

塑料薄膜

(内刊资料)

浙江德清梅林装订厂制



代 序

在以英明领袖华主席为首的党中央领导下，全国人民正以雄健的步伐向现代化进军，祖国前途灿烂似锦，塑料工业也同样大有可为。

塑料薄膜不论在工业上或生活上的应用都愈来愈广泛，随着科学技术的迅猛发展，塑料薄膜的生产和应用必然会有日新月异的变化。

编译这本书的目的在于抛砖引玉，其内容只足以提供有关塑料薄膜的一般普及性常识，加上编者专业水平很低，舛误遗漏在所不免，请读者提出严格批评，帮助提高。

科技编译小组

1978年3月

目 录

绪言	1
第一章 制造薄膜用的原料	1
1. 聚烯烃类	1
2. 乙烯基类	15
3. 离聚物	19
4. 苯乙烯聚合物和共聚物	22
5. 纤维素及纤维素衍生物	25
6. 其它	31
第二章 薄膜的制造及其性质	42
7. 制造方法	42
8. 机械性质	58
9. 物理和化学性质	73
第三章 薄膜的再制	83
10. 塑料薄膜的印刷	83
11. 薄膜热合	93
12. 色庄设备	100
13. 制袋	111
14. 热成型	116
15. 复合	122
第四章 应用	137
16. 色庄	137
17. 农业和园艺	146
18. 建筑营造	150
19. 塑料纸	151
20. 薄膜带和纤维	156
附录：A, 塑料薄膜的性质	164
B, 薄膜材料的鉴别	165

塑料薄膜

绪言

虽然本文的题目是“塑料薄膜”，但是再生纤维素薄膜也被包括在内，因为过去和现在，再生纤维素薄膜始终占有重要地位，其性质在很大范围内与塑料薄膜近似，在讨论塑料薄膜的性质和应用的同时，兼述再生纤维素薄膜是很有必要的。

薄膜和片材的界限也应该有所澄清，当然严格和死板的规定是没有的，较为适当的并已被广泛地接受的定义是厚度不超过250微米的称作薄膜，大于这个厚度的则是片材；有些人把硬性塑料做的称作片材，软性塑料做的认作薄膜，这种区分不符合实际情况，像未增塑聚乙烯或硝酸纤维素等材料即使薄至70至80微米也是相当硬的，而低密度聚乙烯在300微米厚度时也还不是硬性的。

第一章 制造薄膜用的原料

1. 聚烯烃类

从任何角度看，聚烯烃总是一类很重要的热塑性塑料，而对薄膜生产来说，聚烯烃尤其重要，因为在这类塑料中包括有低密度和高密度聚乙烯以及聚丙烯。在总的薄膜产量中，低密度聚乙烯占最大部分，而高密度聚乙烯和聚丙烯则占较小比例。

本节涉及的聚烯烃塑料为低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和聚(4-甲基戊烯-1)；乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)也将提到，因其主要构成部分是乙烯；离子聚合物虽然也以乙烯为基体，但其结构和性质差异较大，故而放在另一节内论述。

对聚乙烯，低密度和高密度聚合物将分别叙述；由于乙烯与小分子的其它烯烃(例如丁烯-1)共聚或以两种类型的聚乙烯共混等方法，以致现在已经有很多品种的聚乙烯。事实证明，高密度

和低密度聚乙烯是两种截然不同的聚合物，是利用两种完全不同的制造方法进行生产的。

把这两种完全不同的聚乙烯称为低密度和高密度产品的说法现在已经很普遍，但是也还有人称之为高压聚乙烯和低压聚乙烯的，甚至有时候还被叫做软性聚乙烯和硬性聚乙烯；高压和低压的叫法显然不很妥当，因为高压法产品属于低密度，而低压法生产的却是高密度品，这样很容易混淆，所以在这一概采用低密度和高密度的术语。

1.1 低密度聚乙烯

乙烯的最初高分子聚合物在1933年制得，在一次极高压力对链式反应的作用研究过程中，采用特殊装置维持数千大气压级的压力，探索乙烯与苯甲醛间的反应情况时制成了一种白色粉末，经检验证明是乙烯的聚合物。

其后用乙烯单独重新进行实验，但结果引起乙烯的爆炸性分解，并使设备遭到严重损坏，经过两年才设计出改进的装置。在单独使用乙烯的反复实验中出现了压力降，而在添加新鲜乙烯后又使压力恢复至其原来值，这次实验结果所获得的白色粉状固体经检验确为聚乙烯。此次实验的成功启示了这样一个实际情况，即这次成功完全是偶然的，使压力恢复的添加乙烯恰好含有引发聚合反应的正确需氧量。

低密度聚乙烯最初在电气工业中使用，作为水底电缆及雷达的绝缘材料，而聚乙烯薄膜则在第二次世界大战期间出现，开始时用聚乙烯-聚异丁烯的混合物压延制成，从1946年才采用挤出法。

乙烯的聚合作用能在很广泛的温度和压力范围内出现，但大多数的工业化生产高压法采用1000至3000个大气压力，温度在100℃至300℃之间，超过300℃会使聚乙烯降解；最早使用的引发剂是氧，但也使用过其它多种引发剂和调节剂。氧的浓度有严格的

着不规则区；部分结晶聚合物的结构如图 1.1 所示。

链并行和致密的区域是大片结晶的，而不规则区则是非晶形的，这些结晶区就是微晶；当聚合物熔融料徐徐冷却时，这些微晶可能会形成由球形对称微晶聚体加上非晶聚合物所构成的球晶。

图 1.1 所示为同时经过规则和不规则状态的分子，这情况一度受到广泛的相位；近来的研究结果认为分子是以平行排列形式自行折迭而形成薄片的，在其它分子自行排列成线时，结晶就扩展并且也开始折迭；由于分子结构中的不规则性，就出现

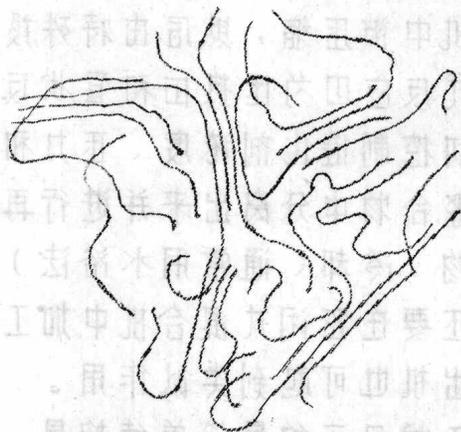


图 1.1

上述的球晶，这种不规则性使晶体不只是顺一个方向成长，链支化的存在倾向于减少规则排列的可能性，从而降低了结晶性；低密度聚乙烯的结晶度通常上下于 55% 至 70% 之间，而高密度聚乙烯则为 75~90%；另一个受链支化影响的重要性质是软化点，链不能紧密地相互靠近这一事实表明链间的吸引力降低，只要较少的热能来使其彼此相对运动而致流动，低密度聚乙烯的软化点略低于水的沸点，故而这种塑料不适用于沸水或蒸汽消毒的场合。

低密度聚乙烯是一种韧性略呈半透明的塑料，手感如蜡，密度变化范围在 0.916 克/厘米³ 至 0.935 克/厘米³ 之间，可以挤出吹塑成筒形薄膜，或通过缝口模头挤出和冷却辊流延成薄膜，冷却辊流延法制成的薄膜较为清晰，但吹塑薄膜在泡体冷却得到改善的情况下也能达到良好的澄清度。低密度聚乙烯薄膜具有良好的抗张强度、脆裂强度、冲击强度和扯裂强度，而且在相当低的温度下（-60° 至 -70°）能保持其强度；低密度聚乙烯薄膜对水和水蒸

汽有优良的抗渗性，但对气体的抗渗力不怎么好，因此不适用于色庄易于氧化的物品。

低密度聚乙烯薄膜具有极好的耐化学性，特别是对酸、碱和无机溶液，但对烃类、卤代烃类和油脂具有敏感性，作用之一是继溶液之后的吸收，高分子异聚乙烯的溶胀性较低些；某些极性有机化学品会使低密度聚乙烯环状应力开裂，这是由通常不会侵蚀或溶解聚乙烯的化学品可能导致的的现象，然而在应力存在下，这些化学品会使聚乙烯表面开裂甚至完全破坏，典型的应力开裂剂为洗涤剂、某些精油、植物油、苯甲醛和硝基苯；采用高分子异等级聚乙烯可以大大地减轻应力开裂的毛病。

加入适当的添加剂可以生产具有高滑爽性（低摩擦系数）和低粘连倾向的低密度聚乙烯薄膜；静电的迺立可能引起问题，同样在使用添加剂后可使薄膜大大改善这方面的性质。低密度聚乙烯薄膜无臭无味，故被广泛地用于食品色庄；低密度聚乙烯薄膜的一个缺点是软化点相当低，所以不能进行蒸汽消毒。

低密度聚乙烯薄膜易于热合，热合口分光洁坚韧；因其损耗角正切值极低，所以不宜采用高频法热合，由于低密度聚乙烯的低吸收特性，使用水基和溶剂基胶粘剂受到限制，因此，用胶粘剂进行粘接是困难的。热溶性胶粘剂，特别是以聚乙烯和聚异丁烯混合物为基材的胶粘剂可以采用，但费用较大，而且其效果比直接热合好不了多少。

只要事前进行表面处理，低密度聚乙烯薄膜可以有效地用各种方法进行印刷，因为薄膜表面的惰性和非极性本质，使其很难达到预期目的，所以有必要进行这种处理，在十二章中将再加以较完全的讨论。

低密度聚乙烯薄膜大多采用胶版法印刷，但凹版法和丝网法也被采用；虽然低密度聚乙烯在环状湿度条件变化中具有优异的尺寸稳定性，但仍易于拉伸，所以当通过印刷机运行时应避免急

取，否则会造成套色不准的次品。

1.1.2 用途

低密度聚乙烯薄膜的应用范围很广，用量最大的领域为包装、园艺和农业方面，在各有关章节中还将予以阐述。

1.2 辐照聚乙烯（光渗聚乙烯）

对聚乙烯辐照的研究显示氢气（伴有少量甲烷、乙烷和烷）的释出，而聚合物因由C—C键的分子交联而变成更为不溶性，延长辐照会使其泛黄，最终会使聚乙烯变成深绛红色；开始时聚乙烯变得较具挠性，但后来即转硬，有时且会变得相当脆。

辐照聚乙烯薄膜的制造方法是使普通低密度聚乙烯不断地通过一个高能电子坊，这样会使它转变成成为不溶性薄膜，具有适当稳定剂的这种薄膜可以在105°C温度长期使用，并可短期暴露于230°C。

这个方法使气体和水的透过速度略为降低，并使薄膜具有良好的澄清度，扯裂强度优良，扯裂引发及扯裂增生强度都很高，这类薄膜用于收缩包装，特别适用于鲜肉的包装。

1.3 高密度聚乙烯

1950年代初期，齐格勒教授在研究有机金属化合物的过程中，发现了能使乙烯在接近常压常温条件下进行聚合的催化剂，几乎在同一时期，美国的两家石油公司也发明了另外两种低压方法。这些发明的重要性不仅在于是不同的制造工艺，而是所制成的产品都与普通聚乙烯有许多重大的区别。

齐格勒在其进行有机铝化合物研究工作中选出催化剂，最先给出满意结果的是三乙基铝和一种钛衍生物例如四氯化钛的复合物，这种活化催化剂实际上是这两种材料的反应产物，而在单独使用时，任何一种都不能使乙烯聚合成为高分子产品。

费立浦石油公司的方法采用蒸汽活化硅、铝载体上部分还原氧化铬作为催化剂，而标准石油公司法则采用木炭载体上氧化镍

作为催化剂。

参考齐格勒法可以看出其原理，乙烯气体经过悬浮于液态烃中的催化剂系统，压力接近于大气压，温度在 $50-75^{\circ}\text{C}$ 之间，聚乙烯以细粒形式沉出；生成淤浆经搅拌直至其粘度变得高并妨碍有效分散时为止，接着这混合物经过静止和溶剂回收阶段；通常顺序为催化剂碱活、催化剂分解和去除、溶剂回收、干燥、挤出和造粒，催化剂残余的有效去除是非常重要的，否则聚合物的电性质会受到严重影响；采用的方法之一是添加干燥的盐酸气体使之与钛（这是较难除去的金属）形成醇溶性络合物，然后先用乙醇洗涤，再用清水洗涤充分清洗聚合物，生成淤浆接着进行过滤或离心处理后干燥。

费立浦法操作压力较高（ $2750-3450$ 千牛吨/米²），温度也较高（ $100-175^{\circ}\text{C}$ ），常用液体溶剂为环己烷，在上述温度时聚乙烯溶解，约当10%溶液时取出，催化剂可以很方便地利用离心法去除，经冷却、成粒并干燥而得聚乙烯。

1.3.1 性质

用低压法制成的聚乙烯很接近于前述的线型结构，也形成一些支链但比较短，并且数目也没有这样多。为了向主要线型分子引入控制量的支链，也可以用低压法使乙烯与丁烯-1生成共聚物，这种共聚物的密度在 $0.945-0.95$ 克/厘米³左右，而线型均聚物的密度则为 0.96 克/厘米³。

高密度聚乙烯薄膜比低密度品硬挺，腊状感觉也较低，可以挤出吹塑或缝口模头挤出（冷却辊流延或水急冷），挤出吹塑制得的薄膜是乳色半透明的。

高密度聚乙烯的软化点较高，约 121°C ，所以可以进行蒸汽消毒，耐低温性与低密度品几乎相同，抗张强度和脆裂强度都较高，但冲击强度和扯裂强度都比低密度聚乙烯差些；由于高密度聚乙烯分子的线型性质，所以倾向于顺滚动方向自行排列成线，

因此顺机械方向的薄膜扯裂强度要低得多，这种机械方向（纵向）和横向扯裂强度的差别可以用定向方法予以改进。

高密度聚乙烯的渗透性比低密度聚乙烯要低5—6倍，它的潮湿蒸汽抗渗性非常好，仅次于气乙烯—偏气乙烯共聚物。同时，高密度聚乙烯的耐化学性也优于低密度品，特别是高密度聚乙烯还具有优越的耐油脂性；在有机溶剂中的溶解性随密度增高而降低，溶剂渗透性也一样。

高密度聚乙烯与低密度聚乙烯在环境应力开裂方面性能相同，因此，在应力开裂成为问题的场合，还是采用高分子量品种的聚乙烯，可以减轻这类效应。

1.3.2 用途

像低密度聚乙烯一样，高密度聚乙烯应用的范围很广，其应用可参阅色装、薄膜纤维、合成纸等各有关章节。

1.4 聚丙烯

早期采用高压法试行丙烯的聚合，结果产品仅为油状的液体或橡胶状固体，都没有工业价值；后来意大利的纳塔教授转而采用齐格勒型催化剂，他发现对齐格勒催化剂系统的三乙基铝加四氯化钛略作改动，以三氯化钛代替四氯化钛会形成一种立体有择催化剂，可借以制出结晶性高分子量聚丙烯；立体有择催化剂当其加入成长中聚合物链时能控制每一单体单位的位置，这样就可以从例如丙烯那样的不对称单体单位生成一种正规结构的聚合物；纳塔的这一研究成果开创了聚合物技术的新纪元，因为这是第一次用合成方法制成具有正规立体结构的聚合物。

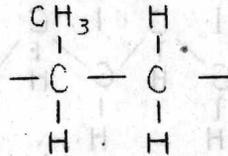
纳塔的丙烯聚合法基本上近似于齐格勒的高密度聚乙烯制备法；气体在大约100个大气压的压力下引入反应口中，在此反应口内有在液态烃中搅拌良好的催化剂分散体，温度保持足够地低，以保证聚丙烯于其生成时即沉淀，继续搅拌直至聚合物含量达到35—40%之间，此时液各被泵至闪蒸鼓，在其中未反应的丙烯

被去除并再循环，然后对此淤浆进行离心处理以除去液态烃。

聚合物中催化剂的去除是利用盐酸气的甲醇稀溶液提取的方法来完成的，提出物去除以后，用水洗涤聚合物以除去酸，蒸汽蒸馏除去固体杂质，然后干燥、挤出和造粒。

最近的研究工作表明有可用气相聚合法制造一种聚丙烯。

聚丙烯的基本结构单位是：



与聚乙烯颇为相似，以甲基取代氢原子中之一，没有立体有择催化剂帮助的丙烯聚合产生偶然键合而生成橡胶状或油状聚合物，这种即所谓无规结构，在链的每一侧都有杂乱分布的甲基，如图 1-2 所示。

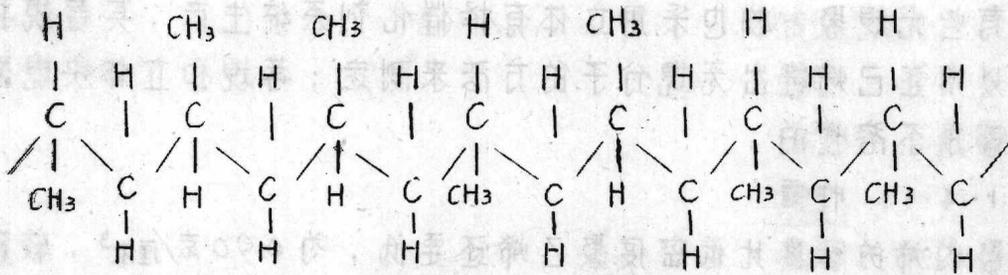


图 1-2 无规聚丙烯

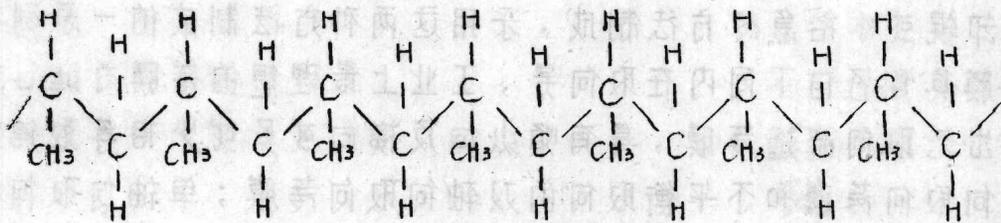


图 1-3 等规聚丙烯

采用立体有择催化剂制得的正规结晶聚合物称为等规形（全同立构），在此形式中甲基 1.3 所示为等规形式的二维表示法，另两种形式为间规（间同立构）和立体块规（立构规整嵌段）聚合物（分别见图 1.4 和 1.5）。

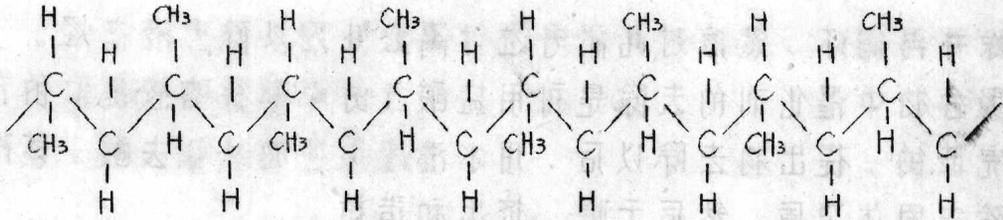


图 1-4 间规聚丙烯

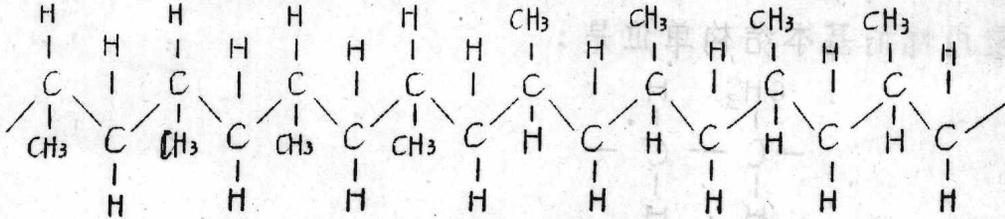


图 1-5 立体块规聚丙烯

等规形式的正规单环可以紧密地靠在一起，而无规分子则具有较为杂乱的排列；很少转化的立体块规聚合物其特性很像等规聚合物。

有些无规聚合物也采用立体有择催化剂系统生产，其等规程度可以用正己烷提出无规分子的方法来测定；等规和立体块规聚合物都是不溶性的。

1.4.1 性质

聚丙烯的密度比低密度聚乙烯还要低，为 0.90克/厘米^3 ，较硬，软化点也较高；聚丙烯薄膜可以用挤出吹塑法或缝口模头挤出后由冷却辊或水浴急冷方法制成，采用这两种方法制成的一系列品种薄膜具有各自不同内在取向，工业上最理想的薄膜为缝口模头挤出无取向流延薄膜，具有纵向及横向或多或少相等取向的双轴向取向薄膜和不平衡取向的双轴向取向薄膜；单轴向取向聚丙烯也可以生产，这类聚丙烯在纤维制造中具有特殊意义。

流延薄膜

流延聚丙烯薄膜具有良好的透明性和光泽，但厚度增高会使其渐渐难于进行快速冷却，从而妨碍较大球晶的生长而导致混浊，因此，厚度增加的结果会损失澄清度。

流延聚丙烯的抗张强度约为流延低密度聚乙烯的二倍，但扯裂强度则只及其一半，流延聚丙烯薄膜的扯断伸长率较高，因而可以冷拉；流延聚丙烯薄膜的缺点之一是在低温时（低于 0°C 左右）冲击强度较低。

流延聚丙烯薄膜的渗透性略高于高密度聚乙烯，但比低密度聚乙烯要低得多；聚丙烯的耐化学性较好，特别是耐油脂性比聚乙烯好；聚丙烯不易环境应力开裂。

双轴向取向薄膜

由于在顺两个方向取向范围中可以有广泛的变化，当然也有一系列的性质变化，均衡取向薄膜其每一方向抗张强度约为流延聚丙烯薄膜的四倍，扯裂引发是困难的，但引发后的抗撕性较差。因为已经完全拉伸，所以扯断伸长率也较低；双轴向取向略为改善光泽，并大大地减轻混浊情况，因而定向薄膜的透明度比流延薄膜高得多。

双轴向取向也使聚丙烯薄膜的抗渗性和低温冲击强度得到改善，虽然对潮湿蒸汽和气体的抗渗性都由双轴向取向所改善，但对气体的抗渗性仍然不如再生纤维素；有些涂敷品种的定向聚丙烯在这方面具有好得多的性能；涂敷级用来研制的目的是为了改进热合性，因为当高度拉伸薄膜在加热时会出现收缩倾向，使用低熔点聚合物作为涂层是解决此问题的方法之一。

1.4.2 用途

聚丙烯薄膜（流延的及双轴向取向的）多半用于包装领域，而单轴向取向薄膜则用于纤维，取向聚丙烯薄膜的一个正在增长用途是印花层压，其中包括地图的复面，技术杂志及纸面书籍的封面，在这个领域也使用醋酸纤维素，但聚丙烯因其密度低所以代价也较低，而且在湿度变化条件下具有尺寸稳定性；聚丙烯薄膜的一个缺点是通常必须用特殊胶粘剂才能得到良好的粘合。

1.5 聚(甲基戊烯)(TPX)

甲基戊烯聚合物是一类以4-甲基戊烯-1作为主要单体的聚合物，使用齐格勒型催化剂与其它单体共聚生成一种等规聚合物，与聚乙烯和聚丙烯不一样，聚(甲基戊烯)是一种很透明的聚合物，其透明度相当于有机玻璃片材，它比任何工业生产的塑料密度低，只有0.83克/厘米³，其软化点高于聚丙烯，熔点为240°C，但在200°C左右时仍具形状稳定性，耐化学性优良，但对潮湿蒸汽和气体的渗透性较高。

到目前为止这类原料的无载体薄膜还没有使用的市场，但已被作纸版的涂层来制造耐热食具。

1.6 乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)

乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯比例从理论上说可以变化于1%至99%，但到现在为止的工业产品一般的醋酸乙烯含量都在50%以下，其中含醋酸乙烯从21%至50%的产品用作蜡类的添加剂和胶粘剂，具有有效成膜性能的共聚物其醋酸乙烯含量为1-20%，因为如此，所以把成膜用乙烯-醋酸乙烯共聚物归属于聚烯烃类是合乎逻辑的。

乙烯-醋酸乙烯薄膜可以用吹塑挤出法或冷却辊流延法制造，流延薄膜具有较好的光学性质，吹塑薄膜则较为坚韧，而吹塑又是制造收缩薄膜的较简单方法，因为这类薄膜具有高弹性，所以在卷取时应避免过分张紧。

1.6.1 性质

EVA薄膜的性质随分子中醋酸乙烯的百分率而变化，但与低密度聚乙烯作比较，其大体性质如下：

- (1) 热合温度较低；
- (2) 冲击强度较高；
- (3) 弹性较高；
- (4) 耐环境应力开裂性较好；

- (5) 潮湿蒸汽和气体渗透性较高；
- (6) 挠曲寿命较长；
- (7) 低温性质较好；
- (8) EVA 有粘性，比低密度聚乙烯易于产生粘连现象；
- (9) EVA 的滑爽性差，亦即其摩擦系数较大；
- (10) 可以高频热合，但消耗电力较聚氯乙烯大；
- (11) 印刷性较好；
- (12) 填料保持能力较强。

含醋酸乙烯7-8%的薄膜可以视为改性低压聚乙烯，而含15—20%醋酸乙烯的薄膜则比较像软性聚氯乙烯，然而EVA的软性是固有的，而不是依靠有析出危险的外加增塑剂所取得的，这是EVA的一个特出优点。

1.7 聚(丁烯-1)

丁烯-1是烯烃族中丙烯的后一代，也是利用齐格勒型催化剂进行聚合的，它从熔融物结晶的特性与众不同，首先得到的是四方晶系晶形II，经过三至六天的时间变成较为稳定的六方晶系晶形I，随同这个变换，密度、刚度、强度和硬度都有所增高，结晶度也会从30%左右增至约50%。

聚丁烯薄膜一般利用挤出吹塑法制造，但也可以利用冷却辊流延法，它的冷却时异常的特性对薄膜生产没有不利的影响。

1.7.1 性质

聚丁烯薄膜韧性而具有良好的抗撕性、抗张强度、耐穿孔性和冲击强度，这些性能都比低密度聚乙烯优越，密度则很近似，为 $0.915-0.92$ 克/厘米³，聚丁烯的熔点与高密度聚乙烯差不多，为 125°C ；它在高温时保持其强度性能胜于低密度聚乙烯，故而特别适宜于热充色装时应用；聚丁烯在大约 -35°C 时变脆。

聚丁烯的耐化学性与低密度聚乙烯相似，但通常具有好得多的耐环境应力开裂性，它是潮湿蒸汽的良好抗渗体，对气体的抗

渗透力则并不很好。

聚丁烯薄膜可以热合，封口坚强。聚丁烯可以用聚乙烯薄膜的胶印设备印刷，但也需要先经预处理。

1.7.2 用途

聚丁烯薄膜在国外被大量地用来生产牛奶袋，但由于其良好的韧性，故也被用作工业包装和生产雨衣。

1.8 熔融（流动）指数（MFI）

熔融流动指数的概念用处极为广泛，没有这个概念就不能对聚烯烃进行完整的讨论，熔融流动指数是一种对指定聚合物的分子量的间接量度，由于同一化学类型聚合物间加工性的差别恰好与不同的分子量有关，因而熔融流动指数相当重要，同时，环境应力开裂的倾向是取决于分子量的。

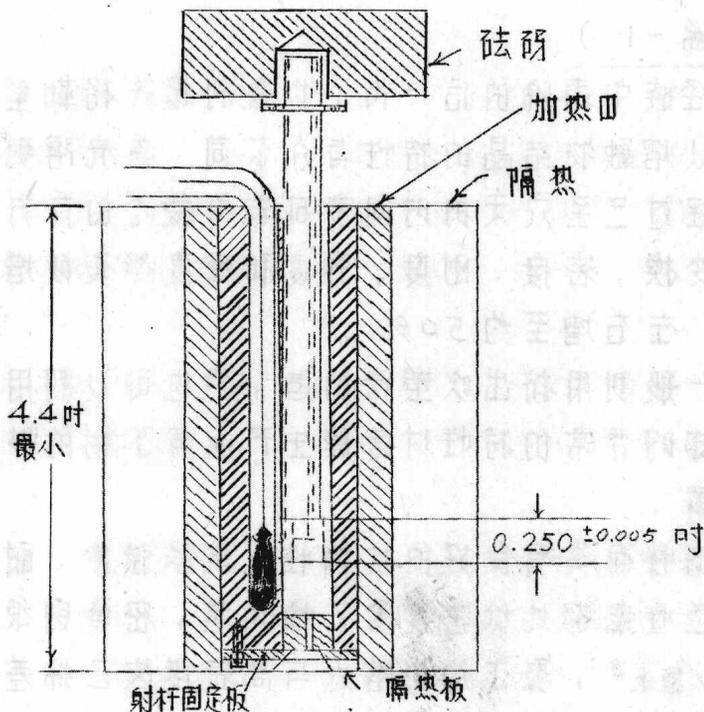


图 1.6 测定熔融流动指数的机械

熔融流动指数是聚合物熔体粘度的量度并与分子量相关，其测定可用图 1.6 所示的机械进行，这种机械基本上是一种带有标