



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107614237 B

(45)授权公告日 2020.02.25

(21)申请号 201680032199.3

(22)申请日 2016.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107614237 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(30)优先权数据
62/158,327 2015.05.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/031497 2016.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/179592 EN 2016.11.10

(73)专利权人 弗纳技术股份有限公司
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 M·麦克劳德 M·帕特卡
J·蒂皮特 R·麦克唐纳

(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 康健 王思琪

(51)Int.Cl.
B29C 48/00(2019.01)
B29C 48/07(2019.01)
B29C 51/00(2006.01)
C08F 10/02(2006.01)
C08F 110/02(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 101535030 A,2009.09.16,
US 2004/0019155 A1,2004.01.29,
CN 101573221 A,2009.11.04,
CN 103635525 A,2014.03.12,
CN 101772540 A,2010.07.07,全文.

审查员 杨建勇

权利要求书3页 说明书46页 附图13页

(54)发明名称

优异的片材挤出热成形性能的聚乙烯

(57)摘要

形成热成形制品的方法可以包括熔融挤出聚乙烯以形成挤出片材。挤出之后的聚乙烯的流变宽度参数相对于挤出之前的聚乙烯的流变宽度参数可以改变不超过约5%。可以使挤出片材在模具内热成形,以形成热成形制品。在热成形过程中,可以使挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸。可以从模具中收回热成形制品。聚乙烯可具有0.20-0.40的流变宽度参数、多峰分子量分布、5-18的多分散性(Mw/Mn)、变化范围为0.940-0.970g/cc的密度,可表现出拉伸应变硬化,或其组合。

1. 一种方法,包括:

熔融挤出包括0.20-0.40的流变宽度参数、多峰分子量分布、以及7-8的 M_z/M_w 、8-12的 M_w/M_n 的多分散性的聚乙烯以形成挤出片材,其中,挤出之后的所述聚乙烯的流变宽度参数相对于挤出之前的所述聚乙烯的流变宽度参数改变不超过约5%;

在模具内使所述挤出片材热成形,以形成热成形制品,其中在所述挤出片材的热成形过程中使所述挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸;以及

从所述模具收回所述热成形制品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯是包括根据ASTM D792所测定的范围为0.940-0.970g/cc的密度的高密度聚乙烯(HDPE)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括1000Pa·sec至50000Pa·sec的零剪切粘度。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括0.001秒至0.1秒的弛豫时间。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括20-30kJ/mol的活化能(E_a)。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM-D-1238在190°C和21.6kg的负荷下所测定的大于50g/10min的高负荷熔融指数(HLMI)。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D-1238在190°C和2.16kg的负荷下所测定的0.5-8.0dg/min的 MI_2 。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的小于50,000g/mol的峰值分子量(M_p)。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的50,000-200,000g/mol的重均分子量(M_w)。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的1,000-30,000g/mol的数均分子量(M_n)。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的500,000-3,000,000g/mol的z均分子量(M_z)。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括双峰分子量分布。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D-3418通过差示扫描量热法(DSC)所测定的100°C至135°C的结晶温度。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D-3418通过差示扫描量热法(DSC)所测定的170-215J/g的结晶焓。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D-3518所测定的大于40的剪切响应。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D638所测定的160,000-220,000psi的拉伸模量。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D638所测定的范围为3500-5000psi的屈服抗拉强度。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D638所测定的大于3000psi的断裂抗拉强度。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D638所测定的范围为

3%-10%的屈服伸长率。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括根据ASTM D-1693条件B,F50所测定的大于30小时的耐环境应力开裂性(ESCR)。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括各自根据ASTM D-6290测定的小于1的黄度指数、60-90的色度L、小于2的色度a和小于2的色度b。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述聚乙烯的12密耳流延片材的双轴拉伸过程中,所述流延片材包括:0-70psi的双轴有效刚度、0-10psi的双轴有效屈服应力、0-10psi的双轴有效极限应力以及0-40%的双轴有效屈服峰值应变。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述聚乙烯的12密耳流延片材包括根据ASTM D638所测定的4000-6000psi的最大拉伸应力。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯的12密耳流延片材包括20-60%的纵向上的收缩率和-10%至10%的横向上的收缩率。

25. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包括应变硬化。

26. 根据权利要求1所述的方法,其中所述挤出片材是单层挤出片材或多层挤出片材。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯包含一种或多种选自成核剂、澄清剂、抗氧化剂、着色剂、UV吸收剂、稳定剂和加工助剂的添加剂。

28. 一种热成型制品,由权利要求1所述的方法制成。

29. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括食品容器或包装、炊具、过滤器、虹吸管、非食品储存容器、整理器、个人护理产品、家具、家具构件、建筑材料或建筑物容器构件。

30. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括家庭用品。

31. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括盘子、杯子、档案柜、橱柜抽屉、手提袋、硬包装、瓶子或罐子。

32. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括量杯或毛衣箱。

33. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括通用存储装置。

34. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括酸奶容器、松软干酪容器、黄油容器或意大利面沙拉容器。

35. 根据权利要求28所述的热成型制品,其中所述热成型制品包括浸渍容器或涂抹容器。

36. 一种方法,包括:

熔融挤出包括多峰分子量分布、根据ASTM D792测定的范围为0.940-0.970g/cc的密度、拉伸应变硬化、以及7-8的Mz/Mw、8-12的Mw/Mn的多分散性的聚乙烯,以形成挤出片材;

在模具内使所述挤出片材热成型以形成热成型制品,其中在所述挤出片材的热成型过程中,使所述挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸;以及

从所述模具收回所述热成型制品。

37. 一种方法,包括:

熔融挤出包括0.20-0.40的流变宽度参数、根据ASTM D792测定的范围为0.940-0.970g/cc的密度、以及7-8的Mz/Mw、8-12的Mw/Mn的多分散性的聚乙烯,以形成挤出片材,其中,挤出之后的所述聚乙烯的流变宽度参数相对于挤出之前的所述聚乙烯的流变宽度参

数改变不超过约5%；

在模具内使所述挤出片材热成形以形成热成形制品，其中在所述挤出片材的热成形过程中，使所述挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸；以及

从所述模具收回所述热成形制品。

优异的片材挤出热成形性能的聚乙烯

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年5月7日提交的美国临时申请第62/158,327号的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的实施方案一般涉及用于片材挤出热成形的聚合物、片材挤出热成形的方法以及通过片材挤出热成形而形成的制品。

背景技术

[0004] 传统上,在挤出片材的热成形过程中,挤出片材在低于其熔融温度的温度下变形,从而在模具内将挤出片材成形为最终期望的形状。在挤出片材的热成形过程中,可能发生挤出片材的固态拉伸。热成形的挤出片材可用于生产各种制品,例如容器。

[0005] 发明概述

[0006] 本公开提供了一种方法。所述方法包括熔融挤出表现出0.20-0.40的流变宽度参数、多峰分子量分布以及5-18的多分散性 (M_w/M_n) 的聚乙烯,以形成挤出片材。挤出之后的聚乙烯的流变宽度参数相对于挤出之前的聚乙烯流变宽度参数改变不超过约5%。该方法包括在模具内使挤出的聚乙烯片材热成形。在挤出片材的热成形过程中,使挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸。该方法包括从模具中收回热成形制品。

[0007] 本公开提供了通过以下方法形成的热成形制品,所述方法包括熔融挤出表现出0.20-0.40的流变宽度参数、多峰分子量分布以及5-18的多分散性 (M_w/M_n) 的聚乙烯,以形成挤出片材,在模具内使挤出的聚乙烯片材热成形,并从模具收回热成形制品。挤出之后的聚乙烯的流变宽度参数相对于挤出之前的聚乙烯的流变宽度参数改变不超过约5%。在挤出片材热成形过程中,使挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸。

[0008] 本公开提供了一种方法。所述方法包括熔融挤出表现出多峰分子量分布、根据ASTM D792测定的变化范围为0.940-0.970g/cc的密度以及拉伸应变硬化的聚乙烯,以形成挤出片材。该方法包括使挤出片材在模具内热成形,以形成热成形制品。在挤出片材的热成形过程中,使挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸。该方法包括从模具收回热成形制品。

[0009] 本公开提供了一种方法,该方法包括熔融挤出表现出0.20-0.40的流变宽度参数、5-18的多分散性 (M_w/M_n) 以及根据ASTM D792测定的变化范围为0.940-0.970g/cc的密度的聚乙烯,以形成挤出片材。相对于挤出之前的聚乙烯的流变宽度参数,在挤出之后聚乙烯的流变宽度参数可以改变不超过约5%。该方法包括使挤出的片材在模具内热成形,以形成热成形制品。在挤出片材的热成形过程中,使挤出片材经受一个或多个方向上的固态拉伸。该方法包括从模具收回热成形制品。

附图说明

[0010] 当与附图一起阅读时,根据以下详细描述会理解本公开的内容。需要强调的是,按照行业的标准做法,各种特征不一定是按比例绘制的。实际上,为了讨论的清楚起见,各种特征的尺寸可以任意增加或减小。

[0011] 图1是实施例1的树脂的分子量相对于百分比面积的图示。

[0012] 图2是实施例1的树脂的分子量相对于百分比面积的图示。

[0013] 图3是实施例3的流延片材的流延片材密度相对于流延片材厚度的图示。

[0014] 图4是实施例3的流延片材的再结晶温度相对于流延片材厚度的图示。

[0015] 图5是实施例3的流延片材的流延片材拉伸刚度相对于流延片材厚度的图示。

[0016] 图6是实施例3的流延片材的流延片材拉伸屈服强度相对于流延片材厚度的图示。

[0017] 图7是实施例3的流延片材的流延片材收缩率相对于流延片材厚度的图示。

[0018] 图8是实施例3的流延片材的储存和损耗模量相对于温度的图示。

[0019] 图9是根据实施例3的流延片材的相位滞后 ($\tan\delta$) 切线相对于温度 ($^{\circ}\text{C}$) 的图示。

[0020] 图10是实施例5的流延片材的最大有效应力相对于受控制的烘箱温度的图示。

[0021] 图11是实施例5的流延片材的最大有效应力相对于测量的表面温度的图示。

[0022] 图12是实施例5的流延片材的最大有效应力相对于估计的平均片材温度的图示。

[0023] 图13是实施例6的流延片材的最大有效应力相对于所施加的应变速率的图示。

[0024] 发明详述

[0025] 现在将提供详细的描述。以下公开包括具体实施方案、变形 (version) 以及实例,但是本公开不限于这些实施方案、变形或实例,包括这些实施方案、变形或实例以使本领域普通技术人员在结合本申请中的信息与现有信息和技术时能够做出和使用本公开。另外,本公开可以在各种实例中重复附图标记和/或字母。这种重复是出于简单和清楚的目的,并且本身并非指定所讨论的各种实例和/或配置之间的关系。

[0026] 下文显示了本文使用的各种术语。在下文没有定义权利要求中使用的术语的情况下,应当给予其相关领域的人员已经给予其的最广泛的定义,如印刷出版物和授权专利中所反映的那样。此外,除非另外指明,否则本文所述的所有化合物可以是取代的或未取代的,并且化合物的列表包括其衍生物。

[0027] 此外,下文明确地陈述了各种范围和/或数值限制。应该认识到,除非另有说明,否则端点是可以互换的。在明确指出数值范围或限制的情况下,这样的表达范围或限制应理解为包括落在明确陈述的范围或限制内的类似幅度的迭代范围或限制(例如,从约1到约10包括2、3、4等;大于0.10包括0.11、0.12、0.13等)。

[0028] 本公开的某些实施方案涉及由聚乙烯形成制品的方法。本文所用的“聚乙烯”是指用于形成制品的聚乙烯。例如但不限于,聚乙烯可以是在齐格勒-纳塔催化剂存在的情况下被催化的聚乙烯(齐格勒-纳塔催化的聚乙烯)、在单位点催化剂如茂金属催化剂存在的情况下被催化的聚乙烯(茂金属催化的聚乙烯)或在铬基催化剂存在的情况下被催化的聚乙烯(铬催化的聚乙烯)。例如,聚乙烯可以在催化剂存在下在多种方法中的任何一种中形成,所述方法包括但不限于液相、气相、浆液相、凝集相、高压方法或其组合。

[0029] 流变宽度是聚合物树脂的弛豫时间分布的函数,而树脂的弛豫时间分布又是树脂分子结构的函数。流变宽度参数可以利用改进的Carreau-Yasuda (CY) 模型,通过拟合使用

线性-粘弹性动态振荡频率扫描实验产生的流动曲线,假设Cox-Merz规则来实验确定,

$$[0030] \quad \eta = \eta_B [1 + (\lambda \dot{\gamma})^\alpha]^{(n-1/\alpha)},$$

[0031] 其中:

[0032] η = 粘度 (Pa·s);

[0033] $\dot{\gamma}$ = 剪切率 (1/s);

[0034] α = 流变宽度参数 [描述牛顿特性与幂律特性之间过渡区宽度的CY模型参数];

[0035] λ = 弛豫时间 sec (秒) [描述过渡区域的时间位置的CY模型参数];

[0036] η_B = 零剪切粘度 (Pa·s) [定义牛顿平台的CY模型参数]; 以及

[0037] n = 幂律常数 [定义高剪切率区域最终斜率的CY模型参数]。

[0038] 为了便于模型拟合,可以将幂律常数 (n) 保持为定值 ($n=0$)。

[0039] 在某些实施方案中,聚乙烯表现出的零剪切粘度 (ZSV) 可以为 1000 Pa·sec 至 50000 Pa·sec, 2000 Pa·sec 至 40000 Pa·sec, 3000 Pa·sec 至 30000 Pa·sec, 4000 Pa·sec 至 20000 Pa·sec, 5000 Pa·sec 至 10000 Pa·sec, 6000 Pa·sec 至 9000 Pa·sec, 或 7000 Pa·sec 至 8000 Pa·sec。

[0040] 聚乙烯所表现出的弛豫时间可以为 0.001 秒至 0.1 秒, 0.005 秒至 0.09 秒, 0.009 秒至 0.05 秒, 0.01 秒至 0.1 秒, 0.008 秒至 0.01 秒, 0.009 秒至 0.0099 秒, 或者 0.0093 秒至 0.0097 秒。

[0041] 聚乙烯所表现出的流变宽度参数可以为 0.20-0.40, 或 0.25-0.35, 或 0.27-0.33, 或 0.29-0.31。

[0042] 聚乙烯所表现出的活化能 (E_a) 可以为 20-30 kJ/mol, 22-28 kJ/mol 或 24-26 kJ/mol。如本文所用,按美国专利 6,777,520 所述,测定熔融温度 190°C 的 ZSV、弛豫时间、流变宽度参数以及活化能。

[0043] 在某些实施方案中,当经受固态拉伸时,聚乙烯可以表现出热稳定性和良好的可加工性。例如但不限于,当使聚乙烯进行单通道或多通道挤出测试时,聚乙烯的热稳定性可以通过聚乙烯流变宽度参数的改变来表现。例如,在多通道挤出中,使聚合物树脂多次、依次通过挤出机。在不受理论束缚的情况下,据信使聚合物树脂通过挤出机模拟聚合物树脂的加速老化,这是由于聚合物树脂在挤出过程中遇到的高压和高温所致。而且,在不受理论束缚的情况下,据信使聚合物树脂通过挤出机模拟在片材挤出热成形中聚合物再研磨修剪的再处理。在这种挤出测试的每一次通过中,可以在约 250°C 的温度下将聚乙烯挤出槽或模。相对于聚乙烯在约 250°C 的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的流变宽度参数,在约 250°C 的温度下挤出槽或模之后,聚乙烯的流变宽度参数可以改变不超过约 5%, 或 4%, 或 3% 或 2%。例如,如果在挤出之前流变宽度参数为 0.30, 则挤出之后流变宽度参数改变 5% 将导致挤出之后流变宽度参数为 0.315 或 0.285。在一些实施方案中,在约 250°C 的温度下挤出槽或模头 1、2、3、4 或 5 次之后的聚乙烯的流变宽度参数相对于在约 250°C 温度下通过槽或模头进行任何挤出之前的聚乙烯的流变宽度参数可以改变不超过约 5%, 或 4%, 或 3%, 或 2%。

[0044] 在某些实施方案中,在聚乙烯于约 250°C 的温度下挤出挤出机的槽或模头 1、2、3、4 或 5 次之后,聚乙烯所表现出的 ZSV 可增加或减少。例如但不限于,相对于聚乙烯在约 250°C 的温度下通过挤出机的槽或模头进行任何挤出之前的聚乙烯 ZSV,在聚乙烯于约 250°C 的温

度下挤出挤出机的槽或模头1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的ZSV可以改变小于10%,小于8%,或小于6%。

[0045] 在某些实施方案中,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯所表现出的弛豫时间可增加或减少。例如但不限于,相对于聚乙烯在约250°C的温度下通过挤出机的槽或模进行任何挤出之前的聚乙烯弛豫时间,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯所表现出的弛豫时间可以改变小于10%,小于8%,或小于4%。

[0046] 在某些实施方案中,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯所表现出的活化能(E_a)可以降低。例如但不限于,相对于聚乙烯在约250°C的温度下通过挤出机的槽或模进行任何挤出之前的聚乙烯的活化能(E_a),在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯所表现出的活化能(E_a)可以改变小于5%,小于3%,或小于2%。

[0047] 在某些实施方案中,聚乙烯是高密度聚乙烯(HDPE)。根据ASTM D792所测定的HDPE的密度可以为0.940-0.970g/cc,0.950-0.962g/cc,或0.958-0.959g/cc。

[0048] 在某些实施方案中,根据ASTM-D-1238在190°C下和21.6kg的负荷下所测定的聚乙烯的高负荷熔融指数(HLMI)大于50g/10min(分钟),大于60g/10min,大于70g/10min,大于80g/10min,大于90g/10min,大于100g/10min,大于115g/10min,大于120g/10min,大于125g/10min,大于130g/10min,小于135g/10min,从50g/10min至135g/10min,从125g/10min至133g/10min,124-128g/10min,125-127g/10min,或约126g/10min。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250°C的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的HLMI,在约250°C的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的HLMI可以改变不超过约5%,或4%,或3%,或2%,或1%。

[0049] 根据ASTM D-1238在190°C和2.16kg的负荷下所测定的聚乙烯的MI₂可以为0.5-8.0dg/min,0.1-5.0dg/min,1.0-5.0dg/min,1.5-3.0dg/min,2.2-2.5dg/min,2.3-2.4dg/min,或约2.3dg/min。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250°C的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的MI₂,在约250°C的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的MI₂可以改变不超过约5%,或4%,或3%。

[0050] 在一些实施方案中,在聚乙烯在挤出机中进行任何挤出之前,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-6290所测定的黄度指数(YI)可小于1,从小于0至-5,从-1.5至-2.5,或约-2。在某些实施方案中,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,YI可以增加。例如但不限于,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,根据ASTM D-6290所测定的YI的变化范围可以为-1.5至3,或-1至2.5,-0.5至2.0,0至1.5,或0.5至1。

[0051] 在一些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-6290所测定的“色度L(Color L)”可以为60-90、75-85、80-82,大于80,或约80。在某些实施方案中,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,色度L可降低。例如但不限于,在聚乙烯于约250°C的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,根据ASTM D-6290所测定的色度L可以小于80,或者可以在60-85、70-80、73-79、74-78或75-77的范围内变动。

[0052] 在一些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-6290所测定的“色度a(Color

a)”可以小于2,小于0,从0至-4,从-1至-1.5,或约-1。在某些实施方案中,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,色度a可以增加或降低。例如但不限于,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,根据ASTM D-6290所测定的色度a可小于2,小于0,从0到-4,从-1.0到-1.5,或从-1.0到-1.3。

[0053] 在一些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-6290所测定的“色度b(Color b)”可以小于2,从-0.5至4,从0至-1,从-0.1至-0.5,从-0.2至-0.4,或约0。在某些实施方案中,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,色度b可以增加。例如但不限于,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,根据ASTM D-6290所测定的色度b可以大于-1,从-1至2,从-0.5至1.5,或从0至1。

[0054] 如同通过凝胶渗透色谱法(GPC)所测定的,聚乙烯的峰值分子量(M_p)可小于50,000g/mol,小于40,000g/mol,或大于30,000g/mol到小于35,000g/mol。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的 M_p ,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的 M_p 可以改变不超过约5%,或4%,或3%。

[0055] 如同通过GPC所测定的,聚乙烯的数均分子量(M_n)可以为1,000-30,000g/mol、2,000-20,000g/mol、4,000-15,000g/mol、7,000-12,000g/mol,或10,000-11,000g/mol。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的 M_n ,在约250℃温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的 M_n 可以改变不超过约5%,或4%,或3%,或2%。

[0056] 如同通过GPC所测定的,聚乙烯的重均分子量(M_w)可以为50,000-200,000g/mol、60,000-160,000g/mol、70,000-130,000g/mol、80,000-120,000g/mol、90,000-110,000g/mol,或者100,000-110,000g/mol。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的 M_w ,在约250℃温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的 M_w 可以改变不超过约5%,或4%,或3%或2%。

[0057] 如同通过GPC所测定的,聚乙烯的z均分子量(M_z)可以为500,000-3,000,000g/mol、600,000-2,000,000g/mol、700,000-1,000,000g/mol、710,000-800,000g/mol、720,000-780,000g/mol、730,000-770,000g/mol,或740,000-760,000g/mol。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过狭槽或模进行任何挤出之前的 M_z ,在约250°的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的 M_z 可以改变不超过约5%,或4%或3%。

[0058] 在某些实施方案中,聚乙烯的多分散性(M_w/M_n)可以为5-18、6-14、7-13、8-12、9-11或9-10。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过狭槽或模进行任何挤出之前的多分散性,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后的聚乙烯多分散性可以改变不超过约5%,或4%,或3%,或2%,或1%。在一些实施方案中,聚乙烯表现出的 M_z/M_w 可以例如5-10,或6-9,或7-8。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过狭槽或模进行任何挤出之前的 M_z/M_w ,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯的 M_z/M_w 可以改变不超过约5%,或4%,或3%,或2%,或1%。

[0059] 在某些实施方案中,聚乙烯表现出单峰分子量分布。在其他实施方案中,聚乙烯表现出多峰分子量分布,例如双峰分子量分布。

[0060] 在某些实施方案中,聚乙烯的压缩模塑样品表现出的断裂抗拉强度(psi)大于聚乙烯的压缩模塑样品表现出的屈服抗拉强度(psi)。在不受理论束缚的情况下,据信与聚乙

烯屈服抗拉强度相比,提高的断裂抗拉强度标志着聚乙烯应变硬化(例如,拉伸应变-硬化)的能力。如本文所用,“应变-硬化”是指由于材料或制品的塑性变形而导致所述材料或制品(例如,聚乙烯、挤出片材或热成形制品)的强度(例如,抗拉强度)增加。如本文所用,“拉伸应变硬化”是指由于材料或制品的拉伸塑性变形而导致所述材料或制品(例如聚乙烯,挤出片材或热成形制品)的抗拉强度增加。可以根据ASTM D638测定断裂抗拉强度和屈服抗拉强度。

[0061] 在一些实施方案中,聚乙烯的压缩模塑样品所表现出的根据ASTM D-3518所测定的剪切响应可大于40、大于45、大于50、大于55、40-70、50-60、52-58、54-56或55。在某些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的熔融片(molten plaque)的剪切响应,在约250℃的温度下挤出槽或模之后,聚乙烯熔融片的剪切响应可以改变不超过约10%,或7%,或6%。在一些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的熔融片的剪切响应,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯熔融片的剪切响应可以改变不超过约10%,或7%,或6%。

[0062] 在一些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-1693条件B,F50所测定的耐环境应力开裂性(ESCR)可大于30小时、大于50小时、大于60小时、大于70小时、大于80小时、大于90小时、大于90小时、大于100小时,或为45-80小时。在一些实施方案中,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,ESCR可增加或减少。例如但不限于,相对于任何挤出之前的聚乙烯的ESCR,在聚乙烯于约250℃的温度下挤出挤出机的槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯ESCR可以改变为10-50%、20-40%或20-25%。

[0063] 在一些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-3418D,通过差示扫描量热法(DSC)所测定的结晶温度可以为约100℃至135℃,或110℃至125℃,115℃至120℃,或117.0-118.0℃。在某些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的结晶温度,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯结晶温度可以改变小于2℃,或为0.6-1℃,或为0.8-1℃。在一些实施方案中,在测试聚乙烯的结晶温度之后,可再次测试聚乙烯以测定聚乙烯的第二熔融温度。在某些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-3418D,通过差示扫描量热法(DSC)所测定的第二熔融温度可以为约125℃至135℃,或130℃至134℃,或132℃至133℃。在某些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的第二熔融温度,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯第二熔融温度可以改变小于1℃、小于0.7℃,或为0.1-0.6℃。

[0064] 在某些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-3418D,通过DSC所测定的结晶焓可以为170-215J/g、195-205J/g、198-202J/g或199.0-201.5J/g。在某些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的结晶焓,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯结晶焓可以改变小于2%、小于1%,或为0-1%。在一些实施方案中,在测试聚乙烯的结晶焓之后,可再次测试聚乙烯以测定聚乙烯的第二熔融焓。在某些实施方案中,聚乙烯所表现出的根据ASTM D-3418D,通过通过差示扫描量热法(DSC)所测定的第二熔融焓可以为约170℃至215℃,或200℃至205℃,或203℃至204℃。在某些实施方案中,相对于聚乙烯在约250℃的温度下通过槽或模进行任何挤出之前的第二熔融焓,在约250℃的温度下挤出槽或模1、2、3、4或5次之后,聚乙烯第二熔融焓可以改变

小于2%，小于1.5%，或为1-2%。

[0065] 在某些实施方案中，聚乙烯的压缩模塑样品所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为160,000-220,000psi, 185,000-200,000psi, 或190,000-195,000psi, 或约194,000psi。在一些实施方案中，根据ASTM D638所测定的12密耳(mil)聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的拉伸模量可以为170,000-200,000psi, 180,000-190,000psi, 或约186,000psi。在一些实施方案中，12密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为160,000-200,000psi, 或170,000-180,000psi, 或约175,000psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为180,000-210,000psi, 200,000-207,000psi, 或约205,000psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为190,000-200,000psi, 或193,000-197,000psi, 或约195,000psi。在一些实施方案中，20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为210,000-220,000psi, 213,000-217,000psi, 或约215,000psi。在一些实施方案中，20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸模量可以为190,000-200,000psi, 或192,000-198,000psi, 或约197,000psi。

[0066] 在一些实施方案中，聚乙烯的压缩模塑样品所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为3500-5000psi, 或3800-4500psi, 或4000-4400psi, 或4250-4350psi, 或约4300psi。在一些实施方案中，12密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为3900-4000psi, 或3950-3970psi, 或约4000psi。在一些实施方案中，聚乙烯的12密耳流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为3700-3800psi, 或3720-3760psi, 或约3700psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为4000-4150psi, 或4050-4100psi, 或约4100psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为3800-3900psi, 或3820-3890psi, 或约3800psi。在一些实施方案中，20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为4050-4250psi, 或4100-4200psi, 或约4100psi。在一些实施方案中，20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服抗拉强度的变化范围可以为3800-4100psi, 或3900-4000psi, 或约4000psi。

[0067] 在一些实施方案中，聚乙烯的压缩模塑样品所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度可以大于3000psi, 或范围为3000-8000psi, 或4100-4500psi, 或4200-4400psi, 或者4300-4350psi, 或约4300psi。在一些实施方案中，12密耳聚乙烯流延片材纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度的变化范围可以为4000-7000psi, 5000-6000psi, 或约5000psi。在一些实施方案中，12密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度的变化范围可以为3000-5000psi, 或3050-4050psi, 或约4300psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度的变化范围可以为4000-6000psi, 或4050-5050psi, 或约5000psi。在一些实施方案中，16密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度的变化范围可以为3000-5000psi, 或3500-4500psi, 或约

4400psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的拉伸断裂强度的变化范围可以为3000-5000psi,或3500-4500psi,或约3600psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的断裂抗拉强度的变化范围可以为3000-5000psi,或3500-4500psi,或约4000psi。

[0068] 在一些实施方案中,聚乙烯的压缩模塑样品所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为3-10%,或4-8%,或6-6.5%。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为4-5%、4.2-4.8%,或约4.8%。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为4.5-5.5%、4.7-5.3%,或约5.2%。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为4.5-5.5%、4.8-5.2%,或约5.1%。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为5-6%、5.3-5.7%,或约5.6%。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为4.5-5.5%、4.7-5.3%,或约5.2%。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的屈服伸长率可以为5-7%、5.5-6.5%,或约6%。

[0069] 在某些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力可以为4000-6000psi、4500-5500psi,或约5100psi。在某些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力为3000-5000psi、3500-4500psi,或约4300psi。在某些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力为4000-6000psi、4500-5500psi,或约5000psi。在某些实施方案中,聚乙烯的16密耳流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力为3000-5000psi、3500-4500psi,或约4400psi。在某些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力为4000-6000psi、4500-5500psi,或4500psi。在某些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的根据ASTM D638所测定的最大拉伸应力为3000-5000psi、3500-4500psi,或约4300psi。

[0070] 在某些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的收缩率可以为20-60%、30-50%,或约46%。在某些实施方案中,的12密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的收缩率可以为-10至10%,-5至5%,或约-1%。在某些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的收缩率可以为20-60%、30-50%,或约38%。在某些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的收缩率可以为0-10%,3-7%,或约1%。在某些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在纵向上所表现出的收缩率可以为20-60%,25-45%,或约28%。在某些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在横向上所表现出的收缩率可以为0-10%,3-7%,或约1%。

[0071] 在某些实施方案中,该方法包括用聚乙烯代替聚丙烯形成热成形制品。聚乙烯可以是表现出与通常用于片材挤出热成形的聚丙烯相同、类似或基本类似的熔融指数(MI₂)和熔体流变学的聚乙烯,因此允许以可行的生产率在商业上将聚乙烯加工成热成形制品。与聚丙烯相比,聚乙烯通常具有更宽的再循环流(recycling stream),与聚丙烯的片材挤出热成形相比,这可有助于市场接受度和商业效用。

[0072] 在某些实施方案中,聚乙烯包括一种或多种添加剂。例如,一种或多种添加剂可以包括成核剂、澄清剂、抗氧化剂、着色剂、UV吸收剂、稳定剂或加工助剂。成核剂可以是本领域技术人员已知的用于修饰烯烃基聚合物的任何成核剂。例如但不限于,成核剂是金属盐,例如可从Milliken Chemical商购的HYPERFORM[®] HPN-20E。适用于本文的其他添加剂包括,例如但不限于稳定剂,如购自BASF[™]的IRGANOX[®] B-215、IRGANOX[®] 168和IRGANOX[®] 1010;硬脂酸钙;抗氧化剂,例如购自ADDIVANT[™]的ULTRANOX[®] 627AV;以及加工助剂,例如可从DUPONT[®]获得的VITON[®] Free Flow SAR-7468和VITON[®] Z110。IRGANOX[®] B-215是67wt% IRGANOX[®] 168和33wt% IRGANOX[®] 1010的混合物。在某些实施方案中,聚乙烯不包括添加剂。在某些实施方案中,聚乙烯不包括成核剂。

[0073] 该方法可以包括使由聚乙烯形成的初始制品热成形。例如但不限于,初始制品可以是由聚乙烯形成的挤出片材或薄膜。使初始制品热成形可包括使初始制品经受热、真空或压力或其组合以将初始制品转变成热成形制品。例如但不限于,可以将初始制品放入模具中。可以使模具内的初始制品经受热、真空或压力或其组合,从而使得初始制品与模具内壁的形状一致。在一些实施方案中,初始制品可以在被放置在模具中之前被加热。然后可以将加热的初始制品放入模具中,模具可以在初始制品上被闭合,然后可以将真空或压力施加到模具上。将真空或压力施加到模具内的加热的初始制品上,使得初始制品符合模具内部的形状,从而形成热成形制品。

[0074] 在某些实施方案中,该方法可以包括在形成初始制品后使初始制品热成形。在一些实施方案中,初始制品通过挤出形成。在这样的实施方案中,该方法可以是包括至少两个步骤的片材挤出热成形方法。例如但不限于,片材挤出热成形可以包括熔融挤出聚乙烯以形成初始制品,然后使初始制品热成形,以形成热成形制品。在一些实施方案中,初始制品的形成可以包括将熔融聚乙烯挤出槽或模,以形成挤出片材。熔融聚乙烯的挤出可发生于例如150℃至275℃、160℃至250℃、175℃至225℃、200℃至215℃、250℃至260℃的温度范围内。然后如本文所述,可以在模具中使挤出的片材热成形。例如,可以将熔融聚乙烯挤出具有一个或多个孔的槽或模,所述一个或多个孔的排列使得形成包括一层或多层的挤出片材。在某些实施方案中,挤出片材的厚度的变化范围可以为约10-100密耳,12-20密耳,12-16密耳,或16-20密耳。在一些实施方案中,多层挤出片材的每一层的厚度的变化范围可以为约0.5-90密耳,1.5-30密耳,2-25密耳,或5-20密耳。在一些实施方案中,熔融聚乙烯可以作为可用于形成流延片材或定向片材的熔融片通过槽或模离开。例如但不限于,熔融片可以通过槽或模离开,并且被单轴或双轴拉伸,同时被吸收到冷却辊上,在那里受到冷却以产生铸造膜。

[0075] 在某些实施方案中,使初始制品热成形即是使初始制品经受固态拉伸。例如但不限于,在挤出以形成挤出的聚乙烯片材之后,可以将挤出片材冷却至固态,例如通过淬火。然后可以重新加热冷却的、挤出的聚乙烯片材并使之在模具内热成形。在热成形过程中,使挤出片材经受热、真空或压力或其组合使得挤出片材与模具内部的形状一致。在挤出片材与模具内部形状一致的过程中,挤出片材可以经受一个或多个方向上的固态拉伸,由此由挤出片材形成固态拉伸的热成形制品。在一些实施方案中,可以以25%/s或更大,或50%/s

或更大,或100%/s或更大,或200%/s或更大,或者400%/s或更大,6%/s至1000%/s的应变速率对挤出的片材进行固态拉伸(单轴或双轴)。在某些实施方案中,可以以2×2或更大,3×3或更大,4×4或更大,或2×2至4的拉伸比对挤出的片材进行固态拉伸(单轴或双轴)。在一些实施方案中,可以在120℃至150℃或130℃至140℃的温度下对挤出片材进行固态拉伸(单轴或双轴)。

[0076] 在一些实施方案中,可以通过使聚乙烯流延片材在例如Bruckner双轴拉伸机中进行双轴拉伸来确定聚乙烯的某些拉伸性能。纵向应力和横向应力可以通过将负荷归一化为初始(未拉伸的)流延片材厚度使来估算。本文所用的“极限有效应力”定义为在流延片材拉伸过程中表现出的最大有效应力。本文所用的“双轴有效应力”定义为在纵向和横向上应力的组合(即,von Mises应力),其具有以下数学关系(方程式(1)):

$$[0077] \quad \text{双轴有效应力: } \sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_L^2 - \sigma_L \sigma_T + \sigma_T^2} \quad (1)$$

[0078] 在方程式(1)中, σ_{eq} 是双轴有效应力, σ_L 是纵向应力(即纵向应力),并且 σ_T 是横向应力。

[0079] 类似地,通过流延片材的初始(未拉伸)长度归一化拉伸长度可以估计应变。可以直接计算纵向应变和横向应变。有效刚度可以由双轴有效应力相对于双轴有效应变的最大斜率来计算。本文所用的“双轴有效应变”被定义为根据方程式(2)的双轴有效应力的功共轭(work conjugate):

$$[0080] \quad \text{双轴有效应力: } \varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{4}{3}(\varepsilon_L^2 + \varepsilon_L \varepsilon_T + \varepsilon_T^2)} \quad (2)$$

[0081] 在方程式(2)中, ε_{eq} 是双轴有效应变, ε_L 是纵向应变(即纵向应变),并且 ε_T 是横向应变。

[0082] 在不受理论束缚的情况下,作为第一近似值,可以考虑在拉伸过程中由流延片材吸收的热量与由热空气供应的热量(忽略辐射)的能量平衡。忽略通过流延片材的温差、由于Bruckner双轴拉伸机的夹具造成的损耗以及气流,流延片材的能量平衡可采用方程式(3)所示的下述模式:

$$[0083] \quad \rho c z \frac{d}{dt}(T) = h(T_\infty - T) \quad (3)$$

[0084] 在方程式(3)中, ρ 是流延片材的密度(kg/m³), c 是流延片材的热容量(J/kg-K), z 是流延片材的厚度(m), t 是时间, T 是时间 t 时的温度(K), h 是传热系数(W/m²-K), T_∞ 是Bruckner双轴拉伸机的烘箱温度(K)。方程式(3)可以通过分离变量来解决,变量的解为方程式(4):

$$[0085] \quad T = T_\infty - (T_0 - T_\infty) e^{-\frac{h t}{\rho c z}} \quad (4)$$

[0086] 在方程式(4)中, T_0 是流延片材(K)的初始温度。从方程式(4)可以看出,总体温度取决于预热时间与流延片材厚度之比。

[0087] 在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的刚度的变化范围可以为-10-110psi,0-100psi,10-90psi,20-80psi,30-70psi,或40-

60psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向方向上所表现出的刚度的变化范围可以为-10-200psi,20-180psi,40-160psi,60-140psi,80-120psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的双轴有效刚度的变化范围可以为0-70psi,10-60psi,20-50psi,30-40psi。

[0088] 在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的刚度的变化范围可以为10-100psi,20-80psi,或40-60psi。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的刚度的变化范围可以为-10-90psi,10-70psi,或30-50psi。在一些实施方案中,16密的耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的有效刚度的变化范围可以为0-50psi,10-40psi,或20-30psi。

[0089] 在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的刚度的变化范围可以为20-150psi,30-140psi,40-130psi,50-120psi,60-120psi,70-110psi,或80-100psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的刚度的变化范围可以为-10-60psi,0-50psi,10-40psi,或20-30psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的有效刚度的变化范围可以为10-80psi,20-70psi,或30-60psi。

[0090] 在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的双轴有效屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。

[0091] 在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的双轴有效屈服应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。

[0092] 在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为0-4psi,或1-3psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服应力的变化范围可以为-1-3psi或0-2psi。在一些实施方案中,20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的双轴有效屈服应力的变化范围可以为0-4psi,或1-3psi。

[0093] 在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的极限应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的极限应力的变化范围可以为-2-12,0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出双轴有效极限应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。

[0094] 在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的极限应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的极限应力的变化范围可以为0-10psi,2-8psi,或4-6psi。在一些实施方案中,16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出

的有效极限应力的变化范围可以为0-10psi, 2-8psi, 或4-6psi。

[0095] 在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的极限应力的变化范围可以为0-10psi, 2-8psi, 或4-6psi。在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向方向上所表现出的极限应力的变化范围可以为0-12psi, 2-10psi, 或4-8psi。在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的有效极限应力的变化范围可以为0-12psi, 2-10psi, 或4-8psi。

[0096] 在一些实施方案中, 12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为0-20%, 2-18%, 4-16%, 6-14%, 或8-12%。在一些实施方案中, 12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为0-20%, 2-18%, 4-16%, 6-14%, 或8-12%。在一些实施方案中, 12密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的双轴有效屈服峰值应变的变化范围可以为0-40%, 5-35%, 10-30%, 或15-25%。

[0097] 在一些实施方案中, 16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为1-30%, 5-20%, 或10-15%。在一些实施方案中, 16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为1-20%, 5-15%, 或10-12%。在一些实施方案中, 16密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的有效屈服峰值应变的变化范围可以为2-40%, 5-35%, 10-30%, 或15-25%。

[0098] 在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在纵向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为5-25%, 10-20%, 或12-18%。在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中在横向上所表现出的屈服峰值应变的变化范围可以为5-25%, 10-20%, 或12-18%。在一些实施方案中, 20密耳聚乙烯流延片材在双轴拉伸过程中所表现出的有效屈服峰值应变的变化范围可以为10-50%, 15-45%, 20-40%, 或25-35%。

[0099] 所得热成形制品的形状可以由模具的形状决定。正如本领域技术人员根据本公开会理解的, 可以使所得到的热成形制品形成任何期望的形状和尺寸。在某些实施方案中, 热成形制品是食品容器或包装、家庭用品、炊具、盘子、杯子、量杯、过滤器、虹吸管(turkey baster)、非食品储存容器、档案柜、橱柜抽屉、通用储存装置、整理器(organizer)、手提袋(tote)、毛衣箱、硬包装、个人护理产品、瓶子、罐子、家具、家具构件、建筑材料或建筑容器构件。例如但不限于, 热成形制品可以是酸奶容器、松软干酪容器、黄油容器、浸渍容器、涂抹容器或意大利面沙拉容器。

[0100] 本公开的某些实施方案涉及热成形制品, 包括由本文公开的方法形成的片材挤出热成形制品和由本文公开的聚乙烯形成的热成形制品。在一些实施方案中, 热成形制品是单层制品。在其他实施方案中, 热成形制品是具有至少两层的多层制品。例如但不限于, 热成形制品可通过使单层挤出片材或多层挤出片材热成形而形成。

具体实施方式

[0101] 已经大致描述了本公开, 以下实施方式给出了本公开的具体实施例。应当理解的是, 这个实施例是以说明的方式给出的, 并非意图限制说明书或权利要求。实施例中给出的所有组合物百分比均以重量计。

[0102] 实施例1-多通道挤出

[0103] 在作为对比样品的两种不同的高密度聚乙烯树脂HDPE 9260 (样品A, SA) 和HDPE 6420 (样品B, SB) 上进行多通道挤出。HDPE 9260和HDPE6420由Total Petrochemicals and Refining USA, Inc. 制造。表1列出了样品A和样品B的性能。

[0104] 表1-树脂性能

树脂	样品 B	样品 A
[0105] 密度(g/cc)	0.960	0.959
MI ₂ (dg/min)	1.93	2.31
HLMI (dg/min)	55.3	126.8
[0106] 剪切响应	29	55
黄度指数(YI)	-3.2	-1.8

[0107] 在表1中,根据ASTM D792测量密度;根据ASTM D-1238在190°C和2.16kg的负荷下测量MI₂;根据ASTM-D-1238在190°C和21.6kg的负荷下测量HLMI;根据ASTM D-3518测量剪切响应;以及根据ASTM D-6290测量黄度指数。

[0108] 使含有在表1A中用“X”表示的添加剂的样品A和B进行多通道挤出。

[0109] 表1A-添加剂

添加剂	HDPE 9260	HDPE 6420
IRGANOX® B-215	X	
硬脂酸钙	X	
[0110] IRGANOX® 1010		X
ULTRANOX® 627AV		X
VITON® Free Flow SAR-7468 或 VITON®Z110		X

[0111] 在多通道挤出过程中,使每种树脂连续五次通过挤出机。在多通道挤出过程中,挤出机在约250°C (约480°F) 下运行。在第一次通过挤出机(第0次通过(通道0))之前,采集样品A和B中每一个的样本,用于测试。在第一次通过挤出机之后并且在第二次通过挤出机之前,采集样品A和B中的每一个的样本,用于测试(第一次通过(通道1))。在第二次通过挤出机之后并且在第三次通过挤出机之前,采集样品A和B中的每一个的样本,用于测试(第二次通过(通道2))。在第三次通过挤出机之后并且在第四次通过挤出机之前,采集样品A和B中的每一个的样本,用于测试(第三次通过(通道3))。在第四次通过挤出机之后并且在第五次通过挤出机之前,采集样品A和B中的每一个的样本,用于测试(第四次通过(通道4))。在第五次通过挤出机之后,采集样品A和B中的每一个的样本,用于测试(第五次通过(通道5))。测试每个样本的色度、MI₂、流变学和凝胶渗透色谱(GPC)。根据ASTM D-1693,条件B,对样品

A和B中的每一个的通道0、通道3和通道5进行ESCR测试。

[0112] 表2示出了用于样品A和B中每一个的每次通过的挤出机的运行扭矩和压力,以及样品A和B中每一个的每次通过的熔融温度。

[0113] 表2-挤出条件

[0114]	树脂	样品A	样品B
	熔融温度@通道1	257°C	254°C
	熔融温度@通道2	257°C	255°C
	熔融温度@通道3	257°C	251°C
	熔融温度@通道4	255°C	256°C
	熔融温度@通道5	255°C	254°C
	扭矩@通道1	15.7N·M	22.8N·M
	扭矩@通道2	19.9N·M	28.4N·M
	扭矩@通道3	22.3N·M	27.9N·M
	扭矩@通道4	23.6N·M	29.4N·M
	扭矩@通道5	23.8N·M	27.2N·M
	压力@通道1	670psi	950psi
	压力@通道2	820psi	960psi
	压力@通道3	790psi	990psi
	压力@通道4	760psi	990psi
	压力@通道5	760psi	980psi

[0115] 表3A示出了样品A在通道0、1、2、3、4和5时的样本的MI₂、HLMI和剪切响应。表3B示出了样品B在通道0、1、2、3、4和5时的样本的MI₂、HLMI和剪切响应。

[0116] 表3A-样品A-流动

通道	MI ₂ (dg/min)	HLMI (dg/min)	剪切响应
[0117] 0	2.36	126.2	53.6
1	2.37	128.2	54.1

2	2.42	131.0	54.1
[0118] 3	2.38	132.4	55.6
4	2.41	127.2	52.8
5	2.42	133.4	55.1

[0119] 表3B-样品B-流动

通道	MI ₂ (dg/min)	HLMI (dg/min)	剪切响应
[0120] 0	1.93	54	28.0
1	1.97	54.3	27.6
2	1.95	54	27.7
3	1.93	54	28.0

4	1.93	53.6	27.8
5	1.89	53.5	28.3

[0121] 在表3A和3B中,根据ASTM D-1238,在190℃和2.16kg的负荷下测量MI₂;根据ASTM-D-1238在190℃和21.6kg的负荷下测量HLMI;并根据ASTM D-3518测量剪切响应。

[0122] 表4A示出了根据ASTM D-6290对样品A在通道0、1、2、3、4和5时的样本进行的色度测定测试的结果。表4B示出了根据ASTM D-6290对样品B在通道0、1、2、3、4和5时的样本进行的色度测定测试的结果。

[0123] 表4A-样品A-色度

[0124]

通道	色度L	色度a	色度b	YI
0	80.5	-1.04	-0.29	-1.56
1	78.8	-1.18	-0.11	-1.33
2	78.1	-1.26	0.34	-0.37
3	77.7	-1.04	0.64	0.51
4	77.2	-1.29	1.15	1.47
5	76.9	-1.09	1.47	2.39

[0125] 表4B-样品B-色度

[0126]

通道	色度L	色度a	色度b	YI
0	79.6	-1.47	1.15	1.25
1	78.7	-2.25	2.70	4.10
2	78.0	-2.75	3.73	6.04
3	77.7	-2.91	4.59	7.88
4	77.9	-2.93	5.10	9.00
5	77.4	-3.18	5.86	10.56

[0127] 表5显示了对样品A和B中每一个在通道0、3和5时的样本进行的GPC测试的结果。

[0128] 表5-GPC

[0129]

	样品 A			样品 B		
	通道 0	通道 3	通道 5	通道 0	通道 3	通道 5
Mn	10,864	10,959	11,016	19,704	19,922	19,931
Mw	107,295	107,706	109,408	104,082	105,220	103,957
Mz	748,375	732,048	745,792	532,679	521,461	497,829
Mp	33,710	34,700	34,700	56,185	58,726	57,866
D	9.88	9.83	9.93	5.28	5.28	5.22
D'	6.97	6.80	6.81	5.12	4.96	4.79

[0130] 在表5中,D是多分散性(Mw/Mn),D'是Mz/Mw。图1是样品A在通道0和5时的分子量(g/mole(克/摩尔))相对于百分比面积的图示。通道0和5的曲线几乎相同,这从图1中的曲线的重叠部分可以明显看出。因此,在通过挤出机5次之后,样品A所表现出的分子量(克/摩

尔) 相对于百分比面积与在通过挤出机进行任何通过之前的样品A基本相似, 由此证明了样品A的热稳定性。图2是样品A在通道0和5时以及样品B在通道0和5时的分子量(克/摩尔)相对于百分比面积的图示。参照图2, 样品A在通道0和通道5时的分子量分布基本重叠。同样参照图2, 样品B在通道0和通道5时分子量分布基本重叠。

[0131] 表6显示了样品A和B在通道0、3和5时的样本的结晶数据, 包括根据ASTM D-3418通过DSC测定的结晶温度和结晶焓。在确定了第一结晶温度和第一结晶焓之后, 再次测试每个样品, 以测定根据ASTM D-3418通过DSC测定的第二熔融温度和第二熔融焓。

[0132] 表6-结晶

	样品 A			样品 B		
	通道 0	通道 3	通道 0	通道 3	通道 0	通道 3
结晶温度 (°C)	117.8	117.0	117.6	119.4	119.2	119.4
结晶焓 (J/g)	200.6	199.6	201.5	204.5	210.5	210.3
第二熔融 温度(°C)	132.1	132.6	132.0	134.6	134.8	134.6
第二熔融 焓(J/g)	206.4	203.4	204.8	204.8	211.5	211.7

[0134] 对样品A和B中每一个在通道0、3和5的样本进行流变学测试。如本文所述, 利用改进的Carreau-Yasuda (CY) 模型, $\eta = \eta_B [1 + (\lambda \dot{\gamma})^\alpha]^{(n-1/\alpha)}$, 通过拟合使用线性-粘弹性动态振荡频率扫描实验产生的流动曲线, 假设Cox-Merz规则来实验确定流变宽度参数。为了便于模型拟合, 使幂律常数 (n) 保持定值 (n=0)。使用平行板几何形状和线性粘弹性状态内的应变, 在0.1-316.2sec⁻¹ 的频率范围内进行实验。频率扫描在三个温度 (170°C、200°C 和230°C) 下进行, 并且使用已知的时间-温度叠加方法转换数据以形成190°C下的总曲线。

[0135] 表7显示了对样品A和B每一个在通道0、3和5时的样本进行的流变学测试的结果, 列出了ZSV、弛豫时间、流变宽度参数、n和活化能。

[0136] 表7-流变学

	样品 A			样品 B		
	通道 0	通道 3	通道 0	通道 3	通道 0	通道 3
ZSV (Pa·sec)	7807	8258	7659	5979	5536	5815

[0138]	弛豫时间 (sec)	0.0097	0.0093	0.0099	0.0045	0.0050	0.0047
	流变宽度 参数	0.296	0.291	0.294	0.361	0.360	0.350
	n	0	0	0	0	0	0
	E_a (kJ/mol)	26.31	26.02	25.82	25.14	24.61	24.60

[0139] 表8显示根据ASTM D-1693,条件B,对样品A和B中的每一个的通道0、3和5进行的ESCR测试的结果。

[0140] 表8-ESCR

[0141]	样品 ID	测试条件	Igepal %	浴温度(°C)	F50
	样品 B, 通道 5	B	10	50	18
	样品 B, 通道 3	B	10	50	18
	样品 B, 通道 0	B	10	50	18
	样品 A, 通道 5	B	10	50	77
	样品 A, 通道 3	B	10	50	47
	样品 A, 通道 0	B	10	50	64

[0142] 实施例2-树脂

[0143] 材料选择-选择三种HDPE树脂进行测试和比较。这三种HDPE树脂是HDPE 5502(样品3,S3)、HDPE 6420(样品2,S2)和HDPE 9260(样品1,S1),每种都是由Total Petrochemicals and Refining USA,Inc.制造的。表9显示了实施例2所用样品1-3的性能的概述。样品1-3中存在的添加剂用“X”表示。

[0144] 表9-树脂和添加剂

[0145]	名称	样品 3	样品 2	样品 1
	产品说明			

	材料类型	HDPE	HDPE	HDPE (双峰)
	熔体流动(g/10 min)	0.35	2	2
	密度(g/cc)	0.955	0.962	0.958
	添加剂			
	Irganox 1010		X	X
[0146]	Irganox 1076	X		
	Irgafos 168			X
	Carbowax PEG 300	X		
	Ultranox 627AV		X	
	Viton SAR-7468		X	
	硬脂酸钙			X

[0147] 表9中报告的HDPE熔体流动是MI₂方法。HDPE树脂的熔体流动是在230℃的温度下测定的。

[0148] 用作样品1-3的聚合物树脂的先前可用的测量结果在表10中给出。应当指出,表10中给出的结果是在目前实施例2实验之前的不同时间获得的,但是,据信代表实施例3中用于产生流延片材的聚合物树脂(即,与表10相关的聚合物树脂不是来自与用于形成实施例3的流延片材的聚合物树脂相同的生产运行,但落入这种材料正常的预期生产和测试变化内)。表10中的结果包括:GPC数据、流变学数据和拉伸数据。

[0149] 表10-树脂性能

	聚合物树脂	样品 3	样品 2	样品 1
[0150]	GPC			
	Mn (道尔顿)	17994	20049	11571

Mw (道尔顿)	134431	98499	116872
Mz (道尔顿)	1091893	446939	774628
峰值 MW	40455	54760	31464
多分散性 (Mw/Mn) (-/-)	7.5	4.9	10.1
流变学			
活化能(kJ/mol)	30.62	25.85	24.64
零剪切粘度(Pa-s)	4.82E+06	7.18E+03	1.16E+04
弛豫时间(s)	0.1562	0.0055	0.0142
[0151] 流变宽度参数(-/_)	0.1063	0.3363	0.2837
指数(-/-)	0	0	0
温度(°C)	190	190	190
拉伸			
样品模塑类型	压缩模塑	压缩模塑	压缩模塑
拉伸模量(ksi)	179	197	194
屈服抗拉强度(psi)	4016	4749	4290
屈服伸长率(%)	6.9	5	6.4
断裂抗拉强度(psi)	2474	3053	4313
断裂伸长率(%)	444	766	680

[0152] 关于表10中的拉伸数据,通过压塑模塑塑造这三种HDPE树脂样本。在不受理论束缚的情况下,据信这三种HDPE树脂的伸长率性能标志着在室温下以低应变速率拉伸HDPE树脂的能力。与样品2和3不同,与屈服强度相比,样品1表现出的断裂强度增加。在不受理论束缚的情况下,据信与屈服强度相比样品1的断裂强度增加标志着应变硬化样品1的能力。

[0153] 实施例3-流延片材

[0154] 流延片材生产-使用迷你片材生产线(即,KN150挤出机)产生表9所示的样品1-3的单层流延片材。使在流延片材产生过程中所用的温度基本保持不变,同时改变驱动速度以调节所需的片材厚度。桶的压力根据所测试的聚合物树脂而变化。所产生的流延片材样品

的厚度为12密耳、16密耳和20密耳。

[0155] 流延片材结果-对流延片材的样品完成分析测试。这三种HDPE树脂的结果总结于表11A、11B和11C中。使用标准加热速率 (10°C/min) 在10°C/分钟和20°C/分钟两种冷却速率下对铸态片材进行DSC。拉伸测试是在定向于纵向和横向上的流延片材的冲压IV型棒材上进行的。将铸态片材拉至失败或拉至最大760%的应变。收缩率测试是在置于195°C的烘箱中3分钟的铸态片材的冲压方形样本上进行的。仅对最厚的铸态片材 (20密耳) 进行仪器冲击测试,并在室温 (23°C) 和-30°C下进行。进行矩形扭矩测试,以在以5°C/分钟加热的同时测量最厚片材 (20密耳) 的储存模量和损耗模量。

[0156] 表11A-样品3流延片材性能

材料	样品 3					
片材厚度 (in)	0.0125		0.0162		0.0212	
由位移测定的密度						
铸态片材(g/cc)	0.9526		0.9464		0.9506	
再次模塑后的流延片材(g/cc)			0.9517			
DSC						
冷却速率(°C/min)	10	20	10	20	10	20

第一次熔融 ΔH (J/g)	191.2	190.3	188.2	188.1	189.0	188.6
第一次熔融峰($^{\circ}\text{C}$)	130.5	130.2	131.1	131.2	131.4	131.5
第一次熔融密度(g/cc)	0.952	0.951	0.951	0.951	0.951	0.951
再结晶 ΔH (J/g)	202.3	197.2	200.0	194.2	199.9	195.4
再结晶峰($^{\circ}\text{C}$)	118.8	116.8	118.5	115.5	118.2	115.3
第二次熔融 ΔH (J/g)	205.1	198.9	202.2	194.8	201.1	196.0
第二次熔融峰($^{\circ}\text{C}$)	132.5	131.8	132.8	132.6	132.9	132.6
第二次熔融密度(g/cc)	0.957	0.954	0.956	0.953	0.955	0.953
拉伸						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
[0158] 模量(psi)	144892	171760	165566	195387	175164	198467
屈服应力(psi)	3376	3651	3640	3695	3603	3761
屈服伸长率(%)	5.7	4.6	5.8	4.7	5.8	4.8
最大应力(psi)	3941	4265	4556	3926	4607	4156
断裂应力(psi)	3336	3387	4075	2828	4309	2993
断裂伸长率(%)	515.1	587	579.3	461.6	643.3	554.8
收缩率						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
收缩率 (%)	75.29	-22.65	68.82	-23.53	63.53	-20
初始尺寸(in)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
最终尺寸(in)	2.1	10.425	2.65	10.5	3.1	10.2

仪器冲击						
温度(°C)					23	-30
最大负荷(lbf)					87.6	130.5
[0159] 能量-最大负荷(ft-lb)					1.45	2.39
最大负荷后的能量 (ft-lb)					0.47	0.60
总能量(ft-lb)					1.92	3.00

[0160] 表11B-样品2流延片材性能

材料	样品 2					
片材厚度 (in)	0.0125		0.0162		0.0212	
由位移测定的密度						
铸态片材(g/cc)	0.9567		0.9541		0.9535	
再次模塑后的流延片 材(g/cc)			0.9581			
DSC						
冷却速率(°C/min)	10	20	10	20	10	20
第一次熔融 ΔH (J/g)	201.1	198.7	203.1	198.2	203.3	199.6
第一次熔融峰(°C)	132.4	132.6	133.0	133.2	134.1	133.6
第一次熔融密度(g/cc)	0.955	0.954	0.956	0.954	0.956	0.955
再结晶 ΔH (J/g)	223.6	216.6	224.0	214.7	218.5	211.0

[0161]

[0162]

再结晶峰(°C)	119.9	117.7	119.5	116.7	118.9	116.4
第二次熔融 ΔH (J/g)	224.5	215.9	225.5	214.9	217.3	210.3
第二次熔融峰(°C)	134.4	134.2	134.9	135.0	135.5	135.3
第二次熔融密度(g/cc)	0.963	0.960	0.964	0.960	0.961	0.958
拉伸						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
模量(psi)	195966	175325	205842	185706	213828	200251
屈服应力(psi)	4076	3637	4070	3735	4171	3878
屈服伸长率(%)	5.4	5.7	5.1	5.3	5.3	5.7
最大应力(psi)	5124	4467	4878	4342	4751	4444
断裂应力(psi)	5124	4466	4878	4341	4751	4443
断裂伸长率(%)	762.7	760	760	760	760	760
收缩						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
收缩 (%)	30	5	19.71	6.47	13.82	4.41
初始尺寸(in)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
最终尺寸(in)	5.95	8.075	6.825	7.95	7.325	8.125
仪器冲击						
温度(°C)					23	-30
最大负荷(lbf)					89.4	126.8

[0163]

能量与最大负荷 (Energy to Maximum Load) (ft-lb)					1.54	2.41
最大负荷后的能量 (ft-lb)					0.39	0.56
总能量(ft-lb)					1.93	2.97

[0164] 表11C-样品1流延片材性能

[0165]

材料	样品 1					
片材厚度(in)	0.0125		0.0162		0.0212	
由位移测定的密度						
铸态片材(g/cc)	0.9526		0.9538		0.953	
再次模塑后的流延片 材(g/cc)			0.9555			
DSC						
冷却速率(°C/min)	10	20	10	20	10	20
第一次熔融 ΔH (J/g)	200.6	196.9	201.1	198.7	197.2	199.5
第一次熔融峰(°C)	129.5	129.9	130.3	130.2	131.2	130.8
第一次熔融密度(g/cc)	0.955	0.954	0.955	0.954	0.954	0.955
再结晶 ΔH (J/g)	215.2	206.6	212.7	211.2	207.0	212.5
再结晶峰(°C)	118.2	116.3	117.8	116.0	117.1	116.0

[0166]

第二次熔融 ΔH (J/g)	217.4	208.8	216.0	213.6	209.4	211.2
第二次熔融峰(°C)	131.6	131.2	132.1	131.4	132.7	131.6
第二次熔融密度(g/cc)	0.961	0.958	0.960	0.960	0.958	0.959
拉伸						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
模量(psi)	186662	174952	205217	195058	215512	197201
屈服应力(psi)	3962	3738	4092	3860	4152	3967
屈服伸长率(%)	4.8	5.2	5.1	5.6	5.2	6
最大应力(psi)	5078	4383	5004	4377	4540	4266
断裂应力(psi)	5077	4289	5004	4377	3649	4064
断裂伸长率 (%)	760	754	760	760	682.6	730.9
收缩						
定向	MD	TD	MD	TD	MD	TD
收缩(%)	46.18	-1.47	38.82	0.88	27.94	1.18
初始尺寸(in)	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
最终尺寸(in)	4.575	8.625	5.2	8.425	6.125	8.4
仪器冲击						
温度(°C)					23	-30
最大负荷(lbf)					85.6	130.6
能量-最大负荷(ft-lb)					1.27	2.35
最大负荷后的能量					0.54	0.76

[0167]	(ft-lb)						
	总能量(ft-lb)					1.81	3.11

[0168] 图3是对这三种HDPE树脂的流延片材的密度相对于流延片材厚度的图示,包括由位移测定的密度和由DSC测试推断的密度两者)。

[0169] 图4是使用10°C/min和20°C/min的冷却速率测定的再结晶温度相对于流延片材厚度的图示。

[0170] 图5和6是流延片材拉伸性能的图示。图5是定向于纵向和横向上的流延片材的拉伸刚度相对于流延片材厚度的图示。图6是定向于纵向和横向上的流延片材屈服抗拉强度相对于流延片材厚度的图示。

[0171] 图7是流延片材收缩率%相对于流延片材厚度的图示。观察到MD收缩率随着片材厚度的增加而减小。在测试过程中观察到较薄的流延片材达到较高的温度。

[0172] 发现流延片材的冲击性能在室温下是相似的。所有HDPE树脂相对于室温都在-30°C下表现出增强的冲击性能。

[0173] 图8和9给出了矩形扭矩结果。图8是储存模量和损耗模量相对于温度的图示,图9是相位滞后切线相对于温度的图示。样品1表现出的相位滞后最低,达128°C。

[0174] 实施例4-双轴拉伸-样本制备

[0175] 使用Bruckner双轴拉伸机,制备实施例3产生的样品1-3的铸态片材样本,进行双轴拉伸。通过由铸态片材冲压8.5cm×8.5cm的正方形,使得纵向和横向与方形样本的边缘对齐,制备用于双轴拉伸的样本。在将样本装入烘箱之前,将烘箱平衡在所需温度,并在烘箱中预热加紧夹具。当装载样本时,使纵向与Bruckner双轴拉伸机的主拉伸方向对齐。当夹具的温度为100±3°C时,将标本插入烘箱中。所用的拉伸比限于成比例的纵向和横向拉伸比,即2×2、3×3和4×4的比率。在拉伸过程中,Bruckner双轴拉伸机的Bruckner软件记录“成功”拉伸的数据。当所有夹具的钳取机构保持完好并且样本没有撕裂和孔洞时,拉伸被认为是“成功的”。测试具有“合格”的资格需要最少3个“成功”的标本。

[0176] 实施例5-双轴拉伸-温度和预热时间变化

[0177] 使实施例4产生的样品1-3的流延片材样本在Bruckner双轴拉伸机中进行双轴拉伸。在实施例5的双轴拉伸过程中使用2×2的拉伸比和50%/s的应变速率。在实施例5的双轴拉伸过程中,温度和预热等待时间是变化的。当在两个不同的预热等待时间确定的合格-不合格结果一致时,假定中间预热等待时间的合格-不合格结果与所确定的合格-不合格结果一致。例如,当30s的预热等待时间和60s的预热等待时间都会导致拉伸成功时,假定40s的预热等待时间和50s的预热等待时间也会导致拉伸成功。

[0178] 在不受理论束缚的情况下,预计热传递会受到流延片材厚度的影响;因此,在实施例5中测试了20密耳和12密耳的流延片材。实施例5中获得的合格-不合格结果总结在表12A、12B、12C、12D、12E和12F中。表12A-样品3(12密耳)

[0179]

材料-样品 3 /厚度- 12 密耳						
温度(°C)		124	128	132	136	140
(s)	预 热 20	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	30	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	40	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	50	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	60	< 20%合格	> 80%合格	20 - 80%合格	> 80%合格	> 80%合格

[0180] 表12B-样品3 (20密耳)

[0181]

材料-样品 3 /厚度- 20 密耳						
温度(°C)		124	128	132	136	140

[0182]

(s)	预 热 20	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格
	30	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	40	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	50	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	60	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格

[0183] 表12C-样品2 (12密耳)

[0184]

材料-样品 2 /厚度- 12 密耳							
温度(°C)		124	128	132	136	140	
(s)	预 热	20	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	20 - 80%合格	< 20%合格
		30	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格
		40	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	> 80%合格	< 20%合格
		50	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	20 - 80%合格	< 20%合格
		60	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	20 - 80%合格	< 20%合格

[0185] 表12D-样品2 (20密耳)

[0186]

材料-样品 2 /厚度- 20 密耳						
温度(°C)		124	128	132	136	140
预 热	20	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格

[0187]

(s)	30	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格
	40	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	> 80%合格	< 20%合格
	50	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格
	60	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格

[0188] 表12E-样品1 (12密耳)

[0189]

材料-样品 1 /厚度- 12 密耳						
温度(°C)		124	128	132	136	140
(s)	20	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	20 - 80%合格	> 80%合格
	30	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格
	40	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格
	50	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格
	60	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格	< 20%合格

[0190]

表12F-样品1 (20密耳)

材料-样品 1 /厚度- 20 密耳						
温度(°C)		124	128	132	136	140
(s)	20	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格
	30	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	40	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	50	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格

[0191]

[0192]

	60	< 20%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	20 - 80%合格
--	----	---------	---------	---------	---------	------------

[0193] 分析在实施例5中由Bruckner软件记录的数据,并将其汇编成12密耳的流延片材的表13A、13B、13C和13D以及20密耳的流延片材的表14A、14B、14C和14D中。

[0194] 表13A-刚度 (12密耳)

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	刚度(psi)		
				M	T	Eff
样品 3	128	60	128.3	60.35	81.13	45.06
	128	20	127.9	98.26	125.7	72.06
	132	20	131.9	124.7	157.7	71.09
	132	50	132.9	53.91	-1.13	26.71
	136	20	136.1	9.79	105.8	44.82
	136	60	136.9	28.36	-0.72	13.90
	140	20	139.7	6.15	171.3	79.86
	140	60	140.3	6.35	-0.49	3.37
样品 2	136	20	136.5	88.49	73.41	46.69
	136	40	139.0	31.65	0.57	15.35
	136	60	135.9	25.65	0.02	12.25
样品 1	128	40	127.7	76.70	1.77	38.92
	128	60	128.1	100.7	141.0	61.65
	132	20	132.5	49.88	181.2	68.83
[0196]	132	60	135.3	20.48	140.5	63.86
	136	20	132.0	22.14	122.3	52.06
	136	30	136.5	-1.16	42.02	20.98
	136	40	136.3	0.37	-0.83	0.39
	136	50	137.2	-1.50	-0.31	1.68
	140	20	140.8	1.04	1.07	1.50

[0197] 表13B- 屈服应力(12密耳)

[0198]

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	屈服应力(psi)		
				M	T	Eff
样品 3	128	60	128.3	1.89	2.70	2.78
	128	20	127.9	3.30	4.02	4.57
	132	20	131.9	4.43	7.05	6.19
	132	50	132.9	1.00	0.04	0.98
	136	20	136.1	0.53	2.20	2.09
	136	60	136.9	0.71	-0.04	0.73
	140	20	139.7	0.81	4.56	4.22
	140	60	140.3	0.13	0.01	0.13
样品 2	136	20	136.5	2.24	1.48	2.29
	136	40	139.0	0.66	-0.03	0.67
	136	60	135.9	0.66	0.01	0.65

[0199]

样品 1	128	40	127.7	1.68	0.09	1.64
	128	60	128.1	4.51	6.06	5.45
	132	20	132.5	1.47	2.51	2.25
	132	60	135.3	0.29	1.44	1.33
	136	20	132.0	2.02	3.90	3.38
	136	30	136.5	0.20	1.62	1.53
	136	40	136.3	0.01	-0.02	0.02
	136	50	137.2	-0.01	-0.01	0.01
	140	20	140.8	0.02	0.00	0.05

[0200] 表13C-极限应力(12密耳)

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	极限应力(psi)			
				M	T	Eff	
[0201] 样品 3	128	60	128.3	4.33	8.55	7.42	
	128	20	127.9	6.16	10.46	9.20	
	132	20	131.9	6.67	11.24	9.80	
	132	50	132.9	5.46	5.72	5.68	
	136	20	136.1	3.05	6.94	6.06	
	136	60	136.9	2.61	1.81	2.56	
	140	20	139.7	2.47	10.32	9.35	
	140	60	140.3	-0.55	0.04	0.58	
[0202] 样品 2	136	20	136.5	4.81	4.05	5.82	
	136	40	139.0	1.61	4.67	4.15	
	136	60	135.9	1.94	3.66	3.28	
	样品 1	128	40	127.7	5.33	10.01	8.73
		128	60	128.1	6.65	8.79	7.95
		132	20	132.5	5.56	7.66	6.86
		132	60	135.3	3.96	4.32	4.17
		136	20	132.0	4.03	6.92	6.02
		136	30	136.5	0.33	3.18	3.03
		136	40	136.3	0.00	-0.06	0.07
136		50	137.2	0.01	-0.02	0.06	
140	20	140.8	-0.030	0.15	0.18		

[0203] 表13D-屈服峰值应变(12密耳)

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	屈服峰值应变(%)			
				M	T	Eff	
[0204] 样品 3	128	60	128.3	7.85	7.82	15.66	
	128	20	127.9	16.90	16.70	33.60	
	132	20	131.9	15.47	15.35	30.82	
	132	50	132.9	3.16	3.09	6.25	
	136	20	136.1	11.73	11.47	23.19	
[0205]	136	60	136.9	3.93	3.84	7.78	
	140	20	139.7	13.36	13.32	26.68	
	140	60	140.3	1.57	1.36	2.93	
	样品 2	136	20	136.5	13.04	12.85	25.89
		136	40	139.0	4.29	4.13	8.42
		136	60	135.9	4.64	4.32	8.96
	样品 1	128	40	127.7	9.82	9.59	19.40
		128	60	128.1	17.47	17.65	35.11
		132	20	132.5	13.39	13.29	26.68
		132	60	135.3	8.77	8.64	17.40
		136	20	132.0	15.06	14.94	29.99
		136	30	136.5	10.41	10.35	20.76
		136	40	136.3	0.09	0.12	0.21
		136	50	137.2	0.26	0.35	0.61
		140	20	140.8	0.50	0.55	1.05

[0206] 表14A-刚度(20密耳)

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	刚度(psi)			
				M	T	Eff	
[0207] 样品 3	128	30	127.9	145.8	0.0	71.4	
	128	30	127.8	68.9	151.9	54.7	
[0208]	128	60	128.5	82.1	-0.4	43.1	
	132	30	133.8	87.2	48.7	53.5	
	132	60	132.8	97.0	102.6	55.2	
	136	20	135.5	70.5	156.8	54.0	
	136	60	137.3	49.5	58.7	29.4	
	140	20	139.9	50.9	109.6	44.8	
	140	60	139.9	1.8	-0.4	1.0	
	样品 2	136	40	136.2	111.3	-0.1	52.9
	样品 1	128	30	128.1	148.9	3.6	72.4
		128	40	127.9	138.3	0.2	63.7
128		60	127.9	141.0	-0.6	62.1	
132		30	132.9	137.1	0.0	69.8	
132		60	131.8	125.2	-0.3	60.6	
136		30	137.0	88.8	50.1	49.5	
136		60	135.9	28.0	15.5	19.9	
140		30	139.8	49.0	47.3	28.9	
140		60	140.4	20.4	19.0	11.9	

[0209] 表14B-屈服应力(20密耳)

[0210]	材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	屈服应力(psi)		
					M	T	Eff
[0211]	样品 3	128	30	127.9	5.07	0.00	5.07
		128	30	127.8	6.28	8.51	7.66
		128	60	128.5	2.07	0.03	2.06
		132	30	133.8	3.85	2.78	4.11
		132	60	132.8	3.73	3.81	4.13
		136	20	135.5	5.96	7.14	6.63
		136	60	137.3	1.61	1.76	1.87
		140	20	139.9	2.63	4.13	3.67
		140	60	139.9	0.06	0.00	0.05
[0211]	样品 2	136	40	136.2	2.94	0.00	2.95
[0211]	样品 1	128	30	128.1	3.15	0.06	3.12
		128	40	127.9	1.67	0.00	1.67
		128	60	127.9	1.61	0.00	1.61
		132	30	132.9	2.13	-0.01	2.13
		132	60	131.8	2.30	-0.01	2.31
		136	30	137.0	3.05	1.53	3.13
		136	60	135.9	0.46	0.25	0.65
		140	30	139.8	2.34	1.58	2.38
		140	60	140.4	0.96	0.63	0.98

[0212] 表14C-极限应力(20密耳)

[0213]

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	极限应力(psi)		
				M	T	Eff
样品 3	128	30	127.9	11.54	15.15	13.70
	128	30	127.8	9.11	11.61	10.60
	128	60	128.5	7.08	8.55	7.95
	132	30	133.8	8.85	11.60	10.50
	132	60	132.8	7.01	9.85	8.79
	136	20	135.5	7.46	10.98	9.71
	136	60	137.3	3.08	4.02	3.64
	140	20	139.9	4.62	7.20	6.43
	140	60	139.9	-0.07	0.00	0.12
样品 2	136	40	136.2	6.84	7.17	7.01
样品 1	128	30	128.1	9.31	10.97	10.25
	128	40	127.9	8.97	10.59	9.88
	128	60	127.9	7.91	9.66	8.92
	132	30	132.9	9.39	11.00	10.29
	132	60	131.8	7.43	7.32	7.45
	136	30	137.0	5.59	7.68	6.93
	136	60	135.9	1.59	1.64	1.86
	140	30	139.8	3.80	5.38	4.79
	140	60	140.4	1.73	2.15	2.13

[0214] 表14D-屈服峰值应变(20密耳)

材料	对照温度(°C)	预热时间 (s)	片材温度(°C)	屈服峰值应变(%)		
				M	T	Eff
样品 3	128	30	127.9	31.84	31.75	63.58
	128	30	127.8	23.01	22.86	45.87
	128	60	128.5	22.04	21.90	43.93
	132	30	133.8	22.23	22.15	44.38
	132	60	132.8	18.79	18.66	37.45
	136	20	135.5	18.94	18.65	37.58
	136	60	137.3	8.05	8.00	16.05
	140	20	139.9	15.78	15.65	31.42
	140	60	139.9	0.81	0.65	1.46
样品 2	136	40	136.2	15.37	15.20	30.56
样品 1	128	30	128.1	21.94	21.79	43.72
	128	40	127.9	21.92	21.79	43.70
	128	60	127.9	20.96	20.96	41.90
	132	30	132.9	21.75	21.32	43.07
	132	60	131.8	12.72	12.50	25.22
	136	30	137.0	16.80	16.42	33.22
	136	60	135.9	6.87	6.70	13.57
	140	30	139.8	22.23	21.96	44.19
[0216]	140	60	140.4	9.34	9.24	18.58

[0217] 为了将烤箱温度和预热时间组合成单个平均片材温度值,使用利用方程式(4)(上文所述)的传热建模。基于与最大有效应力的关系,通过反复试验将参数手动优化至 $h/\rho c = 2.25$ 。为了说明将温度和预热时间组合成单个值的效果,将最大有效应力相对于以下作图:图10中的受控制的烘箱温度;图11中测得的表面温度;以及图12中估计的平均片材温,其使

用方程式(4)计算。

[0218] 参考图10,在可以随着预热时间和流延片材厚度而变化的单个烘箱温下获得性能范围,是可能的。在等同的温度/时间下,较厚的流延片材倾向于表现出较高的应力。在图11中观察到类似的结果。在不受理论束缚的情况下,认为流延片材表面上的传热在相对短的时间范围内发生,并且在更高的温度和测试的最短预热时间下观察到相对小的差异。图12显示了趋向于线性关系的数据。拉伸过程中观察到的数据与基于温度、时间和厚度的组合的解析片材温度成比例。在不受理论束缚的情况下,认为流延片材合格-不合格性能是由除了片材温度依赖性性能(例如片材缺陷、残余应力和不均匀性)以外的因素驱动的。

[0219] 实施例6-双轴拉伸-拉伸比和应变速率变化

[0220] 使根据实施例4产生的样品1-3的流延片材样本在Bruckner双轴拉伸机中进行双轴拉伸。在实施例6的双轴拉伸过程中,将拉伸温度保持在132℃,将预热等待时间保持在40s。在实施例6的双轴拉伸过程中,拉伸比和应变速率是变化的。在实施例6中,流延片材样本的厚度为16密耳。进行实施例6中的拉伸,以找到可以使用同时仍然成功地拉伸流延片材样本的最大应变速率。确定了可用于成功拉伸流延片材样本的最大应变速率之后,假定所施加的较小的应变速率也将成功拉伸流延片材样本。例如,如果4×4拉伸比成功地用于拉伸,则假定2×2和3×3拉伸比也会成功拉伸。

[0221] 将实施例6中获得的合格-不合格结果在下面的表15A、15B和15C中给出。

[0222] 表15A-样品3

[0223]

<p>材料 - 样品 3</p> <p>厚度 - 16 密耳</p> <p>烘箱温度- 132°C</p> <p>预热时间- 40 s</p>							
应力-速率(%/s)		12	25	50	100	200	400
拉伸比 MD x TD	1.2 x	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格	> 80%合格
	1.3	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	1.5 x	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	20 - 80%	< 20%合格	> 80%合格
	1.5	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	2 x 2	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格	< 20%合格	> 80%合格
		合格	合格	合格	合格	合格	合格
	3 x 3	> 80%合格	20 - 80%合格	20 - 80%合格	20 - 80%合格	20 - 80%合格	< 20%合格
	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
4 x 4	20 - 80%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	
	合格	合格	合格	合格	合格	合格	

[0224]

表15B-样品2

[0225]

<p>材料 - 样品 2</p> <p>厚度 - 16 密耳</p> <p>烘箱温度- 132°C</p> <p>预热时间- 40 s</p>							
---	--	--	--	--	--	--	--

应力-速率(%/s)		12	25	50	100	200	400
[0226]	拉伸比	1.2 x	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	MD x TD	1.3	格	格	格	格	格
		1.5 x	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
		1.5	格	格	格	格	格
		2 x 2	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	20 – 80%合格	> 80%合格
		3 x 3	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格	< 20%合格
		4 x 4	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	< 20%合格	< 20%合格

[0227] 表15C-样品1

材料 - 样品 1							
厚度 - 16 密耳							
烘箱温度- 132°C							
预热时间- 40 s							
应力-速率(%/s)		12	25	50	100	200	400
[0228]	拉伸比	1.2 x	未测试	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
	MD x TD	1.3		格	格	格	格
		1.5 x	未测试	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
		1.5		格	格	格	格

[0229]

2 x 2	未测试	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
3 x 3	未测试	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格	> 80%合格
4 x 4	< 20%合格	< 20%合格	< 20%合格	> 80%合格	< 20%合格	< 20%合格

[0230] 观察到在比样品2和样品3快的应变速率(例如100%/s和以上)下,以高达3×3或4×4的拉伸比,样品1流延片材在拉伸时更为成功。16A、16B、16C和16D总结了在实施例6的拉伸过程中记录的平均数据在表,其中仅包括导致“合格”的测试。

[0231] 表16A-刚度(16密耳)

[0232]

材料	应变速率(%)	拉伸比(-/-)		片材温度(°C)	刚度(psi)		
	M, T	M	T		M	T	Eff
样品 3	6	3	3	131.7	22.4	-7.1	13.7
	12	4	4	131.7	5.3	29.6	20.2
	25	2	2	131.9	26.7	76.8	42.7
	25	3	3	132.0	69.3	-1.9	33.4
	50	3	3	133.3	68.3	-1.2	32.4
	100	3	3	131.9	8.7	8.5	7.9
	200	3	3	131.7	16.9	15.0	7.5
	200	3	3	131.7	16.9	15.0	7.5
	400	2	2	131.8	10.4	22.1	7.5

[0233]	样品 2	12	4	4	131.7	7.3	-9.2	6.7
		25	2	2	131.8	115.9	49.9	60.4
		25	4	4	131.7	35.4	0.9	16.8
		50	3	3	131.9	28.1	33.7	29.4
		50	4	4	131.9	34.8	17.1	24.5
		100	2	2	131.8	75.6	70.7	42.5
		400	2	2	131.7	25.2	43.8	15.0
	样品 1	25	3	3	132.1	11.7	-1.2	6.2
		50	2	2	131.3	92.7	68.0	44.9
		50	3	3	131.8	1.3	-0.4	0.7
		100	3	3	131.9	16.1	-0.5	5.9
		100	4	4	131.9	31.4	6.5	13.2
		200	2	2	131.7	81.3	83.9	39.1
		200	3	3	131.9	20.0	13.2	9.1
400		3	3	131.9	10.9	9.8	5.5	

[0234] 表16B-屈服应力(16密耳)

材料	应变速率(%)	拉伸比(-/-)		片材温度(°C)	屈服应力(psi)		
	M, T	M	T		M	T	Eff
样品 3	6	3	3	131.7	0.07	-0.01	0.07
	12	4	4	131.7	0.02	0.23	0.30

	25	2	2	131.9	0.46	0.71	0.91
	25	3	3	132.0	0.95	0.01	0.95
	50	3	3	133.3	1.02	0.00	1.02
	100	3	3	131.9	0.15	0.18	0.39
	200	3	3	131.7	0.84	0.78	0.85
	200	3	3	131.7	0.84	0.78	0.85
	400	2	2	131.8	1.68	1.94	1.84
[0236] 样品 2	12	4	4	131.7	01.08	-0.02	0.09
	25	2	2	131.8	1.63	0.92	1.70
	25	4	4	131.7	0.40	0.03	0.39
	50	3	3	131.9	0.66	0.21	1.04
	50	4	4	131.9	0.72	0.45	0.96
	100	2	2	131.8	3.76	3.38	3.99
	400	2	2	131.7	3.66	3.42	3.56
样品 1	25	3	3	132.1	0.14	0.00	0.14
	50	2	2	131.3	2.29	1.50	2.14
	50	3	3	131.8	0.06	0.00	0.06
	100	3	3	131.9	0.48	-0.46	0.82
	100	4	4	131.9	0.67	0.20	0.63
	200	2	2	131.7	5.89	4.35	5.35
	200	3	3	131.9	0.90	0.59	0.79
[0237]	400	3	3	131.9	1.46	1.49	1.48

[0238] 表16C-极限应力(16密耳)

[0239]

材料	应变速率(%)	拉伸比(-/-)		片材温度(°C)	极限应力(psi)		
	M, T	M	T		M	T	Eff
样品 3	6	3	3	131.7	-0.92	0.68	1.38
	12	4	4	131.7	-0.27	1.66	1.85
	25	2	2	131.9	2.63	4.62	4.12
	25	3	3	132.0	0.85	4.47	4.12
	50	3	3	133.3	3.83	7.85	6.83
	100	3	3	131.9	-0.41	2.44	2.71
	200	3	3	131.7	0.83	1.55	2.91
	200	3	3	131.7	0.83	1.55	2.91
	400	2	2	131.8	3.15	2.31	2.96
样品 2	12	4	4	131.7	0.45	2.44	2.25
	25	2	2	131.8	4.08	7.09	6.21
	25	4	4	131.7	0.33	2.71	2.56
	50	3	3	131.9	0.99	3.52	3.14
	50	4	4	131.9	0.71	3.14	2.85
	100	2	2	131.8	6.01	7.34	6.79
	400	2	2	131.7	3.95	4.11	4.04

[0240]

样品 1	25	3	3	132.1	1.87	4.40	3.88
	50	2	2	131.3	5.12	6.42	5.89
	50	3	3	131.8	0.06	0.17	0.31
	100	3	3	131.9	1.02	-0.36	1.24
	100	4	4	131.9	0.87	1.67	1.45
	200	2	2	131.7	7.82	7.06	7.51
	200	3	3	131.9	1.91	0.16	1.85
	400	3	3	131.9	1.59	1.82	1.72

[0241] 表16D-屈服峰值应变(16密耳)

[0242]

材料	应变速率(%)	拉伸比(-/-)		片材温度(°C)	屈服峰值应变(%)		
	M, T	M	T		M	T	Eff
样品 3	6	3	3	131.7	0.04	0.03	0.07
	12	4	4	131.7	6.53	6.52	13.05
	25	2	2	131.9	10.99	10.85	21.84
	25	3	3	132.0	4.51	4.22	8.73
	50	3	3	133.3	4.76	4.31	9.07
	100	3	3	131.9	4.47	4.30	8.77
	200	3	3	131.7	9.25	6.88	16.16
	200	3	3	131.7	9.25	6.88	16.16
	400	2	2	131.8	20.04	14.39	34.56

[0243]	样品 2	12	4	4	131.7	1.69	1.66	3.34
		25	2	2	131.8	13.62	13.41	27.03
		25	4	4	131.7	5.59	5.36	10.95
		50	3	3	131.9	9.08	8.71	17.80
		50	4	4	131.9	10.03	9.59	19.62
		100	2	2	131.8	18.34	17.43	35.78
		400	2	2	131.7	22.54	16.93	39.58
[0243]	样品 1	25	3	3	132.1	2.56	2.39	4.95
		50	2	2	131.3	13.35	12.98	26.32
		50	3	3	131.8	1.11	1.08	2.18
		100	3	3	131.9	6.61	6.77	13.37
		100	4	4	131.9	7.53	7.62	15.14
		200	2	2	131.7	15.61	13.62	29.25
		200	3	3	131.9	7.74	5.91	13.68
		400	3	3	131.9	22.72	16.92	39.77

[0244] 将实施例6中测定的最大有效应力相对于图13中施加的应变速率作图。根据图13绘制的的数据,样品1显示出最低的应力。在不受理论束缚的情况下,这被视为是样品1在相对较快的应变速率下更易拉伸的结果。

[0245] 结论-样品1在室温拉伸过程中表现出应变硬化。在室温拉伸测试过程中的应变硬化允许树脂(例如样品1)在热成形拉伸过程中更均匀地变形。

[0246] 与样品2和3相比,样品1表现出以50%/s和以上的速率以相对高的拉伸比(例如,3×3和4×4相对2×2)被拉伸的优异能力。

[0247] 取决于上下文,本文中对“公开”的所有引用在一些情况下可仅指某些具体实施方案。在其他情况下,其可以指代权利要求中的一项或多项权利要求中叙述的主题,但未必如此。虽然前述内容针对本公开的实施方案、变形和实例,包括所述实施方案、变形和实例以使本领域普通技术人员能够在结合本专利中的信息与可用信息和技术相时做出和使用本公开,但是本公开不仅限于这些具体的实施方案、变形和实例。在不脱离本公开的基本范围的情况下,可以设计出本公开的其他和进一步的实施方案、变形和实例,并且其范围由随后的权利要求确定。

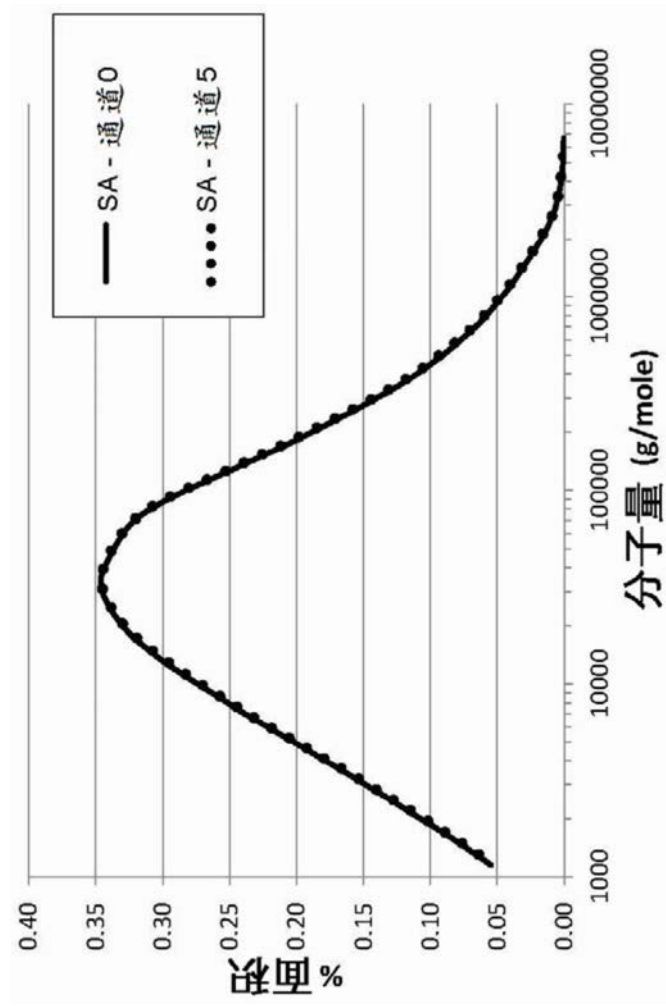


图1

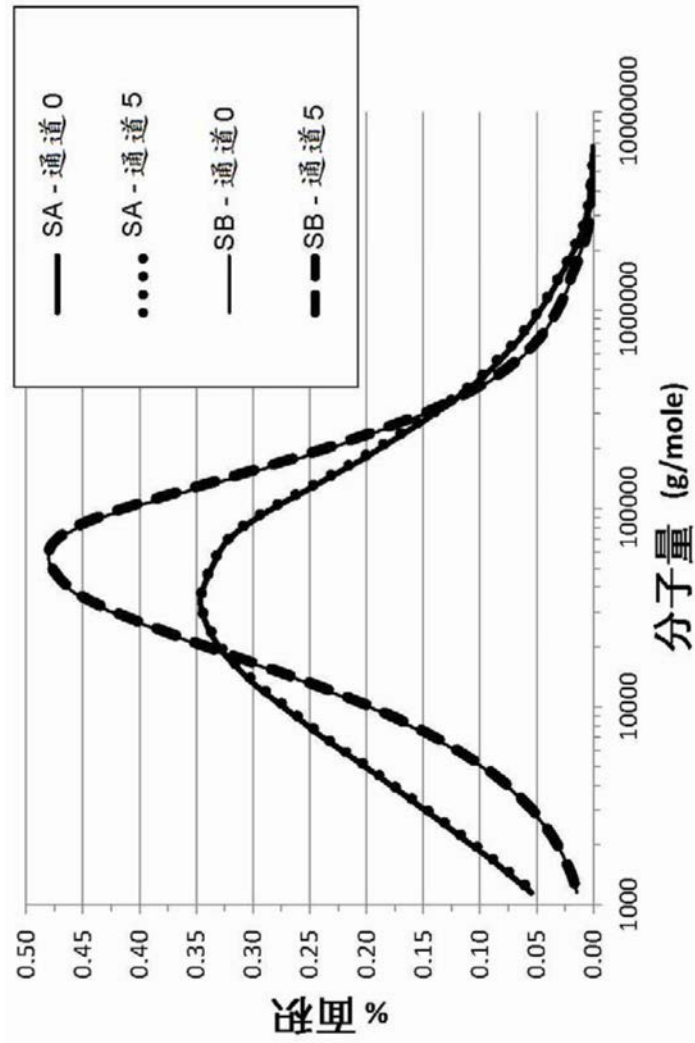


图2

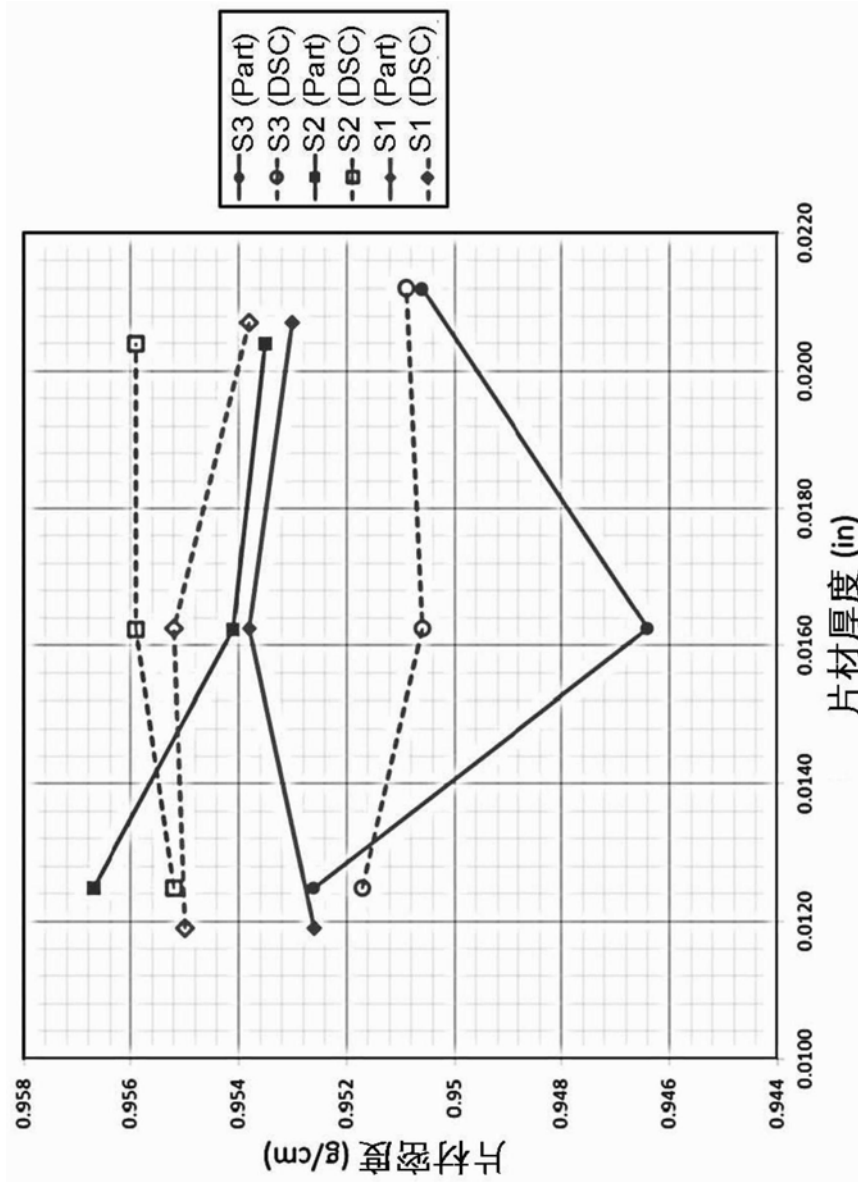


图3

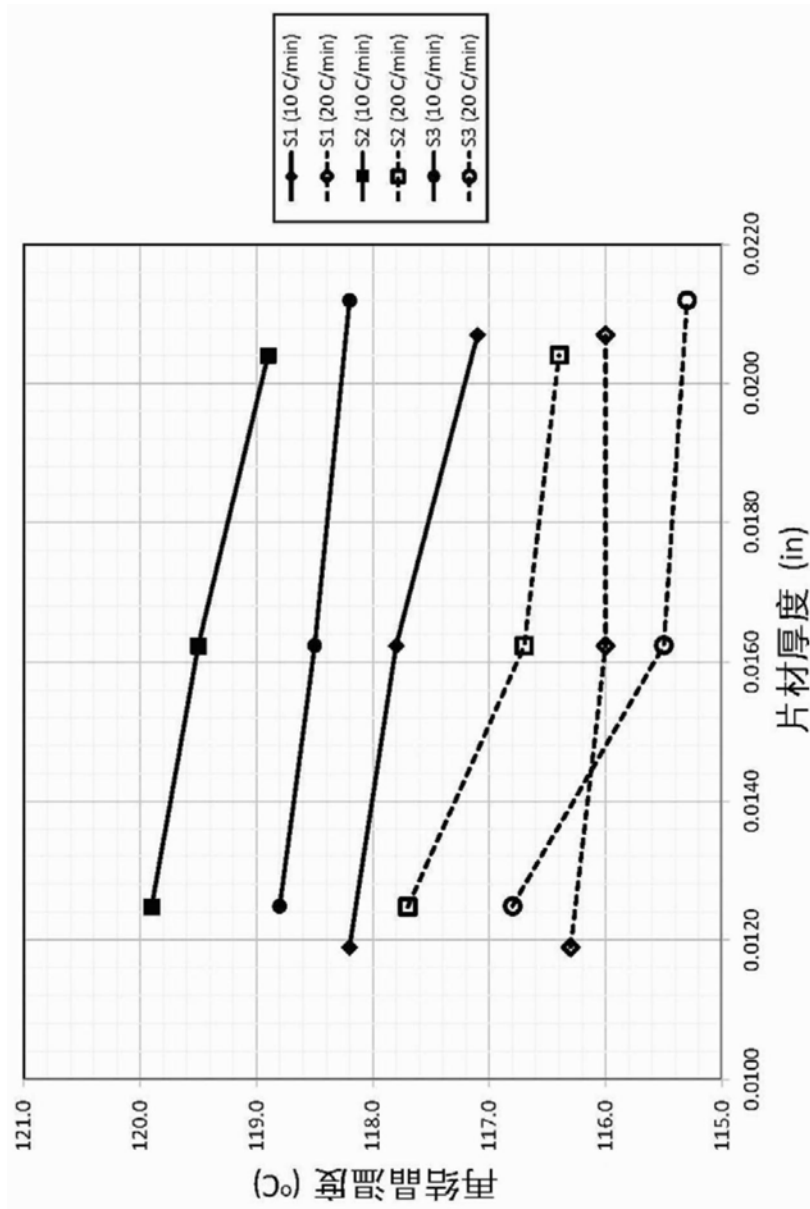


图4

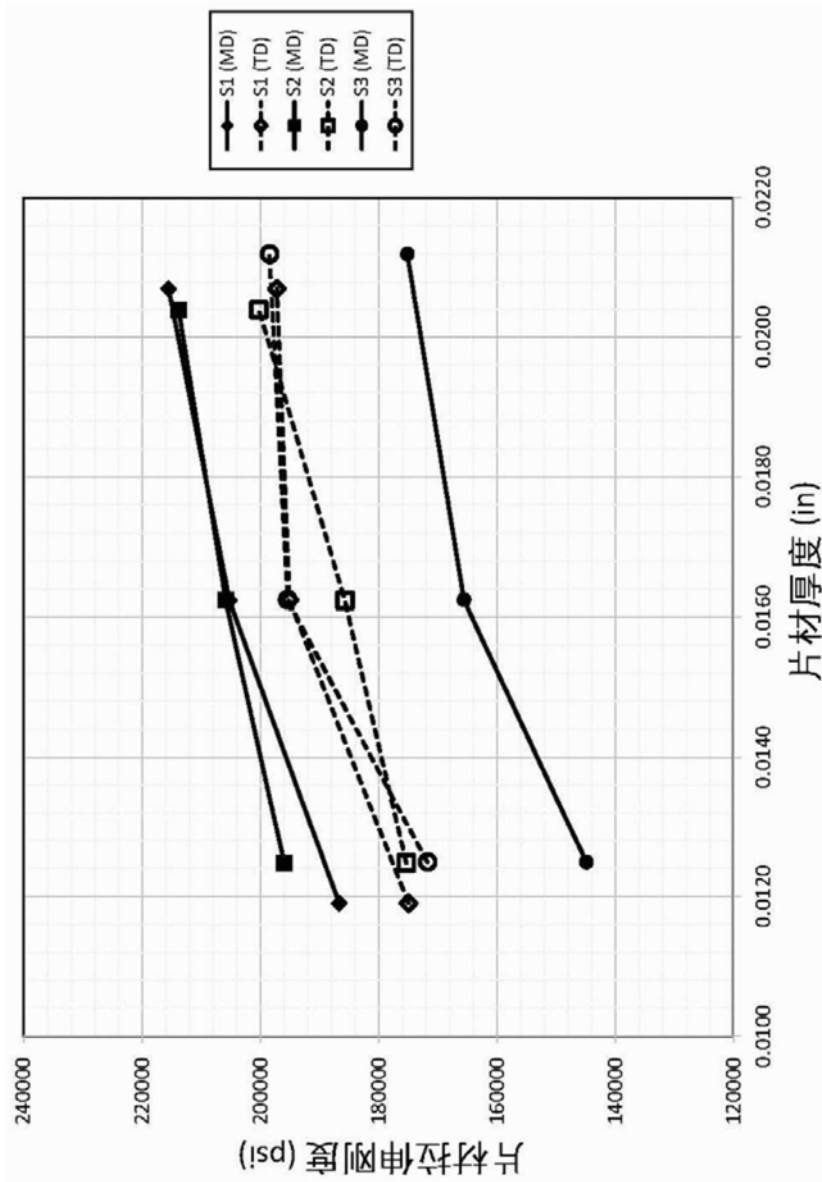


图5

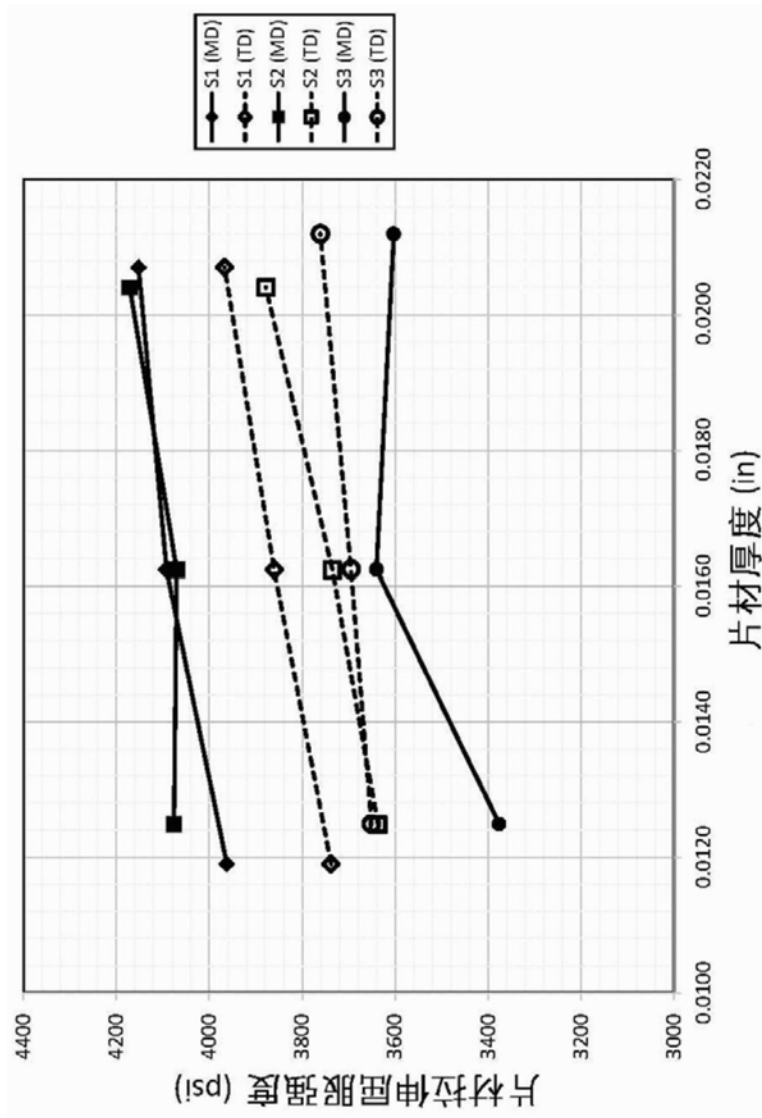


图6

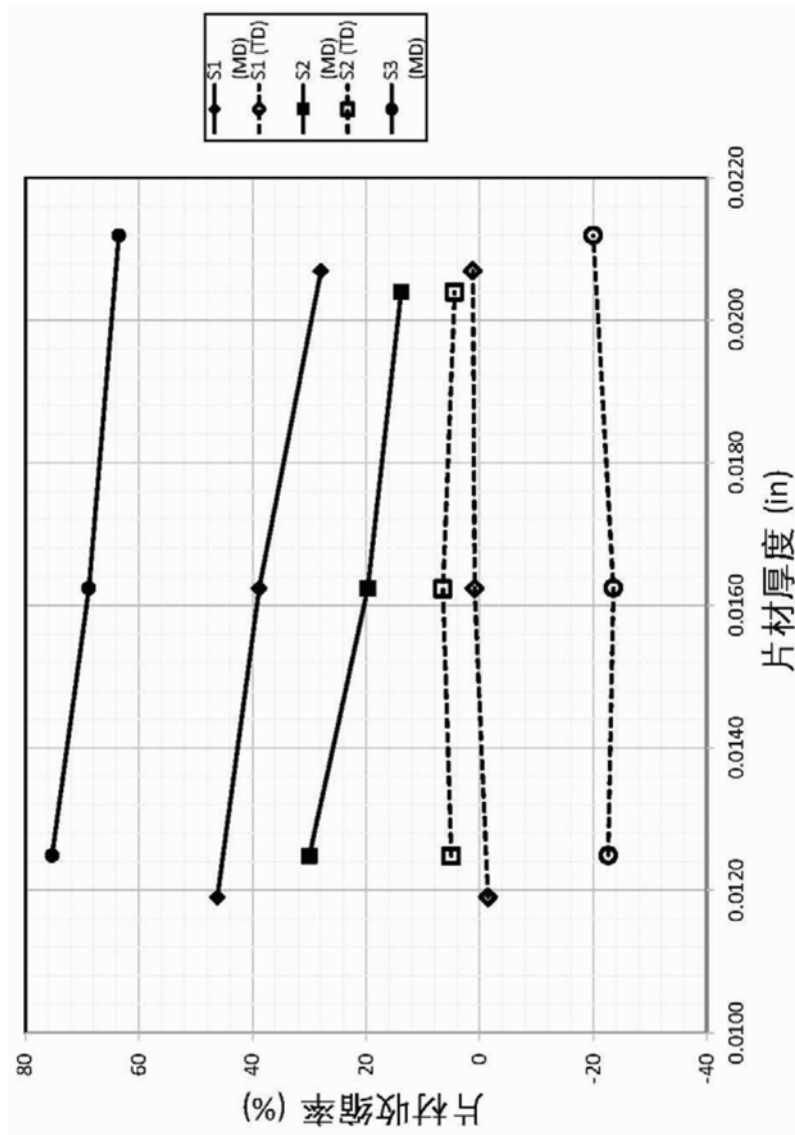


图7

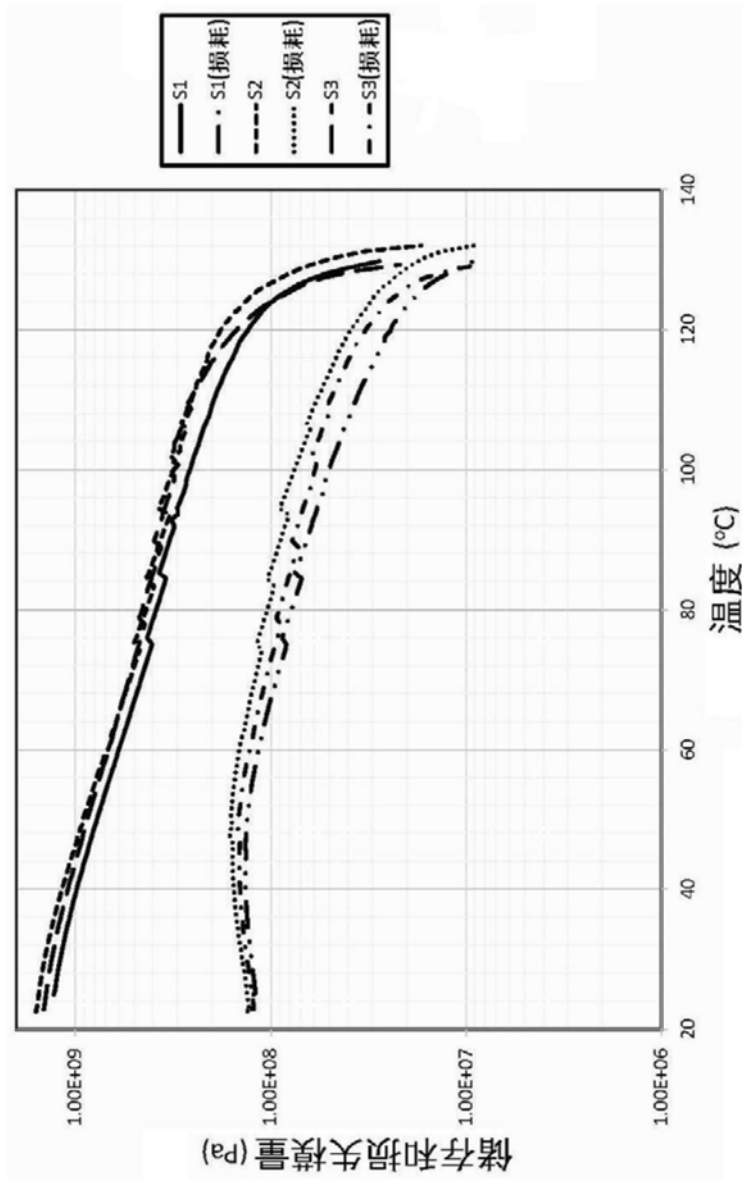


图8

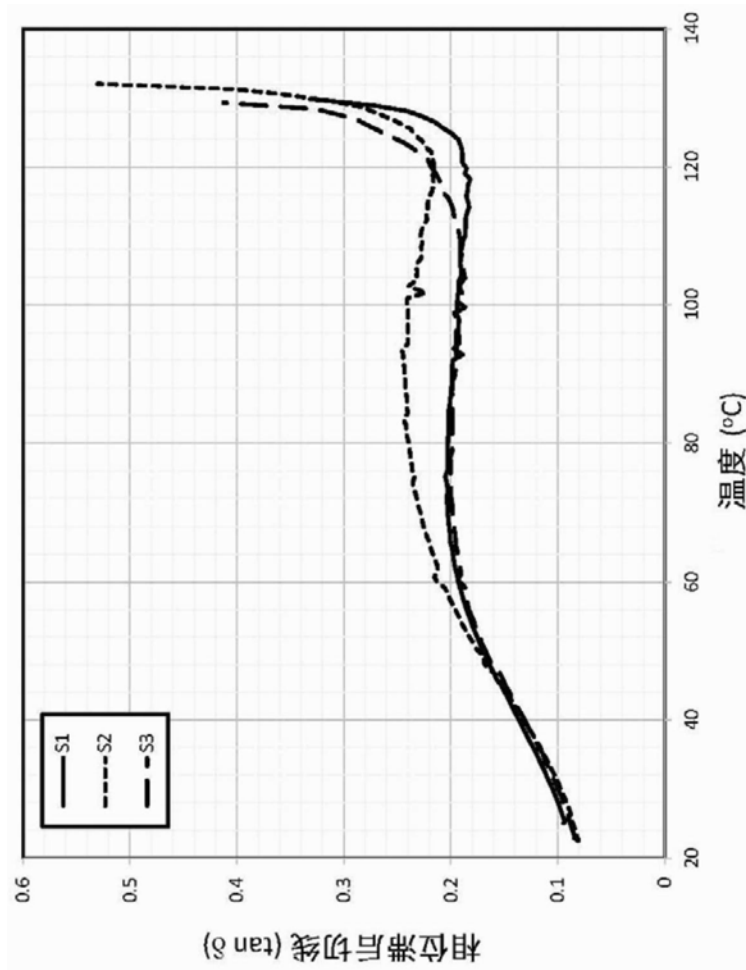


图9

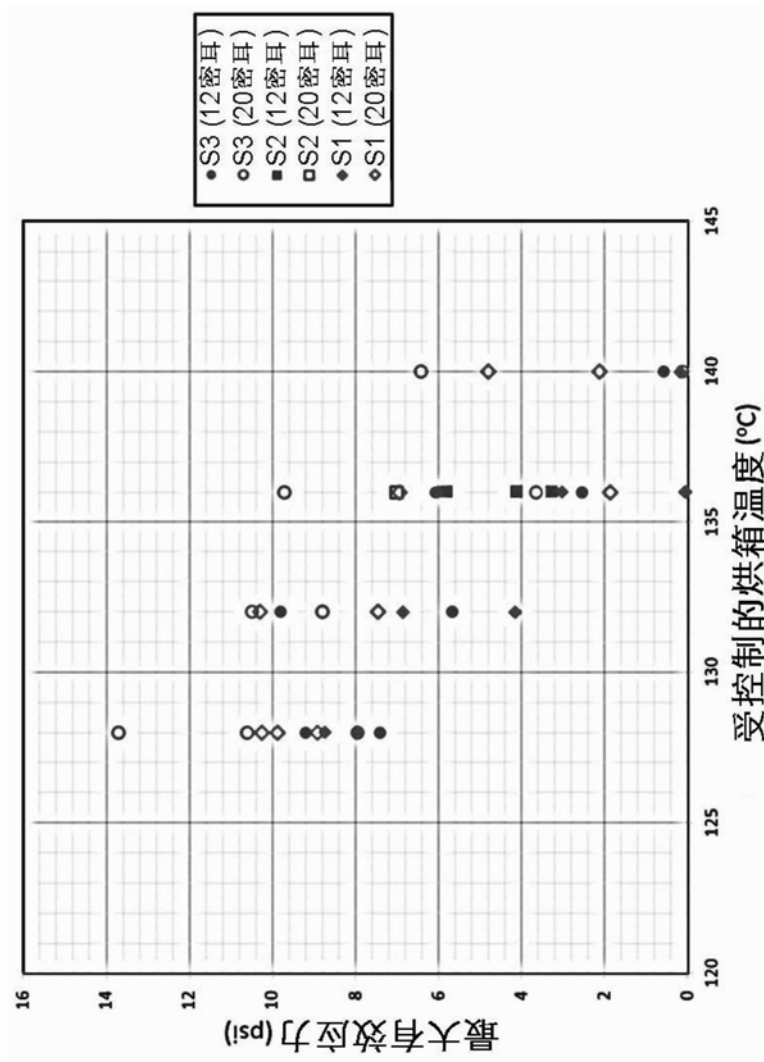


图10

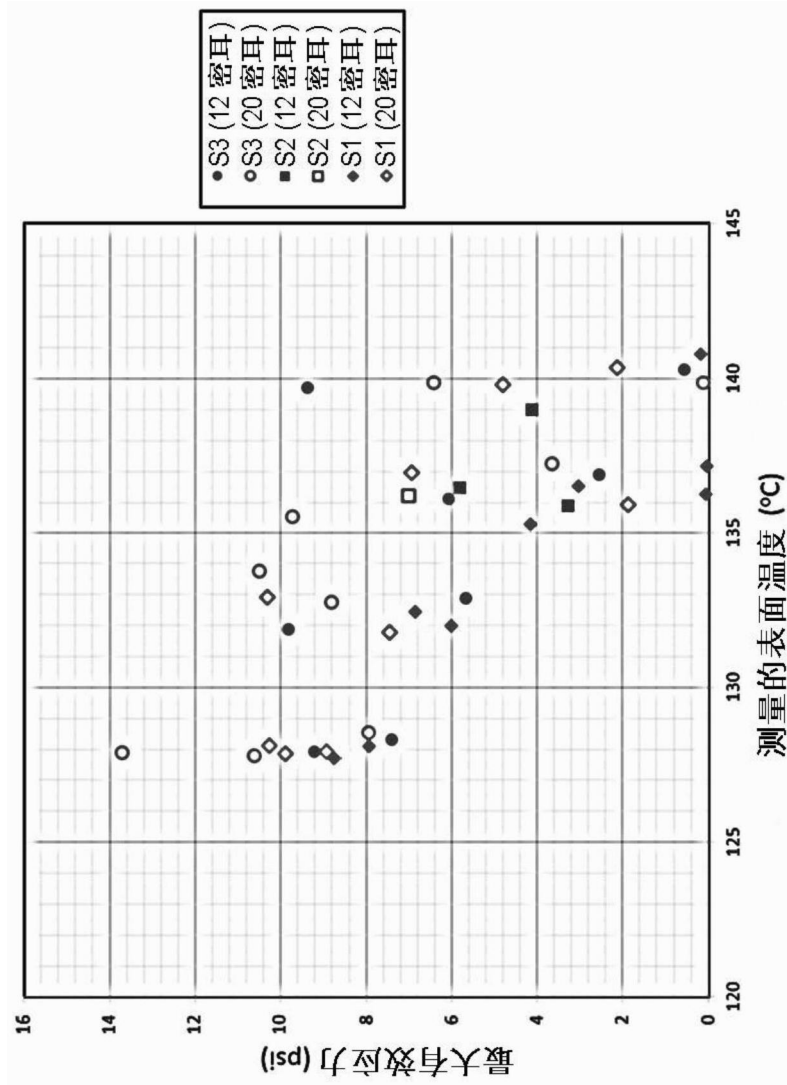


图11

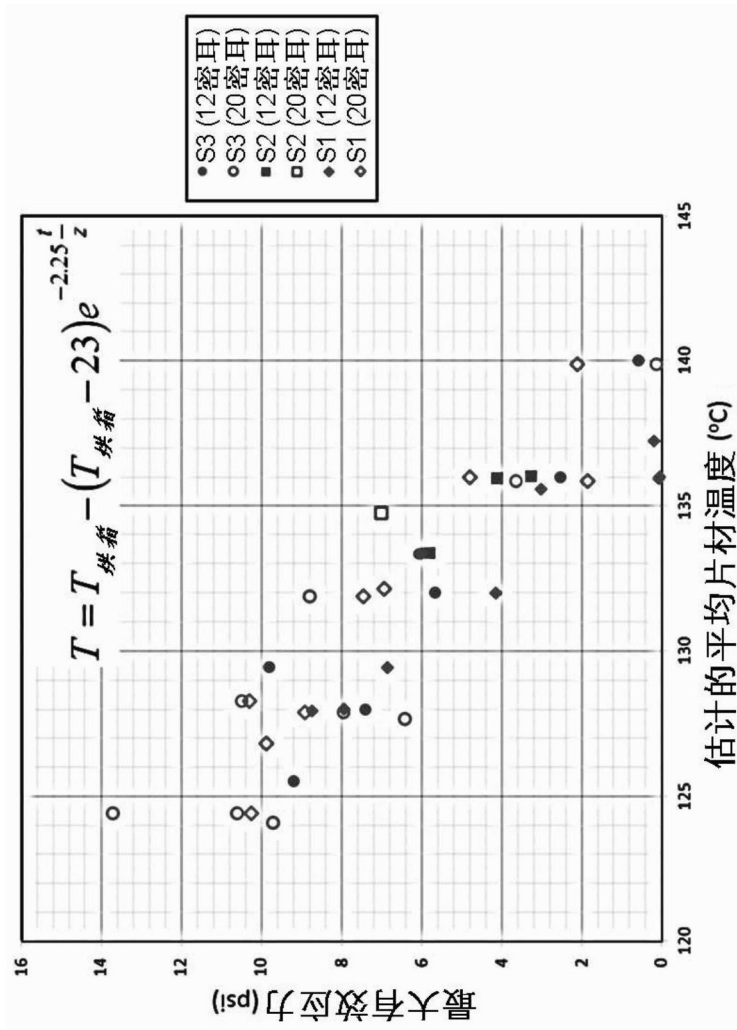


图12

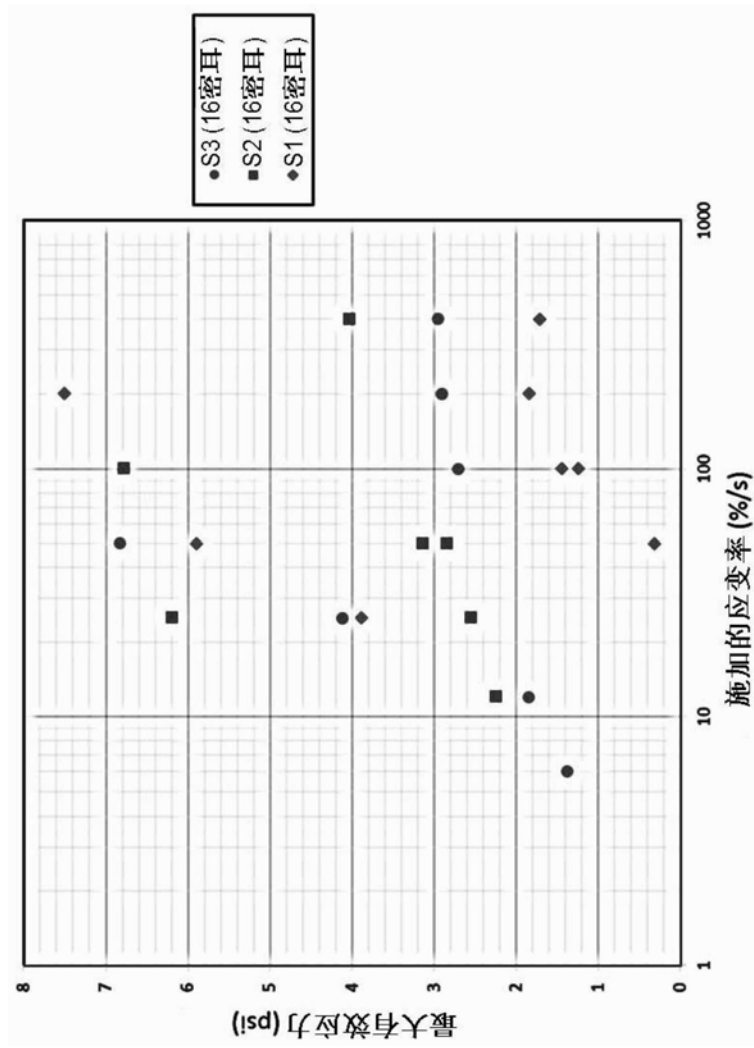


图13