100%,牵引速度为50mm/min(变形速度为100%/min)。

[0152] 如上述描述的,测试实施例5-6的膜的各种特性。结果列于下表1-2中。

[0153] 表1:膜性质

[0154]

实施例	平均厚度(μm)	膨胀率(φ)	孔体积百分比(%V _v)	密度(g/cm ³)
5	41.4	1.82	45	0.65
6	34.0	2.13	53	0.56

[0155] 表2:拉伸性质

[0156]

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 (%)	平均断裂体 积能 (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

[0157] 实施例7

[0158] 如实施例1中描述的形成颗粒并且然后大批地进料至加热至212℃温度的单螺杆挤出机,其中熔融共混物通过4.5英寸宽度缝隙模具离开并且拉伸至范围为36 μm 至54 μm 膜厚度。在机器方向上伸展膜至约100%,以引发空化和孔隙形成。伸展之前和之后通过扫描电子显微镜(SEM)分析膜的形貌。结果显示在图6-9中。如图6-7中显示,微米包含物添加剂首先分散在轴向尺寸(在机器方向上)为约2至约30微米和横向尺寸(机器横向上)为约1至约3微米的区域中,而纳米包含物添加剂首先分散为轴向尺寸为约100至约300纳米的球形或球状区域。图8-9显示伸展之后的膜。如所显示的,在微米包含物和纳米包含物添加剂周围形成了孔。在微米包含物添加剂周围形成的微米孔一般具有伸长的或狭缝形状,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相关的纳米孔一般具有约50至约500纳米的尺寸。

[0159] 实施例8

[0160] 将实施例7的配混的颗粒与另一纳米包含物添加剂干混,另一纳米包含物添加剂是叙永石粘土母色粒(MacroComp MNH-731-36, MacroM),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)。混合比是90wt.%的颗粒和10wt.%的粘土母色粒,其提供2.2%的总粘土含量。随后将干共混物大批地进料到加热至212℃的温度的单螺杆挤出机,其中所述熔融共混物经由4.5英寸宽的缝隙模离开并被拉伸至51至58 μm 的膜厚度。膜在机器方向上伸展至约100%以引发空化和孔隙形成。

[0161] 在伸展之前和之后,通过扫描电子显微镜(SEM)分析膜的形貌。

[0162] 结果显示于图10-13。如图10-11所示,纳米粘土颗粒中的一些(作为更亮的区域可见)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。母色粒本身也形成微米级尺寸(轴尺寸为约1至约5微米)的区域。同样地,微米包含物添加剂(VistamaxTM)形成伸长的区域,而纳米包含物添加剂(Lotader[®]),作为超细的黑点可见,而纳米粘土母色粒作为亮的薄片可见)形成球状区域。伸展的膜显示于图12-13中。如所显示的,孔隙结构更加开放,并且显示多种孔尺寸。除了由微米包含物(VistamaxTM)形成的、高度伸长的微米孔,纳米粘土母色粒包含物形成更加开放的球状微米孔,轴向尺寸为约10微米或更小,而横向尺寸为约2微米。也由纳米包含物添加剂(Lotader[®]和纳米粘土微粒)形成球形纳米孔。

[0163] 也测定了实施例1和2的膜的各种拉伸性质(机器方向)。结果提供于下表3。

[0164] 表3

[0165]

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 (%)	平均单位体积能 (J/cm ³)
1	49	2066	48.1	35	236	73
2	56	1945	41.3	36	299	85

[0166] 如所显示的, 纳米粘土填料的加入导致了断裂应力的轻微增大和断裂伸长率的显著增大。

[0167] 实施例9

[0168] 证明了形成用于隔热的纤维的能力。首先, 由91.8wt.%的等规立构丙烯均聚物 (M3661, 在210℃下的熔体流动速率为14克/10分钟和熔融温度为150℃, Total Petrochemicals)、7.4wt.%聚乳酸 (PLA 6252, 在210℃下的熔体流动速率为70至85克/10分钟, Natureworks®) 和0.7wt.%的聚环氧化物形成前体共混物。聚环氧化物是乙烯-丙烯酸甲酯-基甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物 (LOTADER® AX8900, Arkema), 其熔体流动速率为6克/10分钟 (190℃/2160g), 甲基丙烯酸缩水甘油酯含量为8wt.%, 丙烯酸甲酯含量为24wt.%, 和乙烯含量为68wt.%. 组分在同向双螺旋挤出机 (Werner and Pfleiderer ZSK-30, 直径为30mm, 以及L/D=44) 中配混。挤出机具有7个加热区。挤出机内温度为180℃至220℃。在给料器 (hoper)、以15磅每小时将聚合物以测量重量的方式地给料到挤出机, 并且使用蠕动泵将液体注入桶。挤出机在200转每分钟 ("RPM") 下操作。在桶 (前面) 的最后一段, 使用直径为6mm的3孔模具来形成挤出物。挤出物在传送带上空气冷却, 并使用Conair制粒机形成颗粒。

[0169] 然后使用Davis标准纤维纺纱生产线由前体共混物制备纤维, Davis标准纤维纺纱生产线装备有0.75英寸单螺旋挤出机和直径为0.6mm的16孔喷丝头。在不同的向下拉伸比例下收集纤维。收线速度为1至1000m/min。挤出机温度为175℃至220℃。纤维在25℃下、于拉伸测试机中在300mm/min下被拉伸至高达400%伸长率。为了分析材料的形貌, 将纤维于液氮中冷冻断裂并在高真空下通过扫描电子显微镜Jeol 6490LV进行分析。结果显示于图14-16中, 如所显示的, 在伸展方向形成了拉长的球状孔。形成了纳米孔 (宽度为~50纳米, 长度为~500纳米) 和微米孔 (宽度为~0.5微米, 长度为~4微米) 两者。

[0170] 实施例10

[0171] 如实施例1中所描述的形成颗粒, 并且然后在240℃下大批地进料至单螺杆挤出机, 熔融, 并且以0.40克/孔/分钟的速率经0.6mm直径喷丝头穿过熔融泵。自由落下收集纤维 (仅仅重力作为拉伸力) 并且然后以50毫米/分钟的牵引速率测试机械性质。然后在23℃下在MTS Synergie拉伸框中以50mm/min的速率冷拉伸纤维。纤维拉伸至50%、100%、150%、200%和250%的预定应变。拉伸之后, 针对各种应变率计算膨胀率、孔隙体积和密度, 如下表显示。

[0172]

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

[0173]

应变%	泊松系数	膨胀率	孔隙体积 (%)	初始密度 (g/cc)	有孔隙的密度 (g/cc)	观察
50	-0.030	1.55	35.3	1.2	0.78	无缩颈
100	-0.002	2.01	50.2	1.2	0.60	无缩颈
125	0.016	2.38	58.0	1.2	0.50	无缩颈
150	0.201	1.07	6.9	1.2	1.12	缩颈
175	0.163	1.23	18.4	1.2	0.98	充分缩颈

[0174] 实施例11

[0175] 如实施例10中描述的形成纤维,不同之处是以100米/分钟的收集辊速度收集它们,产生的拉伸比为77。然后以50毫米/分钟的牵引速率测试纤维的机械性质。然后在23℃下、于MTS Synergie拉伸框中,以50mm/min的速度冷拉伸纤维。纤维拉伸至50%、100%、150%、200%和250%的预定应变。拉伸之后,对于各种应变率计算膨胀率、孔隙体积和密度,如下表所显示。

[0176]

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

[0177]

应变%	泊松系数	膨胀率	孔隙体积 (%)	初始密度 (g/cc)	有孔隙的密度 (g/cc)	观察
50	-0.018	1.53	34.5	1.2	0.79	1 个小缩颈, 长度为~1mm
100	-0.013	2.05	51.3	1.2	0.58	2 个小缩颈, 长度为大约 5 mm
150	0.017	2.37	57.9	1.2	0.51	无可见的缩颈-纤维看上去均匀
200	0.017	2.79	64.2	1.2	0.43	从缩颈和非缩颈区域取的平均直径
200	0.198	1.09	8.6	1.2	1.10	仅仅从缩颈区域取的直径
250	0.139	1.49	32.9	1.2	0.81	充分缩颈

[0178] 实施例12

[0179] 如实施例10描述的形成纤维, 不同之处是共混物由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%的亲水性表面活性剂 (Masil SF-19) 组成。PLURIOL® WI285和Masil SF-19以2:1 (WI-285:SF-19) 的比例预混合并且经注射器泵添加到桶区域#2。在240℃0.40ghm, 以及自由下降下收集纤维。

[0180] 实施例13

[0181] 如实施例12中描述的形成纤维, 不同之处是以100米/分钟的收集辊速度收集它们, 产生的拉伸比为77。然后以50毫米/分钟的牵引速率测试纤维的机械性质。然后在23℃下、于MTS Synergie拉伸框中, 以50mm/min的速度冷拉伸纤维。纤维拉伸至100%的预定应变。拉伸之后, 计算膨胀率、孔隙体积和密度, 如下表显示的。

[0182]

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

[0183]

实施例	泊松系数	膨胀率	孔隙体积 (%)	初始密度 (g/cm ³)	有孔隙的密度 (g/cm ³)	观察
14	0.2125	1.24	19.4	1.2	0.97	局部的贯穿缩颈

[0184] 实施例14

[0185] 在MTS Synergie拉伸框中,以50毫米/分钟的速率伸展来自实施例12的纤维至250%的应变。这打开了孔隙结构并且使纤维变白。然后从纤维的应变的白色区域切割一英寸样品。然后如上所述测试新的纤维。密度评估为0.75克/立方厘米并且拉伸测试的牵引速率是305mm/min。

[0186] 实施例15

[0187] 在烘箱中在50℃下加热来自实施例11的纤维30分钟,以使纤维退火。

[0188] 实施例16

[0189] 在烘箱中在90℃下加热来自实施例11的纤维5分钟,以使纤维退火并且诱导结晶。

[0190] 然后以50毫米/分钟的牵引速率测试实施例10-16的纤维的机械性质。结果列于下表中。

[0191]

实施例	直径 (μm)	峰值负载 (gr)	峰值应力 (MPa)	断裂应变 (%)	断裂的能量 (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
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

[0192] 虽然已经就其具体实施方案对本发明进行了详细描述,但是将领会的是,本领域技术人员一旦获得对前述内容的理解,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,本发明的范围应被认定为所附权利要求和其任意等同方案的范围。

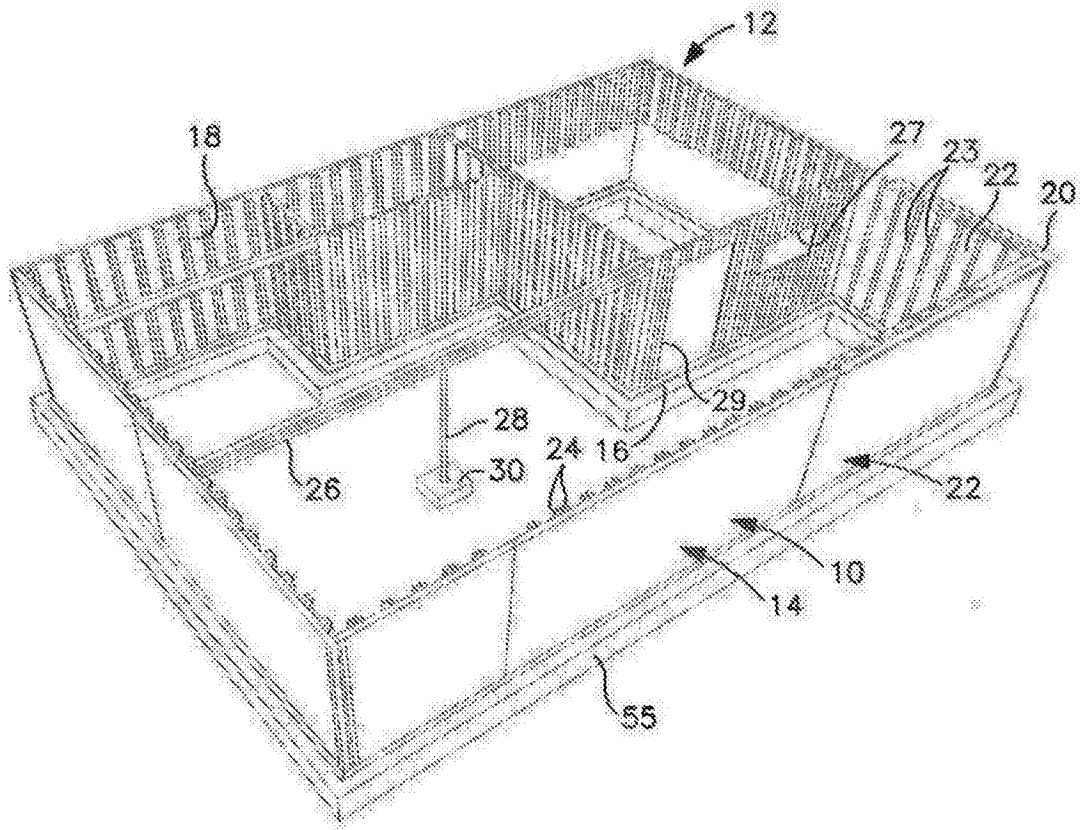


图1

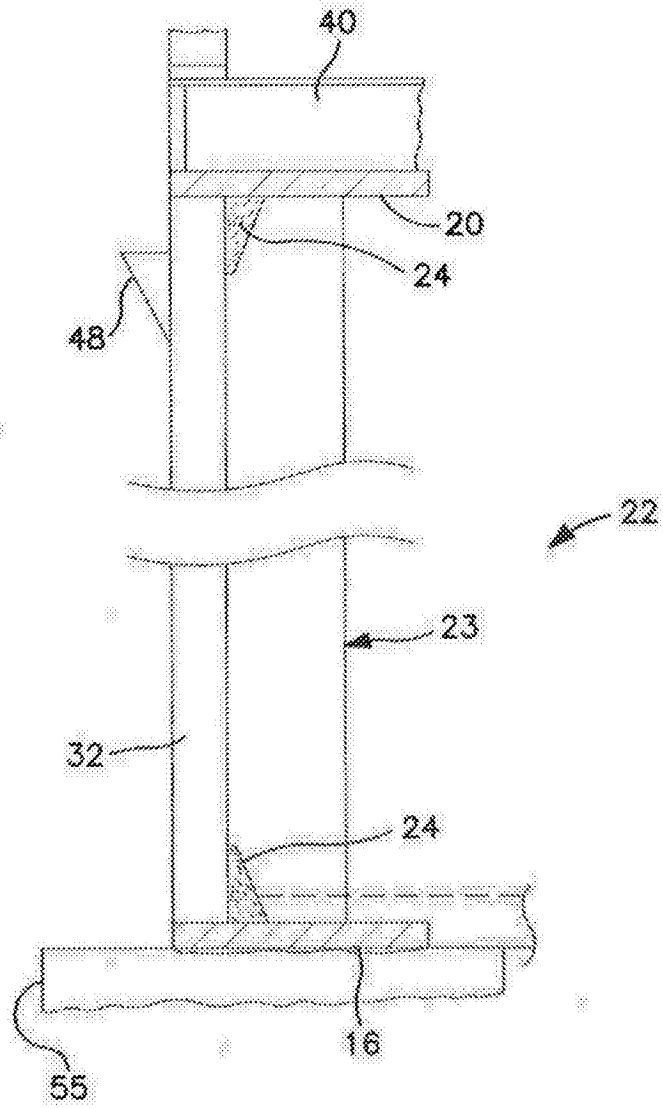


图2

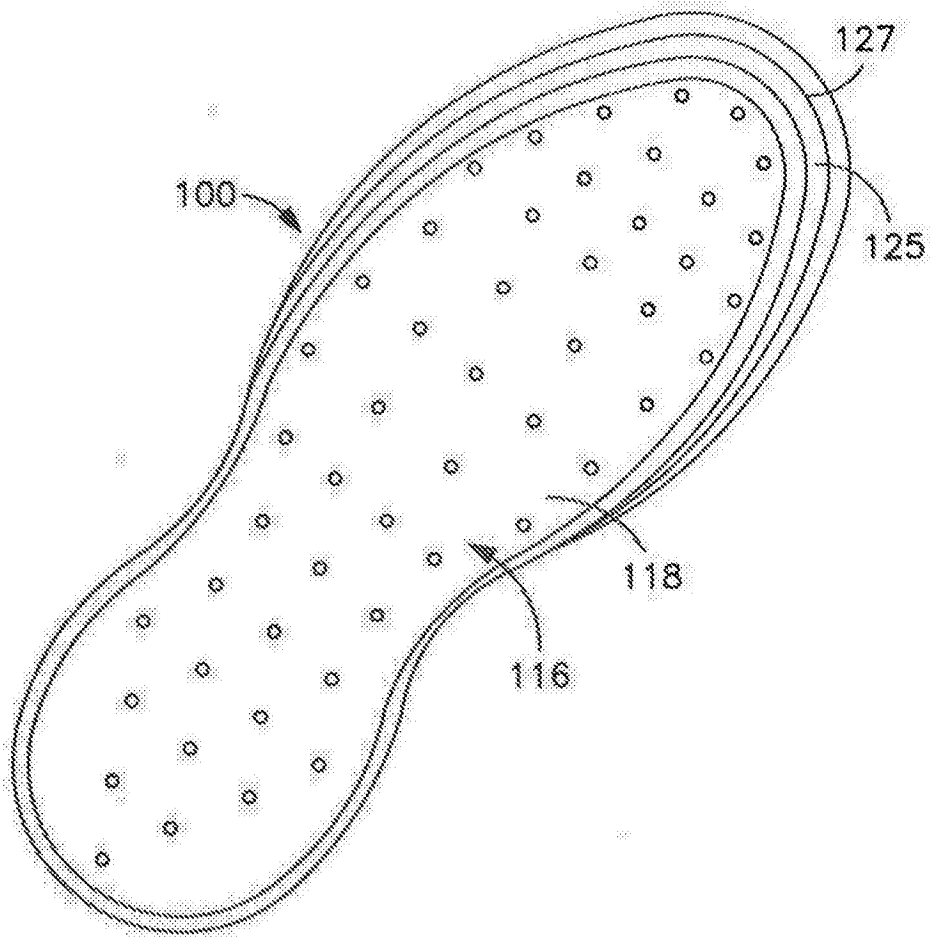


图3

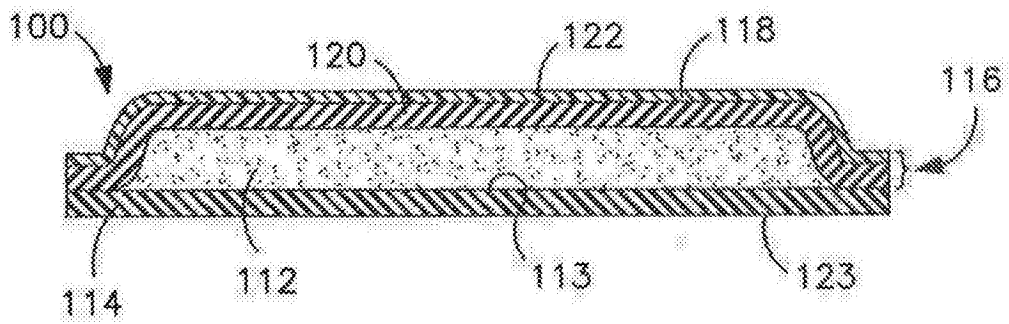


图4

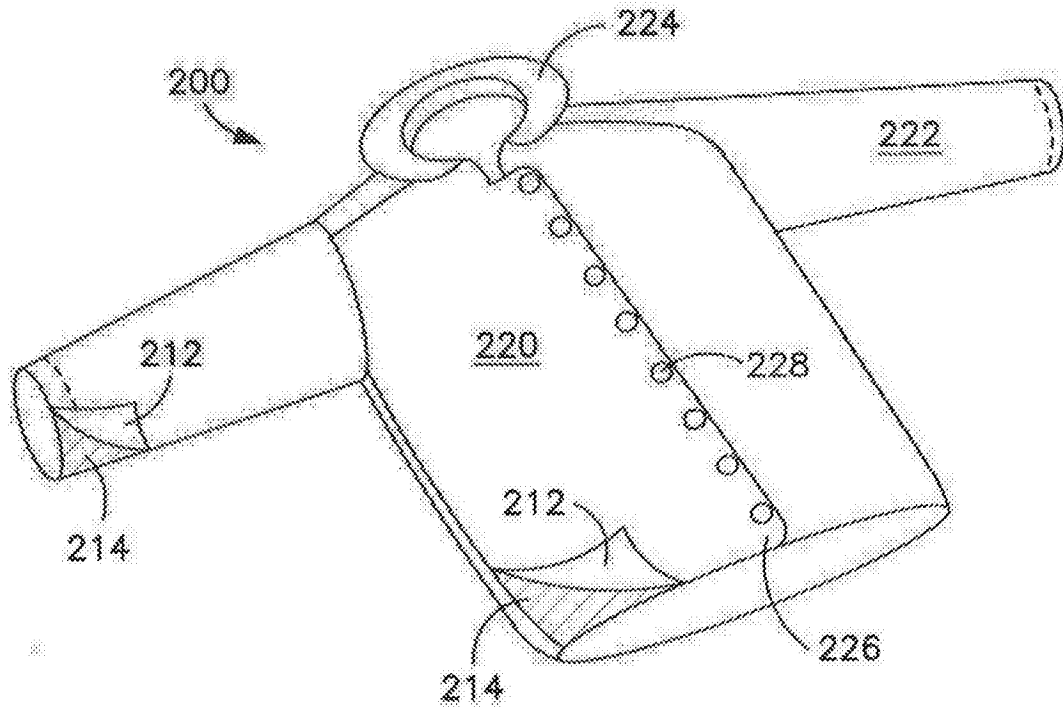


图5

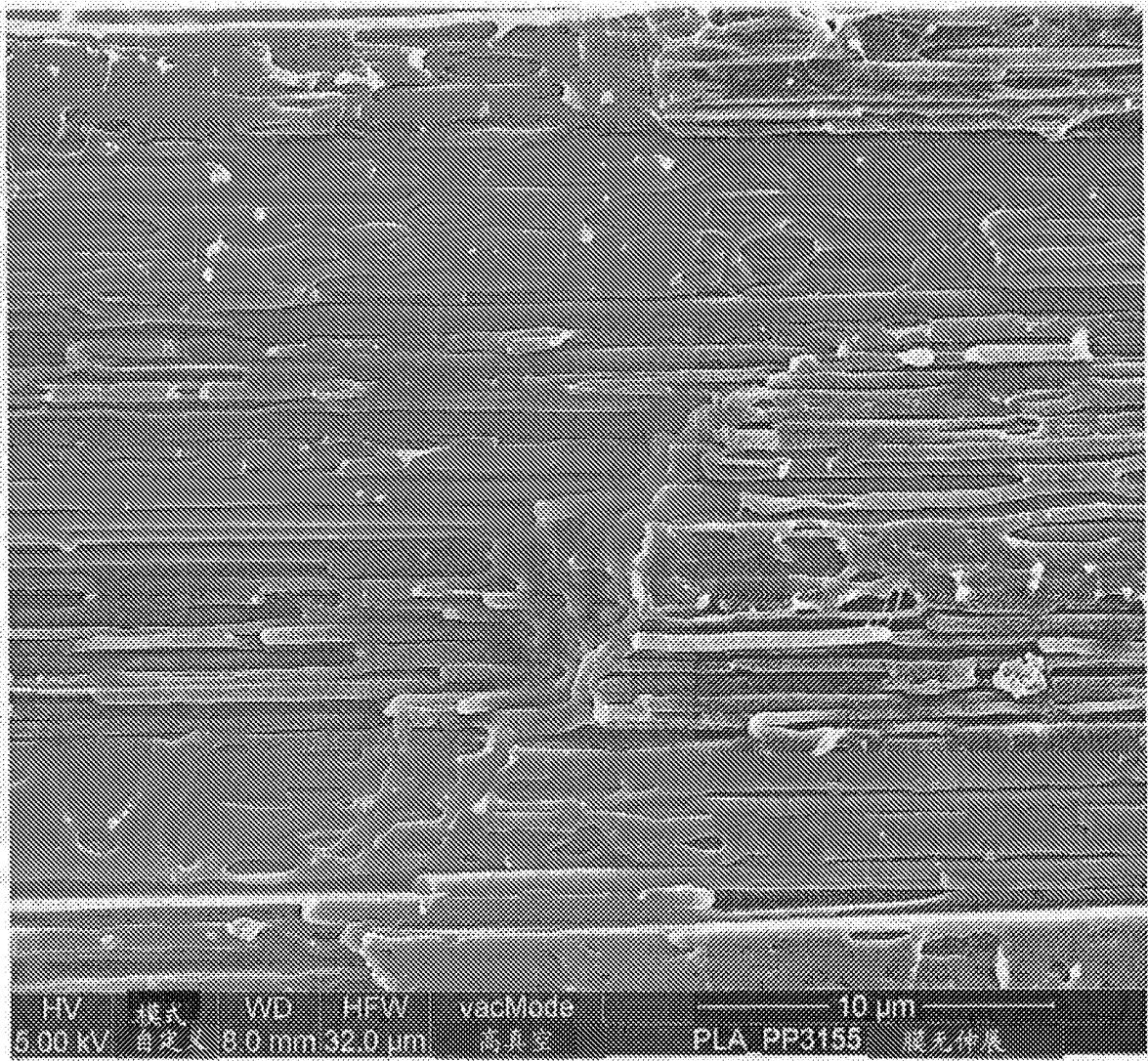


图6

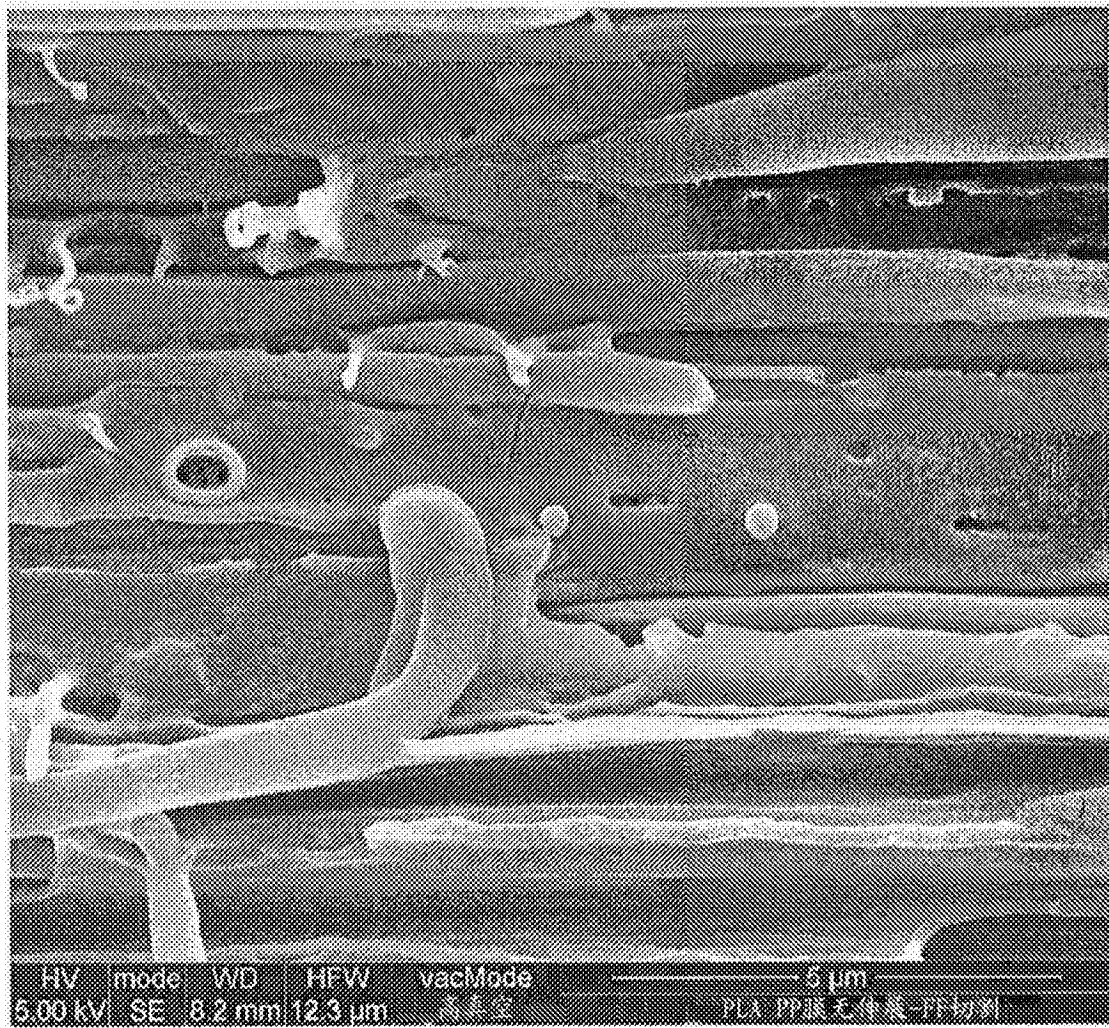


图7

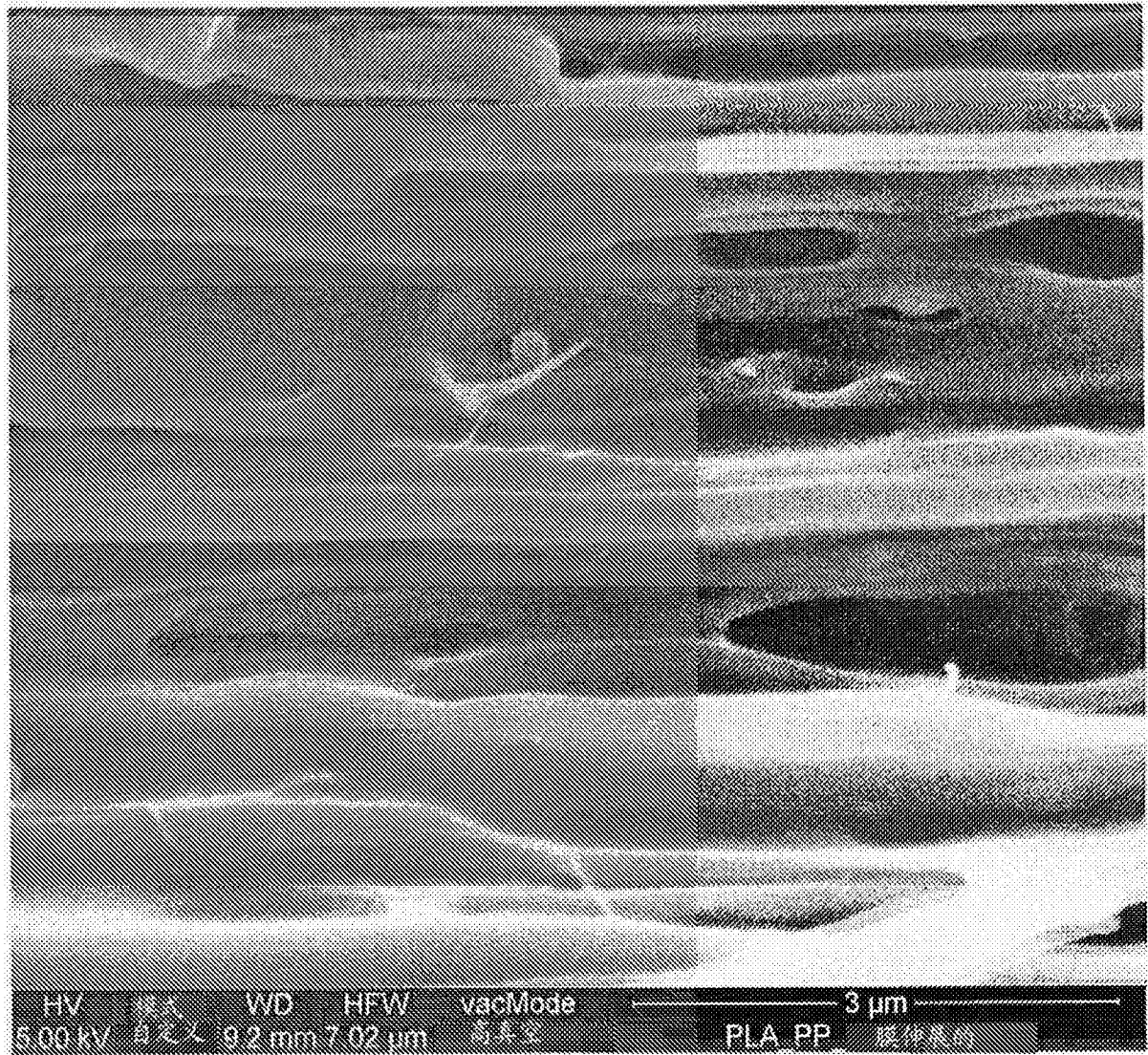


图8

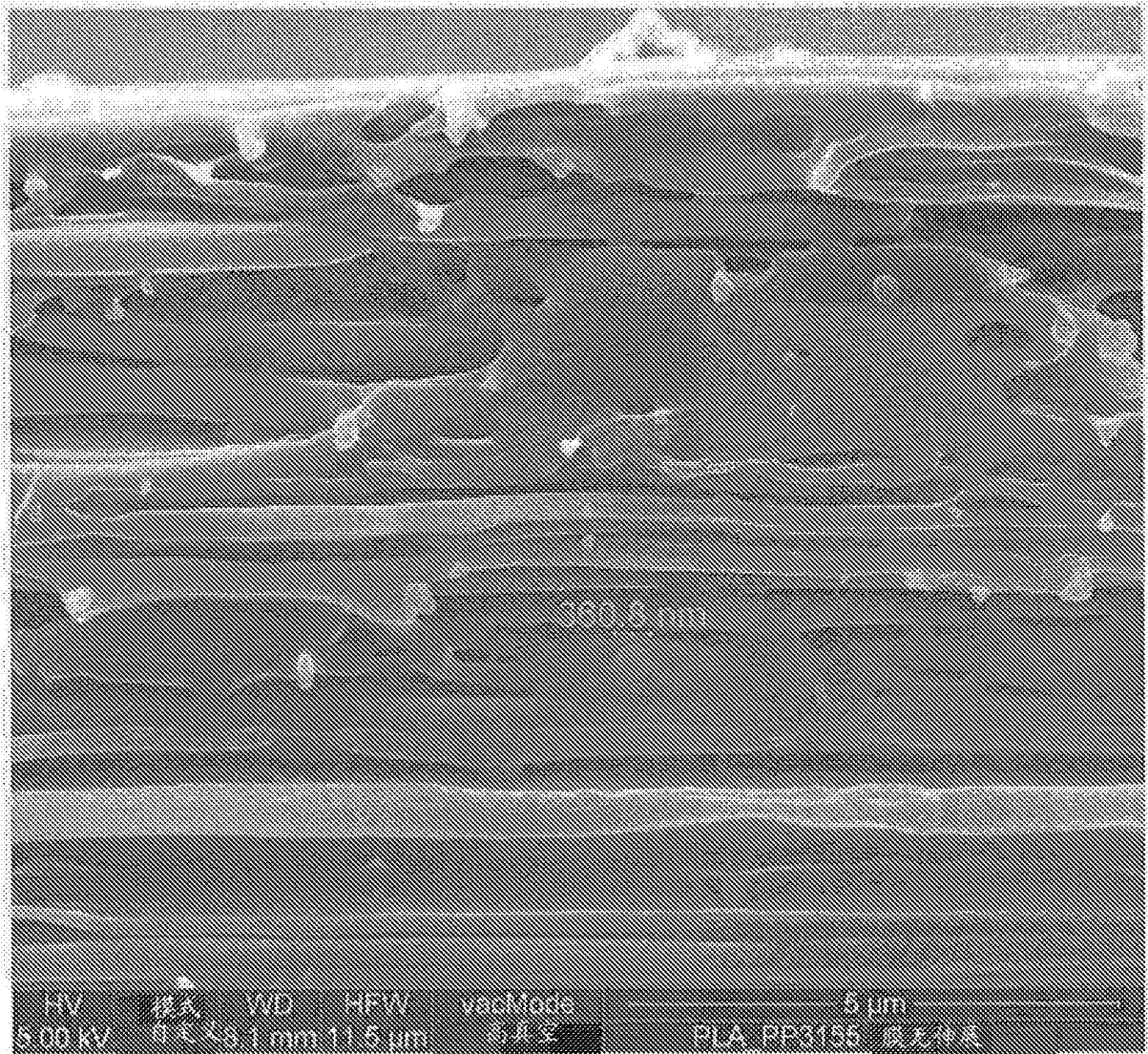


图9

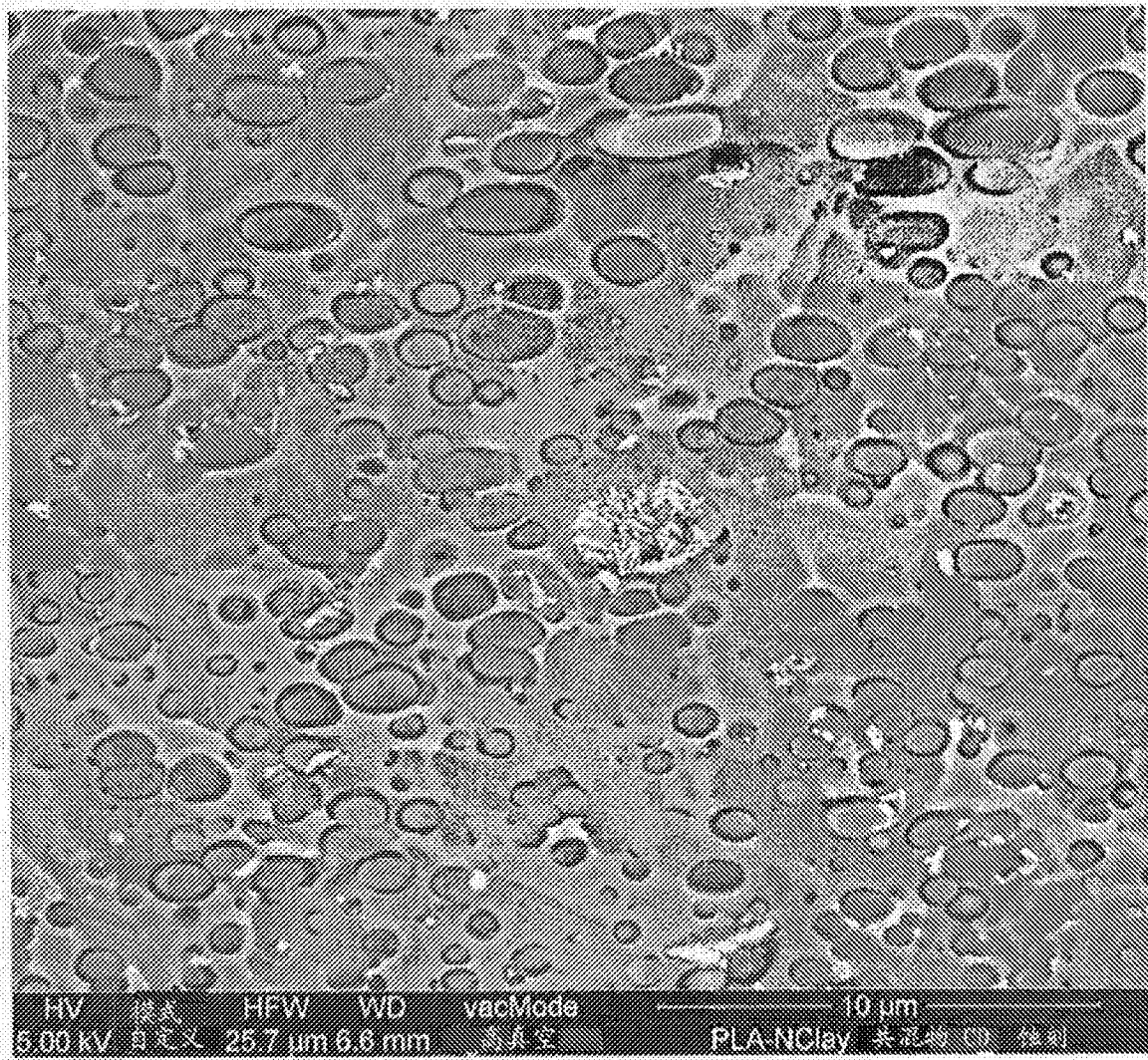


图10

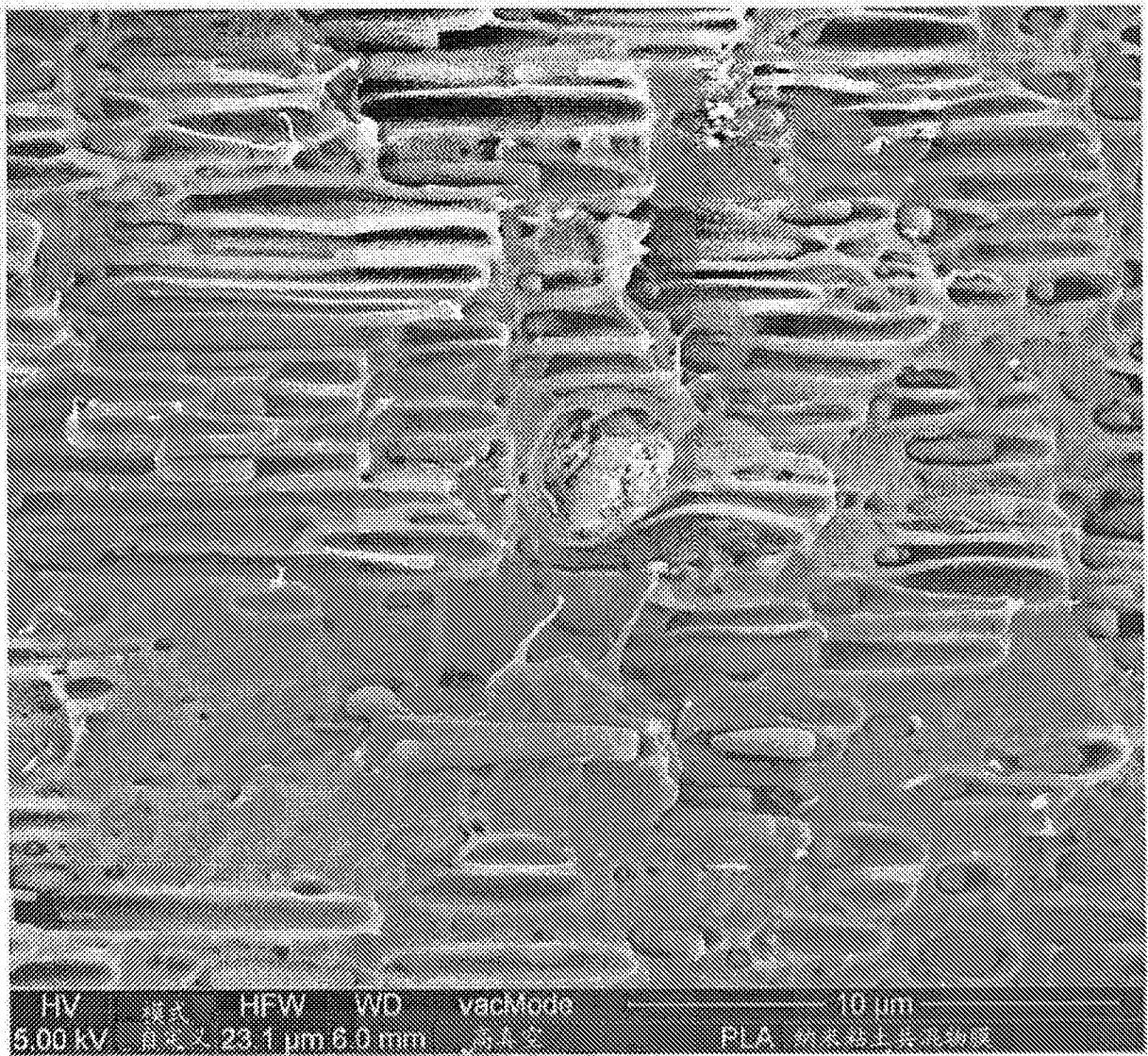


图11

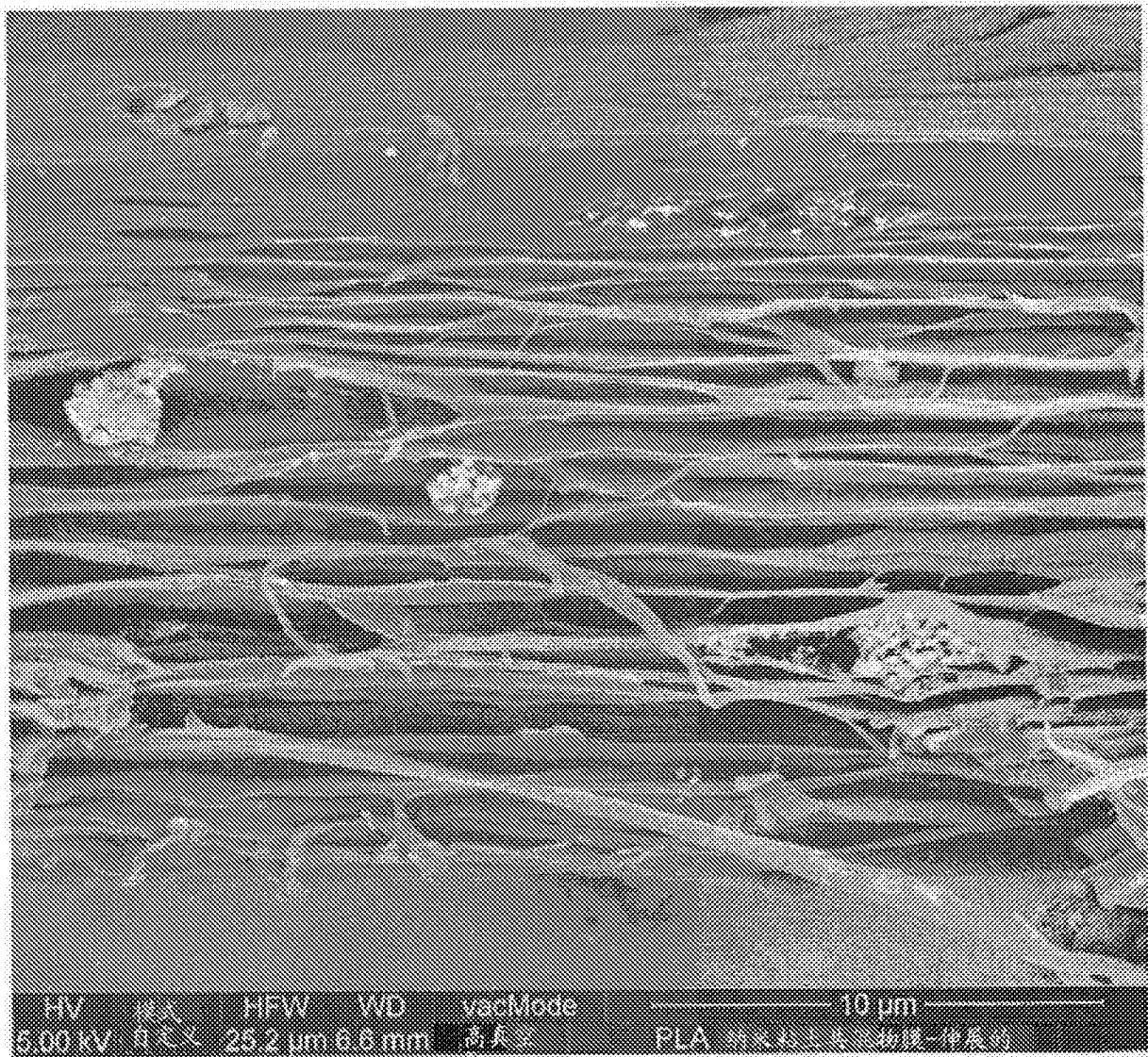


图12

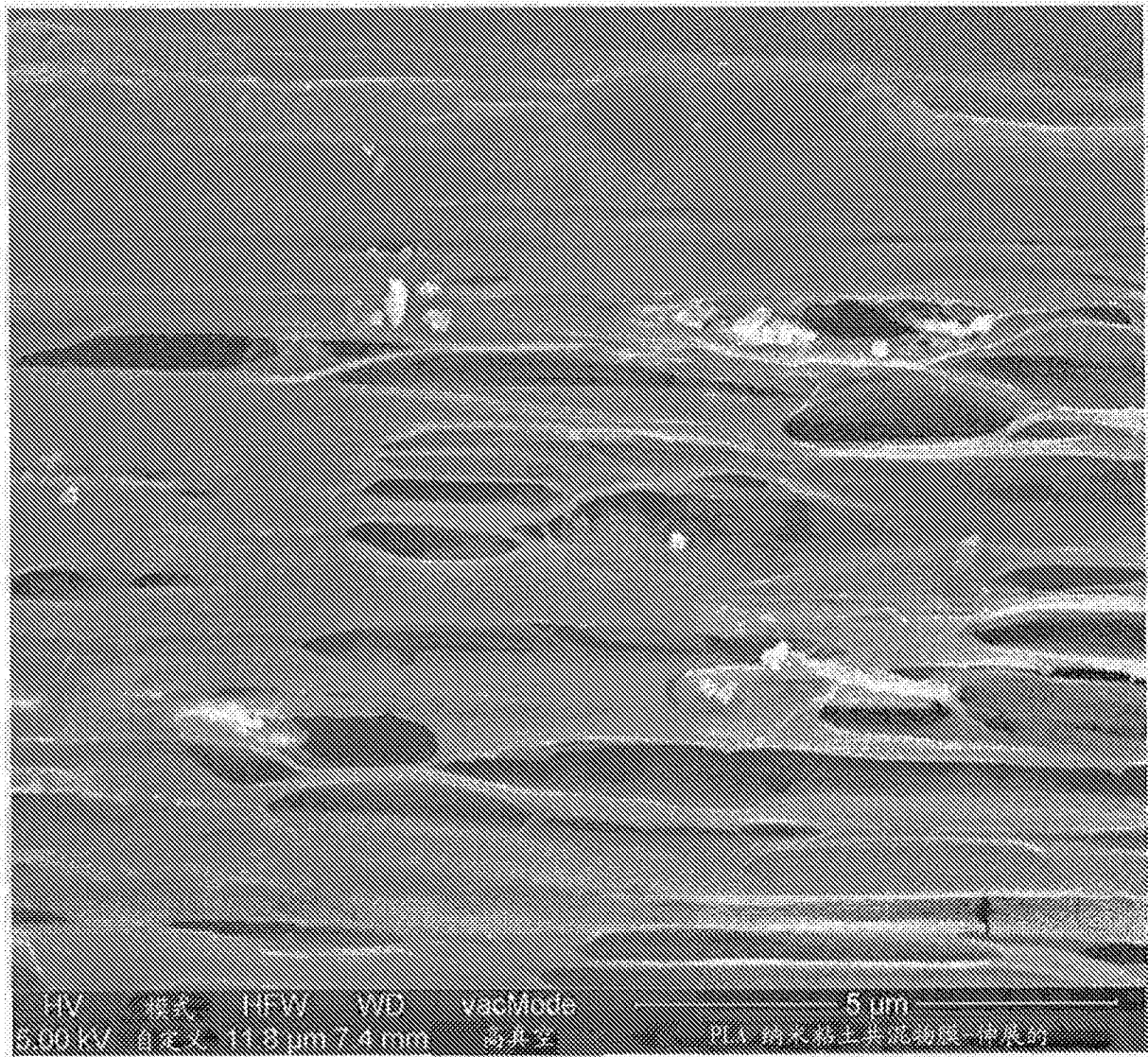


图13

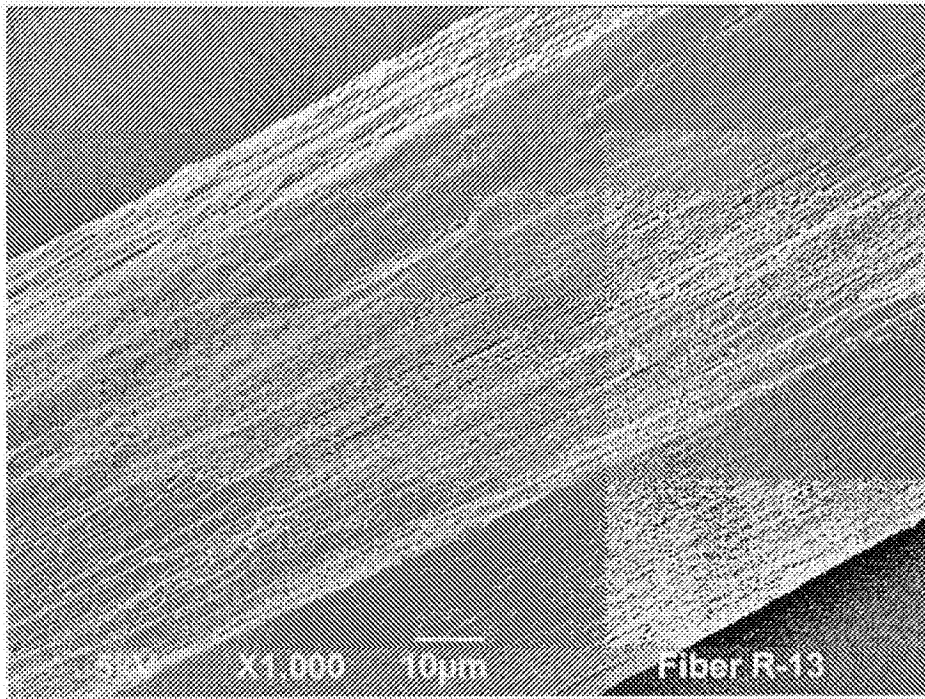


图14

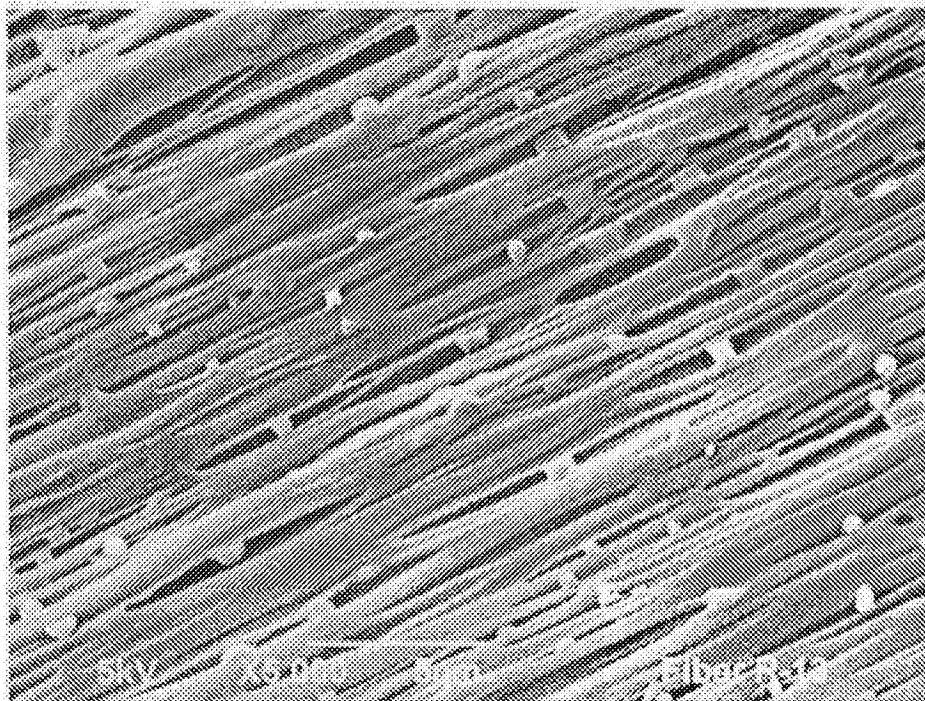


图15

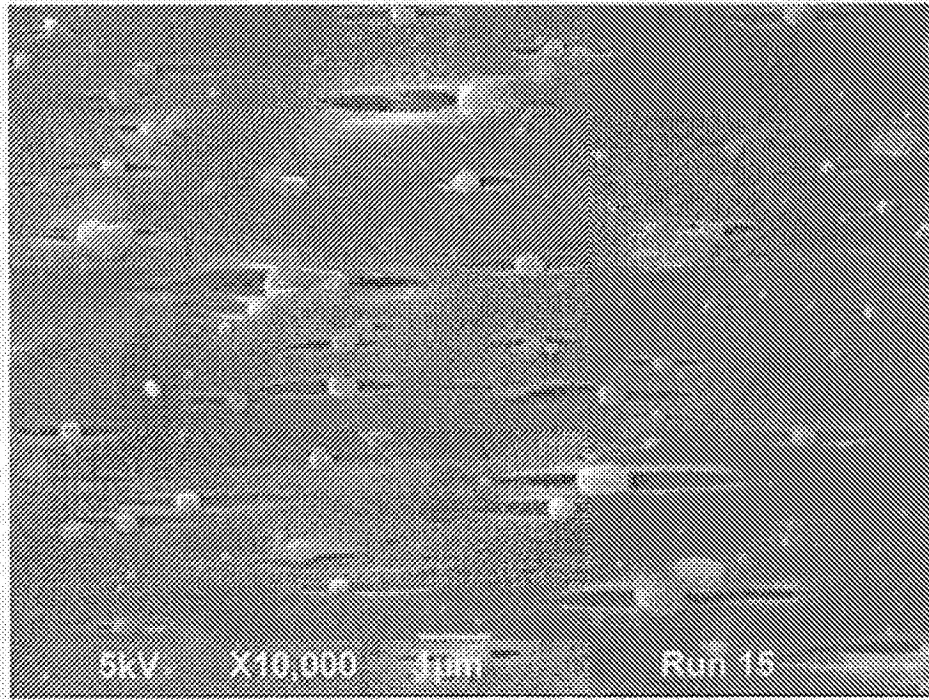


图16