

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535031 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200780041717. 9

(22) 申请日 2007. 10. 15

(30) 优先权数据

60/858, 122 2006. 11. 10 US

60/876, 053 2006. 12. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 05. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/021957 2007. 10. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02008/057168 EN 2008. 05. 15

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 凯文·L·尼科尔斯

布雷特·M·伯彻梅尔

马丁·H·图西姆 伊恩·M·沃德

菲利浦·D·科茨

菲尔·卡顿-罗斯

格伦·P·汤普森

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

B29C 55/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006041973 A1, 2006. 04. 20, 全文.

审查员 高鹏

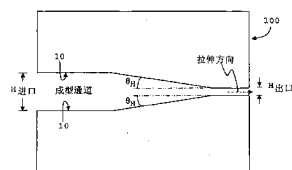
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

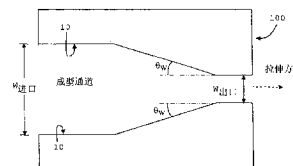
用于聚合物组合物的基本上成比例拉伸模头

(57) 摘要

所发明的固态拉伸模头 (100) 具有成型壁 (6), 所述的成型壁 (6) 限定成型通道, 并且在固态拉伸过程中, 该成型通道引导聚合物组合物沿着拉伸路径前进。拉伸路径的每一个横截面 (因此, 在拉伸路径中的聚合物组合物) 都是非圆形的、彼此基本上成比例的, 包含位于与拉伸方向平行的基本上直线上的质心, 并且所有的横截面尺寸为 1.5 毫米以上。



A. 沿垂直于拉伸方向的横截面的侧视图



B. 沿平行于拉伸方向的横截面的侧视图

1. 一种用于聚合物组合物的固态拉伸的方法,所述方法包括如下步骤:

(a) 提供含有可取向聚合物并且具有软化温度的聚合物组合物;

(b) 将所述聚合物组合物调节到等于或低于所述聚合物组合物的软化温度的拉伸温度;和

(c) 经由拉伸模头拉伸所述聚合物组合物,

其中所述拉伸模头是用于拉伸聚合物组合物的固态拉伸模头,该模头包括具有相对末端并且限定成型通道的躯体,所述成型通道提供了经由所述躯体从一个末端到相对末端的流体连通,所述成型通道开始于所述躯体的作为进口开口的一个末端并且结束于所述躯体的作为出口开口的相对末端,所述模头具有暴露于所述成型通道内部以及限定所述成型通道的成型通道壁,所述成型通道具有非圆形横截面形状并且具有经由所述成型通道以直线延伸的拉伸方向,其中:(i) 所述成型通道壁限定了从所述进口开口到所述出口开口延伸的聚合物组合物拉伸路径,其中聚合物组合物的所有横截面都具有基本上成比例的非圆形横截面形状,并且具有位于质心线上的质心,所述质心线是指对于在所述模头的成型通道中的所述聚合物组合物的所有横截面,包含质心并且平行于所述拉伸方向的基本上直的线;以及(ii) 所有成型通道的横截面尺寸为至少 1.5 毫米,并且其中所述聚合物组合物经由所述成型通道沿着聚合物组合物拉伸路径前进,并且在离开所述拉伸模头后经历自由拉伸,

其中所述成型通道壁基本上平衡会聚,以导致向所述质心线施加基本上平衡的力的聚合物运动。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述聚合物组合物拉伸路径的任何横截面具有比所述聚合物组合物拉伸路径中更靠近所述出口开口的任何横截面大的面积。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中在进入所述拉伸模头之前和在离开所述拉伸模头之后的所述聚合物组合物具有基本上成比例的非圆形横截面形状。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中所述聚合物组合物最初以在所述聚合物组合物的横截面周界上的任何点上接触所述成型通道内的所述成型通道壁,所述的任何点在所述聚合物组合物的横截面周界上的任何其它点沿着所述拉伸方向的 5 毫米之内。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述成型通道壁限定一个或多个沿着所述模头拉伸方向延伸 2.5 厘米以下的缝隙或间隔,并且其中在进入所述拉伸模头之前的所述聚合物组合物具有与所述进口开口和所述出口开口成比例的横截面形状。

6. 权利要求 1 所述的方法,其中所述拉伸温度比所述聚合物组合物熔融温度低 10 至 40°C。

7. 权利要求 1 所述的方法,其中所述聚合物组合物包含选自聚丙烯-类聚合物和高密度聚乙烯中的聚合物。

用于聚合物组合物的基本上成比例拉伸模头

[0001] 本申请要求来自于 2006 年 11 月 10 日提交的美国临时申请系列 60/858, 122 和 2006 年 12 月 20 日提交的美国临时申请系列 60/876, 053 的优先权的权益。

[0002] 发明背景

技术领域

[0003] 本申请涉及一种拉伸模头以及用于使聚合物组合物取向的固态模头拉伸方法。

[0004] 相关技术的描述

[0005] 相对于非取向的聚合物组合物,取向的聚合物组合物提供在强度(即,模量)方面的益处。在历史上,聚合物膜和纤维已经通过在自由拉伸工艺中的取向,享受到了强度增加的益处。自由拉伸工艺没有控制拉伸的物理限制,并且对于最终聚合物制品的形狀的控制很少。因此,自由拉伸工艺由于制品横截面变得更复杂而变得欠满意。

[0006] 在具有比纤维或薄膜更复杂的横截面的制品中建立聚合物取向的努力最终导致了固态模头拉伸方法。固态模头拉伸方法需要通过固态拉伸模头拉伸聚合物组合物。拉伸模头迫使聚合物朝特定形状会聚,从而引起聚合物链的排列。固态拉伸模头比自由拉伸工艺提供了对最终制品形状的更多控制。

[0007] 最初地,使用模头拉伸方法制备具有圆形横截面的制品,这样的制品比如棒和管。(参见,例如, P. D. Coates 和 I. M. Ward, Drawing of Polymer through a Conical Die, POLYMER 20, 1553 (1979))。

[0008] 新近,固态模头拉伸已经被用于从具有方形横截面的聚合物锭料获得具有矩形横截面的取向聚合物的大(所有的横截面尺寸都大于 1.5 毫米 (mm))制品。(参见,例如,欧洲专利 1242220B1)。该方法必需引导聚合物运动优先进入板材的宽度尺寸 (dimension),而不是板材的厚度尺寸。

[0009] O. Richmond 揭露了关于实现轴对称变形和流线型流动的拉伸模头的理论。(参见, O. Richmond, Theory of streamlined dies for drawing and extrusion (用于拉伸和挤出的流线型模头的理论)。于: F. R. J. Rimrott 和 J. Schwaighofer, 编辑, Mechanics of the Solid state, University of Toronto Press, Toronto, Ontario, Canada (1968), 154-167 页。在本文中被称作“Richmond 参考文献”)。Richmond 参考文献的目的是揭露关于在实现材料的轴对称变形的同时使模头中流动的均匀性最大化以及阻力最小化的理论。Richmond 揭露了他的使用圆柱体(圆形横截面)制品的理论。

[0010] 发明简述

[0011] 本发明解决了在固态拉伸具有非圆形横截面的大聚合物制品(即,所有的横截面尺寸大于 1.5mm)的实验时所发现的问题。该问题是在改变拉伸速率时不可能可预知控制取向制品产品的横截面形状(即,横截面的形状)。当使用 4 以上的标称拉伸比时,这个问题变得尤为显著。实验证实了该问题可能是由于在固态拉伸过程中,尤其是在聚合物组合物离开拉伸模头之后的自由拉伸过程中,绕着聚合物组合物质心的聚合物运动不平衡所导致的。

[0012] 为了充分地平衡固态拉伸过程中的聚合物运动以及可预知控制拉伸制品的形状，拉伸模头必需诱导聚合物组合物的成比例变形。本发明的模头不仅需要固态聚合物的轴对称变形，而且需要遍布模头的成比例变形。如下面的比较例所示，轴对称变形不足以得到稳定的取向聚合物组合物。在一个优选实施方案中，模头同时实现了轴对称的、成比例并且流线型的变形，这种变形构成了对 Richmond 参考文献中的理论的进一步改进。而且，本发明通过提供一种用于对比圆形更复杂并且厚度比膜更厚的制品横截面进行轴对称成比例固态模头拉伸的装置，使模头拉伸的技术取得进展。

[0013] 在第一方面，本发明是一种用于拉伸聚合物组合物的固态拉伸模头，该模头包括具有相对末端并且限定成型通道的躯体，所述成型通道提供了经由躯体从一个末端到相对末端的流体连通，所述成型通道开始于躯体的作为进口开口的一个末端并且结束于躯体的作为出口开口的相对末端，所述模头具有暴露于所述成型通道内部以及限定所述成型通道的成型通道壁，所述成型通道具有非圆形横截面形状并且具有经由所述成型通道以直线延伸的拉伸方向，其中：(a) 成型通道壁限定了从进口开口到出口开口延伸的聚合物组合物拉伸路径，其中聚合物组合物的所有横截面都具有基本上成比例的非圆形横截面形状，并且具有位于平行于拉伸方向的基本上直线上的质心；以及 (b) 所有成型通道的横截面尺寸为至少 1.5 毫米。

[0014] 在第二方面，本发明是一种用于聚合物组合物的固态拉伸的方法，所述方法包括如下步骤：提供含有可取向聚合物并且具有软化温度的聚合物组合物，将所述聚合物组合物调节到等于或低于聚合物组合物的软化温度的拉伸温度，以及经由拉伸模头拉伸所述聚合物组合物，其中所述拉伸模头是权利要求 1 的模头，并且所述聚合物组合物经由所述成型通道沿着聚合物组合物拉伸路径前进。

[0015] 具体地，本发明提供一种用于聚合物组合物的固态拉伸的方法，所述方法包括如下步骤：(a) 提供含有可取向聚合物并且具有软化温度的聚合物组合物；(b) 将所述聚合物组合物调节到等于或低于所述聚合物组合物的软化温度的拉伸温度；和 (c) 经由拉伸模头拉伸所述聚合物组合物，其中所述拉伸模头是用于拉伸聚合物组合物的固态拉伸模头，该模头包括具有相对末端并且限定成型通道的躯体，所述成型通道提供了经由所述躯体从一个末端到相对末端的流体连通，所述成型通道开始于所述躯体的作为进口开口的一个末端并且结束于所述躯体的作为出口开口的相对末端，所述模头具有暴露于所述成型通道内部以及限定所述成型通道的成型通道壁，所述成型通道具有非圆形横截面形状并且具有经由所述成型通道以直线延伸的拉伸方向，其中：(i) 所述成型通道壁限定了从所述进口开口到所述出口开口延伸的聚合物组合物拉伸路径，其中聚合物组合物的所有横截面都具有基本上成比例的非圆形横截面形状，并且具有位于质心线上的质心，所述质心线是指对于在所述模头的成型通道中的所述聚合物组合物的所有横截面，包含质心并且平行于所述拉伸方向的基本上直的线；以及 (ii) 所有成型通道的横截面尺寸为至少 1.5 毫米，并且其中所述聚合物组合物经由所述成型通道沿着聚合物组合物拉伸路径前进，并且在离开所述拉伸模头后经历自由拉伸，其中所述成型通道壁基本上平衡会聚，以导致向所述质心线施加基本上平衡的力的聚合物运动。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1A 和 1B 显示了本发明的具有横截面形状为矩形的成型通道的模头的剖视图。

图 1A 显示了沿着模头宽度尺寸 (dimension) 观看的剖视图。图 1B 显示了沿着模头的高度尺寸观看的剖视图。

[0018] 发明详述

[0019] 术语

[0020] “固态”是指低于聚合物 (或聚合物组合物) 的软化温度的聚合物 (或聚合物组合物)。因此,“固态拉伸”是指对低于聚合物 (或聚合物组合物) 的软化温度的聚合物或聚合物组合物进行拉伸。

[0021] “聚合物组合物”包括至少一种聚合物组分并且可以含有非聚合物组分。

[0022] 具有唯一一种或多种半结晶聚合物作为聚合物组分的聚合物或聚合物组合物的“软化温度” (T_s) 是该聚合物组合物的熔融温度。

[0023] 半结晶聚合物的“熔融温度” (T_m) 是以特定加热速率加热结晶聚合物时,通过差示扫描量热法 (DSC) 测定的经由结晶到熔融相变化的半程温度 (temperature half-way)。根据 ASTM 方法 E794-06 中的 DSC 步骤测量半结晶聚合物的 T_m 。用于聚合物组合以及用于填充聚合物组合物的 T_m 也通过 DSC 在 ASTM 方法 E794-06 中的相同测试条件下测量。如果聚合物组合或填充聚合物组合物只包含可混溶聚合物,并且在 DSC 曲线中只有一个结晶到熔融相变化是明显的,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_m 是经由相变的半程温度。如果由于不可混溶聚合物的存在而导致在 DSC 曲线中明显有多个结晶到熔融相变化,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_m 是连续相聚聚合物的 T_m 。如果多于一种聚合物是连续的,并且它们是不可混溶的,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_m 是所述连续相聚合物中最低的 T_m 。

[0024] 具有唯一一种或多种无定形聚合物作为聚合物组分的聚合物或聚合物组合物的“软化温度” (T_s) 是该聚合物组合物的玻璃化转变温度。

[0025] 聚合物或聚合物组合物的“玻璃化转变温度” (T_g) 是根据在 ASTM 方法 E1356-03 中的步骤,由 DSC 测定的。用于聚合物组合以及用于填充聚合物组合物的 T_g 也是通过 DSC 在 E1356-03 中相同的测试条件下测定的。如果聚合物的组合或填充聚合物组合物只含有可混溶聚合物并且在 DSC 曲线中只有玻璃化转变相变化是明显的,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_g 是经由相变化的半程温度。如果由于不可混溶的无定形聚合物的存在而导致在 DSC 曲线中明显有多个玻璃化转变相变化,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_g 是连续相聚聚合物的 T_g 。如果多于一种的无定形聚合物是连续的,并且它们是不可混溶的,则聚合物组合或填充聚合物组合物的 T_g 是所述连续相聚合物中最高的 T_g 。

[0026] 如果聚合物组合物包含半结晶和无定形聚合物的组合,则聚合物组合物的软化温度是连续相聚合物或聚合物组合物的软化温度。如果半结晶和无定形聚合物相是共连续的,则组合的软化温度是两相的软化温度中较低的软化温度。

[0027] 模头的“拉伸方向”位于一直线上,当聚合物组合物经由拉伸模头的出口开口拉伸时,所述直线在聚合物组合物的质量中心 (质心) 运动的方向上延伸。模头的成型通道通过在出口开口处和附近的几何约束,限定模头的拉伸方向。因此,模头的拉伸方向是模头的特征,并且对于所有的经由模头拉伸的聚合物组合物都是相同的。

[0028] “质心”是指其坐标是给定一组点的相应坐标的平均值,并且其对于给定平面,相应于具有均匀厚度和稠度的薄板或具有相同边界的均匀稠度的物体的质量中心。

[0029] “质心线”是指对于在模头的成型通道中聚合物组合物的所有横截面,包含质心的基本上直线。本发明的模头的质心线一般平行于模头的拉伸方向延伸。

[0030] “基本上直线”可以偏离完全直的。例如,在质心线的上下文中的“基本上直线”意思是位于间隔至少一个厘米间隔的第一和第二点之间的任何第三点偏离由第一和第二点所限定的完全直线达到第一和第二点之间的距离的 10% 以下,优选 5% 以下,更优选 2% 以下。通过如下测定偏离百分比:将第三点距离第一两点之间的直线的垂直距离除以第一两点之间的距离,之后乘以 100%。基本上直线可以是完全直的。

[0031] 本文中的“横截面”垂直于经由拉伸模头的拉伸方向,除非提及了对横截面的另外说明。横截面具有限定横截面的形状(横截面形状)和质心的周界。

[0032] “横截面尺寸”是连接横截面周界上的两个点并且经由横截面的质心延伸的直线的长度。例如,由直线围成的四边形成型通道的横截面尺寸可以是成型通道的高度或宽度。

[0033] 技术人员理解,聚合物组合物典型地在加工过程中穿过其横截面(即,沿着组合物的横截面尺寸)的温度具有变化。因此,提及的聚合物组合物的温度是指沿着聚合物组合物的横截面尺寸的最高和最低温度的平均值。理想地,沿着聚合物横截面尺寸的两个不同点处的温度与沿着横截面尺寸的最高和最低温度的平均值差 10% 以下,优选 5% 以下,更优选 1% 以下,最优选 0%。沿着横截面尺寸的测量以摄氏度(°C)表示的温度通过在沿着横截面尺寸的不同点上插入热电偶而进行。

[0034] “拉伸温度”是在拉伸温度范围内的温度,并且是拉伸之前,聚合物组合物被调节达到的温度,以及在开始拉伸时,聚合物组合物存在(exist)的温度。

[0035] 如果第一横截面的两个横截面尺寸的比率基本上等于在第二横截面中相同两个横截面尺寸的比率,则第一和第二横截面是“基本上成比例的”。如果横截面尺寸位于含有质心线的单一平面上,则它们是“相同的”。“基本上相等”可以偏离完全相等多远范围受“基本上成比例的”的范围的限制。

[0036] “基本上成比例的”可以包括对于完全成比例的合理偏离。例如,“基本上成比例的”考虑关于模头成型通道形状以及对于挤出的聚合物组合物形状的合理控制的合理加工容量。在其最宽的应用中,“基本上成比例的”横截面可以具有相对于成比例的 5% 以下,优选 3% 以下,更优选 1% 以下的偏离。通过如下测量相对于成比例的百分比偏离:将对于较小横截面的两个横截面尺寸的比率除以另一较大横截面的相同横截面尺寸的比率,用 1 减去该值,并且乘以 100%。例如,测量第一横截面的尺寸 AB 和 CD 以及第二较大横截面的相应尺寸 A' B' 和 C' D'。对于这两个横截面,相对于成比例的百分比偏离是 $100[1 - (AB)(C'D') / (A'B')(CD)]$ 的绝对值。基本上成比例的这个术语在本文的任何使用中,都可以表示完全的成比例(即,相对于成比例的 0% 偏离)。

[0037] “基本上平衡的”聚合物运动是指在拉伸过程中,指向任何聚合物组合物横截面的质心的聚合物运动力的平衡。基本上平衡的聚合物运动可以是完全平衡的,但是也可以稍有些偏离完全的平衡。如果聚合物组合物在拉伸过程中保持基本上成比例的横截面形状,则基本上平衡的聚合物运动是明显的。

[0038] 术语“基本上成比例的”、“基本上平衡的”和“基本上相等的”的使用只是在本发明的最狭窄的并且理想的实施方案中采用它们的最严格的解释(即,完全成比例、平衡或相等的)。在其最宽的范围,本发明超出这些术语的最严格的解释,并且包括与完全成比例

或完全平衡或完全相等的偏差。换言之,这些术语在本发明的上下文中允许相对于完全成比例或完全平衡的一些可测量偏差。

[0039] “标称拉伸比”是进入拉伸模头之前的聚合物组合物的横截面积除以当聚合物组合物的整个横截面在不再接触成型通道壁的情况下停止接触拉伸模头的成型通道壁时的横截面积。在很多情况下,聚合物组合物在离开模头时将停止接触成型通道壁。

[0040] 穿过模头的“流线型流动”是指根据 Richmond 参考文献中的定义,穿过已经为实现流动均匀性的最大化和流动阻力的最小化而被最佳化的模头的流动。特别地,此处的“流动”并不暗指液态的运动,而是包含聚合物链穿过固态拉伸方法而变形时它们的运动。

[0041] 拉伸模头

[0042] 本发明的拉伸模头包括具有相对末端的躯体。所述躯体可以由适合于已知的固态拉伸模头的任何材料或这些材料的组合制成。例如,模头躯体可以包含铝、碳钢、4100 系列钢、不锈钢硬化或预硬化工具钢、含有金属比如镍的钢合金、蒙乃尔合金、因科内尔合金、钼或耐腐蚀性合金比如哈斯特洛伊合金。此外,模头可以是镀铬的(拉伸腐蚀性材料所需要的)。包含所述躯体的材料,因此躯体本身有利于热传导,从而有利于聚合物组合物经由模头进行拉伸时的温度控制。所述躯体可以包含在其内或其周围的加热元件或冷却元件。例如,躯体可以在其内部并入加热器或冷却器或在其周围缠绕加热器或冷却器。所述躯体可以并入通道形式的加热或冷却元件,已加热的流体或冷却剂可以通过该通过流动。

[0043] 躯体限定了提供经由该躯体从一个末端到相对末端的流体连通的成型通道。成型通道开始于躯体的作为进口开口的一个末端,并且结束于躯体的作为出口开口的相对末端。在一个实施方案中,成型通道可以只经由进口开口和出口开口而达到。备选地,为了例如注入加工助剂比如润滑剂,模头可以具有提供进入成型通道的开口。成型通道确定了规定模头的拉伸方向并且限定聚合物组合物拉伸路径的几何约束。

[0044] 躯体的暴露于成型通道内部的部分是限定成型通道的形状的成型通道壁。典型地,成型通道的每一个横截面尺寸都只包含位于成型通道壁上的两个点并且经由成型通道横截面的质心延伸。通过在使聚合物组合物成型和取向的同时,沿着拉伸路径引导聚合物组合物,成型通道壁限定了聚合物组合物拉伸路径(“拉伸路径”)。拉伸路径从进口开口延伸至出口开口。拉伸路径的所有横截面,以及由此的沿着该拉伸路径的聚合物组合物的所有横截面都具有基本上成比例的非圆形形状,并且每一个都具有沿着质心线放置的质心。拉伸路径可以等于成型通道。

[0045] 成型通道通常没有任何将引起拉伸制品具有空心的横截面形状的固定元件。同样地,在模头内部的聚合物组合物横截面典型地只包含聚合物组合物。即,成型通道典型地没有任何停留在拉伸路径内可以起着由聚合物组合物形成空心制品的作用的元件。

[0046] 还理想地,在模头内部的任何聚合物组合物横截面的横截面积等于或大于更靠近出口开口的任何其它聚合物组合物横截面的横截面积。通常地,沿着拉伸路径的聚合物组合物的任何横截面的横截面积都比在拉伸路径中更靠近出口开口的任何其它聚合物组合物横截面的横截面积更大。这样的实施方案提供聚合物组合物成为更小(在面积上更小)的横截面的连续拉伸。在这种实施方案的一个特定形式中,聚合物组合物均匀并且成比例地遍布成型通道牵伸(draws down)。

[0047] 所有的成型通道横截面都可以具有基本上成比例的非圆形横截面和位于质心线

上的质心。另外,成型通道壁可以沿着拉伸路径横截面的周界布置。即,成型通道的每一个横截面都可以具有与在垂直于拉伸方向的同一平面内的拉伸路径横截面的形状和面积相等的形状和面积。此外,任何成型通道横截面都可以具有比更靠近出口开口的任何其它成型通道横截面更大的横截面积。

[0048] 在一个实施方案中,成型通道的横截面积从进口开口到出口开口均匀并且成比例地降低。这种实施方案构成了均匀的渐缩拉伸模头。另一适宜实施方案包含在出口开口末端具有平台部分(land section)的均匀渐缩拉伸模头。在这种适宜的实施方案中,成型通道的横截面从进口开口到出口开口之前的某一点均匀并且成比例地减小横截面积,然后从该点一直到出口开口都保持基本上恒定。

[0049] 出口开口可以在形状和尺寸上与模头的聚合物组合物拉伸路径的任何横截面基本上成比例,因此与经由该模头拉伸出的最终取向聚合物制品的横截面基本上成比例。在一个具体实施方案中,在模头出口开口处的模头的拉伸路径的横截面在尺寸和形状上等于出口开口。在具体实施方案中,标称拉伸比等于进入模头的聚合物组合物的横截面积与出口开口的横截面积之比。

[0050] 技术人员理解,聚合物组合物可以拉伸远离拉伸模头的出口开口附近的成型通道壁。因此,拉伸路径横截面的面积可以比出口开口附近的相同平面中的成型通道横截面更小。

[0051] 此外,进口开口可以在横截面积上相对于进入拉伸模头的聚合物组合物更大。这种情况可以是除聚合物拉伸远离出口开口附近的成型通道壁的情形之外的情况或代替聚合物拉伸远离出口开口附近的成型通道壁的情形。

[0052] 成型通道壁可以偏离拉伸路径之内的聚合物组合物横截面周界。技术人员要认识到,经由成型通道拉伸的聚合物组合物可以跨过在成型通道壁中的缝隙或间隔比如沟道、缺口等。本发明的模头在它们的成型通道壁中可以具有或不具有(由成型通道壁限定的)缝隙或间隔比如沟道、缺口等,条件是沿着所得拉伸路径的聚合物组合物的质心没有偏离基本上直线,优选直线,其平行于拉伸方向。这些缝隙或间隔比如沟道、缺口等的最大长度(沿着在模头的拉伸方向延伸的直线测量出的最大长度)取决于特定聚合物组合物的拉伸性质。本发明的模头可以在成型通道壁中具有缝隙或间隔比如沟道、缺口等,尤其是如果它们沿着在模头的拉伸方向延伸的直线的长度为 1.2cm 以下,乃至 2.5cm 以下的情况下。比如润滑剂之类的组分可以停留在沟道、缺口等中,从而有助于固态拉伸方法。在一个实施方案中,本发明的模头在成型通道壁中没有任何在沿着拉伸方向的长度超过 2 毫米的缝隙或间隔。在另一个优选实施方案中,模头在成型通道壁中没有任何缝隙或间隔。

[0053] 聚合物组合物在拉伸路径中的所有横截面,并且理想的是在成型通道中的所有横截面具有非圆形横截面。理想地,成型通道的所有横截面也具有非圆形横截面。典型地,非圆形横截面的周界具有两条以上,典型地三条以上的边,甚至四条以上的边。所述周界可以是直线的、曲线的或同时包含曲线的边和直边。所述周界可以例如是非圆形的椭圆、卵圆形、三角形、方形、矩形、五边形、六边形、锁眼形、弓形门道或任何其它有利于作为木门窗镶边(wood trims)或作为面板部件(例如,栏杆、甲板、纺锤状体)的外形。边是相互可以辨别的并且在顶点连接。如果在边之间的顶点在沿着周界的形状显示明显的变化,则边是可辨别的。例如,具有类似于弓形门道的形状的横截面具有四条边的周界,其中三条边是直

的,而 1 条边是连续的弧形。

[0054] 本发明的模头通过引导聚合物组合物基本上平衡拉伸成具有非圆形横截面的形状而使技术取得了进展。由拉伸路径产生基本上平衡的拉伸,其中任何聚合物组合物横截面与任何其它聚合物组合物横截面是基本上成比例的并且其中任何聚合物组合物横截面的质心位于与拉伸方向平行的基本上直线上。尽管拉伸速率改变,基本上平衡的拉伸也提供了令人惊奇的保持基本上成比例的聚合物横截面的益处。

[0055] 作为如何实现基本上平衡的拉伸的具体实例,考虑横截面形状具有两对正交边的成型通道,在每一对中的每一条边都彼此平行并且垂直于另外一对,其中一对边在宽度尺寸上延伸,而另一对在高度尺寸上延伸(例如,方形、矩形或带有一个以上的圆角的方形或矩形)。保持下列高度和宽度关系的这种成型通道将提供经由模头的基本上平衡的拉伸:

[0056]
$$\frac{H}{\tan \theta_H} = \frac{W}{\tan \theta_W} \text{ 等式 1}$$

[0057] H 是想要的横截面形状的高度(或拉伸路径的特定横截面的高度,例如在图 1A 中的 $H_{出口}$)。W 是想要的横截面形状的宽度(或拉伸路径的与用于测定 H 相同的特定横截面的宽度,例如,在图 1B 中的 $W_{出口}$)。 θ_H 是连续横截面接近出口开口的过程期间的一个角度(参见,例如,图 1A),通过这样的角度,在横截面的宽度尺寸上延伸的横截面的每一部分都朝在横截面的宽度尺寸上延伸并且包含横截面的质心线的平面会聚。 θ_W 是连续横截面接近出口开口的过程期间的一个角度(参见,例如,图 1B),通过这样的角度,在横截面的高度尺寸上延伸的横截面的每一部分都朝在横截面的高度尺寸上延伸并且包含横截面的质心线的平面会聚。高度和宽度尺寸彼此垂直,并且相互垂直于拉伸方向。控制成型通道和宽度与成型通道壁的会聚。为了会聚成型通道边,而使成型通道壁会聚。会聚是指在一边从成型通道的进口开口到出口开口前进时两边朝彼此接近。

[0058] 在不受理论束缚的情况下,成型通道壁的基本上平衡的会聚导致向质心线施加基本上平衡的力的聚合物运动。当聚合物运动围绕质心线基本上平衡时,在模头可预知地开始发生形状与聚合物组合物拉伸路径的任何横截面形状基本上成比例之后,产生自由拉伸,而不管拉伸速率是否变化。相反,经由诱导不平衡聚合物流动的模头,在改变拉伸速率的同时,保持制品的形状是困难的,尤其是在 4 以上的标称拉伸比的情况下。

[0059] 在一个特别理想的实施方案中,本发明的模头进一步实现了固态聚合物经由该模头的流线型流动。在模头中实现流线型流动的方法是在本领域中已知的(参见,例如, Richmond 参考文献及其中提及的参考文献)。

[0060] 成型通道的所有横截面尺寸为至少 1.5 毫米。如果出口开口的横截面尺寸小于 1.5mm,则技术上难于将聚合物制品拉伸成除薄片或膜之外的稳定制品。另外,理想的是进口开口的至少一个横截面尺寸为 10 厘米以下(4 英寸以下)。当挤出聚合物组合物(聚合物锭料)之后直接拉伸(即,在线上(in-line)并且连续地)时,10 厘米的限制是有益的。更薄的聚合物锭料比更厚的锭料,冷却得更快。在挤出之后能够直接固态拉伸的合适量的时间内,厚度大于 10 厘米的聚合物锭料难于冷却到拉伸温度。

[0061] 成型通道的壁(或壁的任何部分)以及模头中聚合物可以接触的任何其它部分都可以包含涂层或嵌件。可能有益的典型涂层包括耐磨损性涂层、耐腐蚀性涂层和滑动增强涂层或这些的任何组合。合适的涂层包括含氟聚合物,比如聚四氟乙烯(PTFE)和各种形式

的 PTFE, 比如注入镍的 PTFE; 二硫化钼 (molydisulfide); 环氧化物; 聚酯; 氨基甲酸酯类; 聚乙烯; 尼龙; 酚醛塑料; 氮化硼; 碳化钨; 氧化铝; 氧化铬; 锆酸镁; 铝; 铜; 镍; 钼; 钇; 硅以及它们的组合。

[0062] 嵌件是与模头的周围材料可分离的并且通常在组成上不同的模头部分。嵌件比涂层厚, 但是可以起类似的功能。例如, 模头可以包含用作成型通道壁或部分成型通道壁的陶瓷或 PTFE 部分, 以降低成型通道壁的磨损并且提高模头的寿命。嵌件是可以被更换的, 从而允许改变成型通道的形状或在不是必需更换整个模头的情况下更换磨损的嵌件。

[0063] 模头躯体本身可以包含多个模块化组件或是单一的整体件。模块化组件是适宜的, 因而用户可以改变进口或出口开口的大小, 而不是必需制备完全新的模头。尤其是, 可能需要模块化的适配器, 以增大进口开口或减小出口开口, 或同时增大进口开口和减小出口开口。一个理想的模头允许一些部分固定到模头的出口开口末端以改变出口开口的尺寸。优选地, 固定到模头的部分分成两片或更多片 (piece) 或以开口而定 (hinge open), 以在不需要打搅 (例如, 中断) 延伸经过模头并且继续延伸超出模头的连续聚合物线的情况下, 将它们固定或将它们从模头中移除。这样的优选部分可以例如环绕聚合物的延伸部分螺栓连接在一起以形成在模头上使用的单一部分, 并且取下螺栓以用于添加到模头上或从模头上移除 (即, 多片环绕聚合物的延伸部分螺栓连接, 或一个部分环绕聚合物的延伸部分夹紧并且被螺栓连接在一起形成单一部分)。

[0064] 本发明的模头在固态拉伸方法中具有实用性。该模头特别有用, 因为它允许改变拉伸速率和标称拉伸比, 同时保持最终制品横截面与聚合物组合物拉伸通道的横截面基本上成比例。

[0065] 固态拉伸方法

[0066] 本发明的方法用于聚合物组合物的固态拉伸。聚合物组合物包含可取向聚合物, 所述可取向聚合物是可以通过固态变形 (固态拉伸) 进行诱导分子取向的聚合物。可取向聚合物可以是无定形或半结晶 (半结晶聚合物的具有熔融温度 (T_m), 并且包括被认为是“结晶”的那些聚合物)。理想的可取向聚合物包括半结晶聚合物, 还理想的是线型聚合物 (即, 在 1,000 个聚合物单元中少于 1 个发生链支化的聚合物)。半结晶聚合物特别理想, 因为它们在强度和模量方面比无定形聚合物组合物产生更大的增加。半结晶聚合物组合物相对于无定形聚合物组合物, 可以在强度和模量方面产生大 4-10 倍的增加。

[0067] 合适的可取向聚合物包括以下的聚合物和共聚物: 聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯 (包括高密度聚乙烯)、聚甲基戊烷、聚四氟乙烯、聚酰胺、聚酯比如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚环氧乙烷、聚甲醛、液晶聚合物和它们的共混物。尤其理想的可取向聚合物包括聚乙烯、聚丙烯和聚酯。更特别理想的可取向聚合物包括重均分子量为 50,000 至 3,000,000; 特别是 100,000 至 1,500,000; 甚至 750,000 至 1,500,000 的线型聚乙烯。重均分子量为 200,000 至 800,000, 优选 250,000 至 400,000 的聚偏二氟乙烯聚合物也是适合的。

[0068] 聚丙烯 (PP)- 类聚合物对于在本发明中使用是特别理想的。PP- 类聚合物通常具有比其它可取向聚合物低的密度。因此, PP- 类聚合物比其它可取向聚合物有利于更轻的制品。另外, PP- 类聚合物比其它可取向的烯烃 聚合物提供更大的热稳定性。因此, PP- 类聚合物也可以形成具有比其它聚合物的取向制品的热稳定性高的取向制品。

[0069] 适宜的 PP- 类聚合物包括齐格勒纳塔, 金属茂和后 - 金属茂 (post-metallocene) 聚丙烯。适宜的 PP- 类聚合物包括 PP 均聚物; PP 无规共聚物 (含有以 0.1 至 15 单体重量%存在的乙烯或其它 α -烯烃); PP 抗冲击共聚物, 含有基于抗冲击共聚物重量为 50 至 97 重量% (wt%) 的 PP 均聚物或 PP 无规共聚物基质, 并且含有在反应器中制备的基于抗冲击共聚物重量以 3 至 50 重量%存在的乙烯丙烯共聚物橡胶, 或含有在反应器中制备的、通过共聚两种或更多种的 α -烯烃制备的抗冲击改性剂或无规共聚物塑胶; PP 抗冲击共聚物, 含有占抗冲击共聚物重量 50 至 97 重量%的 PP 均聚物或 PP 无规共聚物基质, 并且含有通过混合添加的以 3 至 50 重量%的抗冲击共聚物重量存在的乙烯-丙烯共聚物橡胶, 或含有通过混合 (如但不限于双螺杆挤出) 添加的、通过由齐格勒-纳塔、金属茂和单一位置催化共聚两种或更多种的 α -烯烃制备的其它橡胶 (抗冲击改性剂)。

[0070] PP- 类聚合物可以是紫外 (UV) 稳定的, 并且理想地还可以是抗冲击改性的。特别理想的 PP- 类聚合物是利用有机稳定剂进行稳定的。PP- 类聚合物可以没有二氧化钛颜料以实现 UV 稳定化, 由此允许使用更少的颜料以实现全光谱颜色中的任何颜色。低分子量和高分子量的受阻胺类型光稳定剂 (HALS) 的组合对于赋予 PP- 类聚合物 UV 稳定化作用是理想的添加剂。商购稳定剂的合适实例包括 IRGASTAB™ FS 811、IRGASTAB™ FS 812 (IRGASTAB 是 Ciba Specialty 化学公司的商标)。特别即想的稳定剂体系包含 IRGASTAB™ FS 301、TINUVIN™ 123 和 CHIMASSORB™ 119 的组合 (TINUVIN 和 CHIMASSORB 是 Ciba Specialty 化学公司的商标)。

[0071] 聚合物组合物可以包含填料, 所述填料包括有机、无机或有机和无机的组合。当填料是有机和无机组分的组合时, 理想的是无机组分占填料的 50wt% 以上, 优选 75wt% 以上。

[0072] 合适的有机填料包括纤维素材料比如木粉、木浆、亚麻和水稻壳。合适的无机填料包括云母、滑石 (包括通常被称作并且作为“滑石”获得的任何材料和等级或其组合)、白垩、二氧化钛、粘土、氧化铝、二氧化硅、玻璃珠、硅灰石、碳酸钙、硫酸镁、硫酸钡、含氧硫到钙 (calcium oxysulfate)、氧化锡、金属粉末、玻璃粉末、颜料、矿物、玻璃、陶瓷、聚合的或碳增强剂填料比如玻璃纤维、云母、滑石、碳纤维、硅灰石、石墨、二氧化硅、碳酸镁、氧化铝、金属纤维、高岭土、碳化硅、玻璃片等。填料可以起很多作用, 包括起着增强阻燃性、在拉伸过程中诱导空化以及提供制品的部分增强的作用。

[0073] 所述方法需要: 在通过固态拉伸模头拉伸聚合物组合物之前, 通过使聚合物组合物达到在拉伸温度范围内的拉伸温度 (T_d) 来调节该聚合物组合物, 所述拉伸温度范围介于聚合物组合物的软化温度 (T_s) 和比 T_s 低 50°C 之间; 然后在保持聚合物组合物在拉伸温度范围之内的同时, 开始拉伸聚合物组合物。

[0074] 理想地, 调节聚合物组合物达到比其 T_s 低至少 5 摄氏度 (°C)、优选至少低 10°C 的拉伸温度。拉伸温度范围可以延伸到比聚合物组合物 T_s 低 20°C 以上, 甚至是低 30°C 以上。如果拉伸温度高于可取向聚合物组合物的 T_s , 则将不发生任何有意义程度的取向。另一方面, 如果由于聚合物组合物在拉伸过程中断裂的风险导致拉伸温度太低, 则缓慢的拉伸速率是必需的。通常地, 拉伸温度比聚合物组合物的 T_s 低 40°C 以下, 以避免聚合物组合物断裂。

[0075] 在调节聚合物组合物至拉伸温度之后, 经由拉伸模头拉伸聚合物组合物。本发明

的固态拉伸方法使用本发明的拉伸模头。聚合物组合物在拉伸工艺过程中沿着拉伸模头的聚合物组合物拉伸路径行进。

[0076] 理想地,拉伸之前的聚合物组合物具有比模头的进口开口小的横截面形状(即,横截面积)。理想地,聚合物组合物的拉伸之前的横截面形状与模头的进口开口基本上成比例并且等于或小于模头的进口开口。聚合物组合物拉伸之前可以具有同时与进口开口和出口开口基本上成比例的横截面形状。优选地,聚合物组合物在拉伸之前的横截面与在离开拉伸模头之后的聚合物组合物横截面基本上成比例。

[0077] 有益的是,使模头和聚合物组合物对齐,使得聚合物组合物最初以在聚合物组合物的横截面周界上的任何两个点接触成型通道内部的成型通道壁,所述两个任何点沿着拉伸方向的相互距离为 5 毫米,优选 4 毫米以下,更优选 3 毫米以下,还更优选 2 毫米以下,甚至更优选 1 毫米以下。最理想地,环绕聚合物组合物的横截面周界的所有点都在沿着拉伸方向的相同点上最初接触成型通道壁。聚合物组合物和模头的这种对齐最佳地诱导拉伸过程中基本上平衡的聚合物运动。

[0078] 少量的未对齐是容许的,并且在模头成型通道长度越长的情况下,更容许。模头成型通道长度越长对聚合物运动重新排列成围绕成型通道中心线的基本上平衡的运动的机会越多。在典型的方法中由于使聚合物组合物向拉伸模头内对齐的能力所致的合理偏差是可允许的。

[0079] 通过适合于经由固态拉伸模头取向聚合物组合物的任何手段,通过固态拉伸模头拉伸聚合物组合物。特别理想的是使用大于 25.4 厘米(10 英寸)/分钟,优选大于 127 厘米(50 英寸)/分钟,更优选大于 254 厘米(100 英寸)/分钟的拉伸速率。更快的拉伸速率提供更有效的生产,以及在聚合物组合物中提供必要应力以达到理想水平的取向。更快的拉伸速率也可以促进填料周围的空化。拉伸速率的上限是未知的。通常地,拉伸速率的上限被限制为在合理拉伸力的情况下可实现的上限。拉伸力应当小于聚合物组合物的拉伸强度以避免使聚合物组合物断裂。典型地,拉伸速率为 30.5 米(1200 英寸)/分钟以下,更典型地为 9 米(360 英寸)/分钟以下。

[0080] 本发明的方法有利于制备尽管拉伸速率变化形状也保持恒定的取向聚合物制品。

[0081] 实施例

[0082] 使用下面的三种拉伸模头中的一种制备实施例和比较例。每一种模头都具有足以适合初始锭料形式的初始聚合物组合物的横截面积和形状的进口开口,所述初始锭料将在下面描述。初始锭料的尺寸使得每一个实施例和比较例具有 4 的标称拉伸比。

[0083] 基本上成比例模头

[0084] 基本上成比例模头(例如,图 1A 和 1B 中的 100)具有如图 1A 和 1B 的矩形成型通道。利用等式 1 的关系确定每一个成型壁会聚的角度。成型壁 10 会聚至出口开口,所述出口开口具有 12.7mm(0.5 英寸)的宽度(即,图 1B 中的 $W_{出口}$)以及 3.175mm(0.125 英寸)的高度(即,图 1A 中的 $H_{出口}$)。跨越通道高度的壁(即,图 1B 中的 θ_w)以 15° 角会聚,从而减小了宽度,而跨越宽度尺寸的壁(即,图 1A 中的 θ_H)的壁以 3.83° 角会聚,从而降低高度尺寸。基本上成比例模头在本发明的范围之内,并且满足等式 1 的关系: $(H/\tan \theta_H) = (W/\tan \theta_w) = 47.4\text{mm}(1.87 \text{ 英寸})$ 。

[0085] 最初聚合物组合物的锭料被碾磨至 2.54cm(1 英寸)宽 $\times$ 0.635cm(0.25 英寸)高

的横截面尺寸,用于通过基本上成比例模头进行拉伸。基本上成比例模头的进口开口具有 1.75cm(0.69 英寸)的高度(图 1A 中的(H_{进口}))和 6.88cm(2.71 英寸)的宽度(图 1B 中的 W_{进口})。

[0086] 绝对模头 (absolute die)

[0087] 绝对模头具有与基本上成比例模头相同的出口开口。然而,当从进口开口移动至出口开口时,成型通道的所有壁以 10° 角会聚。绝对模头诱导轴对称变形,但是在本发明的范围之外。

[0088] 将初始聚合物组合物的锭料碾磨至 1.83cm(0.721 英寸)宽 × 0.879cm(0.346 英寸)高的横截面尺寸,用于通过绝对模头的拉伸。

[0089] 恒定宽度模头

[0090] 恒定宽度模头具有与基本上成比例模头相同的出口开口。然而,成型通道的宽度并没有改变(即,进口开口的宽度为 3.175(0.125 英寸)),同时当从进口开口移动至出口开口时,限定高度的壁以 10° 角会聚。恒定宽度模头诱导轴对称变形,但是在本发明的范围之外。

[0091] 将初始聚合物组合物的锭料碾磨至 1.27cm(0.5 英寸)宽 × 1.27cm(0.5 英寸)高的横截面尺寸,用于通过恒定宽度模头的拉伸。

[0092] 表 1.4 种初始聚合物组合物

[0093]

组合物	聚合物	填料
(a)	成核的聚丙烯-乙烯无规共聚物,具有 0.5wt% 的乙烯组分并且 3 的熔体流动速率(例如,来自陶氏化学公司的 INSPIRE D404.01)	基于总组合物重量为 46wt% 的滑石组合物。该滑石组合物是 50-60wt% 的滑石和 40-50wt% 的中值直径为 16.4 微米的碳酸镁(例如,来自 Luzenac 的 TC-100)
(b)	[与 (a) 相同]	基于总聚合物组合物重量计的 30 wt% 的 80 目松木粉(合适的松木粉可从例如 American Wood Fibers 获得)
(c)	聚丙烯-乙烯无规共聚物,具有 3.2wt% 的乙烯和 1.9 的熔体流动速率(例如,来自陶氏化学公司的 6D83K)	[与 (a) 相同]
(d)	[与 (c) 相同]	[与 (b) 相同]

[0094] 通过下列步骤制备四种初始聚合物组合物(在表 1 中描述作 a、b、c 和 d):使用法瑞尔连续混合器(Farrell Continuous Mixer)(FCM)混合聚合物和填料。通过重量进料器中的标准减量,使聚合物和填料进料成为特定的重量比。将聚合物在 FCM 中熔融并且将填料混合到聚合物基质中,以形成聚合物/填料混合物。将聚合物/填料混合物从 FCM 进料到单螺杆挤出机中,然后通过多孔线料模头以产生许多聚合物/填料混合物的线料。将线料在水下冷却,并且将它们切割成粒料。将粒料再挤出成为横截面比初始聚合物组合物更大的部分(锭料)。将该锭料碾磨成 2.54cm(one 英寸)宽 × 0.635cm(0.25 英寸)高的横截面尺寸,从而提供初始聚合物组合物。在每一个锭料的末端上轧制初始薄片(tab),该薄片在尺寸上比成型通道中的任何点更小,并且比模头的长度长。该薄片延伸穿过模头,用于连接致动器,以将锭料的其余部分拉伸穿过模头。

[0095] 在拉伸穿过拉伸模头之前,将每一个锭料调节至 150°C(比锭料组合物的软化温

度低约 10℃)。通过如下步骤拉伸锭料通过拉伸模头:使初始薄片延伸穿过拉伸模头,利用致动器抓住该薄片,然后利用 205 型号的 MTS 水压试验计牵拉锭料穿过拉伸模头。使锭料位于每一个模头的成型通道的中心。首先缓慢地拉伸锭料以使前缘取向,然后达到规定的拉伸速率。对于四种不同聚合物组合物中的每一种,都使用三种不同的拉伸速率:2.54 厘米/分钟 (cm/min)、25.4cm/min 和 254cm/min。

[0096] 表 2 确定了限定 12 个使用基本上成比例模头的实施例(实施例 1-12)、12 个使用绝对模头的比较例(比较例 A1-A12)和 12 个使用恒定宽度模头的比较例(比较例 B1-B12)的参数组合。

[0097] 表 2

[0098]

基本上成比例模头的实施例	绝对模头的比较例	恒定宽度模头的比较例	聚合物组合物	拉伸速率
1	A1	B1	a	2.54
2	A2	B2	a	25.4
3	A3	B3	a	254
4	A4	B4	b	2.54
5	A5	B5	b	25.4
6	A6	B6	b	254
7	A7	B7	c	2.54
8	A8	B8	c	25.4
9	A9	B9	c	254
10	A10	B10	d	2.54
11	A11	B11	d	25.4
12	A12	B12	d	254

[0099] 最终可测量用于比较的是最终拉伸制品的高度与宽度的比率 (H/W)。目标 H/W 是 0.25 (模头的出口开口的 H/W 为 0.25)。在最终制品中相对于 0.25 的偏离表明最终制品偏离与目标横截面尺寸 (即, 是出口开口的 H/W 比) 完全成比例的程度有多大。

[0100] 表 3 表示每一个实施例和比较例的 H/W 以及每一个相对于 0.25 目标值的百分比

偏离（与目标值的差值除以该目标值，然后乘以 100%）。在括号内的百分比偏离是关于每一个 H/W 值的。注意：在表 3 中的编号相应于基本上成比例模头的实施例编号，它也是绝对模头和恒定宽度模头的没有 A 或 B 前缀的情况下的比较例编号。

[0101] 表 3H/W 值和偏离目标值的百分比

[0102]

编号	基本上成比例模头（编号=实施例编号）	绝对模头（编号=少 A 前缀 的比较例）	恒定宽度模头（编号=少 B 前缀 的比较例）
1	0.255 (2%)	0.248 (1%)	0.259 (4%)
2	0.256 (2%)	0.260 (4%)	0.262 (5%)
3	0.248 (1%)	0.271 (8%)	0.284 (14%)
4	0.253 (1%)	0.260 (4%)	0.303 (21%)
5	0.252 (1%)	0.276 (10%)	0.314 (26%)
6	0.249 (0%)	0.282 (13%)	0.362 (45%)
7	0.251 (0%)	0.258 (3%)	0.246 (2%)
8	0.250 (0%)	0.268 (7%)	0.255 (2%)
9	0.247 (1%)	0.279 (12%)	0.263 (5%)
10	0.252 (1%)	0.266 (6%)	0.290 (16%)
11	0.253 (1%)	0.286 (14%)	0.302 (21%)
12	0.257 (3%)	0.284 (14%)	0.318 (27%)

[0103] 实施例 1-12 说明，对于宽范围的聚合物组合物，经由基本上成比例模头使拉伸速率在两个数量级的内变化导致相对于目标形状的百分比偏离为 3% 以下。在全部的两个数量级拉伸速率变化内，最终制品形状保持与目标形状基本上成比例（即，经历 5% 偏差以下）。在两个数量级的拉伸速率范围内，该形状还保持彼此基本上成比例（即，经历 5% 偏差以下）。因此，本发明的基本上成比例模头相对于宽范围的拉伸速率和聚合物组合物提供了一致的制品形状，即与聚合物组合物拉伸路径在模头的出口开口处的横截面基本上成比例的一致形状。

[0104] 相反，当拉伸速率跨越两个数量级时，绝对模头和恒定宽度模头都没有提供保持基本上成比例的取向制品，因为当每一种聚合物组合物的拉伸速率改变时，它们全都产生相对于目标形状超过 5% 的偏离。当经由绝对模头或恒定宽度模头取向时，拉伸速率的变化对于制品形状具有显著（大于 5% 偏差）的影响。

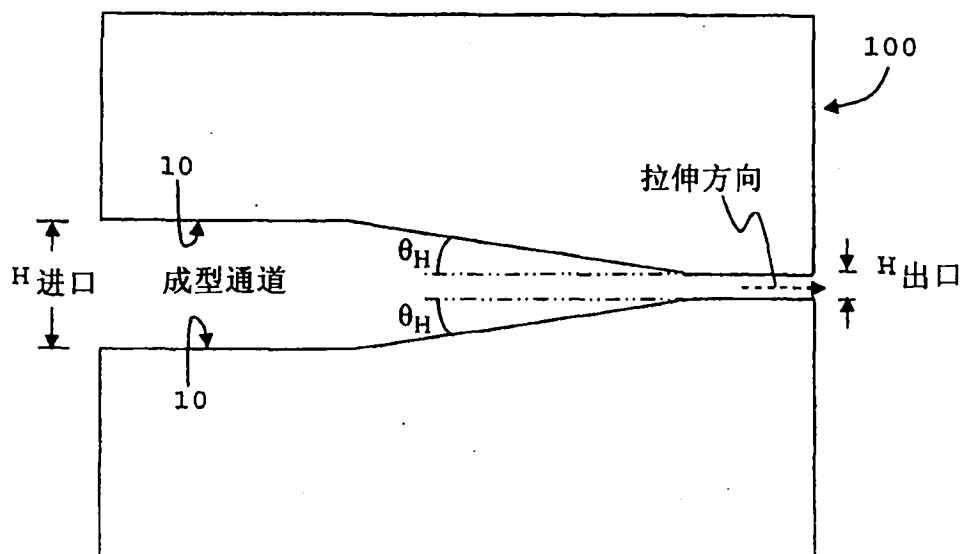


图 1A. 沿着成比例模头的宽度尺寸的剖视图

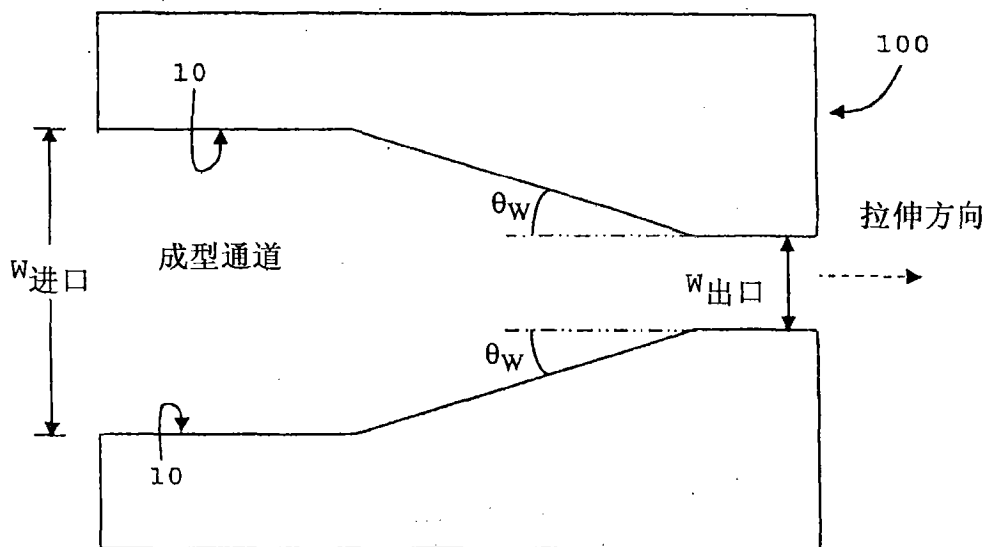


图 1B. 沿着成比例模头的高度尺寸的剖视图