

BOPET 薄膜生产工艺及常见疵病分析

赵玉斌

(大庆石油管理局定额造价中心, 大庆 163453)

摘要 详细介绍双向拉伸聚对苯二甲酸乙二酯(BOPET)薄膜的生产工艺,包括 PET 树脂干燥、挤出铸片、双向拉伸、卷取和深加工,并对经常出现的疵病如不熔物、厚度不均、条道、疵点、气泡、穿孔、划痕等进行分析,给出了相应的解决方法。

关键词 双向拉伸聚对苯二甲酸乙二酯 薄膜 生产工艺 疵病 解决方法

双向拉伸聚对苯二甲酸乙二酯(BOPET)薄膜最初是在 20 世纪 50 年代由英国 ICI 公司开发的。经过几十年的发展,产品已由原来的单一绝缘膜发展到现在的电容器用膜、包装用膜、感光绝缘膜等;按厚度有从 0.5 μm 到 250 μm 数十个规格;其生产工艺也从最简单的釜式间歇式生产发展到多次拉伸与同步双向拉伸,其产品形式也由平膜发展到多层共挤膜、强化膜及涂覆膜等。聚酯薄膜已成为世界上发展最快的薄膜品种之一,目前国内主要采用两步法双向拉伸工艺生产^[1]。随着其应用量的扩大,对聚酯薄膜的质量要求越来越高,迫使生产厂家对生产过程中常出现的问题随时加以解决。笔者现将 BOPET 薄膜生产工艺及其常见疵病产生的原因和解决方法作一介绍。

1 BOPET 薄膜的生产工艺^[2-4]

BOPET 薄膜的生产工艺流程一般为:PET 树脂干燥→挤出铸片→厚片的纵向拉伸→横向拉伸→收卷→分切包装→深加工。

1.1 PET 树脂的干燥

PET 树脂由于分子中含有极性基团,因此吸湿性较强,其饱和含湿量为 0.8%,而水分的存在使 PET 在加工时极易发生氧化降解,影响产品质量。因此加工前必须将其含水量控制在 0.005% 以下,这就要求对 PET 进行充分的干燥。一般干燥方法有两种,即真空转鼓干燥和气流干燥。其中前一种干燥方法较好,因为真空干燥时 PET 不与氧气接触,这有利于控制 PET 的高温热氧化,提高产品质量。PET 的真空转鼓干燥条件如下:蒸气压力 0.3 ~0.5 MPa,真空度 98.66 ~101.325 kPa,干燥时间 8 ~12h。

1.2 PET 熔体挤出铸片

将干燥好的 PET 树脂熔融挤出塑化后,再通过粗、细过滤器和静态混合器混合后,由计量泵输送至

机头,然后经过急冷辊冷却成厚片待用。挤出铸片的工艺条件为:挤出机输送段温度 240 ~260℃,熔融塑化段温度 265 ~285℃,均化段温度 270 ~280℃,过滤器(网)温度 280 ~285℃,熔体线温度 270 ~275℃,铸片急冷辊温度 18 ~25℃。

1.3 PET 厚片的双向拉伸

薄膜的挤出双轴(向)拉伸是将从挤出机挤出的薄膜或片材在一定温度下,经纵、横方向拉伸,使分子链或待定的结晶面进行取向,然后在拉伸的情况下进行热定型处理。经过双轴拉伸的薄膜,由于分子链段定向,结晶度提高,因此可显著提高拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度、撕裂强度,改善耐寒性、透明性、气密性、电绝缘性及光泽等。平膜大多采用平面式逐次双轴拉伸工艺。

(1) 纵向拉伸工艺

为了提高片材的拉伸质量,拉伸温度和拉伸比的控制至关重要。拉伸温度较高时,拉伸所需的拉伸应力较小,伸长率较大,容易拉伸,但温度过高使分子链段的活动能力加剧,使粘性形变增加反而破坏取向;反之,若拉伸温度较低,定向效果较好,但大分子链段活动能力差,所需拉伸应力较大,容易产生打滑和受力不均匀而引起厚度公差及宽度不稳定。通常双轴拉伸临界温度从定向效率、拉伸功、结晶速率 3 方面来调节。研究无定型 PET 厚片的应力-应变曲线发现,PET 厚片在 80 ~90℃时所需拉伸功较少,因此拉伸温度控制在 85℃左右较好。为防止片基粘辊,便于均匀拉伸,可采用远红外辅助加热,这可使拉伸温度低于 85℃。

拉伸比是指拉伸后的长度与拉伸前的长度之比。拉伸比越大,沿拉伸方向的强度增加也就越大。但要得到高强度薄膜,拉伸比不能控制在最大,因为

在单向拉伸后沿拉伸方向强度增加会使与之垂直方向的强度降低。因此为保证薄膜各向同性,在纵、横方向上都具有优良的性能,就必须使纵向与横向拉伸比相匹配。经多次试验将 PET 厚片纵向拉伸工艺参数选择为:预热温度 50 ~70℃,拉伸温度 75 ~85℃,冷却定型温度 30 ~60℃,拉伸比 3.2 ~3.5。

(2) 横向拉伸工艺

纵拉厚片经导边系统送至拉幅机进行横向拉伸,通过夹子夹在轨道上,张角的张力作用在平面内横向拉伸,使分子定向排列,并进行热处理和冷却定型。

纵拉厚片的预热、拉伸、热定型和冷却都是在一个烘箱内进行的,因此工艺参数的选定要考虑烘箱的长度、产品的产出速度及热风传导和烘箱的保温情况。一般要求热风在烘箱内的循环方式必须使吹到薄膜上下表面的风温、风压和风速一致,且各区温度不能相串,夹子温度要尽量低。热定型的目的是消除拉伸中产生的内应力,从而制得热稳定性好、收缩率低的薄膜。经多次试验横向拉伸工艺参数选择为:预热段温度 80 ~95℃,拉伸段温度 85 ~110℃,定型段温度 180 ~220℃,冷却段温度 30 ~60℃,拉伸比 3 ~4。

1.4 薄膜的卷取和深加工

BOPET 薄膜由于在横拉时是用夹子夹住边部进行拉伸的,所以被夹住的部分不能被拉伸,在收卷前必须裁去。这部分边料通过牵引、吹边粉碎回收后可按比例回收利用。

为了二次加工的需要,产品出厂前需对 BOPET 薄膜进行单面或双面电晕处理,处理过的薄膜表面张力增大,并可增加印刷牢度,改善在镀铝中的性能。BOPET 薄膜的收卷采用中心收卷方式,张力和压力采用自动控制以保证收卷表面平整、松紧一致。

2 常见疵病分析

2.1 白色块状不熔物

BOPET 薄膜中出现白色块状不熔物的原因可能是升温时间短或温度低造成熔体温度不够高、挤出机至模头之间保温效果差、原料中含有凝胶粒子。其解决方法包括:增加升温时间或升高温度;适当提高计量泵转速;换料。

2.2 有色块状不熔物^[5]

出现有色块状不熔物可能是由于挤出系统物料升温过急,时间过长;挤出系统物料保温时间长,温度过高;原料中含有焦料。其解决方法为:严格按停

电后升温时间表升温操作;严格按保温后升温时间表操作或换料。

2.3 黑丝状不熔物

出现黑丝状不熔物可能是由于少量熔体长期粘附在过滤器中已降解炭化,难以洗掉或过滤碟老损泄漏;过滤器曾局部超高温使用;过滤器清洗不净。

其解决方法为:及时更换超过使用寿命的过滤碟和已知存有大量炭化物的过滤碟;严格控制过滤器的温度;严格按清洗的三个步骤执行,特别是排污和三甘醇清洗时的温度、时间尤其重要,另外对过滤芯也要清洗。

2.4 薄膜厚度不均匀^[6]

造成纵向厚度不均匀的原因为:①挤出机、计量泵转速不稳定;②冷却鼓转速不稳定、上下振动及偏心;③进料量、切片温度、结晶度波动,时有“抱螺杆”状况;④树脂熔体粘度变动;⑤纵向拉伸速度、温度及倍率不稳定。

造成横向厚度不均匀的原因为:①树脂熔体粘度、温度沿断面分布不均匀;②模唇口局部温度波动;③测厚反馈滞后、不灵敏;④从铸厚片到纵向拉伸的工艺过程中,由于温度不均匀或同步性不好,导致物理结构(结晶度、取向度等)沿横向分布不一致,在横向拉伸时发展的厚度不均匀;⑤纵拉拉伸机所用红外灯管各段的功率不一致。

其解决方法为:调整设备,控制好树脂熔融温度。

2.5 条道^[6]

纵向条道的成因为:①模唇内有异物阻碍熔体流动。被异物分开的熔融物料在流过异物后会再汇合起来,但在流至冷却鼓之前的短时间内,却未能借助表面张力使之流平,故形成条道。这样形成的条道有时会夹带气泡。②模唇口沾污,在熔体膜表面拖带出条道。这种条道较细,是单一条纹。物料挥发物多,熔体膜表面与模唇口面之间的夹角偏小时,易出现这种条道。

横向条道的成因为:①堆积式铸厚片;②冷却鼓上下振动;③剥离厚片时造成抖动。

其解决方法为:适当降低熔体粘度,以减少或消除纵向条道;采取较大的速度——冷却鼓面线速度或熔体从模唇口被挤出的速度,以减少或消除横向条道。

2.6 晶点(磁白或微黄的小点)^[7]

晶点是树脂长时间静置于高温,缓慢结晶而成

的高结晶、完整结晶产物。可在树脂合成过程中形成,也可在挤出加工中(如挤出铸厚片设备中存在的料流“死角”)或暂停生产时形成。

其解决方法为:①加强熔体过滤;②减少“死角”,除选用质优的设备外,还要注意树脂更换、车速转换;③选用过滤性好的树脂;④停机后恢复生产时,可把机头等部位升温至晶点的熔点温度,把积料充分融化,然后再返回操作工艺温度。

2.7 凝胶、黄点、黑点^[7]

凝胶是交联的网状 PET。它们没有熔点,也不溶解,但可溶胀,有弹性,通常很难过滤掉。PET 形成凝胶的原因主要是氧化。氧化的结果不仅生成凝胶,而且氧化加深还导致凝胶变黄成黄点,直至炭化为黑点。

PET 被氧化为凝胶—黄点—黑点,可发生于树脂合成过程,也可发生于烘干和挤出加工过程,只要树脂处于高温和有氧的环境之中就会发生。

对于切片干燥过程形成凝胶、黄点、黑点的原因:①在 160 ~210℃ 的空气环境中干燥时表面氧化;②切片中粉尘多,除尘未尽。挤出铸厚片过程形成这些疵病的原因:①挤出机的压缩段设计不合理,挤压时未能完全排除切片间的空气;②挤出机各段温度设置不合理,导致树脂切片未充分压紧排尽空气便已熔融;③换过滤网时带入空气。

这些可通过严格工艺操作来解决。

2.8 气泡^[8]

气泡来源于树脂切片中存在有气泡、挤出工艺不当及树脂高温氧化分解。

树脂切片中存在有气泡是由于:①铸条切粒工艺不当;②间歇工艺或半连续工艺生产时,由于用氮气加压出料,氮气被夹带到树脂切片中。挤出工艺不当可能是:①挤出机压缩比偏低,切片堆积密度小;②进料段温度不当,有“抱螺杆”情况;③切片未压紧便进入熔融段,有空气混入;④切片含水过高。树脂分解可能是:①工艺温度过高,且有空气混入;②树脂热稳定性不好。

其解决方法为:严格工艺操作或更换热稳定性好的树脂。

2.9 穿孔^[8]

产生穿孔的原因是:在厚片中存在有斑点,导致局部受热不均匀(一般是偏低),在纵、横向拉伸时,其拉伸取向程度与周围正常的膜不同,当拉伸进入热定型时,热收缩应力造成拉伸取向程度不同的位

置的应力敏感和开裂,同时断裂开的膜收缩成较厚的一块,形成穿孔。

其解决方法可参照斑点的产生原因,设法排除(加强对物料过滤等)或避免其产生。

2.10 划痕、擦痕^[8]

划伤是膜的速度与辊的速度不一致所造成的。由于膜速/辊速 $\neq 1$,使膜在轴表面滑移,构成摩擦,若辊表面上有凸起的点,或被挥发物污染,则会划伤膜表面。大母卷上的划伤是在纵向拉伸辊上产生,产品膜上的则还可能在分切时产生。

应该指出的是,除挥发物污染外,处于薄膜表面的添加剂粒子,有时会因摩擦而脱落,并构成对薄膜表面的划伤。添加剂脱落造成的划伤没有周期性,据此可与上述的辊表面上有凸起点,或被挥发物污染造成的划伤相区别。

其解决方法为:①检查与薄膜运行中接触的各辊,消除凸起点或粗糙部位,调整其速度。可从划痕出现周期的长度来寻找造成划伤的辊。②经常清除污染物。可用水等进行清洗,如有必要可用砂纸打磨除之。③选用添加剂母料时,控制添加剂粒子直径小于 5 μm 。

3 结语

两步法双向拉伸制备 BOPET 薄膜工艺技术成熟,工序简便。薄膜产品出厂前,务必进行后加工处理,这是提高产品质量的有效手段。常见疵病的产生,与各工序的操作密切相关,只要严格操作规程,精心控制,避免疵病产生,就能制备出质量合格的产品。

参考文献

- [1] 吴培熙,王祖玉,张玉霞,等.塑料制品生产工艺手册[M].北京:化学工业出版社,2004:10.
- [2] 成都科技大学.塑料成型工艺学[M].北京:轻工业出版社,1983:4.
- [3] 尹燕平.双向拉伸塑料薄膜[M].北京:化学工业出版社,2001:6.
- [4] 李春阳.双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的生产工艺及应用[J].郑州轻工业学报,1998,13(2):45-47.
- [5] 傅斌.聚酯薄膜生产过程中的不熔物问题研讨[J].广东化工,1999(4):43-45.
- [6] 杨始堃.聚酯薄膜(BOPET)品质问题分析(一)[J].聚酯工业,2007,20(2):60-62.
- [7] 杨始堃.聚酯薄膜(BOPET)品质问题分析(二)[J].聚酯工业,2007,20(3):60-61.
- [8] 杨始堃.聚酯薄膜(BOPET)品质问题分析(三)[J].聚酯工业,2007,20(4):57-58.

PRODUCTION TECHNOLOGY AND ANALYSIS FOR COMMON DEFECTS OF BOPET FILM

Zhao Yubin

(Quota and Cost Control Centre of Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing 163453, China)

ABSTRACT The production technology of BOPET film including PET drying, extrusion casting, biaxial tension, coiling and deep-processing was presented in detail. The common defects such as infusible substance, heterogeneous thickness, channel, fault, air bubble, perforation and scratch were analyzed, and the corresponding solutions were put forward.

KEYWORDS BOPET, film, production technology, defect, solution

美国科学家成功制取纳米级聚乙烯超薄薄膜

据报道,来自美国 Konstanz 大学的 Stefan Mecking 领导的研究小组开发了一种制备极薄薄层的新工艺。他们通过单独的预处理纳米晶结构单元制备薄膜。传统的制备超薄薄膜(厚度小于 $0.1\ \mu\text{m}$)的工艺是将聚合物溶解于有机溶剂中形成稀溶液,并涂覆于表面。为了在一开始就破坏固体聚合物的晶体结构使其溶解于溶液中,工艺往往是在高温下进行。规整晶体层仅当溶剂被除去或冷却后才会形成。在新工艺中,研究学者们采用了聚乙烯(PE)。PE 无毒并且对环境友好,但是难以生成超薄薄膜。利用镍络合物作为催化剂对乙烯进行聚合反应得到结晶聚合物粒子的液相悬浮液。该液相悬浮液滴被滴在玻璃片上并以 $2\ 000\ \text{r/min}$ 的速度进行旋转涂覆。过量的液体被旋转除去,留下了均一的厚度约为 $50\ \text{nm}$ 的超薄薄膜。

(中聚网)

中材 16 万 t 玻璃纤维项目在泰安启动

中国中材股份有限公司在泰安的玻璃纤维新材料工业园近日启用,一期年产 16 万 t 的玻璃纤维生产线项目也随即启动。该工业园还将逐步建成 2 亿 m 工业用布生产线和电子细纱、电解铜箔生产线。据承担玻璃纤维生产线建设和运营的泰山玻璃纤维有限公司介绍,该生产线采用大型池窑全氧燃烧方式,基本不产生氮氧化物,玻璃熔化单位能耗比目前的基本窑型下降 50%,烟气量减少 80%,烟尘量减少 50%。生产线计划于 2009 年一季度投产。

我国玻纤行业近几年发展迅速,2001~2006 年产量从 27.3 万 t 增加到 116 万 t,2007 年我国玻纤产品产量突破 160 万 t,成为世界第一玻纤生产大国。国内玻纤行业持续高增长主要由于世界范围内的玻纤产业转移和国内市场需求扩大。2006 年以来,全行业范围内出现了供求极不平衡局面,玻纤产品价格持续攀升。目前我国国内玻纤市场和发达国家相比还明显偏小,2006 年国内消费玻纤只占全世界产量的 16% 左右,人均消费水平更是远低于美国、日本等工业发达国家,且低于世界平均水平。在较长的一段时间内,我国玻纤行业将受国内外两大市场需求的拉动,继续保持较快的增长。

随即启动的泰山玻纤年产 16 万 t 无碱玻璃纤维池窑拉丝生产线项目(两条 8 万 t 生产线)计划 2009 年一季度第一条 8 万 t 投产,2009 年二季度第二条 8 万 t 投产。该项目主要依靠中材股份具有完全知识产权的池窑工程设计和

科技攻关成果及企业自身长期积累的池窑拉丝生产技术。

(工程塑料网)

我国正在研发大载流量碳纤维复合材料芯架空导线

架空电力线路为加大档距,传统上广泛采用钢芯铝绞线。为进一步加大输电流量,人们谋求开发轻质、高强、耐腐蚀、低线损的新型电缆。20 世纪 90 年代以来,美国、日本先后开发成功碳纤维复合材料芯架空导线,现已在工程上应用。我国已从美国进口这种导线用于输电工程。目前江苏、北京、辽宁等地先后开始进行自主研发。

碳纤维复合材料芯的制造工艺系采用拉挤成型。碳纤维可选择 T700S(拉伸强度 $4\ 900\ \text{MPa}$,拉伸弹性模量 $230\ \text{GPa}$,断裂伸长率 2.1%,密度 $1.80\ \text{g/cm}^3$),基体可采用低粘度、耐热与韧性好的环氧树脂。为绝缘及防止电化学腐蚀,在碳纤维复合材料芯外表面需缠绕玻璃纤维增强塑料或玄武岩纤维增强塑料。

据分析,碳纤维复合材料芯铝绞线的强度为普通导线的 2 倍,因碳纤维复合材料芯密度仅为钢芯的 $1/4$,故可降低架线铁塔负荷,大大缩短安装工期,提高安全性。尤其是不存在钢丝引起的磁损或发热,输电损失小,节能效果可观。碳纤维复合材料芯导线的开发将成为复合材料产业的一个新的经济增长点。今年年初,我国南方雪灾给国计民生带来重大灾难和经济损失,有些地区的输电铁塔扭曲变形甚至倒塌伤人。有鉴于此,我国正在研发一种可加大载流量并减轻铁塔载荷的新型碳纤维复合材料芯架空导线。

(中聚网)

辽宁华锦化工采用陶氏本体法 ABS 工艺技术

辽宁华锦化工在其新建的年产 14 万 t ABS 树脂的工厂中采用了陶氏本体法 ABS 工艺技术。该工厂将于 2011 年竣工。辽宁华锦是在过去两年中第 10 家应用陶氏技术的中国化工企业。“虽然本体法 ABS 工艺技术新近才被列入陶氏的技术转让清单,但这项技术已经在陶氏的工厂中应用了四十多年,”陶氏技术转让全球业务副总裁张佩芳博士表示。与传统的批次乳液法 ABS 工艺相比,陶氏的本体法 ABS 工艺技术能生产高纯树脂并达到批次一致性。由于成功地将杂质含量最小化,最终产品的底色更为“白净”,也更易于涂装和着色。

目前,我国的 ABS 消耗量是美国的 5 倍;到 2012 年,我国的 ABS 需求将会达到 430 万 t,超过当前全球 ABS 生产总量的一半。

(工程塑料网)