

# 制图聚酯薄膜

唐 棣 编

1248M

测绘出版社

# 制 图 聚 酯 薄 膜

唐 棣 编

湖 南 出 版 社

# 制图聚酯薄膜

唐 棣 编

\*

测绘出版社出版

测绘出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 $787 \times 1092$   $\frac{1}{32}$ ·印张 $3 \frac{1}{4}$ ·字数73千字

1979年11月第一版·1979年11月第一次印刷

印数1—5,000册·定价:0.28元

统一书号:15039·新127

## 编 者 的 话

· 聚酯薄膜作为一种新型的制图材料引进到测绘和其它领域的制图作业，在国内已有二十年左右的历史。它对于改进制图作业起到了良好的效果。但是，国内至今还没有一本专门介绍聚酯薄膜在测绘和其它领域制图工作中应用的书籍，因此，编者根据国家测绘总局测绘科学研究所与上海化工厂、北京测绘处、上海测绘处共同研制并发表的化学涂层聚酯绘图片的研究成果，吸收了地图出版社、苏州感光材料厂等单位发表的科研和技术革新部分成果，并参阅国内外有关的资料编写成这本小册子，较系统地向广大制图工作者和其他有关人员介绍聚酯薄膜及其在制图工作中应用的一些知识，希望在实现四个现代化的伟大洪流中起到涓涓细流的作用。由于编者水平有限，不足之处希望广大读者批评指正。

本书承喻沧、李政、张清浦等同志审阅并提出了宝贵意见，王书坤同志为本书绘制了部分插图，对此，编者一并表示衷心的感谢。

编 者

一九七八年十二月

# 目 录

<b>第一章 塑料的一般知识</b> .....	1
§ 1-1 塑料的组成 .....	1
§ 1-2 塑料的物理、化学特性 .....	3
§ 1-3 塑料老化简述 .....	6
<b>第二章 聚酯树脂的合成与拉膜</b> .....	14
§ 2-1 聚酯树脂的合成 .....	14
§ 2-2 聚酯薄膜拉幅 .....	15
§ 2-3 聚酯薄膜的性能 .....	17
<b>第三章 聚酯薄膜的变形规律与再定型处理</b> .....	20
§ 3-1 聚酯薄膜因温度变化而变形的规律 .....	20
§ 3-2 湿度变化对聚酯薄膜的影响 .....	25
§ 3-3 聚酯薄膜的再定型方法 .....	26
<b>第四章 聚酯绘图薄膜制作</b> .....	29
§ 4-1 机械喷砂法制作聚酯绘图薄膜 .....	33
§ 4-2 化学涂层法制作聚酯绘图薄膜 .....	34
§ 4-3 化学涂层聚酯绘图薄膜成品质量技术 标准 .....	50
<b>第五章 聚酯绘图薄膜在测绘生产上的应用</b> .....	52
§ 5-1 聚酯绘图薄膜在外业测图中的应用 .....	52
§ 5-2 聚酯绘图薄膜在测绘生产内业中的应用 .....	53
§ 5-3 聚酯绘图薄膜在地图印制中的应用 .....	60
§ 5-4 聚酯绘图薄膜在其它精密制图中的应用 .....	65

<b>第六章 透明注记</b> .....	66
§ 6-1 压敏性透明注记的制作和使用 .....	67
§ 6-2 偏二氯乙烯水乳胶粘贴型透明注记 .....	72
§ 6-3 快速转印符号 .....	73
<b>第七章 聚酯薄膜微泡法感光软片</b> .....	74
§ 7-1 微泡法感光软片的基本原理 .....	74
§ 7-2 微泡法感光软片的特性 .....	76
§ 7-3 微泡法感光软片的结构和制作方法 .....	79
§ 7-4 微泡法感光软片在地图制印工艺中的 应用 .....	83
<b>第八章 聚酯刻图薄膜与撕膜片</b> .....	86
§ 8-1 聚酯刻图膜的制作 .....	86
§ 8-2 聚酯刻图薄膜的性能分析与测定 .....	88
§ 8-3 刻图工具 .....	93
§ 8-4 聚酯撕膜片 .....	97
<b>主要参考文献</b> .....	98

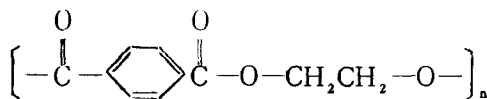
# 第一章 塑料的一般知识

塑料这个名词，现在还没有一个恰当的定义。一般说来，塑料是指由高分子化合物（天然或合成树脂）为基础组成的具有可塑性质的材料。

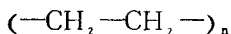
## § 1-1 塑料的组成

塑料大部分是由合成树脂组成的。所谓合成树脂是由人工合成的、有很大分子量及复杂结构的有机化合物。从它的化学组成来看，它是由成千上万的原子以共价键相互联系起来的分子所组成的物质。分子很大，一般长度约在  $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$  之间。分子量很大，平均分子量一般都在一万以上，大的到几十万甚至几百万、几千万，所以称之为高分子化合物，或称高聚物。因此，高分子化合物只有平均分子量的概念。但是，这种大分子的基本组成却往往是比较简单的，一般情况下，它是由许多同样的单元结构重复组成的。例如：

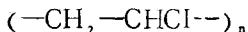
聚酯



聚乙烯



聚氯乙烯



$n$  的数值称为聚合度，通常以  $D, P$  表示，而单元结构称为链节。设用  $M$  表示高分子的分子量， $S$  表示链节的分子量，则：

$$D, P = \frac{M}{S}。$$

因此，描述高分子链的长短只需要表示出  $D, P$  或  $M$  这两者之一就可以了。

我们平时经常见到的聚烯烃、聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、环氧树脂等都是人工合成的树脂。

塑料的另一小部分由天然高分子物质(天然树脂)制成。例如，纤维素塑料等。

塑料的主要成分就是上述两类树脂中的一种，它决定了塑料材料的基本性能。除此之外，在树脂内还可以添加其它的成分。例如，为了使塑料增强、提高耐磨性能等，需要加入适当的填料(如玻璃纤维、石墨、二硫化钼、石英粉等)；为了使塑料增加塑性、流动性及柔软性，还需要加入一定量的增塑剂；为了使塑料在加工或存贮中不变质，需要加入适当的稳定剂(例如，硬脂酸钡、硬脂酸镉、硬脂酸铅、有机锡、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮等等)；为了使塑料具有颜色，还需加入颜料。因此，这些物质也是塑料的组成部分。这些添加剂在一定程度上对塑料的力学性能、物理性能、电学性能以及加工性能均起着重要的作用。

但塑料中并不是一定要含有这些附加剂。相反地，有时在透明无色的制品中甚至只有高分子化合物一种，并不加其它任何附加剂，例如，铸型酚醛树脂及有机玻璃就是如此。



## § 1-2 塑料的物理、化学特性

塑料的性能主要取决于高分子化合物的化学组成、分子量、形状、分子结构和物理状态等。

高分子化合物的分子具有很高的分子量及多分散性的特征，即一般的高聚物是同一化学组成而聚合度不等和结构不同的同系聚合物的混合物，通常称这种现象为高聚物分子量多分散性和结构多分散性。由于这一特点，使得高聚物表现出无明显的熔点，而只有范围较宽的软化温度的特性，这显然与低分子物质的性质不同。高聚物的分子量也仅能表示不同长度分子的分子量的平均值，但是，高聚物应具有能显现其特征的最低分子量，否则就不能称为高聚物。

高分子化合物的形状与它的性质有密切关系。线型高分子化合物与支链型高分子化合物可以是组成相同，分子量大小一样，但由于形状不同，分子间的相互作用力也就不同。支链型的高分子化合物，由于分子间力较弱，它的溶解度较线型的大，而密度、熔点和机械强度则较小。线型高分子化合物与体型高分子化合物性质亦各异。热塑性塑料就属于线型分子的结构，能遇热软化或熔融，冷后又固化。这一过程可以反复转变，对其性能影响不大。一般来说，线型高分子化合物的溶解性能也较好，而体型高分子化合物则不溶解也不能熔融，热固性塑料就属于这一构型。体型热固性塑料性能较稳定，耐热性能好，坚硬和变形小。

高分子化合物的分子结构特点是：长的分子链和单键的内旋转。高分子化合物的柔顺性是由这一特点所引起的。相同化学结构的长链将比短链柔顺；分子链间的作用力越小，链的柔顺性就越大；非极性主链比极性主链柔顺；取代基团

比例小者柔顺性要好。总之，主链相同的高分子由于大分子链结构的不同也使其有不同程度的柔顺性。

高分子化合物存在链的柔顺性质是使材料具有不同程度高弹形变的原因，这是高分子材料所独有的性质。

柔性高分子链有两种运动单元，即分子链的整体运动单元与链中个别链段运动单元。由于存在这两种运动单元，线型高分子化合物在非晶相中存在三种物理状态：玻璃态，高弹态和流动态。上述每一种物理状态都反映了柔性高分子链的运动性质。在温度较低时，分子间作用力较大，高分子链段不能离开原来的位置，此时高分子为非晶相的玻璃态；当温度上升时，热运动能量逐渐增加，在达到某一温度后，虽然整个链仍不能移动，但某些链段可发生位移，因而分子形状可发生变化，即得到柔软而富有弹性的高弹态；若温度继续上升，直到整个链都能移动，即开始塑性流动，此即流动态。上述每一状态都对应着材料一系列综合物理性质。这些性质又决定了高分子的技术应用范围。一般所指的热塑性塑料，大多是无定形（非晶相）或结晶度小、在常温下处于玻璃态的高分子化合物，在一定温度、一定压力下这些物质变得有流动性及可塑性，可以加工成型。当温度、压力恢复平常条件时，仍然维持加工时的形状。

由于塑料的组成和结构使塑料具有多种多样的物理——机械性能，有的坚硬如钢，例如玻璃钢；有的轻如棉花，例如泡沫塑料和薄膜；有的透明如玻璃，例如聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）；有的柔软而可伸长类似橡胶，例如软聚氯乙烯等。综合起来塑料有下述一些特性：

#### 1. 质量轻

一般塑料的比重在 0.83~2.2 左右，只有钢铁的八分之

一至四分之一，铝的二分之一左右。

## 2. 比强度高

如果按单位重量来计算强度，则有些塑料（例如层压塑料）是机械强度最高的材料。用玻璃纤维增强的塑料，它的单位重量的拉伸强度可高达 1700~4000 公斤/厘米<sup>2</sup>，而一般钢材则仅有 1600 公斤/厘米<sup>2</sup>左右。

## 3. 优异的电绝缘性能

几乎所有的塑料都有优异的电绝缘性能、极小的介质损耗以及优良的耐电弧特性，可以与陶瓷比美。

## 4. 化学稳定性好

一般塑料对酸、碱等化学药品均有良好的抗腐蚀能力，特别是聚四氟乙烯耐化学性能比黄金还要好。

## 5. 优良的减摩、耐磨性能

许多塑料的摩擦系数很小，且极耐磨，可以作为减摩材料。而且塑料还有良好的对异物理没性，这对于在有磨粒或杂质存在的恶劣条件下工作的摩擦零件尤其适宜，可以避免对磨金属的刮伤现象。这些性能是许多金属材料所不能比拟的。

由于塑料的上述优异性能，使它在工、农业上的应用有着广阔的发展前途，它不仅可作为金属的代用品，而且已成为现代尖端工业所不可少的材料了。

但是，塑料除具有它的众多优点外，也还存在它的不足之处。例如耐热性能比金属差，一般塑料仅能在 100°C 以下工作，少数塑料可在 200°C 以上工作；塑料的热膨胀系数要比金属大 3~10 倍，容易受温度变化而影响尺寸的稳定；在负荷作用下，塑料会慢慢地产生塑性流动或变形，即所谓蠕变；此外，塑料在日光、大气、长期机械应力或某些介质的作用

下，会发生老化现象，使其性能变坏等。塑料的这些缺点或多或少影响与限制了它的应用。但是，只要我们对塑料的性能加以深入研究，通过科学实验，是可以找到克服或弥补它的缺点的办法。

## § 1-3 塑料老化简述

### 一、塑料老化的主要原因

塑料在加工成型或使用过程中，质量会渐渐降低，这种现象叫做老化或劣化。

造成塑料老化的主要因素是：热、紫外线、放射线、臭氧、电气、机械、化学、微生物等的作用，而氧、水分、应变等则随着这些因素加速塑料的老化。所以，由此引起的性质变化是多种多样的，单就老化来说，具体情况也是很复杂的。

塑料的稳定性一般认为是对所要求的某种特定性能的稳定和对一般性能保持的稳定性。通常，对物理、机械、电气等性能要求比较高。但是，必须认识到塑料老化所引起的化学结构上的变化对这些性能产生影响这个基本问题。

塑料的老化过程是：分子链断裂、交联、聚合物链的化学结构变化、侧链基的变化等，这些反应的组合程度随环境而不同。

当塑料加热时，会软化或熔化。特别是在高温下暴露时，会被空气中的氧慢慢地氧化。如果暴露在熔点以上的高温时，不仅在空气中就是在真空中也会发生热分解。人们熟知，塑料在室外受日光直接照射时急剧老化，而日光的紫外线和空气中的臭氧作用最大。但是，若单独作用就弱了。

塑料因热和紫外线而氧化，反应一开始物理性能就显著变化。如前所述，这是因为聚合物中的分子链断裂，产生新的链，即：再生链、支化、交联、环化。

引起聚合物老化的日光波长在 300~400 毫微米的紫外线范围内，塑料因光化学变化而老化。户外暴露老化是受紫外线辐射能和水分、臭氧、氧、热等主要因素，以及其它实际使用条件作用的结果。

总之，引起塑料老化的因素是众多的，老化机理也是十分复杂的。

### (一) 紫外线老化的基本问题

#### 1. 吸收波长

塑料在紫外线照射下会发生老化，是因为紫外线的能量引起塑料产生化学变化，即所谓光化学反应。若要引起这种光化学变化，首先必须吸收光。所谓物质吸收光就是指构成物质的分子和原子能够吸收光能，使分子和原子处于高能状态。物质按其分子结构吸收特定范围波长的光。例如，据报导，醛和酮的羰基吸收的波长范围是 187 毫微米、280~320 毫微米；C-C 键吸收 195 毫微米、230~250 毫微米；羟基吸收 230 毫微米。另外，众所周知，如吸收可见光线，这种物质就会带色。

吸收的光能有下列状态：

- 1) 转化为热能；
- 2) 再转化为光能；
- 3) 引起光化学反应；
- 4) 过剩的能量转移到别的分子。

根据光化学第一定律“物质只有吸收光才能发生光化学反应”的原理，要引起光化学反应就必须使物质吸收光，即

在光化学反应中，物质吸收光能是先行条件。但是物质吸收了光也不一定发生光化学反应，也不一定与吸收能量的物质发生反应，有时其能量转移到其它分子而引起光敏反应。

对老化最敏感的波长

表 1

聚 合 物	最 敏 感 的 波 长 $\text{\AA}$
聚酯	3250
聚乙烯	3185
聚丙烯	3000
氯乙烯均聚物	3200
醋酸乙烯薄膜	2800
聚碳酸酯薄膜	2805~3050与3300~3600
聚乙烯醋酸乙烯共聚物	3270与3640
醋酸丁酸纤维素薄膜	2950~2980
苯乙烯丙烯腈薄膜	2900与3250

## 2. 光的能量

光化学第二定律中的光量子，即光的能量大小对聚合物的老化是一个重要因素。从表 2 所表示的各种波长的爱因斯坦值，可以清楚地知道，紫外线的作用是很显著的。

爱 因 斯 坦 能 量

表 2

波 长 ( $\mu$ )	光 的 种 类	$h\nu \times 10^{-2}$ (尔格)	$N_{h\nu}$ (千卡/克分子)
1000	红外线	1.96	28.45
700	红	2.81	40.65
620	黄、红	3.17	45.90
580	黄	3.39	49.05
530	绿	3.71	53.70
470	青	4.19	60.55
420	紫	4.68	67.75
300	紫外线	6.55	94.85
200	紫外线	9.83	142.25

### 3. 氧的作用

众所周知，在空气中如把塑料放在高温下或者用紫外线照射，老化就很厉害；假如在氮气或真空中进行，老化则缓慢。这是由于塑料吸收热或紫外线能容易发生氧化所致。由此可知氧的作用是相当大的。聚合物吸收热与紫外线的能量时，其中特别弱的 C-H 键一般变为不稳定的激发状态，氧和这个 C-H 反应时，由于氧和 H 的亲合性大，所以能拉出 H 来。这样就生成过氧化物，开始自动氧化，即氧化连锁反应。塑料的氧化老化大部分是由自动氧化反应所引起的。

### 4. 温度和水分的影响

分子链受光的作用而离解或激发，温度对这种反应的影响不大。但是键离解所生成的游离基，有的再结合，有的与其它游离基反应，有的和氧反应，这些都是化学反应，受温度的影响颇大。

以前认为水分对光化学反应的作用不大，水只起类似增塑剂那样的作用，使塑料膨润，或者紫外线能被湿度高的空气层吸收去。假如增加耐候试验的喷淋次数，就会发现实际上使温度降低所产生的影响，目前尚未有关于这方面的报告。

## (二) 热老化的基本问题

有机化合物一般对热是不稳定的，加热时会引起氧化、分解。塑料也不例外，除特殊者外，使用的耐热温度最大限度在  $150^{\circ}\text{C}$  左右。

所谓“耐热性”，这个名词非常笼统，即使简单地说耐热性，它的含义也是各种各样的。所谓耐热性的表现一般是指下列性能的某一项或综合而言。

1. 耐燃性；
2. 热分解温度的高低；

3. 超高温短时间的特性变化程度；
4. 高温长时间的特性变化程度；
5. 高温、热处理时的变形及尺寸变化程度；
6. 骤冷、骤热时发生龟裂等外观变化程度等等。

聚合物的结构与耐热性

表 3

结 构	耐 热 性
平均聚合度大	+
支链	?
交联越多	+
(如是)非极性	-
极性越强	+
分子柔软性越大	-
结晶性越大	+
结晶排列性	?

注：+——耐热性增加；  
 -——耐热性减少；  
 ?——影响不明。

## 二、聚酯薄膜的老化和稳定措施

聚对苯二甲酸乙二醇酯，由于它的性能优良，所以从衣料到工业材料都有它的广阔用途。例如，人们熟知的名叫“的确良”(DACRON)、“特丽纶”(TERYLENE)、“涤纶”(TETORON)等的纤维就是它。将它制成薄膜也在市场上广泛出售，例如，国外的有“马依拉”(MYLAR)、“鲁米拉”等。国内拉聚酯薄膜的工厂也有好几处，产品遍布全国。

许多报告报导了有关聚酯薄膜、纤维的户外暴露试验情



况，比如有人将“特丽纶”和“尼龙”、“奥纶”同时放在英国的迪科特(DIDCOT)、尼日利亚的卡诺(KANO)和印度的坎普尔(KANPUR)三地进行户外暴露，发现“奥纶”等在迪科特、卡诺得到大体相同的结果；而“特丽纶”在卡诺比在迪科特的强度下降较快，由此断定这大概是“特丽纶”受阳光光谱的影响所致。

通过对“马依拉”薄膜进行户外暴露和紫外线加速试验，结果发现与紫外线加速试验时变化缓慢相反，户外暴露时，短时间内就开始脆化。表4表示“马依拉”薄膜(0.03mm)在耐候试验机照射下的抗张强度与延伸率的变化。即使照射500小时，其变化也极小。

表 4

照 射 时 间 (小时)	长 方 形				哑 铃 形			
	水 喷 射		无 喷 射		水 喷 射		无 喷 射	
	抗张强度 (公斤/ 厘米)	延 伸 率 (%)	抗张强度 (公斤/ 厘米)	延 伸 率 (%)	抗张强度 (公斤/ 厘米)	延 伸 率 (%)	抗张强度 (公斤/ 厘米)	延 伸 率 (%)
原试样	1458	146	1458	146	990	55	990	55
80	1446	147	1452	147	934	48	908	50
160	1360	158	1390	136	987	60	894	55
260	1275	155	1339	135	904	46	959	43
340	1225	127	1243	120	869	55	992	49
420	1215	139	1233	127	869	48	878	31
500	991	94	1164	79	874	34	840	29

表5表示“马依拉”薄膜(0.03mm)户外暴露中的抗张强度和延伸率的变化，可以看到其强度和延伸率在短时间内就下降，特别是在夏季脆化显著。