(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101844385 A
(43)申请公布日 2010.09.29

(21)申请号 201010113360.4

(22)申请日 2004.05.21

(30)优先权数据
03253211.1 2003.05.25 EP
0311819.7 2003.05.22 GB

(62)分案原申请数据
200480021191.4 2004.05.21

(71)申请人 英国技术集团国际有限公司
地址 英国伦敦

(72)发明人 I·M·沃德 P·J·海恩
K·诺里斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 范赤 韦欣华

(51)Int.Cl.
B29C 43/00(2006.01)
D04H 13/00(2006.01)

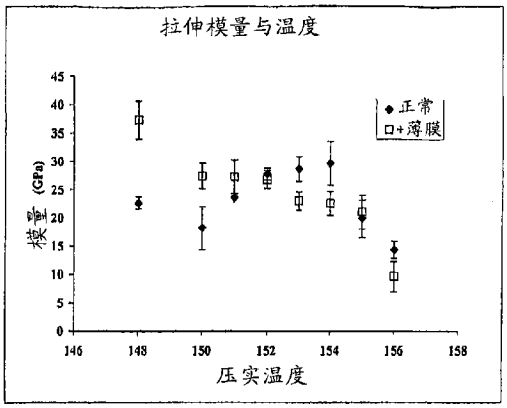
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 19 页

(54)发明名称

制造聚合物制品的方法

(57)摘要

一种用于制造聚合物制品的方法，其包括以下步骤：(a)形成具有连续的层的叠合物，即(i)第一层，其由取向聚合物材料的线料构成；(ii)第二层，其为聚合物材料的层；(iii)第三层，其由取向聚合物材料的线料构成，其中第二层具有比第一和第三层低的峰值熔融温度；(b)使所述叠合物经受一定的时间、温度和压力条件，该条件足以熔融一定比例的第一层、完全地熔融第二层和熔融一定比例的第三层；并且压实所述叠合物；和(c)冷却所述压实的叠合物。与不使用第二层的制品相比，所得到的制品具有良好的机械性能，并仍然可以在较低的压实温度下制造，从而使制造工艺更易于控制。



CN 101844385 A

1. 一种用于生产聚合物制品的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 形成具有连续的层的叠合物，即

(i) 第一层，其由取向聚合物材料的线料构成；

(ii) 具有与第一和第三层相同的化学组成和等级的聚合物材料的第二层，该第二层由多个薄膜构成或由单一薄膜构成；

(iii) 第三层，其由与第一层相同的取向聚合物材料的线料构成，

其中第二层的薄膜具有单轴或者双轴的分子取向，取向程度低于构成第一和第三层的线料的取向程度，并且其中第二层具有比第一和第三层低的峰值熔融温度；

(b) 使所述叠合物经受一定的时间、温度和压力条件，该条件足以熔融 3% -30％体积的第一层、完全地熔融第二层和熔融 3% -30％体积的第三层；并且压实所述叠合物；和

(c) 冷却压实的叠合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述第二层具有低于第一和第三层的峰值熔融温度至少 5℃的峰值熔融温度。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述第二层的厚度不超过 100 微米。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述第二层的厚度为至少 5 微米。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述第二层是预先形成的，并且在步骤 (a) 中被铺放在第一或者第三层上。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中第二层是单一薄膜。

7. 权利要求 1 的方法，其中压实压力不超过 10MPa。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述线料是带材的形式。

9. 权利要求 1 的方法，其中第一和第三层是由扁平的带材编织的织物。

10. 权利要求 1 的方法，其中第一和第三层的每一个的不多于 20％体积熔融。

11. 权利要求 1 的方法，其中在所述方法中熔融的所述叠合物的比例在总叠合物的 1-35％体积范围内。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述叠合物包含多个第二层，每个这样的层夹在第一和第三层之间。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述叠合物包含 2-40 个第二层，每个这样的层夹在第一和第三层之间。

14. 一种通过权利要求 1 的方法制造的聚合物制品，所述聚合物制品具有取向区，其为第一和第三层的未熔融的部分，和无定形区，其由熔融的和冷却的第二层连同熔融的和冷却的第一和第三层的部分组成。

15. 一种用于成型具有一形状的制品的方法，其中将热和成型力施加到权利要求 14 的聚合物制品。

16. 一种通过权利要求 15 的方法成型的具有一形状的制品。

制造聚合物制品的方法

[0001] 本申请是国际申请日为 2004 年 5 月 21 日、国际申请号为 PCT/GB2004/002184、发明名称为“制造聚合物制品的方法”的国际申请进入中国的中国发明专利申请的分案申请。该中国发明专利申请的申请号为 200480021191.4，发明名称为“制造聚合物制品的方法”。

技术领域

[0002] 本发明涉及由取向聚合物线料制造的聚合物制品，特别地涉及用于生产这类制品的改进方法。

背景技术

[0003] 近年来，在压实聚合物线料以制备高劲度和强度片材的方法中已经取得了进展。在 GB 2253420A 中公开了一个例子，其中在两步方法中将取向聚合物线料的组合体热压实，以形成具有良好的机械性能的片材。该方法包括以下步骤：首先使线料达到并且保持在压实温度下，同时经受足以使线料保持接触的压力，然后在高压 (40-50MPa) 下压实几秒（压实压力）。在该方法中，线料表面的一部分熔融并且随后在冷却时再结晶。该再结晶的相将线料粘接在一起，导致具有良好的机械性能的最终片材。在 GB 2253420A 中提到，该方法可以应用于许多类型的取向聚合物，包括聚酯和 PEEK（聚醚醚酮），但是优选的聚合物是取向聚烯烃。

[0004] GB 2253420A 中描述的方法的一个缺点是发生熔融的温度区间是非常窄的。因此难以获得所需程度的线料外部区域的部分熔融。线料的不充分的熔融导致差的机械性能。线料的过多熔融导致取向消失，并且削弱机械性能。为了不使制品“熔融不足”或者“过度熔融”，需要精确的工艺控制。

[0005] 在 WO 98/15397 中公开了相关的方法，其中在足以使线料的一部分熔融的升高的温度下，使熔融－形成的聚烯烃线料的组合体保持紧密接触，同时经受不大于 10MPa 的压实压力。如果需要，线料可以预先经受现有技术的交联工艺，优选辐照交联工艺，其包括在包含炔或者二烯烃化合物的惰性环境中用离子化辐射照射该线料，然后进行退火步骤，其包括在包含炔或者二烯烃化合物的惰性环境中，在升高的温度下将辐射后的聚合物退火。据说，在先的交联可以降低压实温度的关键性，并且改进机械性能，尤其是升高的温度下的破坏强度。

[0006] 还存在关于制品的使用的报道，其中聚乙烯薄膜被夹在聚乙烯纤维层之间，并且将该叠合物经受热压实。

[0007] Marais 等在 Composites Science and Technology，45，1992，第 247-255 页中公开了一种方法，其中在高于薄膜的熔点但是低于纤维层的熔点的温度下进行压实。得到的制品具有一般的机械性能。

[0008] Ogawa 等在 Journal of Applied Polymer Science，68，1998，第 1431-1439 页中描述了这样的制品，其由超高分子量聚乙烯纤维 (m.p.145-152℃) 和低密度聚乙烯薄膜 (m.p.118℃) 的层构成。据称模压温度在所述纤维的熔点和中间层（基质）的熔点之间。

描述的纤维的体积分数是0.69或者0.74。然而该制品据报道具有意外地差的性能，可能是由于在纤维和基质（熔融薄膜）之间具有弱的粘合性。另一种制品单独使用聚乙烯纤维制备，并且利用工艺条件诱导部分熔融，但是具有较差的性能。

[0009] 因此，在热压实方法中，需要一种能够降低压实温度的关键性的简单、实用的手段。此外一直需要改进得到的制品的机械性能。本发明的目的是获得这样的实施方案，其能够以可行的方式至少部分地满足上述两种需要之一或两者。

发明内容

[0010] 因此，在本发明第一个方面中，提供了用于生产聚合物制品的方法，所述方法包括以下步骤：

[0011] (a) 形成具有连续的层的叠合物，即

[0012] (i) 第一层，其由取向聚合物材料的线料构成；

[0013] (i i) 第二层，其为聚合物材料的层；

[0014] (iii) 第三层，其由取向聚合物材料的线料构成，其中第二层具有比第一和第三层低的峰值熔融温度；

[0015] (b) 使所述叠合物经受一定的时间、温度和压力条件，该条件足以熔融一定比例的第一层、完全地熔融第二层和熔融一定比例的第三层；并且压实所述叠合物；和

[0016] (c) 冷却压实的叠合物。

[0017] 在第一个和第二个方面中，“冷却”可以包括容许压实的叠合物自然地冷却；强制通风冷却；浸渍冷却；任何其他类型的加速冷却；和缓冷。

[0018] 本文使用的术语“线料”表示所有可用于本发明的取向的、长形的聚合物材料物品。它们可以是纤维或者长丝的形式。它们可以是条带、带状物或者带材的形式，例如通过将熔体形成的薄膜切割或者通过挤出来形成。无论它们是什么形式，所述线料可以被铺放成用于本发明方法中的非织造纤网。可选择地，它们可以被成型为包含多个长丝或者纤维的纱，或者以单丝纱的形式使用。所述线料通常通过编织或者针织被成型为织物。任选地，所述线料可以已经经过交联工艺，如WO98/15397中所描述的。织造织物优选由带材、纤维纱或者长丝纱制造，或者它们可以包含纤维或者长丝纱和带材的混合物。对于在所述第一和第三层中使用，最优选的是这样的织物，其由扁平的带材编织，因为据信这种几何形状给出最好的取向相性能到最终压实片材的性能的转化。

[0019] 所述线料可以通过任何适合的方法制造，例如溶液或者凝胶或者熔体成型，优选通过熔体成型。

[0020] 优选第一层的每一种的至少1％熔融，优选至少3％，更优选至少5％。特别优选的是其中第一层的至少10％熔融（相对于第一层的体积/体积）的实施方案。

[0021] 优选不多于第一层的30％熔融，更优选不多于25％。高度优选的是其中不多于第一层的20％熔融，并且特别是不多于15％（相对于第一层的体积/体积）。

[0022] 优选第三层的每一种的至少1％熔融，优选至少3％，更优选至少5％。特别优选的是其中第三层的至少10％熔融（相对于第三层的体积/体积）的实施方案。

[0023] 优选不多于第三层的30％熔融，更优选不多于25％。高度优选的是其中不多于第三层的20％熔融，并且特别是不多于15％（相对于第三层的体积/体积）。

[0024] 优选所述叠合物的至少 1％熔融，优选至少 3％，更优选至少 5％，并且最优选至少 10％（相对于叠合物总量的体积 / 体积）。

[0025] 优选不多于所述叠合物的 35％熔融，优选不多于 25％，更优选不多于 20％，并且最优选不多于 15％（相对于叠合物总量的体积 / 体积）。

[0026] 优选所述叠合物包含许多如上作为第二层定义的类型的层，例如 2 到 40 层、优选 4 到 30 层，每个这样的层夹在上述作为第一和第三层定义的类型的层之间。

[0027] 在本发明的某些实施方案中，第一和第三层的取向聚合物材料的线料可以包含以下物质，优选由以下物质组成 ：聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛或者聚酯，包括均聚物、共聚物或者三元共聚物。聚合物共混物和填充聚合物可以用于某些实施方案。在特别优选的实施方案中，所述线料是均聚物材料，最优选聚丙烯或者聚乙烯均聚物。

[0028] 在本发明的某些实施方案中，第二层或者每个第二层可以包含以下物质，优选由以下物质组成 ：聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛或者聚酯，包括均聚物、共聚物或者三元共聚物。聚合物共混物和填充聚合物可以用于某些实施方案。在特别优选的实施方案中，所述第二层或者每个第二层是均聚物材料，最优选聚丙烯或者聚乙烯均聚物。

[0029] 优选第一和第三层具有相同类型的聚合物材料（如均为聚丙烯）。优选所述第二层或者每个第二层具有相同类型的聚合物材料。最优选，所述第二层或者每个第二层具有相同的化学组成和等级，除了事实上优选其具有较低的取向程度（并且因此与第一和第三层相比在较低的温度下熔融）。

[0030] 纤维将被压实的最低温度优选是这样的温度，该温度是通过差示扫描量热法 (DSC) 测定的所述约束的 (constrained) 聚合物纤维的吸热线前沿外推到零与温度轴相交的温度。优选，纤维被压实的温度不高于在环境压实压力下熔融的约束的峰值温度 - 即吸热线达到其最高点的温度。

[0031] 所述第二层或者每个第二层可以原位地在第一或者第三层上形成，例如通过将所述第二层或者每个第二层的聚合物材料以颗粒形式，例如通过喷雾，输送到相应的第一或者第三层上。

[0032] 可选择地，并且优选地，所述第二层或者每个第二层是预先形成的，并且被铺放在第一或者第三层上。所述或者每个第二层可以由聚合物材料线料预先形成。所述线料可以被铺放成非织造纤网。它们可以被成型为包含多个长丝或者纤维的纱，或者以单丝纱的形式使用。线料，例如长丝纱、纤维纱或者带材，可以通过编织或者针织被成型为织物。然而，最优选地，所述第二层或者每个第二层包含薄膜，优选由薄膜组成。所述薄膜通常可以具有由其成型所引起的单轴或者双轴的取向，但是取向程度与构成第一和第三层的线料相比通常是低得多的。所述第二层或者每个第二层可以由许多薄膜制造，例如 2-5 个，但是优选由单一的薄膜构成。

[0033] 优选所述第二层或者每个第二层（然而是组合的）的厚度不超过 100 微米、更优选不超过 40 微米，并且最优选不超过 20 微米（以在低于其熔融温度的温度下，在叠合物中处于受压状态时的厚度为基准）。

[0034] 优选所述第二层或者每个第二层（然而是组合的）的厚度是至少 5 微米、更优选至少 10 微米（以在叠合物中在受压状态下、但是在低于其熔融温度下的厚度为基准）。

[0035] 优选第一和第三层的每一个的厚度超过所述或者每个第二层的厚度。优选每个的

厚度是所述或者每个第二层的厚度的至少 5 倍。

[0036] 优选第一和第三层的每一个的厚度超过 50 微米，更优选超过 100 微米。

[0037] 优选第一和第三层的每一个的厚度不超过 1mm，并且优选不超过 400 微米。

[0038] 优选所述或者每个第二层的峰值熔融温度低于第一和第三层的峰值熔融温度至少 5℃，更优选至少 10℃，最优选至少 20℃。

[0039] 优选本发明的热压实方法使用不超过 10MPa 的压实压力。还优选在所述热压实方法中使用单一的压力。最优选的压力在 1 和 7MPa 之间，尤其是在 2 和 5MPa 之间。优选在冷却期间保持所述热压实压力。

[0040] 优选所述聚合物材料在压实之前没有经过交联工艺，例如在 WO98/15397 中描述的类型的工艺。发现本发明在“温度窗口”方面具有益处，不需要交联。

[0041] 优选所述聚合物材料在压实之前没有经过在先的电晕放电处理。更优选所述聚合物材料在压实之前没有经过表面处理。

[0042] 聚合物材料的压实可以在高压处理器中进行，或者在双层皮带压机中或者其他设备中进行，其中所述组合体被进料通过压实区域，其中其经受所要求的升高的温度和压力。因此，所述工艺可以作为连续或者半连续方法实施。优选地，当压实的纤网被束缚而不发生尺寸变化时进行冷却，例如通过保持在张力下，其可以单轴地或者双轴地施加，或者在仍然处于压实压力下时进行。所述约束在取向相可以有助于保持良好的性能。

[0043] 所述制品可以被认为是聚合物复合物，其由由以下构成：在所述工艺期间生产的中间层或者粘结相，其由所述第二层的全部熔融和第一和第三层的部分熔融获得，和取向相，其是第一和第三层纤维的未熔融的主要部分。

[0044] 借助于本发明，可以制造具有超过使用常规方法（不使用熔融的第二层）制备的制品的某些机械性能的制品。特别地，剥离强度和破坏强度可以得到显著地提高，同时拉伸模量保持在良好的水平。

[0045] 按照本发明的第二个方面，提供了通过第一个方面的方法制造的制品。

[0046] 通过本发明方法制造的制品适合于通过在压实之后进行的工艺成型为一定形状（后成型）。

[0047] 按照本发明的第三个方面，提供了用于形成成型制品的方法，其中将热和成形力施加到本发明第三个方面的制品。适合地，第三个方面的制品可以是平片材，并且所述成型制品可以是例如弯曲的、曲线的、拱顶的或者其它非平面的形状。

[0048] 按照本发明第四个方面，提供了通过所述第三个方面的方法成型的制品。

[0049] 按照本发明第五个方面，提供了如第一个方面的步骤 (a) 所定义的、在进行第一个方面的步骤 (b) 和 (c) 之前的叠合物。

[0050] 现在参考以下以组给出的实施例进一步举例说明本发明。

[0051] 在这些实施例中使用了标准试验方法。

[0052] 拉伸模量和拉伸强度按照 ASTM D638 的方案测定。挠曲强度按照 ASTM D790 的方案测定。

[0053] 剥离强度通过 T- 剥离试验，ASTM D1876 的方案测定。测试样品为 10mm 宽和 100mm 长，并且使用 100mm/ 分钟的十字头速度测试。测试在平行于经向的方向上进行。

[0054] 在所有情况下测试三个样品并且将结果平均。

[0055] 熔融的材料的百分数通过差示扫描量热法 (DSC) 测定，该方法以 10℃ / 分钟的加热速率进行。

[0056] 实施例组 A

[0057] 以平纹编织方式，从可购自Hoechst Celanese的取向均聚聚乙烯的熔融纺丝长丝的 250 旦尼尔复丝，CERTRAN，编织织物层，并且表征如下：

[0058]

分子量		断裂强度	拉伸初始正切模量，2%
(Mw)	(Mn)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
130,000	12,000	1.3	58	43

[0059] 在热压机中，使用双阶段压力工艺，使用双层编织布加工样品。当组合体达到压实温度时，施加 0.7MPa(100psi) 的初始压力。在该温度下 2 分钟的停留时间之后，施加较高的 2.8MPa(400psi) 的压力 1 分钟，此时以大约 20℃每分钟的速度将组合体冷却到 100℃。在三种状态下制造样品。首先，标准压实在 138℃的温度下进行。其次，将 LDPE 薄膜层铺放在编织布的两个层之间，然后在 126℃下加工（高于薄膜的熔点，但是低于取向纤维的熔点）。最后，通过在编织布的两个层之间插入一个 LDPE 薄膜层并且在 136℃的温度下加工来制造样品。

[0060] 这些测试的结果示于以下表中。

[0061]

样品	压实温度 (℃)	熔融纤维材料的%	剥离强度 (N/10mm)	拉伸模量 (GPa)
标准压实技术（对比）	138	26	7.2	9.2
编织 PE 布 + 插入的 LDPE 薄膜（对比）	126	0	6.8	3.1
编织 PE 布 + 插入的 LDPE 薄膜	136	14	11.2	8.1

[0062] 对于没有薄膜的标准压实技术，发现 138℃的压实温度对于给出良好的模量和适当水平的层间粘接（剥离强度）是最佳的。该最佳温度非常接近于在 139℃下发生主要的晶体熔融的点。使用插入的薄膜，但是在 126℃下加工，刚好足以完全熔融所述中间层薄膜，但不足以熔融纤维表面，能够产生良好的层间粘接，但是模量是差的，这大概是由于差的纤维间粘接，因为所述熔融材料渗入纤维束将是困难的。最后，使用中间层薄膜，但是在 136℃下加工，其中取向纤维发生选择性熔融，制造的样品显示最高的剥离强度和良好的模量。此外，在比没有薄膜时进行压实所需要的温度低 2℃的温度下获得了这些性能，加宽了加工窗口，因为在 139℃的温度下存在较少的过度熔融的危险。

具体实施方式

[0063] 实施例组 B

[0064] 在这些实施例中，制备了部分熔融的整体制品，其中使用了由 Synthetic Industries，USA 生产的 TENSYLON 取向聚乙烯带材，其具有以下特征：

[0065] 拉伸强度 1.5GPa

[0066] 拉伸模量 88GPa

[0067] 旦尼尔 720

[0068] 将其织成织物。对于中间层，获得了十分类似类型的聚乙烯，来自 Borealis A/S，丹麦的 FL5580 薄膜级，熔点 130℃。使用标准薄膜挤出机和薄膜模头，将其挤出为大约 10-15 微米厚度的薄膜。

[0069] 在薄膜的熔点（大约 130℃）直至和包括该材料的正常压实范围（148-156℃）的一系列温度下进行压实实验。所述编织布是薄的（面密度 83g/m^2），并且为了在压实期间在组合体上获得均匀压力，在用于压实的常规金属板内使用了压实橡胶片材，在橡胶片材和被压实的叠合物之间使用柔软的铝箔。停留时间是 5 分钟。冷却是 20℃ / 分钟。

[0070] 在第一系列的测试中，样品在 148 到 156℃的温度范围内被压实，其中使用或不使用插入的薄膜。图 1、2 和 3 显示了这些样品的拉伸模量、剥离强度和拉伸强度。

[0071] 从图 1 将看到，当使用中间层时，拉伸模量显示出随温度的单调下降，这与使用正常压实所看到的峰不同。本申请人推论，在低的压实温度下中间层产生较高水平的粘接，使得性能对产生的熔融材料的量不太敏感。

[0072] 在该温度范围中，与正常压实相比，插入的薄膜样品的剥离强度（图 2）是较高的。

[0073] 拉伸强度（图 3）对于所述两种样品是类似的；因此关于使用中间层可能给性能带来损害的担心是不必要的。

[0074] 为了认识压实片材性能的最优组合，本申请人已经建立了性能指数 (PI)。如果我们考虑拉伸模量 (E)、拉伸强度（σ）和剥离强度 (Peel)，假定每种性能是同样重要的，则其被定义为：

[0075] $$PI = 100x\frac{\left[\left(\frac{E_T}{E_{max}}\right)+\left(\frac{\sigma_T}{\sigma_{max}}\right)+\left(\frac{Peel_T}{Peel_{max}}\right)\right]}{3}$$

[0076] 其中，下标 T 指特定的压实温度，和下标 max 指对于所有样品测定的最高值。性能指数的值显示在图 4 中。由此可见，与相应的没有中间层的样品相比，中间层样品显示较少可变的综合性能，特别是在较低的压实温度下具有最好的性能。这证实了这样的观点，即当使用中间层时，可以使用较低的压实温度，因此具有工艺优点。

[0077] 实施例组 C

[0078] 该实施例的测试使用与实施例组 B 相同的材料、设备和技术。其提供了在三个温度下制造的压实片材的性能的对比：在 154℃的标准最佳温度下制造的正常压实样品，在 152℃下制造的中间层样品和在 135℃下制造的对比中间层样品，135℃足以熔融中间层，但是不能熔融 TENSYLON 带材的任何部分。结果显示如下。

[0079]

样品构型	组合体温度（℃）	剥离强度 (N/10mm)	拉伸模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)
标准压实技术（对比）	154	10±2.7	29.6±3.9	535±55
编织PE布+中间层	152	10.6±1.5	26.8±1.6	483±28
编织PE布+中间层（对比）	135	5.9±0.9	14.5±2.7	283±25

[0080] 在刚好高于中间层的熔融温度、但是低于取向带材的熔化范围（135℃）的温度下压实给出普通的机械性能。在152℃下使用中间层制造的样品，与在154℃下制造的正常压实样品相比，显示可比的拉伸模量、强度和剥离强度值。因此，使用所述薄膜给出了降低压实温度2℃的可能性，增大了加工窗口的宽度。

[0081] 实施例组D

[0082] 进行测试，以研究与正常编织PP带材层结合使用插入的聚丙烯(PP)薄膜层的影响。此处的PP薄膜与用于拉伸和织造带材的是相同的聚合物品级。所述聚合物，品级100GA02，得自BP Chemicals，Grangemouth，英国。

[0083] 所述薄膜具有以下性能：

[0084] Mn = 78,100

[0085] Mw = 360,000

[0086] 密度= 910Kg/m^3

[0087] 使用布拉本德单螺杆挤出机和标准薄膜模组将其挤出，温度为260℃。选择挤出螺杆和卷起速度(8rpm和4.6m/min)，以便产生大约15微米的薄膜厚度。

[0088] 研究的下一个阶段是使用薄膜作为中间层制造一系列样品（对比例没有中间层），以评价中间层对压实片材性能的影响。以10℃/分钟的加热速率进行的DSC测试表明，薄膜的峰值熔点是162℃，而取向带材的约束峰值熔点是194℃。因此，在175℃的温度下制造了压实样品，该温度足以完全熔融所述薄膜，但是不足以引起取向相的任何熔融。

[0089] 使用的材料是织物编织带材，由切割薄膜形成，标称拉伸比为10 ： 1，以6060形式织造。使用了单一压力工艺(4.6MPa)，使用5分钟的停留时间。还在180、187、189、191、193、195、197和200℃下将样品压实。冷却速率是50℃/分钟，这通过将冷水通过加热板来实现。

[0090] 在第一组测试中，制造了4层样品，用于通过“T”剥离试验测量中间层粘接强度。结果示于图5。

[0091] 发现，当使用中间层时，在所有压实温度下，剥离强度均是较高的。

[0092] 下一个阶段是测定各种材料的应力-应变性状，以确定这些是否以任何方式被降低。

[0093] 结果示于图6和7。

[0094] 如图 6 所示，在实验的分散性内，在两组样品的初始拉伸模量之间没有看到显著差别。看到对于两组样品，在 191 和 197℃之间，模量是相对恒定的。因此，在这组测试中，在织造层之间引入材料的薄膜对压实样品模量没有可辨别的不利影响。

[0095] 对于示于图 7 中的拉伸强度结果，在两组样品之间看到了清楚的差异。在此，使用薄膜制造的样品与正常地压实的那些相比显示较高的拉伸强度。在较低的温度下，当取向带材的表面很少熔融时，该差异是最大的。然而，甚至在“最佳的”压实范围中，薄膜样品仍然显示稍微较高的拉伸强度。

[0096] 下表提供了拉伸和剥离强度测试（如上所述的 ASTM 方案）的结果的总结，涉及剥离强度、拉伸模量、拉伸强度和破坏应变。

[0097] 为了认识上述的四个参数的最优组合，并且帮助评价插入的薄膜的影响，得出了以下性能指数 (PI)。假定测试的每种性能是同样重要的，如下所示：

[0098] $$PI = 100x\frac{\left[\left(\frac{E_T}{E_{max}}\right)+\left(\frac{\sigma_T}{\sigma_{max}}\right)+\left(\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{max}}\right)+\left(\frac{Peel_T}{Peel_{max}}\right)\right]}{4}$$

[0099] 其中，下标 T 指特定的压实温度，和下标 max 指对于所有样品测定的最高值。性能指数的值还示于以下表中和图 8 中。可以看到，当用这种方法分析时，与正常样品相比，中间层样品具有较好的性能平衡，但是剥离强度显示出最明显的改进。

[0100] 可以看到，在每种给定的压实温度下，按照本发明使用薄膜作为中间层制造的样品的 PI 值超过了相应的“无薄膜”值。当织造织物发生某些熔融时，特别是在约 189-197℃的压实温度下，获得了最好的性能。在“中间层”样品中 PI 值是较高的。

[0101]

	压实温度 (°C)	压实温度 E (GPa)	拉伸强度 σ (MPa)	破坏应变 ε	剥离强度 (N/10mm)	性能指数 (PI)
无薄膜+	175	2.99	67	5	0.63	38
	180	2.31	93	12	1.17	46
	187	2.24	123	15	1.89	55
	189	2.87	148	18	3.7	69
	191	3.41	154	18	4.98	76
	193	3.43	155	15	7.53	77
	195	3.4	138	21	7.2	80
	197	3.39	137	20	> 7.2*	79
	200	1.4	29	20	> 7.2*	49
有薄膜	175†	3.09	100	7	5.21	53
	180	2.59	155	16	6.23	70
	187	2.47	145	17	8.66	72
	189	3.1	163	18	11	84
	191	3.13	168	18	12.3	87
	193	3.18	173	20	13.7	93
	195	3.44	150	19	16.6	94
	197	3.49	136	20	> 16.6*	94
	200	1.4	29	20	> 16.6*	63

[0102] * 在剥离试验中粘接过好无法测试的样品

[0103] + 对比

[0104] 聚丙烯剥离断裂面的 SEM 图像

[0105] 选择在 175、191 和 193℃下压实的样品，在剥离试验后对其断裂面进行 SEM 显微术测试。样品如下。

[0106]

样品	压实温度 (℃)	细节
对比	175	无薄膜
对比	175	1 层 100GA02
对比	191	无薄膜
本发明	191	1 层 100GA02

样品	压实温度（℃）	细节
对比	193	无薄膜
本发明	193	1 层 100GA02

[0107] 这些样品的测定的剥离强度如下表所示。

[0108]

压实温度（℃）	无薄膜	有薄膜
175	0.63±0.12	5.21±0.98
191	4.98±1.6	12.3±4.1
193	7.53±3.52	13.7±3.5

[0109] 剥离断裂负荷 (N/10mm)

[0110] 相关的 SEM 显微照片如图 9-18 所示。这些显微照片的评论如下。

[0111] 175℃ - 无薄膜

[0112] 图 9 :这是显示样品边缘和断裂面的低放大率显微照片 (x50)。要点是，在 175℃的压实温度下，带材和层被非常差地粘接。

[0113] 图 10 :该显微照片 (x30) 显示了在 175℃下制造的没有薄膜的样品的剥离断裂面。存在极少的表面损伤。正如可以从后面的显微照片看到的，表面损伤的量与剥离强度很好地相关，正如将表面分离所需要的能量所证明的。如果织造层被差地粘接，破坏在层之间进行，导致很少的损坏和低的剥离负载。如果所述层被良好地粘接，破坏途径必然移动到取向带材或者薄膜层中，这提高了剥离负载，并且样品显示非常粗糙的表面外观。

[0114] 175℃ - 有薄膜

[0115] 图 11 :这是样品边缘的低放大率显微照片 (x50)。再次看到，在该温度下所述层和带材通常被差地粘接。

[0116] 图 12 :该显微照片 (x30) 表明，存在相当大的与薄膜定位的界面有关的表面损伤，其与测定的剥离强度的提高相对应。然而，还看到，带材本身没有被良好地粘接到底下的那些，即其中没有薄膜。

[0117] 总结 -175℃结果

[0118] 使用薄膜，并且在高于薄膜熔点但是低于取向带材发生熔融的温度的温度下加工，得到的结构中，在存在薄膜的地方被良好地粘接，但是在别处被差地粘接。显然，薄膜渗透通过织造带材层将是很困难的。

[0119] 在大大低于取向带材的熔融温度的温度下加工，并且不使用薄膜，在结构中得到差的粘接。

[0120] 191℃ - 无薄膜

[0121] 图 13 :这是显示样品边缘和断裂面的低放大率显微照片 (x50)。要点是，在 191℃

的压实温度下，其中取向带材的表面开始熔融，所述层被较好地粘接并且压实片材是更均匀的。在压实片材中，单个带材与在 175℃下（图 10）相比是较不明显的。

[0122] 图 14：该显微照片（x30）显示了在 191℃下制造的没有薄膜的样品的剥离断裂面。正如意料的，与在 175℃下制造的样品相比，存在增大的表面损伤。如最传统的压实样品的情况（即没有薄膜）一样，表面损伤是不规则的：某些区域中损坏是明显的，而其他区域中不这样明显。

[0123] 191℃ - 有薄膜

[0124] 图 15：这是样品边缘的低放大率显微照片（x50）。可以看到，在该温度下，所述层被良好地粘接；所述结构是均匀的。

[0125] 图 16：该显微照片（x30）表明，使用薄膜在 191℃下制造的样品在剥离时产生大量表面损伤，反映出对该样品测定的较高的剥离力。现在看到的损伤更多，甚至横过样品表面。或许在中间层处引入薄膜能够以使两个织造层配合在一起的方式校平任何局部的差异。

[0126] 总结 -191℃结果

[0127] 使用薄膜，并且在取向带材开始熔融的温度下加工，产生总体均匀的结构与被很好地粘接的中间层区域（结构中的弱点）的结合。

[0128] 当使用插入的薄膜时，损伤的水平（即粘接）在表面上更加均匀。

[0129] 对于在 175℃下使用薄膜制造的样品，损伤的水平类似于在 191℃下不使用薄膜制造的样品，反映出剥离负载值的相似。

[0130] 193℃ - 没有薄膜

[0131] 图 17：其显示出（x30）在 193℃下不使用薄膜制造的样品的剥离断裂面。所述断裂面显示出与在 191℃下不使用薄膜制造的样品（图 14）类似的破坏量，但是不如在 191℃下使用薄膜制造的样品那么多。表面损伤的量很好地与测定的剥离负载相关。如在 191℃下不使用薄膜制造的样品情况一样，所述区域上看到的损伤是不规则的。

[0132] 193℃ - 具有薄膜

[0133] 图 18：该显微照片（x30）显示了其中在薄膜内存在内聚破坏的区域和在薄膜 / 带材界面处存在粘合破坏的区域。这说明破坏可能是这两种模式的结合。

[0134] 总结 -193℃结果

[0135] 使用薄膜，并且在取向带材开始熔融的温度下加工，产生了总体均匀的结构和被良好地粘接的中间层区域的结合。

[0136] 当使用插入的薄膜时，损伤的水平（即粘接）在表面上更加均匀。推测插入的薄膜能够更加容易地填充在将织造层压在一起时可能存在的任何间隙。

[0137] 在 193℃压实样品断裂面上看到的损伤水平高于相应的 191℃表面（图 15,16），反映出相关的提高的剥离强度。

[0138] 实施例组 E

[0139] 在该实施例组中，测试了在不同温度下压实的、有和没有中间层的样品的挠曲性能。

[0140] 样品制备如前面的描述。使用了上述的 ASTM 测试规则。

[0141] 图 19 显示了挠曲模量和挠曲强度两者的结果。在取向带材的选择性表面熔融开

始（～ 187℃）以下，插入薄膜样品的挠曲性能超过通常的压实样品。高于该温度，两组样品的挠曲性能是非常类似的。在 195℃的压实温度下，两组样品的挠曲性能达到峰值。

[0142] 实施例组 F

[0143] 在该组实验中，研究了中间层厚度的影响，其中使用了与被用于实施例组 D 中的相同的方法和聚丙烯材料。在上述的实施例中，作为中间层使用了厚度 10-15 微米的薄膜，使用 0-3 层这样的薄膜，多层薄膜被层叠在一起。

[0144] 在下面表中显示了应力 - 应变性状和剥离强度的平均值。

[0145]

压实温度（℃）	中间层	拉伸模量 E(GPa)	拉伸强度 σ (MPa)	剥离强度 (N/10mm)
191	无薄膜	3.41±0.25	154±8	4.98±1.6
	1 层	3.13±0.05	168±8	12.3±4.1
	2 层	3.17±0.15	135±9	8.8±1.3
	3 层	3.00±0.36	137±3	12.5±4.7
193	无薄膜	3.43±0.29	155±7	7.53±3.52
	1 层	3.18±0.09	173±4	13.7±3.5
	2 层	3.22±0.18	144±5	9.6±2.3
	3 层	3.01±0.37	160±9	11.7±4.3

[0146] 所述结果表明，对于两种温度，当薄膜厚度增大时拉伸模量均降低；对于单层薄膜厚度，拉伸强度达到峰值，并且当厚度增大时同样降低；并且对于所有薄膜层厚度，剥离强度是类似的，并且全部显著地高于没有中间层的对比例样品。

[0147] 所述结果，总体而言，说明单层是最佳的，使剥离强度提高最大，使拉伸模量损失最小，并且使拉伸强度得到保持或者稍微提高。

[0148] 实施例组 G

[0149] 在该实施例组中，SEM 显微术被用于研究剥离断裂面，其中使用与实施例组 B 中所描述的相同的材料和方法，但是具有多个中间层。加工温度是 193℃，因此实施例组 D 的图（其提供对比）是图 17（没有薄膜）和图 18（一个薄膜层）。图 20 和 21 是相应的剥离测试的产品的视图，但是分别具有两个和三个 100GA02 聚合物薄膜层。通过对比，在实施例组 D 的图 18 的单层样品中，可以看到薄膜层 F 位于底下的取向带材的上面。在图 20 中，制造的样品具有双层薄膜，样品的边缘清楚显示出位于样品内部的薄膜层 F，以及在剥离表面本身上的薄膜层。看来，此时破坏主要地通过薄膜层进行。从该显微照片可以看到，损伤区域位于薄膜层内部。图 21 显示了表面的区域，该表面区域显示出厚的薄膜层，目前由三个薄膜层 F 组成。损伤区域看来与总体薄膜厚度相比是非常薄的。

[0150] 实施例组 H

[0151] 该实施例组试验了使用的薄膜类型的重要性。在某些试验中，中间层由被用于制造取向带材的相同的聚合物制造（如上所述的 PP 100GA02 材料）。在其他试验中，研究了两种其他的中间层薄膜，即

[0152] 1)(30 微米厚）聚丙烯薄膜，m.p.163℃，得自 ICI。

[0153] 2) 内部制造的 PE 薄膜：这使用了布拉本德单螺杆挤出机以及用于制造如上所述的 PP 薄膜的相同的薄膜模头。这使用了 BOREALIS PE（薄膜级 FL5580），并且最后的挤塑薄膜是 10 到 15 微米厚。

[0154] 使用如上所述的相同的织造 PP 布（10 ： 1 拉伸带材，6060 形式，100GA02 聚合物）进行了压实实验。实验在两种压实温度下进行：175℃，用于对比，足以熔融每种薄膜，但是不足以熔融取向材料的表面，和 193℃，其为正常热压实的最佳值。

[0155] 结果示于下表中。

[0156]

		E (GPa)	σ (MPa)	ε	剥离强度 (N/10mm)	样品厚度 (mm)	薄膜厚度 (微米)
175°C	无薄膜+	2.99	67	5	0.6	0.64	
	匹配PP薄膜+	3.09	100	7	5.2	0.64	10-12
	ICI PP薄膜+	2.45	86		1.3	0.72	30
	PE薄膜+	2.51	92		0.7	0.68	10-15
193°C	无薄膜+	3.43	155	15	7.5	0.47	
	匹配PP薄膜	3.18	173	20	13.7	0.51	10-12
	ICI PP薄膜	3.08	103	23	8.7	0.58	30
	PE薄膜	2.70	113	28	2.3	0.53	10-15

[0157] + 对比

[0158] 结果表明，最好的样品是使用匹配 PP 薄膜制造的那些。

[0159] 实施例组 I

[0160] 在该实施例中，评价了本发明用于聚酯 (PET) 材料的情况。

[0161] 织造 PET 织物，以及具有相同的化学组成的聚合物，由 KOSA，GmbHand Co.KG 提供。

[0162] 聚合物和织物的细节如下

[0163] 聚合物类型 T51-IV ～ 0.85，Mn ～ 22,500

[0164] 织物重量 200g/m^2

[0165] 取向形状 复丝束

[0166] 1100 分特

[0167] 织造形式 平纹编织

[0168] 9/9 线 / 厘米

[0169] 峰值 m.p. 250℃

[0170] 使用标准挤出机和薄膜模头，从聚合物流延 PET 薄膜（～ 15 微米厚度）。将第二 PET 薄膜，具有与所述织造布不同的化学组成，也用于这些试验：该薄膜是稍微双轴取向的。

[0171] 报告的工作考察了本发明在织造 PET 材料中的应用，包括有和没有插入的薄膜两种情况。使用两种薄膜制造样品。

[0172] 下表显示了在 257、258 和 259/260℃下使用和不使用具有相同组成的薄膜制造的样品的应力 - 应变和剥离强度性能之间的对比。正如可以看到的，在给定的温度下，相对于不使用薄膜制造的样品，使用薄膜制造的所有样品显示提高的拉伸模量、拉伸强度和剥离强度。

[0173]

压实温度（℃）	样品	拉伸模量（GPa）	拉伸强度（MPa）	剥离强度 (N/10mm)
257	无薄膜+	4.51 ± 0.18	88 ± 18	1.2 ± 0.2
	相同的薄膜	5.69 ± 0.52	178 ± 16	5.1 ± 0.6
258	无薄膜+	4.96 ± 0.4	120 ± 5	2.0 ± 0.4
	相同的薄膜	6.65 ± 0.69	175 ± 5	5.9 ± 1.4
260/259	无薄膜+	6.41 ± 0.77	138 ± 16	7.2 ± 1.2
	相同的薄膜	7.27 ± 0.64	188 ± 8	6.9 ± 0.9

[0174] + 对比

[0175] 作为进一步实验，还使用 257℃的压实温度、不使用薄膜、以及两个 PET 薄膜制造了样品，并且以前面描述的方式进行测试。结果如下。

[0176]

样品	拉伸模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)	剥离强度 (N/10mm)
无薄膜	4.51±0.18	88±18	1.2±0.17
不同的薄膜	6.85±0.32	158±13	3.9±0.6
相同的薄膜	5.69±0.52	178±16	5.1±0.6

[0177] 能够看出，在该实验中，由于存在任何一个薄膜，机械性能得到显著提高，并且所述薄膜引起不同的机械性能的提高。即，使用不同的薄膜时样品的拉伸模量高于使用相同的薄膜的情况，但是使用相同的薄膜时拉伸强度和剥离强度是较高的。

[0178] 一个重要的发现是，使用 257℃的压实温度获得了这些机械性能。通过现有技术的

方法（无薄膜）压实 PET 的最佳温度被认为是 260℃。对于 PET，加工窗口是窄的，这可能阻碍热压实方法应用于 PET 的工业化。压实温度降低到 257℃，仍然获得良好的机械性能，表明了重要的实际意义。

[0179] 实施例组 J

[0180] 聚乙烯剥离断裂面的 SEM 图像

[0181] 如实施例组 B 中所述，使用织造 TENSYLON 10 ： 1PE 带材（6060 形式）制造了剥离样品。在有和没有插入的薄膜下制造样品。在这些试验中，没有可利用的具有与取向带材相同品级的薄膜，因此使用了 Borealis FL5580 材料，一种类似的品级。

[0182] 研究了 8 个样品，在 135℃、148℃、152℃和 154℃下压实，其中有或没有中间层薄膜，并且进行剥离试验。

[0183]

压实温度（℃）	无薄膜	有薄膜
135	0.72±0.31	5.94±0.92
148	4.23±0.78	9.02±1.18
152	5.56±1.05	10.6±1.5
154	10±2.73	13.4±3.3

[0184] 剥离破裂负荷 (N/10mm)

[0185] 相关的 SEM 显微照片是图 22-37。这些显微照片的评论如下。

[0186] 图 22-25 ：这些图显示了典型的断裂面的低放大率显微照片，样品分别在 135、148、152 和 154℃下不使用薄膜制造。当压实温度提高时，表面损伤水平提高。在最低温度下，这时 PE 带材不发生表面熔融，不存在带材的粘接。

[0187] 在 148℃下，此时带材表面刚好开始熔融，带材发生良好地粘接，虽然剥离表面没有损伤。

[0188] 在 152℃下，表面损伤提高，反映出测定的剥离负载的提高。与 PP 研究的情况一样，当没有使用薄膜时，表面损伤的区域是可变的。

[0189] 在 154℃下，损伤进一步提高。

[0190] 图 26-29 ：这四个显微照片显示了分别在 135、148、152 和 148℃下使用薄膜制造的样品。与在相同的温度下制造的相当的样品相比，全部显示出提高的表面损伤。不同于 PP 研究，在某些断裂面上，尤其是在 135℃下，薄膜仍然是可见的。当压实温度提高时，损伤的量提高。仅仅在 154℃下看到了在取向带材内部的实质性损伤（即在所述带材发生相当大的表面熔融的温度下）。

[0191] 对于其他温度，破坏方式似乎发生在薄膜 / 织造布表面，即至少局部的粘合破坏。因此，当薄膜熔融和带材外表面的熔融结合时，获得了最好的性能。

[0192] 图 30 ：135℃，无薄膜 ：显示了一个带材在另一个的下面，方向相对于后者为 90° ，

并且证实在该温度下带材之间不存在粘接。

[0193] 图 31 :135℃,有薄膜 :该高放大率显微照片显示出插入的薄膜的表面损伤和撕裂,但是在有些情况下在薄膜和织造层之间发生了破坏。

[0194] 图 32 :148℃,无薄膜 :该显微照片显示了带材之间的接合,并且表明在带材之间具有好得多的粘接。然而存在最小的表面损伤,说明表面是十分容易分离的(即低的剥离强度)。

[0195] 图 33 :148℃,有薄膜 :显示出提高的表面损伤,但是仍然有粘合破坏。

[0196] 图 34 :152℃,无薄膜 :与不使用薄膜在较低的温度下制造的相比,该样品上具有提高的表面损伤。

[0197] 图 35 :152℃,有薄膜 :显示粘合破坏。

[0198] 图 36 :154℃,无薄膜 :没有薄膜时的最佳温度 :在剥离期间产生相当大的取向带材的损伤。

[0199] 图 37 :154℃,有薄膜 :该样品给出粗糙的剥离表面,其与测定的最高的剥离负载有关。在该压实温度下,破坏呈内聚性的。在左边的薄膜表明了从另一表面上邻接的带材剥离的材料。

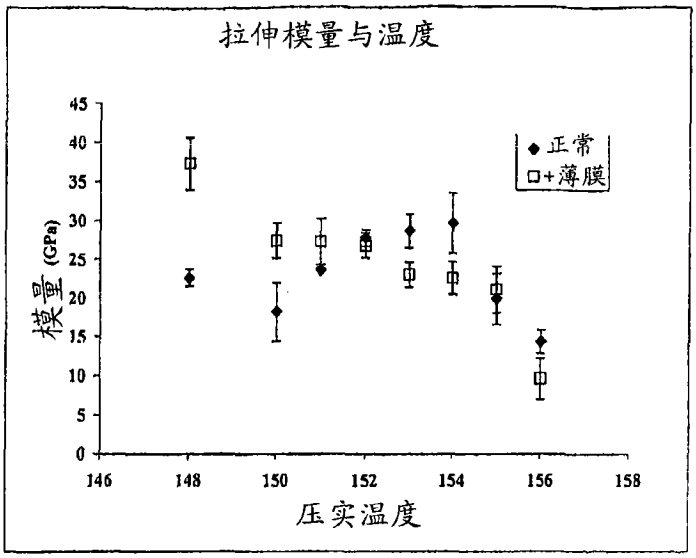

拉伸模量与温度
模量 (GPa)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
146
148
150
152
154
156
158
压实温度
◆正常
□+薄膜

图 1

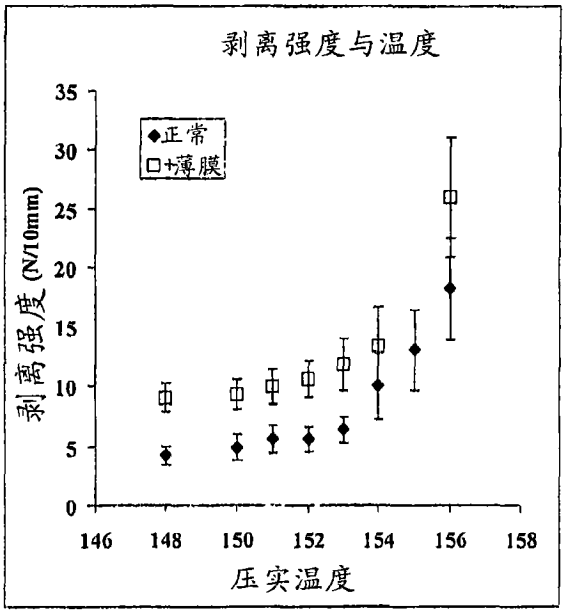

剥离强度与温度
剥离强度 (N/10mm)
35
30
25
20
15
10
5
0
146
148
150
152
154
156
158
压实温度
◆正常
□+薄膜

图 2

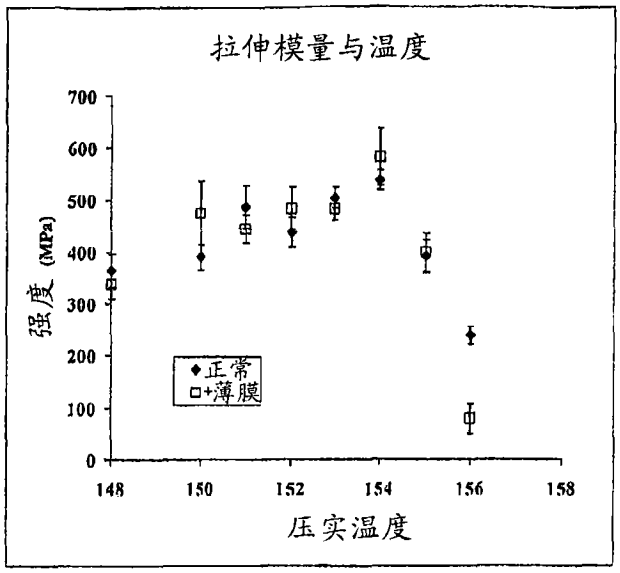

拉伸模量与温度
强度 (MPa)
700
600
500
400
300
200
100
0
148
150
152
154
156
158
压实温度
◆正常
□+薄膜

图 3

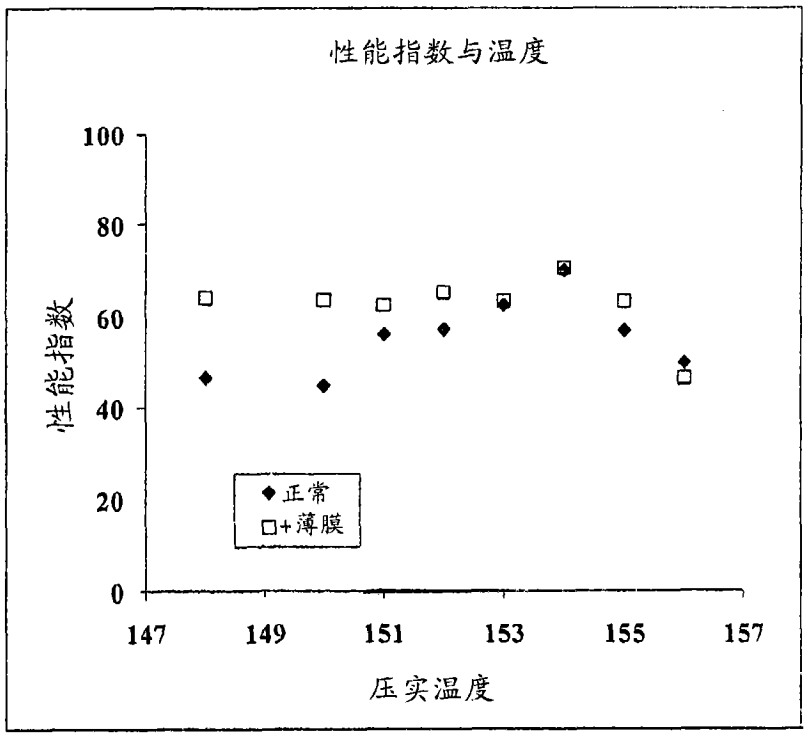

性能指数与温度
性能指数
100
80
60
40
20
0
147
149
151
153
155
157
压实温度
◆正常
□+薄膜

图 4

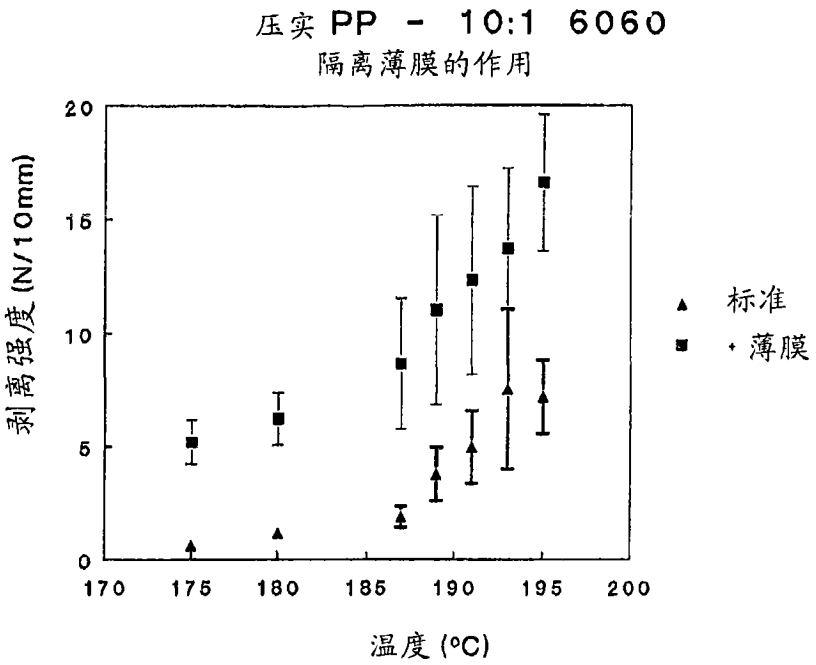

压实 PP - 10:1 6060
隔离薄膜的作用
剥离强度 (N/10mm)
20
15
10
5
0
170
175
180
185
190
195
200
温度 (°C)
标准
+ 薄膜

图 5

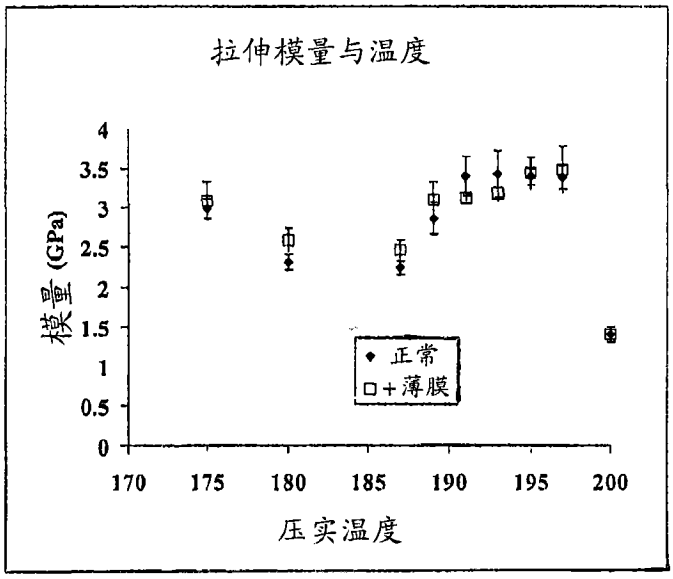

拉伸模量与温度
模量 (GPa)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
170
175
180
185
190
195
200
压实温度
正常
+薄膜

图 6

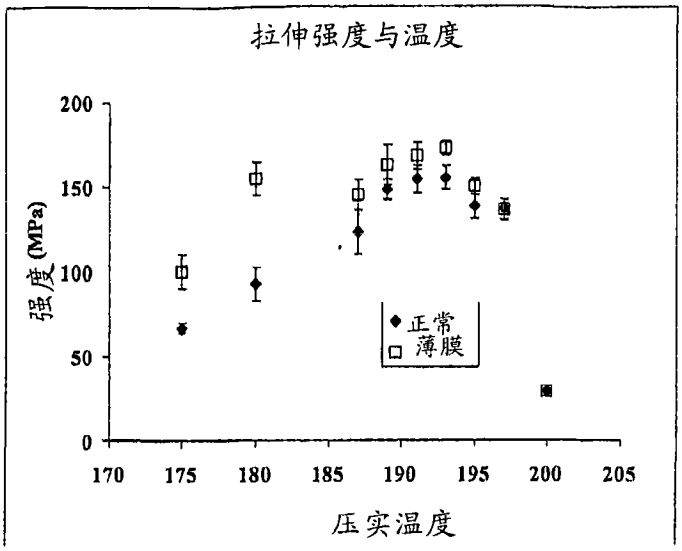

拉伸强度与温度
200
150
100
50
0
强度(MPa)
正常
薄膜
170
175
180
185
190
195
200
205
压实温度

图 7

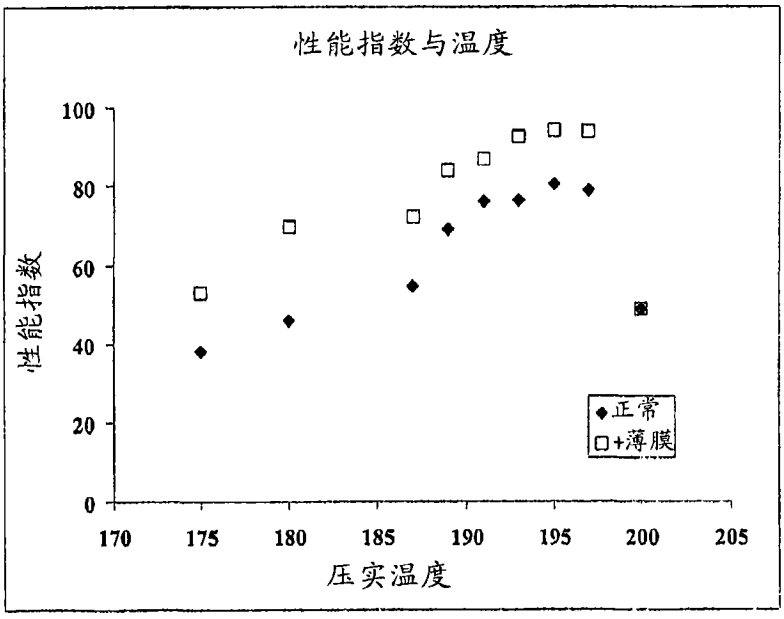

性能指数与温度
100
80
60
40
20
0
性能指数
正常
+薄膜
170
175
180
185
190
195
200
205
压实温度

图 8

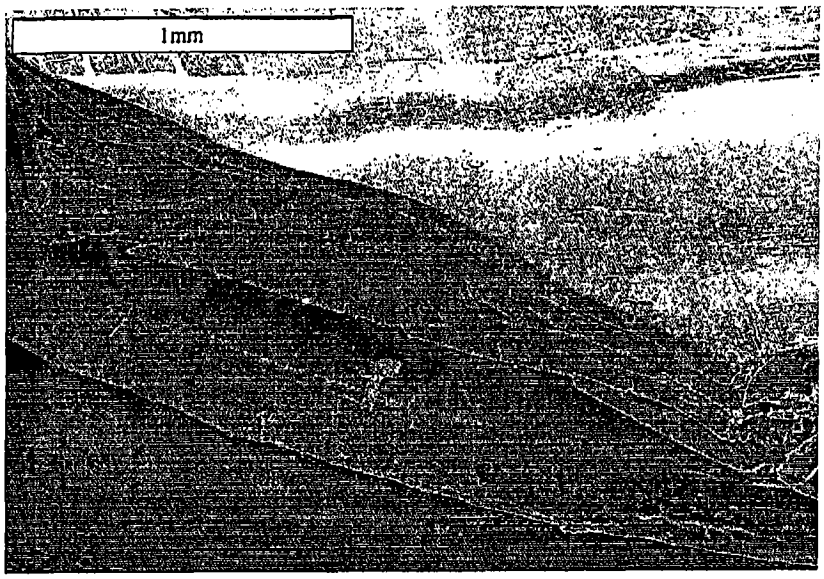


图 9

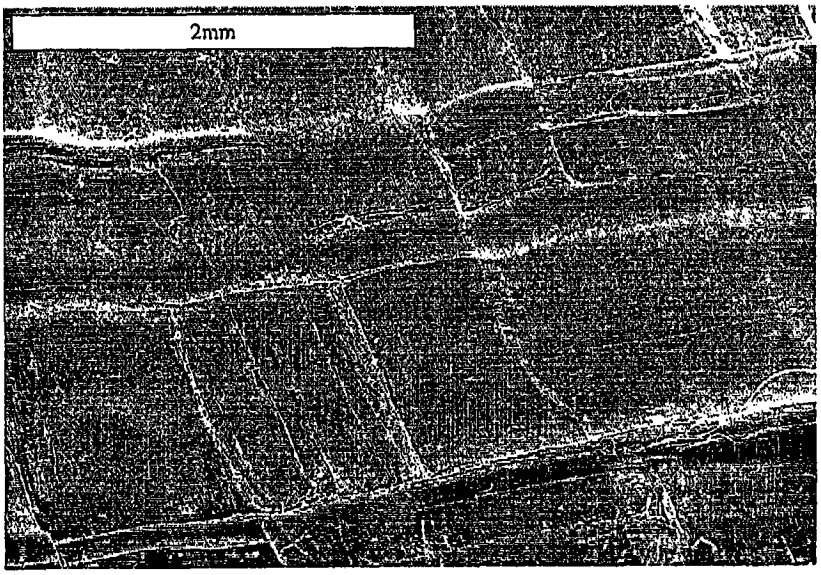


图 10

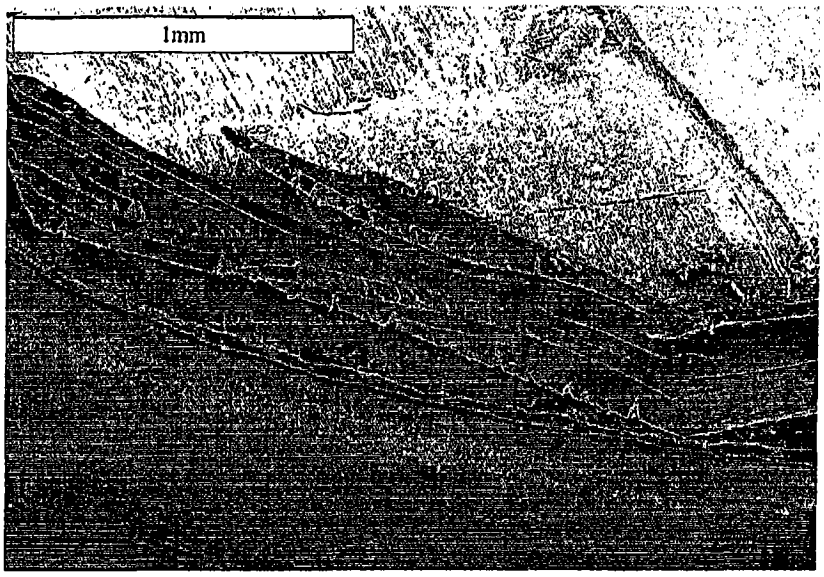


图 11

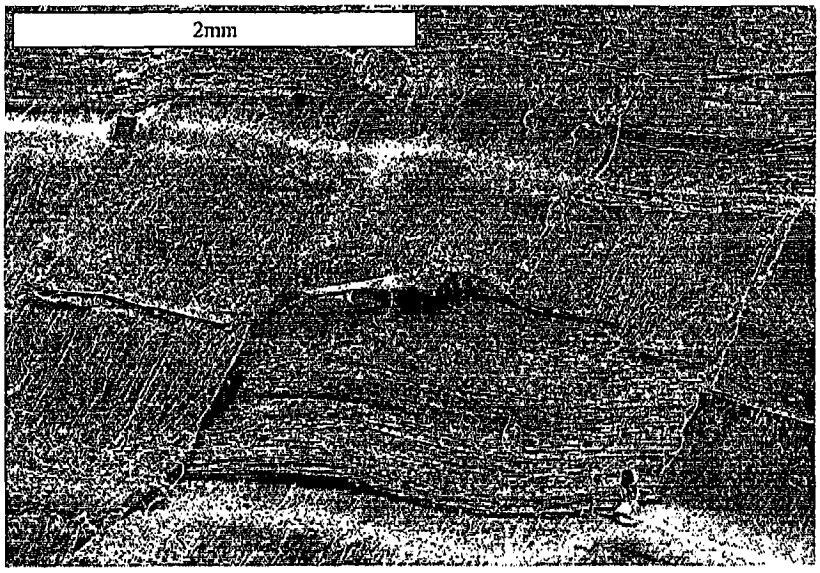


图 12

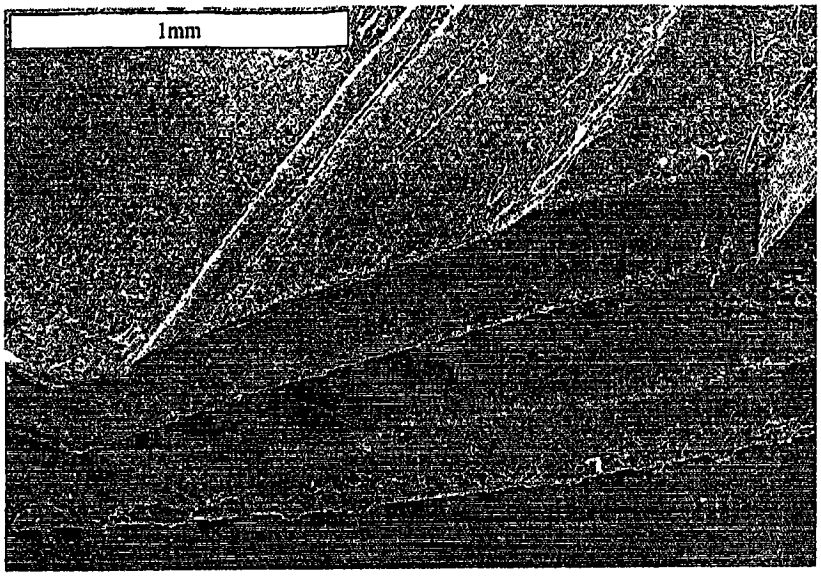


图 13



图 14

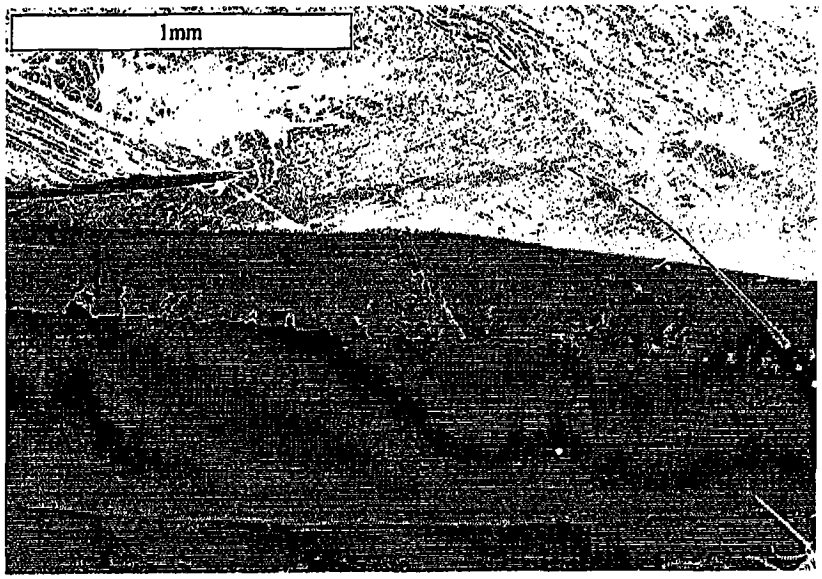


图 15

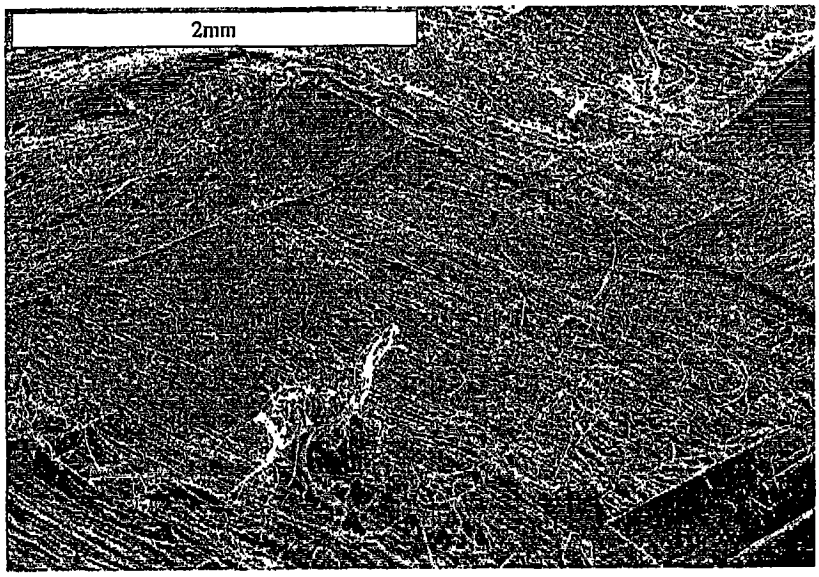


图 16

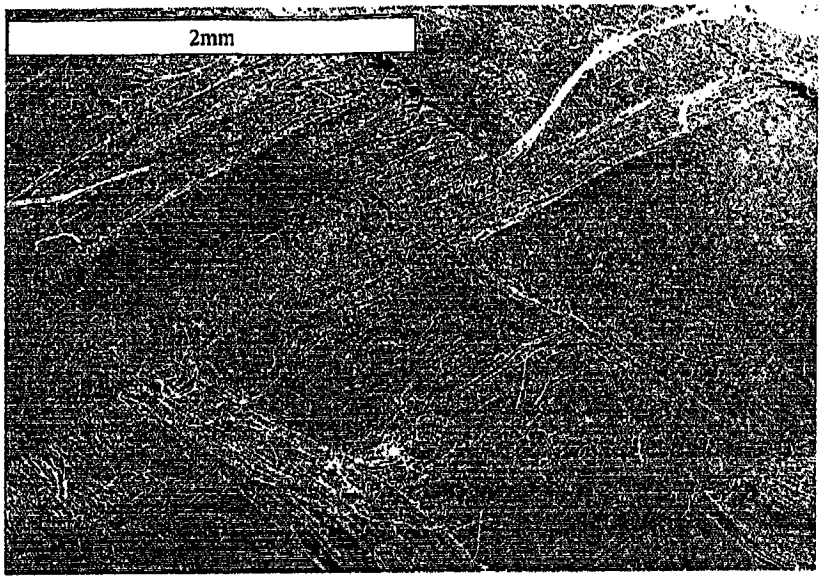


图 17

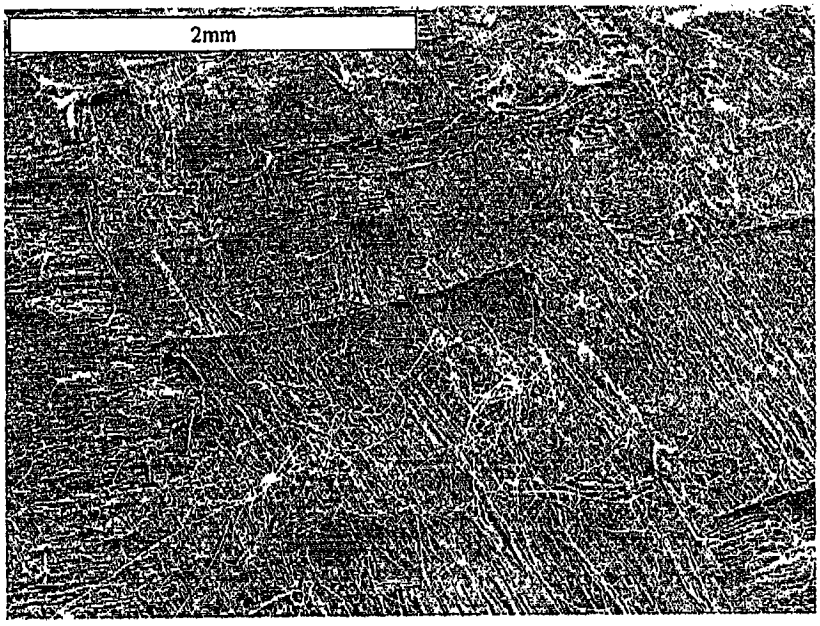


图 18

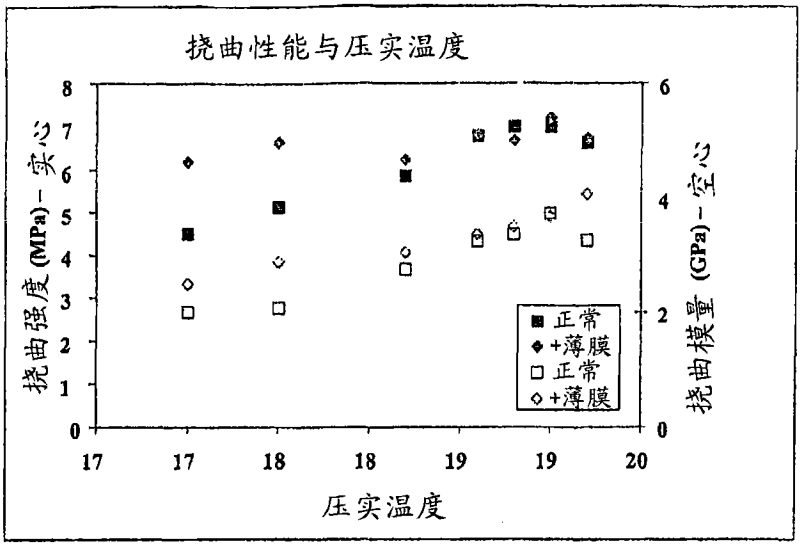

挠曲性能与压实温度
挠曲强度(MPa)-实心
挠曲模量(GPa)-空心
压实温度
正常
+薄膜
正常
+薄膜
0
1
2
3
4
5
6
7
8
17
17
18
18
19
19
20

图 19

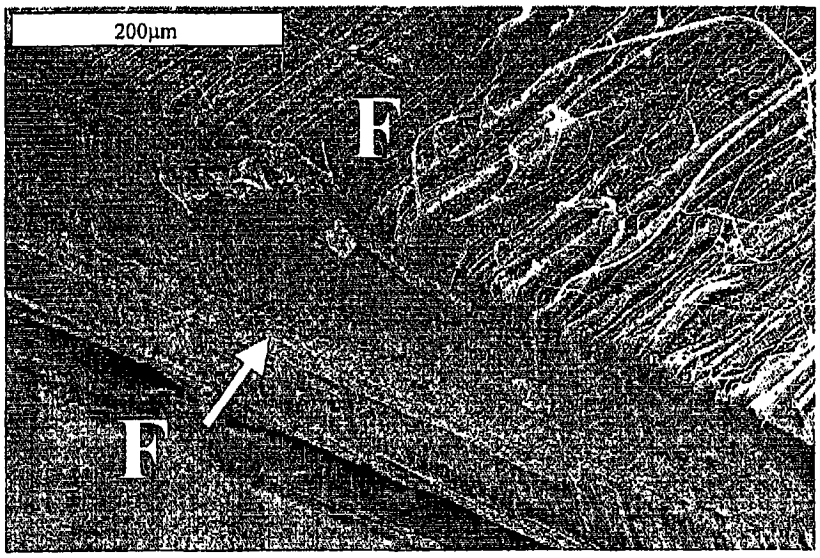

200μm
F
F

图 20

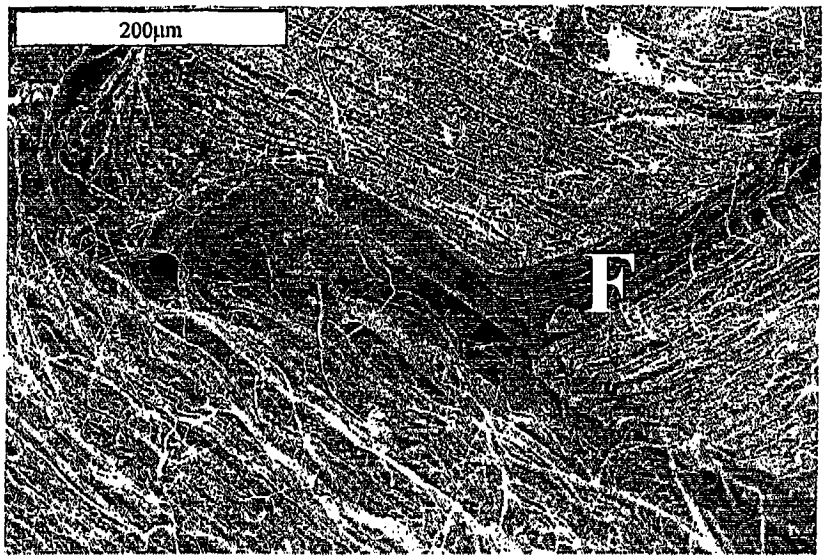


图 21

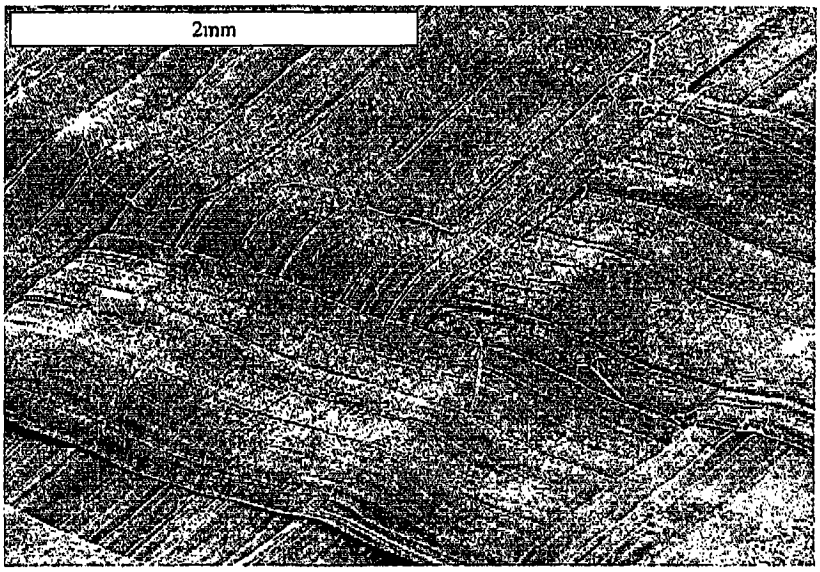


图 22

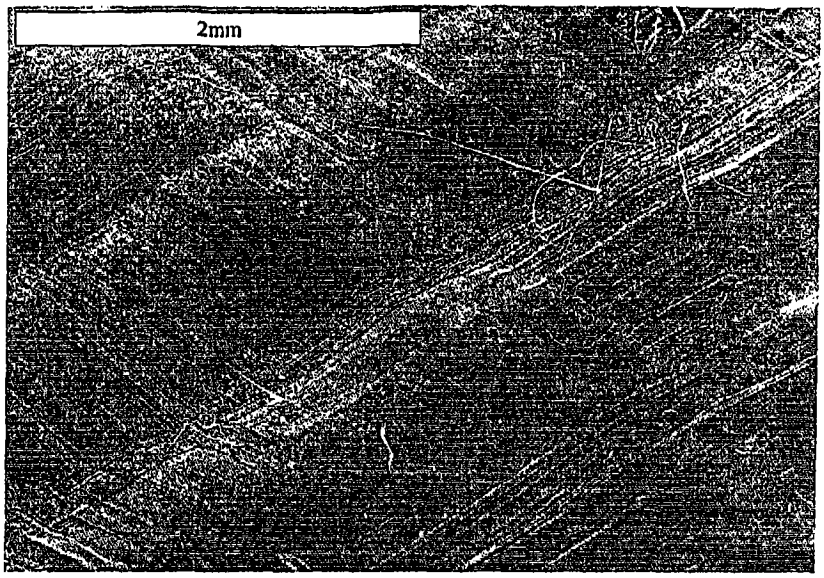


图 23

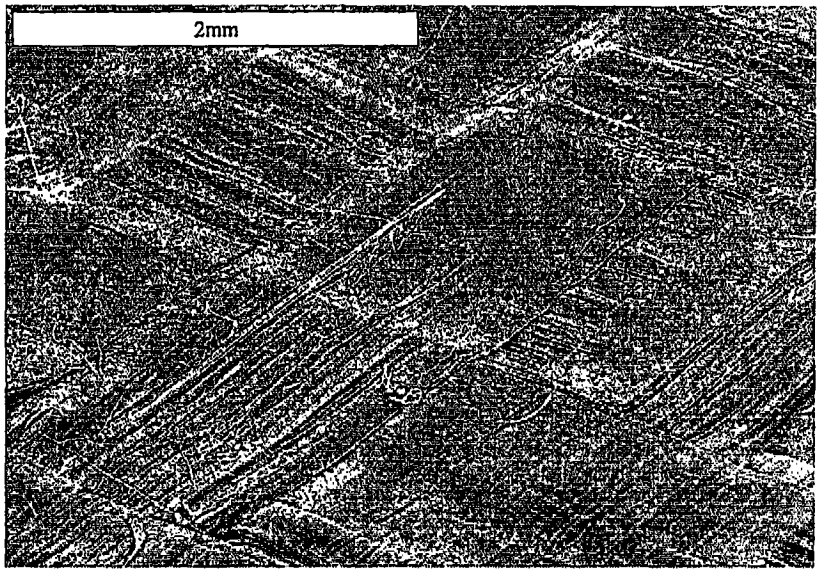


图 24



图 25

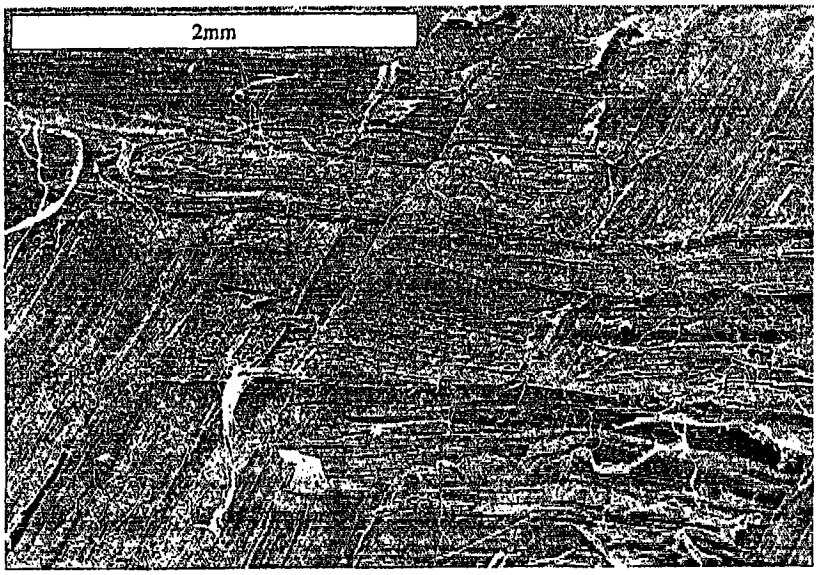


图 26

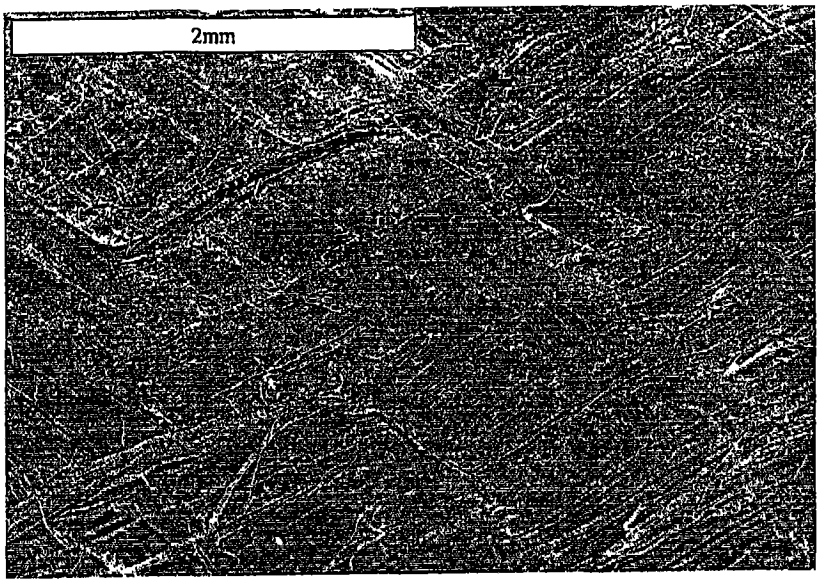


图 27



图 28

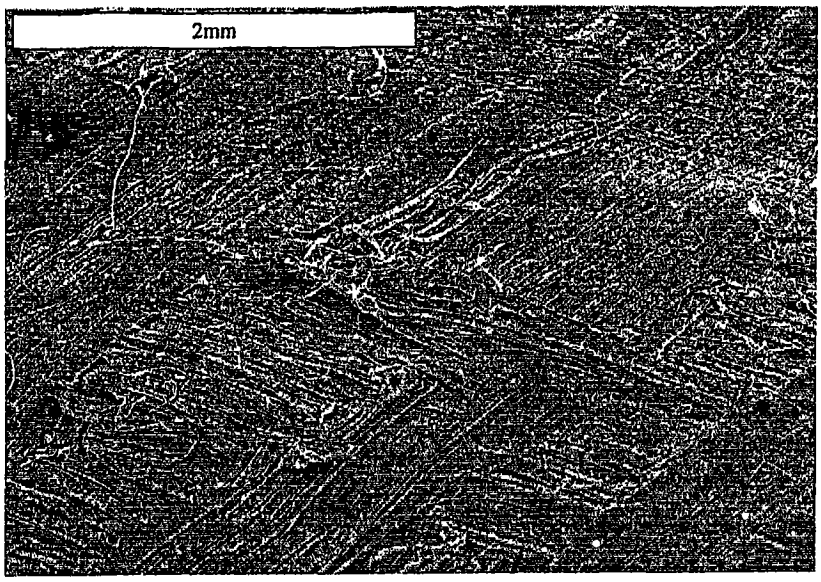


图 29

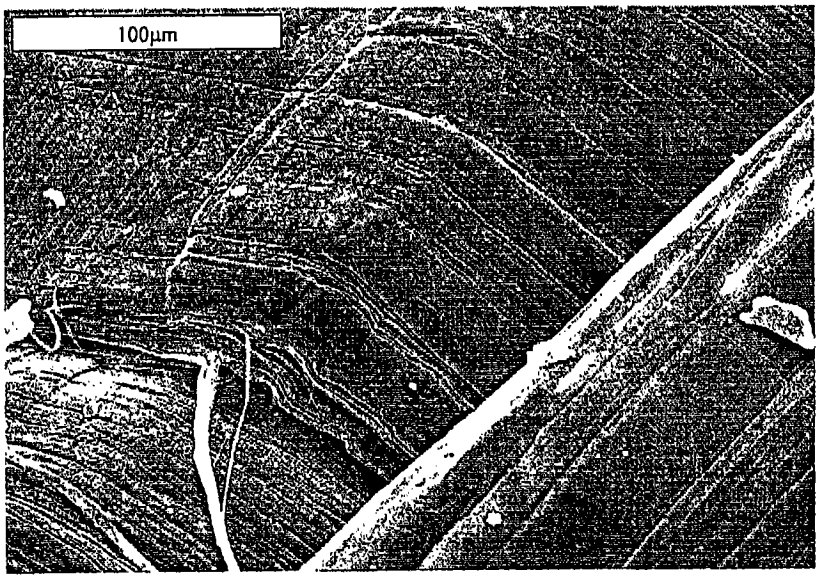


图 30

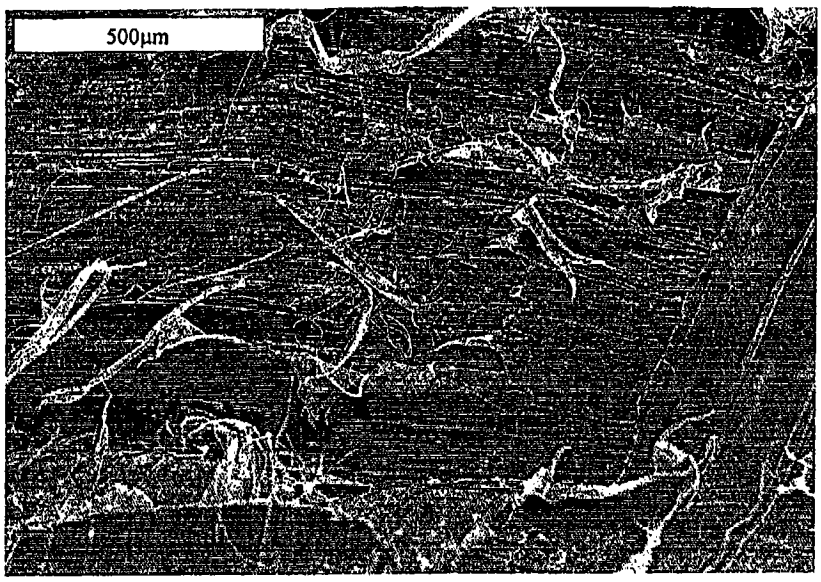


图 31

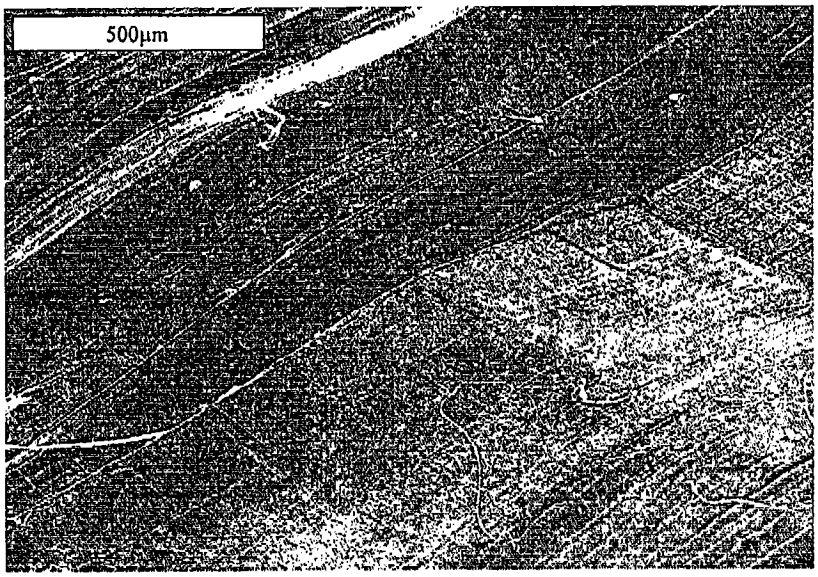


图 32

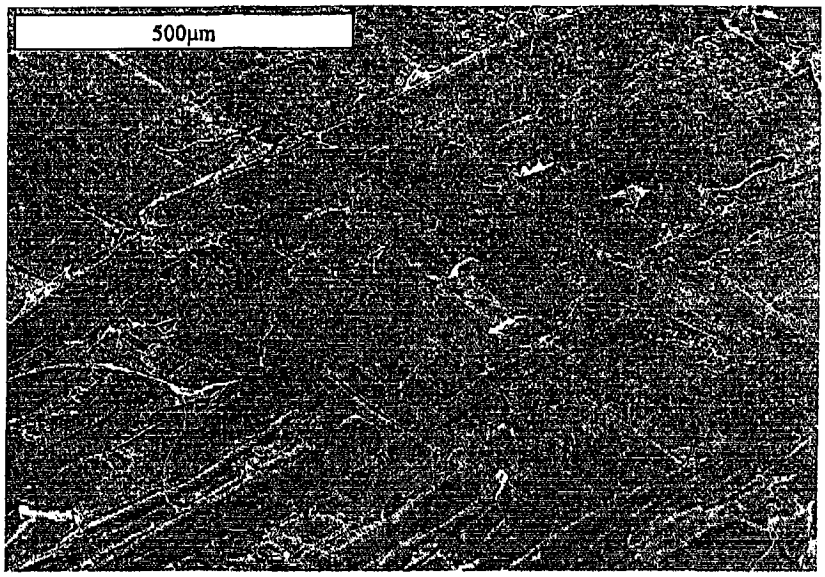


图 33

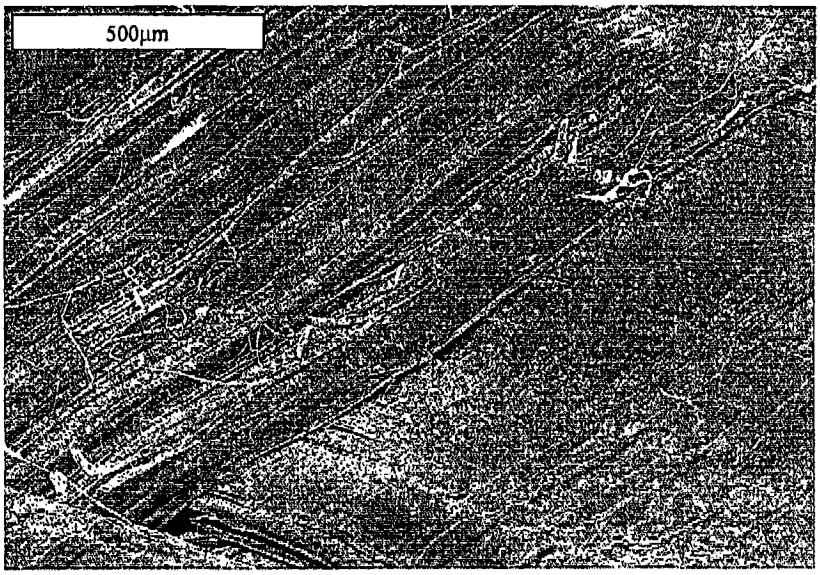


图 34

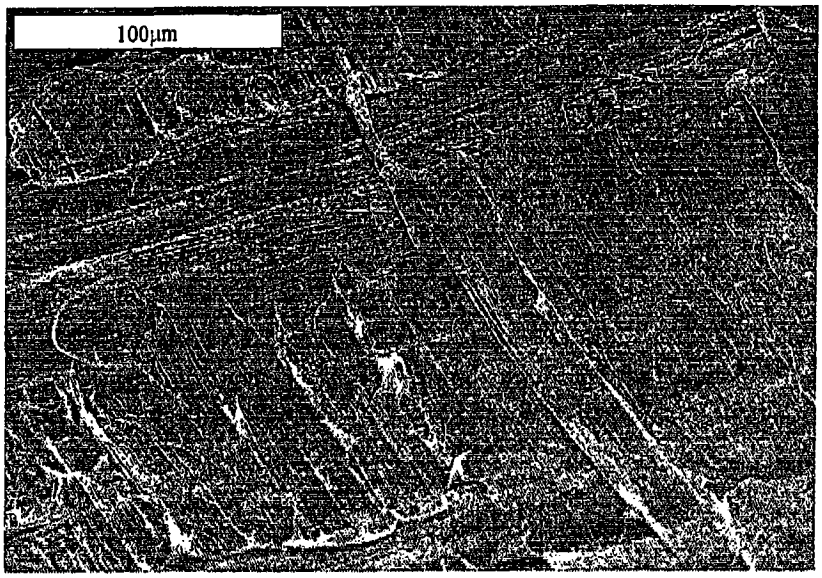


图 35

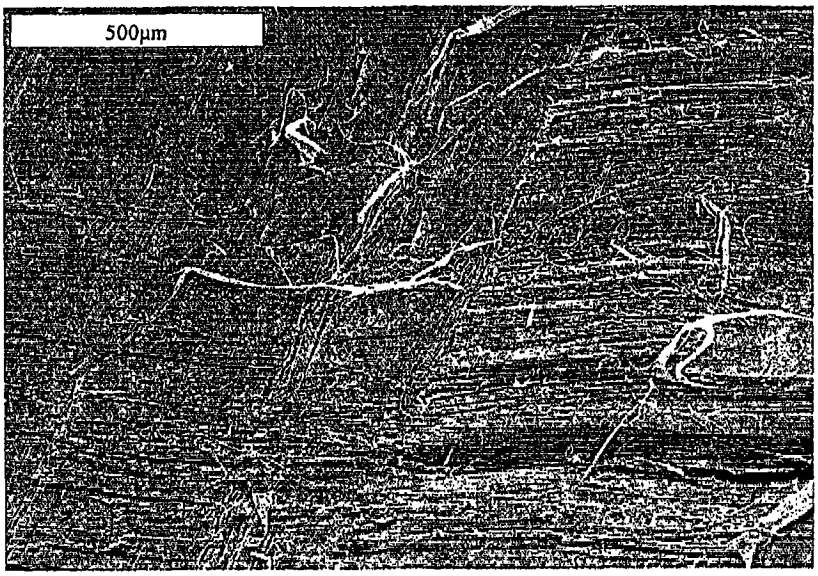


图 36

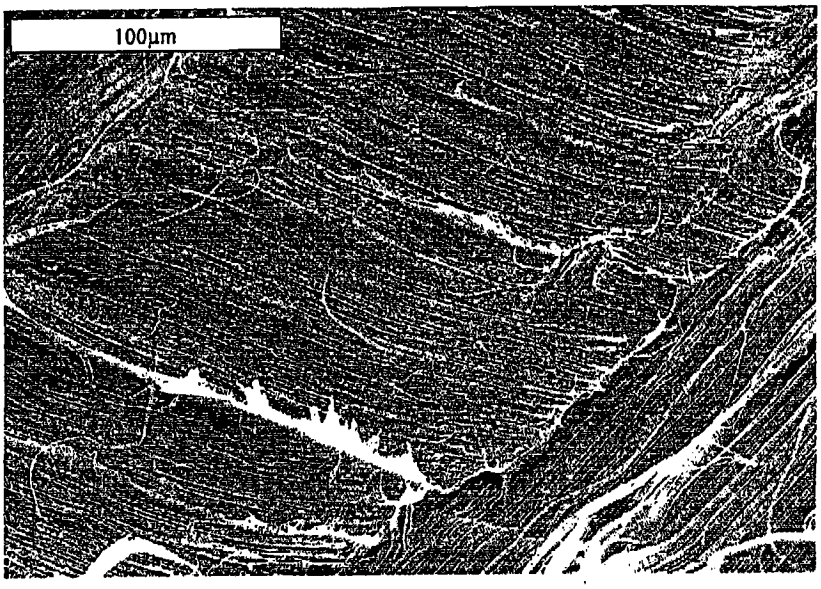


图 37