

极薄薄膜及复合 薄膜的挤出成型

[西德]E·韦勒 等著
陈文瑛 张雅丽 译

20.66

中国财政经济出版社

极薄薄膜及复合薄膜 的挤出成型

〔西德〕E·韦勒 等著
尉又瑛 张雅丽 译

中国财政经济出版社

Extrudierte Feinfolien
und Verbundfolien
VDI-Verlag GmbH
Düsseldorf 1976
本书根据1976年德文版译出

极薄薄膜及复合薄膜
的挤出成型

〔西德〕E·韦勒 等著
陈文瑛 张雅丽 译

*

中国财经出版社出版
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市海淀区装订印刷厂

*

787×1092毫米 32开本 5.875印张 1插页 120,000字

1980年11月第1版 1980年11月北京第1次印刷

印数：1—3,000

统一书号：15166·065 定价：0.58元

译 者 的 话

本书根据西德工程师协会出版社 (VDI-Verlag) 一九七六年版《极薄薄膜及复合薄膜的挤出成型》(《Extrudierte Feinfolien und Verbundfolien》)一书译成。原书系专题报告集,汇集了一九七六年十一月西德工程师协会塑料工艺委员会在西柏林举行的“极薄薄膜及复合薄膜的挤出成型”专题报告会上的报告共九篇。这些报告的内容涉及挤出极薄薄膜及复合薄膜的性能、应用范围、有关制造工艺与设备,可供国内从事这方面工作的有关人员参考。

本书基本上按原文翻译,仅个别地方有所删节。由于对德文塑料工业术语尚无统一译法,故本书中的译名大多沿用目前我国塑料行业中的习惯用语。

限于译者水平,不当之处在所难免,希读者给予指正。

一九七九年十一月

目 录

对挤出极薄薄膜及复合薄膜的要求·····	(1)
单层及多层管状薄膜的挤出·····	(11)
单层及多层平薄膜的挤出·····	(46)
塑料薄膜的拉伸——着重讨论平薄膜的单轴向拉伸···	(73)
平薄膜的两步法双轴向拉伸·····	(91)
干法复合·····	(108)
用挤出涂布和挤出复合法制造复合薄膜·····	(126)
极薄薄膜和复合薄膜在包装方面的特定应用范围·····	(149)
挤出极薄薄膜和复合薄膜的技术应用·····	(172)

对挤出极薄薄膜及复合薄膜的要求

采用极薄薄膜和复合薄膜的原因

就单层塑料薄膜而言，厚度超过30微米时，在应用技术和经济方面都受到限制。

应用技术方面的要求：

对于许多应用范围，薄膜厚度较小是有利的。例如，可增加每盘磁带的工作长度，使电容器的尺寸尽可能得以减小，等等。由不同聚合物制成的多层薄膜，能获得特殊的综合性能。例如，可制造透明性良好、突破强度高、边缝坚固和气密性高的包装袋。

经济方面的要求（应用部门力求薄膜价格较低）：

在一定限度内，单纯依靠减小厚度的方法可降低单位面积产品的价格。就大多数薄膜品种而言，依靠减小厚度使价格得以降低的厚度下限为10~15微米。只要性能满足使用要求，总是采用尽可能小的厚度。例如，低密度聚乙烯制成的纺织品和蔬菜包装用的薄膜厚度为12~25微米。在某些情况下，通过改用由新型聚合物或由特殊生产方法制成的较薄薄膜，以获得较低的单位面积价格。例如，25微米厚的高分子量高密度聚乙烯薄膜与50微米厚的低密度聚乙烯薄膜相比

较；15微米厚的双轴向拉伸聚酰胺薄膜与25微米厚的非定向聚酰胺薄膜相比较。较薄的多层薄膜也可能比厚的单层薄膜更经济。例如，交叉复合双层高密度聚乙烯薄膜与厚度比其大一倍的低密度聚乙烯单层薄膜相比即是一例。

在某些情况下，用极薄薄膜和复合薄膜能有利地替代其他材料或弥补其他材料之缺陷。例如，咖啡、花生等可用复合薄膜真空包装来代替铁皮罐头。薄型定向聚丙烯薄膜与纸复合制成的多层袋，可代替铝箔和防油纸用于包装烤制食品。薄型聚酯薄膜和聚丙烯薄膜可代替纸或与纸复合作为电容器介电体。在许多情况下，极薄薄膜和复合薄膜可解决许多新问题。例如，不透油脂和水蒸气的透明快餐食品袋、盒式磁带、收缩包装、饮料简易包装薄膜袋。

厚度小的薄膜

薄膜挤出的两种基本方法（即管膜吹胀法和平膜法），目前能有效地生产厚度范围达10至20微米的产品。这些方法的要点在于使熔体离开窄缝模头后，在冷固和结晶而硬化之前变薄。熔体粘度和熔体弹性决定着操作过程参数（模缝宽度、牵引比、温度条件等等）。因此，必须根据分子量及其分布范围选择专用原料类型。

在熔体膜拉伸时，尤其是在横断面上保持均匀的厚度和控制分子定向是特别困难的。采用管膜吹胀法时，通过设备的个别部件旋转，虽然有各种可能使偏厚的部位侧向移动而获得均一的圆筒形膜卷，因而消除了所谓“暴筋”现象造成

的二次缺陷。可是，还必须避免出现由此而造成突出薄的部位，因为，在某些情况下，薄膜过薄有碍使用。在许多情况下，薄膜要进行印刷、复合以及制袋。为此，薄膜必须有特优的平整性。直接挤出极薄薄膜的最主要原料为聚烯烃和聚氯乙烯，其次为聚苯乙烯和聚酰胺。

为了改善某些性能，通常可对薄膜进行纵向和横向拉伸，对此，下面还要详述。可是，这种方法对于达到较小和最小厚度的重要性，也是不可低估的。用这种方法生产，就产品规格而言，薄膜厚度可接近几微米。由于同时提高了强度，所以这样薄的薄膜是比较好处理的，颇适用于某些范围。极薄薄膜用作电容器的介电体就是典型范例。电容器的电容量与介电体的厚度成反比，与半导体技术发展的同时，由于采用极薄薄膜才有可能使电子仪器用的电容器小型化。此外，从每单位电容的成本大约与厚度成正比的关系可看出，使用极薄薄膜还有额外的经济利益。

定向法改善薄膜质量

在聚合物材料中，变形阻力（也就是机械模量）主要以分子间结合力为基础。分子链之间的强烈相互作用及分子链的规则结构都有利于晶格的规则排列，不仅是在熔体冷却时如此，而且在固体形变时也是如此。因此，晶格的规则排列也决定了拉伸时的应变曲线形状和断裂值等。

在适当温度范围内，通过对塑料薄膜的拉伸，能使薄膜上的分子链双轴向均匀地定向，或在薄膜加工方向的纵向或

横向上优先定向。当在薄膜上施加负荷时，分子间力也起着相应的变化。在定向过程中结晶度增大，并且在拉伸直至断裂时为止还可继续提高。因而，机械性能得以改善，如断裂强度可提高三倍。一般来讲，垂直于薄膜平面方向的强度较低是无关紧要的。在厚度显著减小，而且减为原来的一半（单轴向拉伸聚氯乙烯）至1/50（双轴向拉伸聚丙烯）的条件下，方能通过定向作用使质量得到改善。采用拉伸薄膜代替较厚的非拉伸薄膜，很少是因为考虑到强度提高而节省原材料；在某些情况下，更主要的是因为性能改善才克服了对其应用的障碍，而薄膜的厚度仅处于次要地位。例如，能改善聚丙烯薄膜在快速负荷下（冲击韧性）和低温下（耐寒性）的性能，或在短时负荷时能将聚酯薄膜最高使用温度从70°C左右提高至200°C以上等等。对薄膜而言，即使还保持足够的抗张模量和断裂强度，但其能否应用，则往往取决于随厚度三次方而下降的弯曲刚度。在某些包装应用中，对包装机械适应性和包装操作所需的刚度决定所用薄膜的厚度。

聚合物材料只有在橡胶弹性状态下，才能在断裂之前连续地达到任一预期的定向状态。但橡胶弹性只有在一定的温度范围内，通过共价键的粗孔网状交联的情况下才产生。在这种情况下，最大伸长及定向相当于网状结构的最大畸变。只有挤出后进行化学交联或电离辐照交联的低密度聚乙烯薄膜，才表现出橡胶弹性。所有其他薄膜，由于分子缠结或微晶的缘故，只在一定温度范围内才显示部分的橡胶弹性行为。在一些情况下，拉伸过程中由于大分子链的平行排列，而产生作为物理交联点的结晶区。大多数薄膜品种，仅在伸长

大于 100 % 时，才能使均匀定向作用达到稳定。这些薄膜不允许随意进行小倍率的拉伸和定向。典型的例子是聚丙烯，在拉伸过程中，首先破坏球晶，并且厚度至少应减小至原先的五分之一，才能达到稳定的定向作用。

在薄膜上施加拉伸力，产生相同数量级的内部横向力，此横向力使薄膜垂直于拉伸方向收缩。在单轴向拉伸时允许这种力存在，因而薄膜宽度与薄膜厚度以相同比例减小，同时，横向强度值也降低。单轴向拉伸的聚丙烯薄膜，表现为某些应用中出现的明显劈裂倾向。实践中，在纵向拉伸时必须允许有微小的“细颈” (Einschnürung) 现象，这种现象局限于薄膜的边缘范围。这一部分在厚度和定向上与其余部位的薄膜有差异，故必须除去。

如果说薄膜没有在某方向上优先定向，那么在各方向上将呈现相同性能（是各向同性的）；反之，定向薄膜将基本上是各向异性的。性能的张量表示法和论证很复杂，然而，在大多数情况下，考察薄膜的性能，只考察纵向和横向上的性能就够了。如果这些主要方向上的性能相同，则这种薄膜称之为“等拉伸薄膜”；反之，纵向定向特强的薄膜称之为“拉伸薄膜”。

根据用途的不同，纵向和横向定向能有意识地进行一定程度的调整。例如，用于盒式磁带的带基时，为了能减小厚度以有利于增加工作长度，在横向强度尚够用时，力求纵向强度尽可能高。在其他情况下，为了照顾应用技术和经济性，应考虑纵、横两个方向上具有接近相等的强度。

在分子发生定向作用时，还有相当于外力的对定向起相

反作用的高弹内应力。因此，在拉伸过程结束时，必须使定向状态固定，通常可通过冷却至室温来实现。再次加热超过玻璃化温度或达到微晶的熔点，使内应力松弛，并使薄膜在表面膨胀、厚度增加的条件下收缩，直至内应力消除或受到阻碍为止（如由于薄膜所包裹的物体而使收缩受阻）。在普通的管膜吹胀过程中，已能用适当温度条件在吹胀中产生相当大的流动定向并使其冷固，因而制得收缩薄膜。但是，因为内压力是作用在已从口模挤出的熔体流上的，所以，使可达到的定向程度受到限制。只有在较低温度和相应的较高粘度下吹胀管膜，才能达到与平薄膜拉伸时质量相同的定向作用（“管膜拉伸法”）。对包装技术而言，收缩薄膜应用广泛。目前，已可提供裁成一定尺寸的薄膜产品，这种产品可具有不同的收缩力，能均匀收缩或有选择性地单向收缩。

因为拉伸过程大多和剧烈减薄作用相联系，所以一般用中等厚度或较厚（30微米至2毫米左右）的薄膜进行拉伸，其制造工艺并不如极薄薄膜那样严格。此外，其宽度在容易很好控制的范围内（1.5米左右）。

在拉伸过程中，许多上面未谈到的性能同样有很大变化，这种变化对适用性是重要的，正因为如此才有可能开辟了一些新的应用领域。在这方面可举例如下：

通过加入外来颗粒以增大表面粗糙度，这可改善滑动性、消光性和增加在薄膜上印刷的可能性；

对具有球晶结构的薄膜（如聚丙烯），光泽度和透明度会提高；

由于双轴向定向以及部分材料提高了结晶度（如聚酰胺、

聚酯、聚丙烯腈），因而降低了气体分子通过薄膜时的扩散速度。

复合材料的综合性能

采用单一材料往往不能满足应用部门的全部要求，而涂漆汽车钢板、上光的书籍封面和不透水雨衣，就是解决这个问题的常见范例。在挤出薄膜的情况下，即使聚合物和添加剂都可改变，但若要克服应用的局限性，经常只有靠将两层或多层薄膜复合成为平整而且牢固的复合材料。涂布的第二种聚合物可以是很薄的，以致形成的膜层不能独立存在。在此情况下，称之为涂布薄膜或涂饰薄膜。但是，通过共挤出或通过一层预制薄膜的贴合（层合）也能制得附加膜层，这种复合物则称为复合薄膜。应用薄金属膜也属于此类；相反，与纸、纸板、泡沫材料和织物的复合，不应考虑在内。同样，采用挤出薄膜作为非自支承性作用层的载体的产品（磁带，标语牌，平面取暖器等），本文中也不作为复合薄膜介绍。

进行复合的最重要要求在于机械强度、联接可能性、不渗透性和特殊表面形状等相结合。当然，单位面积的制造成本是同样重要的一个影响因素。

如果薄膜在包装、制袋和容器成型时与其本身或其他包装材料不能迅速可靠地粘合，则无论怎样耐撕裂的薄膜，也是不适合于大多数包装用途的。整个薄膜横截面都在熔融的情况下进行焊接，往往得不到满意的焊缝强度，特别是对定向局部消失的拉伸薄膜。因此，这样的薄膜经常要有第二种

聚合物制成的辅助层，这种辅助层在较低温度下软化，并能起快速粘合胶的作用（热合）。虽然只在不大的范围内需要它，但热合层应遍及全薄膜表面，同时，还要基本上不致提高薄膜的价格，不妨碍其透明性和不使加工操作发生困难。全表面涂热合层具有适用性广泛的优点，与之相比，用条形热合层或在包装机上涂布熔融粘胶的另一种解决办法，至今尚未能实现。对于搭接热合缝包装而言，一般需要双面热合层（如对于纸盒的封皮）；而管状袋和封边袋的飞边焊缝，象容器盖的封合沿口一样，单面热合层即可满足。

热合缝的剪切强度和剥离强度，取决于所用的聚合物，也取决于膜层厚度以及更主要是取决于其在底膜上的附着力。所需强度处在0.5牛顿/厘米（香烟包装盒封皮）至约20牛顿/厘米（杂志和广告用封口袋）左右的广阔范围内。对于不要求高强度的情况时，可用膜层厚度1~2微米的氯乙烯/醋酸乙烯共聚物、氯乙烯/偏氯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯或聚烯烃膜层。这种膜层可用分散液或用溶液涂制，也可与底膜进行共挤出。当然，这种类型的膜层几乎没有什么拉伸强度、突破强度和刚度。膜层厚度25~100微米的聚烯烃（大多是低密度聚乙烯）适用于焊缝强度高的情况，可将这种材料直接挤在底膜上（挤出涂布），或将这种材料的薄膜用粘合剂与底膜粘合（胶合），也可用挤出的熔体作粘合剂（挤出复合）。

如果要使不同聚合物相互充分牢固粘合，则需要增粘层（底胶、粘结剂）。如熔体能充分进行分子偶联，或用分散液或溶液成膜时膜层组分能扩散于薄膜表面，则可不用粘合

剂。另外还能通过等离子或电离辐照的作用，在薄膜表面产生活性基团。

就许多应用范围而言，要求薄膜有特别突出的防止气体和香味渗透的能力，阻碍脂肪、油类、增塑剂、印墨溶剂的移行，以及防止透射光线和紫外线的的能力。由于某些聚合物分子结构和结晶度较高，表现出良好的防止渗透和移行的能力。但是，作为单层薄膜仅能适合于一部分应用范围。典型的范例应提到聚偏氯乙烯（与少量其他聚合物共聚），其最重要的意义是在聚丙烯和聚酯薄膜上用分散液形成的膜层，同时可利用作为热合层。与聚乙烯层的复合薄膜可作为食品用高级包装材料。

能解决类似问题的还有：聚乙烯/聚偏氯乙烯/聚乙烯（共挤出）复合薄膜，聚丙烯腈/聚乙烯（可热成型）复合薄膜以及具有聚乙烯醇内层的复合薄膜。

通过在复合材料中夹入铝箔，可得到对光和紫外线近乎完全屏蔽的材料。对机械作用很敏感的薄膜（厚度范围9~20微米），通过与载体层和热合层的双面牢固复合，对提高抗弯曲应力很重要。

作为利用复合得到特殊表面结构的范例，要提到合成纸。在挤出填料含量高的薄膜时，只有通过双轴向拉伸，才能达到合成印刷纸张的质量水平。正象纸张处理中所采用的方法一样，经常采用双面涂以相同的颜料层的薄膜。这种精美而经济上有利的方法，用以加工纵向拉伸聚丙烯薄膜。这种薄膜在进行最终横向拉伸前，先以填料含量高的聚丙烯熔体进行双面涂布。制成品具有裂纹而便于印刷的表面，并且

单位面积重量很轻。

双层或多层复合材料并不是在每一方面都表现出单层材料性能的总和。只在弹性模量（刚度）、断裂强度和抗渗透性方面，才有近似的加和性。

具有最小断裂伸长率的组分，在很大程度上决定着复合材料的断裂伸长率，在复合材料中可拉伸至100%（当然不能充分加以利用）的铝箔则为例外。由于减低了内部界面的光散射作用，浊度将小于每种材料的浊度的总和。关于制造成本，不能作一般评论。无疑，共挤出是最廉价的方法，其成本仅略高于挤出单层薄膜时的操作费用及材料成本的总和。在复合时，由于粘合剂与溶剂的消耗，决定了辅助材料成本较高。

随着塑料和薄膜制造设备与工艺的发展，对加工技术及使用技术有特殊要求的薄膜产品也相应地得到了发展。采用新型和改进的薄膜产品来替代老产品和弥补老产品的缺陷，是一种技术进展的持续过程，不能认为这种发展会因全部要求已经满足而终止。

单层及多层管状薄膜的挤出

管膜吹胀法在极薄薄膜领域中也和平膜法相竞争，它与平膜法主要区别如下：

(1) 可采用向上或向下挤出吹胀的工作方式，以节省占地面积；

(2) 无废边料或很少有废边料（这在生产多层薄膜时特别重要）；

(3) 在一定范围内，薄膜宽度与产品相适应；

(4) 由于设备部件的摆动或旋转能分布局部厚度公差，所以能卷成圆筒形膜卷。

与此相反，平膜法（冷辊法）能由部分结晶型高聚物来制造透明性较优的薄膜，而且，生产线速度较高。

对原料的要求

因为极薄薄膜表现出极高的表面与体积之比，在技术应用范畴内需满足很高的纯度要求，而在包装范围内则要能经受最严格的质量测定仪和目测鉴定，所以，对原料提出特别高的要求。即要求不含杂质、分子量分布均匀和最适宜的表面状态。通常只有加入透明剂方能获得优良的光学性能。而

所希望的优良加工性，则往往同对成品薄膜的其他要求相对

立。例如，良好的流动性和拉伸性会同预期的薄膜机械性能，尤其同冲击强度相对立（图1）。所以，应当选择最适宜的原料。

为了制造极薄薄膜，必须选用滤除鱼眼后的模塑材料，因为在工业挤出机中，即使设置剪切段，大多亦不能消除鱼眼。尤其对高密度聚乙烯和聚丙烯模塑材料而言，应当在原料制造厂内经过仔细分批拣选。因为模头的挤出缝隙仍是较大的，所以，极薄薄膜离模后膨胀倍数较普通薄膜大。因此，所需的高膨胀性就要求物料在塑化过程中经受特殊的匀

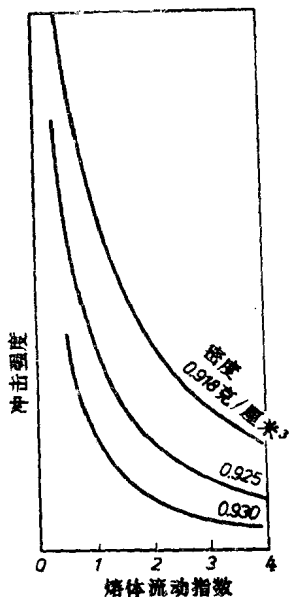


图1 不同密度薄膜的冲击强度与熔体流动指数的关系〔1〕

化作用。否则，在离模后膨胀性较小的熔体部位附近，会出现局部膨胀过度现象而造成膜泡破裂。至于对原料的其他要求，则由随后的应用条件来确定。例如，为了改善自动包装机用薄膜的机械适应性，可选择密度较高和高分子量的模塑材料。可热合薄膜由无润滑剂的品种制成，分子量较小和熔体流动指数值较大，则熔点较低。最后，为了使极薄薄膜着色，必须使用粒子特别细的颜料。这样，尽管薄膜厚度很