

聚氯乙稀薄膜

轻工业出版社

聚氯乙烯薄膜

张孝传 编译

轻工业出版社

内 容 提 要

《聚氯乙烯薄膜》一书是以西德汉什·托马斯编写的同名图书为基础编译而成的。全书共分五章，内容包括薄膜生产的原材料和配方、工艺和设备、薄膜性能和测试、二次加工及应用等，而以薄膜性能和测试、二次加工为重点。本书可供从事聚氯乙烯薄膜及其二次加工制品生产的工人、技术人员阅读参考。

聚 氯 乙 烯 薄 膜

张 孝 传 编 译

轻工业出版社出版
(北京阜成路3号)

重庆印制一厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张：9 $\frac{5}{8}$ 字数：200千字

1980年6月 第一版第一次印刷

印数：1—10,000 定价：0.65元

统一书号：15042·1505

前 言

聚氯乙烯薄膜在我国塑料制品中,不但产量大,而且用途广,涉及农业、工业和人民生活等各个领域。农用塑料薄膜已成为重要的农业生产资料,工业上主要用于包装。塑料雨衣、印花薄膜和塑料书皮已是人们所熟知的聚氯乙烯薄膜制品。如何生产优质的聚氯乙烯薄膜,如何合理地应用聚氯乙烯薄膜,如何通过测试了解聚氯乙烯薄膜的性能,这是薄膜生产者、薄膜制品加工者和广大消费者所共同关心的问题。本书拟在这些方面进行叙述和讨论。

本书以西德汉什·托马斯所著《聚氯乙烯薄膜》一书为基础编译而成,因原书写于六十年代并考虑到我国的具体情况,故对原书内容作了删节和调整,增补了国际上的发展情况和国内的一些情况。本书共分五章,内容包括薄膜的原材料和配方,薄膜的生产工艺及设备,薄膜的性能及测试,薄膜的二次加工及应用等。但以薄膜的性能及测试和二次加工为主,占全书近三分之二的篇幅。

由于编译者的水平所限,采用编译方式进行写作又是第一次尝试,错误和不妥之处在所难免,请读者指正。

本书在编译过程中,陈文瑛、罗骏和北京塑料公司的一些同志对本书的编译曾提出过不少宝贵意见,在此谨致谢意。

张孝传

一九七八年十二月

目 录

第一章 原材料及配方.....	(1)
第一节 聚氯乙烯树脂.....	(1)
一、树脂的制造.....	(1)
二、树脂的规格.....	(2)
三、树脂的性能.....	(3)
第二节 增塑剂.....	(6)
一、增塑作用概述.....	(6)
二、对增塑剂的要求.....	(10)
三、增塑剂的种类.....	(13)
第三节 稳定剂.....	(27)
一、聚氯乙烯的稳定化.....	(27)
二、稳定剂的作用方式.....	(29)
三、稳定剂的种类.....	(30)
第四节 其它助剂.....	(36)
一、颜料.....	(36)
二、填料.....	(37)
三、润滑剂.....	(38)
四、其它助剂.....	(39)
第五节 配方.....	(39)
一、农用薄膜.....	(40)
二、民用薄膜.....	(44)
三、工业薄膜.....	(47)
第二章 生产工艺.....	(48)

• • •

第一节 准备工序	(49)
第二节 挤出成型法	(49)
第三节 压延成型法	(53)
第四节 薄膜生产方法的综合对比	(59)
第三章 性能与测试	(62)
第一节 一般检验	(63)
一、聚氯乙烯薄膜的鉴别	(63)
二、外观鉴定	(67)
三、纵向和横向的判断	(67)
第二节 机械性能的测试	(68)
一、厚度	(68)
二、比重	(71)
三、硬度	(72)
四、拉伸试验	(75)
五、撕裂强度	(89)
六、贴合物的剥离强度	(91)
七、粘合物的剥离强度	(92)
八、粘合物的剪切强度	(92)
九、冲击强度	(93)
十、剪切模量	(96)
十一、爆破强度	(98)
十二、揉曲刚度	(100)
十三、耐曲折强度	(101)
十四、弯曲疲劳强度	(104)
十五、耐磨性	(105)
十六、小孔的检测	(106)
十七、透水性	(107)

十八、透气及透湿性	(108)
十九、粘闭性	(114)
第三节 热性能的测试	(116)
一、耐寒性	(116)
二、耐热性	(125)
三、热老化性能	(133)
四、渗出和迁移	(137)
五、热性能的特征值	(144)
第四节 化学性能的测试	(144)
一、耐水性	(145)
二、耐化学侵蚀性	(149)
三、其它化学性能	(156)
第五节 耐光性和耐候性试验	(160)
一、有色薄膜的耐光性	(161)
二、耐光和耐候性	(162)
第六节 光学性能的测试	(165)
一、色度	(165)
二、透光性	(168)
三、光泽度	(169)
四、折光率	(169)
第七节 电性能的测试	(170)
一、介电常数 ϵ 和介电损失角正切值 $\tan\delta$	(170)
二、电阻	(174)
三、电击穿强度	(175)
第八节 二次加工性能试验	(176)
一、冲切性	(176)
二、焊接性	(177)

三、粘合性·····	(181)
四、印刷性·····	(182)
五、热成型性·····	(183)
第四章 二次加工·····	(188)
第一节 裁切·····	(188)
一、切割·····	(188)
二、冲切·····	(194)
第二节 连结·····	(196)
一、缝合和装订·····	(197)
二、焊接·····	(197)
三、粘合·····	(223)
第三节 表面整饰·····	(230)
一、压花(轧花或轧纹)·····	(230)
二、印花·····	(233)
三、压花印色·····	(239)
四、涂饰·····	(241)
五、植绒·····	(243)
第四节 二次热成型·····	(246)
一、弯曲成型·····	(247)
二、拉伸成型·····	(247)
三、伸张成型·····	(249)
第五节 其它二次加工·····	(261)
一、复合·····	(261)
二、贴合·····	(262)
三、叠合压平·····	(263)
四、后处理·····	(264)
第五章 应用·····	(265)

第一节	不含增塑剂的硬质聚氯乙烯薄膜的应用	(265)
一、	硬质乳液法聚氯乙烯薄膜	(265)
二、	硬质悬浮法聚氯乙烯薄膜	(267)
三、	硬质聚氯乙烯共聚薄膜	(267)
四、	硬质聚氯乙烯共混薄膜和抗冲击性薄膜	(268)
第二节	含少量增塑剂的硬质聚氯乙烯薄膜的应用	(268)
第三节	半硬质聚氯乙烯薄膜的应用	(269)
第四节	软质聚氯乙烯薄膜的应用	(270)
附录		(273)
附表 1	聚氯乙烯树脂聚合度、粘度、K 值换算表	(274)
附表 2	常用共聚单体中英文名称对照表	(276)
附表 3	常用单体型增塑剂中英文名称对照表	(277)
附表 4	常用聚氯乙烯增塑剂的使用性能	(279)
附表 5	聚氯乙烯树脂的品种规格悬浮法聚氯乙烯树脂	(282)

第一章 原材料及配方

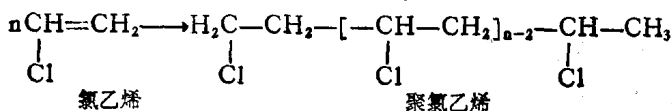
本章叙述生产聚氯乙烯薄膜的原材料及配方。原材料有聚氯乙烯树脂、增塑剂、稳定剂、颜料和填料等；配方对薄膜的性能影响很大，因此，正确制定配方十分重要。

第一节 聚氯乙烯树脂

聚氯乙烯树脂是聚氯乙烯薄膜的主要原料，不仅在薄膜组成中占有最高的百分比，而且，对其性能有决定性影响。

一、树脂的制造

聚氯乙烯树脂是由许多氯乙烯单体聚合而成的大分子物质。合成聚氯乙烯的化学反应式如下：



聚氯乙烯树脂在工业上可用下述四种方法制得：①乳液聚合；②悬浮聚合；③本体聚合；④溶液聚合。用于制造聚氯乙烯薄膜的树脂，主要为悬浮聚合和乳液聚合制得的树脂。

二、树脂的规格

一般用K值来标志聚氯乙烯树脂的规格, K值由测定1%聚氯乙烯树脂的环己酮溶液的特性粘度换算得到[注]。这里, 粘度成为聚氯乙烯分子链长度的客观尺度, 粘度与K值的换算见附表1。聚氯乙烯树脂的K值与平均分子量的关系见表1-1。

表 1-1 聚氯乙烯树脂的 K 值与平均分子量的关系

K 值	平 均 分 子 量
55	25000~30000
60	30000~35000
65	35000~40000
70	40000~50000
75	50000~60000
80	60000~62000

K值对聚氯乙烯树脂加工和制品性能有很大的影响, 这可以通过图 1-1 来理解。图 1-1 所示为聚氯乙烯分子链结构示意图。聚氯乙烯分子链好象棉絮中呈疏松状的纤维, 它们互相缠绕在一起构成棉球状聚氯乙烯树脂粉粒。K值越高, 分子量越大, 分子链越长, 则棉球中线型分子交织越紧密。在加工时, 则意味着需要用更高的压力和温度, 才能使塑化料的

[注]我国是用1%聚氯乙烯树脂的二氯乙烷溶液的绝对粘度, 来表示聚氯乙烯的平均分子量。

流动性达到制造薄膜的要求，即用K值越高的聚氯乙烯树脂制造薄膜越困难。但就应用而言，用K值高的聚氯乙烯树脂制成的薄膜，其物理机械强度也高。

制造薄膜用的聚氯乙烯树脂的K值为55~80。不同K值的聚氯乙烯树脂的应用范围如下：

K值低于55的树脂——用作清漆和印刷油墨，因其较易溶解；

K值为60~65的树脂——制硬质薄膜，因其加工时的流动性较好，机械强度也较高；

K值为65~80的树脂——制软质薄膜，因借加入增塑剂改善其性能，故机械强度较差；

K值为75~80的树脂——制硬质拉伸薄膜。

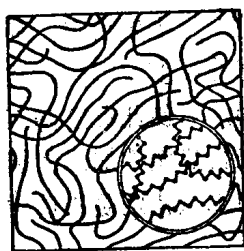


图1-1 聚氯乙烯分子链结构示意图(圆圈中是放大后的情况)

三、树脂的性能

用于制造薄膜的聚氯乙烯树脂是一种干燥的白色无嗅的粉末，是一种在化学上不活跃的物质。聚氯乙烯树脂的比重为1.38左右。

聚氯乙烯在室温下只完全溶解于很少数的溶剂中，例如四氢呋喃、二氯乙烷和环己酮。它一般可在氯化烃类、酮类、酯类和苯中膨胀或溶胀。乙醚、汽油、油脂、酸、碱在20℃时对聚氯乙烯无作用。

聚氯乙烯分子是不对称的，这种不对称性是由于聚合链上间隔地含有氯原子以及侧链所致。由于氯原子的负电荷而

使电子之分布不均匀,产生偶极。聚氯乙烯不能结晶而呈无定型,无固定熔点,而有一个较宽的从热弹性过渡到热塑性状态的温度范围,称流动温度范围,为 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。加入增塑剂,可使此温度降至 $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。只有在此温度范围内方能进行热塑性加工。因为此温度范围很小,而给聚氯乙烯树脂加工(特别是制造硬薄膜)造成了困难。

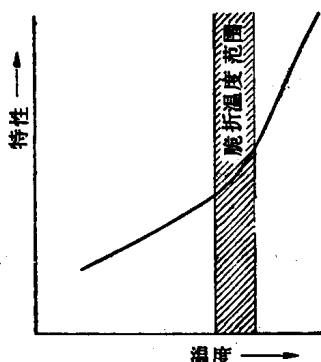


图 1-2 聚氯乙烯特性温度曲线

由于体型较大的极性氯原子的存在,妨碍了分子链的转动并增加了分子间的作用力,使聚氯乙烯的脆折温度高达 75°C 左右。在此温度范围,聚氯乙烯的性能会发生突然变化。图 1-2 为其介电常数、比容、比热等随温度的变化曲线。从图中可看出,在脆折温度范围性能的突变,曲线越过脆折温度后

基本呈直线,此时,性能与温度变化成正比。

通常将聚合链相互结合的分子间力称为范德华力或副价键力,而将原子间力称为主价键力。热塑性聚合物的化学性能随主价键而变化,物理性能则主要随副价键而变化。

在脆折温度下,副价键仍相当牢固,分子链不能发生运动,因而聚合物处于僵硬状态。这时,若施加一机械应力,使超过弹性极限,则会发生脆裂。

升高温度至脆折温度时,则会使副价键松弛,链开始可以转动。进一步加热,使副价键减弱,分子链可以发生滑动。这时,聚氯乙烯成为热弹性态,具有较高的延伸性。

继续加热直至流动温度，则整个分子链发生自由运动。阻止机械力作用的阻力降至最小，聚氯乙烯能发生塑性变形。

当温度超过 170°C 而达到聚氯乙烯分解温度时，主价键会因热能的作用而发生振动。这时，它可在受到起破坏作用的化学药剂（如有氧化作用的酸）的作用或强烈的光线照射下而遭破坏，甚至彻底瓦解。当温度超过分解温度时，就会分解放出氯化氢和发生氧化作用，此时可由于焦化而使链完全破坏。主价键的这种变化是不可逆的。

聚氯乙烯的化学稳定性较好，是由于其主价键较牢固。在分解温度以下，物理影响（热、机械力、溶剂或膨润剂作用）是作用在副价键上。

不仅热能使聚氯乙烯中的副价键松弛，溶剂和膨润剂也可以其溶解能松弛副价键使分子链互相间发生位移并扩大链间距离。聚氯乙烯能在加入增塑剂后达到增塑效果，其原因也正在此。

聚氯乙烯的热塑性是由副价键的特性所决定的。副价键的特性，包括副价键的强弱随温度而变化的特性，决定了如硬度、柔韧性和机械强度等性能。对副价键的作用并不是对聚合物分子链进行作用，它只影响分子链间的相互状态，故所发生的变化是可逆的。随着温度升高而出现的性能变化，会随着冷却而重新消失，这是热塑性的一种特征。

从硬质聚氯乙烯薄膜的拉伸情况，可以清楚地看到主价键和副价键的不同作用：

在未经拉伸的薄膜中，分子呈不规则排列，当受拉伸力作用时，主要是由副价键承受拉伸力的作用。而在经拉伸的薄膜中，松弛的线球内的线型分子在拉伸方向被拉直定向。

当受拉伸力作用时，一部分拉伸力将由在拉伸方向平行排列的分子链（即主价键）来承受。因为主价键比副价键强固得多，故经拉伸后，拉伸强度会升高，当然，延伸率会相应下降。

另外，经拉伸的薄膜在拉伸方向的撕裂强度比未经拉伸的薄膜要低，这是因为撕裂力在此时主要由分子链间的副价键来承受了。

因此，可以大量用单向或双向拉伸的办法制造有较高强度、较小脆裂性和较好的耐曲折性的硬质聚氯乙烯薄膜。

第二节 增 塑 剂

一、增塑作用概述

由于聚氯乙烯树脂的脆折温度高达 75°C ，故单用聚氯乙烯树脂制成的制品在室温下都是坚硬的，低温下会变脆。这是由于偶极的强力吸引，使得链分子互相交织在一起。这种性能对于制造包装薄膜、管子、型材、硬板等是需要的，但对于另外一些应用来说，却要求在室温下具有揉曲性和柔软性。

要使聚氯乙烯树脂制品在 20°C 下具有所需的柔软性，则需加入削弱副价键力，使分子链间距离变大的物质，这可采用两种办法。

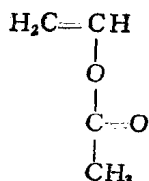
内增塑：在聚氯乙烯分子上联接其它分子，这种分子的极性不大，就能减小分子间的吸引力。若有足够大的体形使分子链间距离增大，也可以起到松开紧密交错的线球结构的作用。

外增塑：在聚氯乙烯树脂中加入像溶剂一样起溶剂化作用的物质，以增大链间距离和减小链间吸引力。

外增塑制得的产品是一种物理混合物，而内增塑的聚氯乙烯则是一种化学化合物。

1. 内增塑作用

内增塑的聚氯乙烯是由氯乙烯和其它能进行聚合的乙烯基化合物单体共聚而成。常用的乙烯基化合物有醋酸乙烯：



共聚而成的链分子和单纯由氯乙烯聚合而成的链的差别，在于这种链分子上相隔一定距离处有一体积较大、但极性却较小的异性基团。此异性基团阻碍线型分子相互紧密靠拢，因而使其互相间的吸引力减小，所以聚合物具有较聚氯乙烯低的脆折温度和流动温度。

聚氯乙烯共聚物的品种很多，例如与丁二酸酯类化合物共聚就可得到耐冲击和耐寒性聚氯乙烯共聚物。许多共聚物都有其专门用途，例如有专用作制唱片、包装材料或清漆的聚氯乙烯共聚物。如果内增塑能松弛分子间的结合，就可提高聚合物在溶剂中的溶解性，此种聚合物就可用于制造涂料。

内增塑的聚氯乙烯制成的制品有较大的优点，即起增塑作用的组分是和聚合物整体结合在一起的，即通过主价键进行结合。因而，用内增塑的聚氯乙烯制成的薄膜不会由于

溶剂、油脂、水或高温的作用而老化变硬，也不会出现增塑剂迁移现象。

共聚物除具有这些非常宝贵的特性外，也还存在缺点，即由于内增塑的方式和程度在制备共聚物时就已经固定，故在制造各种制品时要求得到不同软度和其它性能就受到限制。由于原料已经决定了的配比关系，只能在以后通过外增塑的途径才能改变，因此，共聚物的优点就不能全部发挥，正是由于这种原因，所以很少用共聚物制造软薄膜。

目前已大量用共聚物制造硬薄膜、压制成型用薄膜和唱片。

2. 外增塑作用

外增塑不是在聚氯乙烯树脂制造时，而是在加工聚氯乙烯树脂时加入增塑剂，增塑剂在聚氯乙烯链状分子间滑动，从而扩大链间的距离并减小链分子间吸引力，这就是所谓外增塑效应。由于有外增塑的可能，薄膜制造厂就有可能在极大范围内制造出具有不同软度、不同物理机械性能的薄膜制品。

增塑剂只是和聚氯乙烯树脂进行物理混合，即通过副价键进行结合，因而可用物理方法使增塑剂从薄膜中重新分离，例如在高温下使其挥发，用溶剂和油等萃取或通过迁移作用转移至其它物质中。为了尽可能避免这些缺点，已发展了一系列特种增塑剂。

表 1-2 说明外增塑剂的增塑作用及其引起的物理性能变化与温度的关系。

第 I 列说明了分子运动情况，不论在含增塑剂或不含增塑剂的聚氯乙烯中，此运动基本类似。