

[美] Rose A. Ryntz 主编

塑料和涂层

——耐久性 稳定化 测试



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

塑料和涂层

——耐久性 稳定化 测试

[美] Rose A. Ryntz 主编
顾媛娟 译

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

塑料和涂层——耐久性 稳定化 测试/(美)赖恩茨
(Rose A. Ryntz) 主编; 顾媛娟译. —北京: 化学工业出版社, 2003. 7

ISBN 7-5025-4479-8

I. 塑… II. ①赖… ②顾… III. ①塑料-耐用性
②涂层-耐用性 IV. ①TQ32 ②TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 043193 号

ISBN 3-446-19406-1

Copyright©Hanser Publishers, Munich, 2001. All Rights Reserved.

本书中文简体翻译版由 Hanser Publishers 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行

未经出版者许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-0208

塑料和涂层

——耐久性 稳定化 测试

[美] Rose A. Ryntz 主编

顾媛娟 译

责任编辑: 白艳云

责任校对: 李丽 王素芹

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 18 字数 243 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4479-8/TQ·1730

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

原版书编写者

David Bauer

Ford Research Laboratory, Dearborn, MI 48121, USA

E-mail: dbauer3@ford.com

K. Fraser

GE Corporate Research, Schenectady, NY, USA

Todd Glogovsky

Montell, Elkton, MD 21921, USA

Henry K. Hardcastle III

Atlas Electric Devices, Miami, FL 33018, USA

E-mail: khardcastle@atlaswsg.com

R. Iyengar

IBM Corporate Research, New York, USA

Dr. Don LeGrand

5 Kevin Drive, Burnt Hills, NY 12027, USA

E-mail: legrand@sprynet.com

Jonathan W. Martin

NIST, Organic Building Materials, Gaithersburg, MD 20899, USA

E-mail: jmartin@enh.nist.gov

Dr. Dan Perera

CoRI, B-1342 Limelette, Belgium

E-mail: cori@pophost.eunet.be

James Picket

GE Corporate Research, Niskayuna, NY 12309, USA

E-mail: picket@crd.ge.com

Ramanathan Ravichandran

Ciba Specialty Chemicals, Additives Division, Tarrytown, NY 10591, USA

Dr. Rose A. Ryntz

Visteon Automotive Systems, Darborn, MI 48121, USA

E-mail: rryntz@ford.com

Norma D. Searle

Atlas Electric Devices, Miami, FL 33018, USA

序

在上世纪早期，涂层一般由木质材料（如夹板、胶合板、橡木制品等）或金属合金材料（如铁、铜、锡等）构成以达到特定用途。随着塑料的发现，尤其是 20 世纪早期聚烯烃的问世，使得对涂层材料的选择范围加宽。同时由于选择性的拓宽，可以将性能单一的涂层发展成为轻质耐腐蚀以及可循环应用的多功能涂层。然而，塑料不像金属，它们对环境因素比较敏感，如紫外光和化学试剂，同时，环境对涂层粘接性能（如湿度和低表面自由能）也有影响。

本书针对一些塑料在某种特定用途下受环境因素的影响进行了分析。对在各自领域中专家提供的各种用于某一特定塑料/涂层测试标准进行了总结。根据塑料/涂层种类的不同，描述了塑料在如削边、剪切（cohesive shearing）和化学腐蚀等外部环境影响下的损坏；对表面要求美观的涂层，描述了对涂料中颜色的要求；讨论了注模参数以及它们对压模过程的影响与表面粘接和表面效果之间的关系，而这些参数在选择塑料基体时经常被忽视。

另外，根据“材料寿命预测”方法对一些塑料在某些特定环境下的寿命进行了分析。这种预测方法不仅能够很快得出结论，例如通过实验方法可以缩短时间；而且可以很好地将性能和耗费关联起来，例如性能保证。介绍了用于预测的关键参数。例如，揭示了对使用耐久性有关键影响的紫外光波长因素；注射模压过程中的溶剂因素；提供了涂层/基体中稳定剂的正确选择方法。从涂层起初或塑料复合材料模压上色气候到测试方法的应用，以上这些仅是“系统要求”的一小部分。

希望这本书能够为塑料领域的从业人员在材料的选择上起到引导作用。本着对涂层和模压上色的理论不断完善、在实际中材料的使用

寿命不断提高的想法，本书对塑料科技工作者将大有帮助。塑料在现实生活中的应用不断增大，从设计到回收利用，如果我们正确地使用它们，必将在全球市场上具有非常大的竞争力。

Rose A. Ryntz

内 容 提 要

本书对涂层和塑料的耐久性如耐化学性、抗氧化性、耐湿性、耐热性、耐溶剂性等进行了全面综述。内容涉及涂层和塑料使用寿命的预测及机械物理性能下降的定量描述。讨论了稳定化机制如颜料和光稳定剂的作用以及工艺条件对残余应力和黏结力的影响。

本书可供从事塑料加工领域的科技人员与相关专业的高等院校师生参阅。

目 录

第 1 章 涂覆和未涂覆塑料的耐久性综述	1
Rose A. Ryntz	
1.1 概述	1
1.2 耐划痕/刮痕性	3
1.2.1 涂覆塑料	4
1.2.2 模压上色塑料	15
1.3 耐化学性	17
1.4 耐碎裂性	21
参考文献	24
第 2 章 室外现场实验在预测涂层使用寿命的作用	27
Jonathan W. Martin	
2.1 概述	27
2.2 实验结果	28
2.3 室外现场实验结果	29
2.4 实验室老化物理模型	34
2.4.1 机械应力	34
2.4.2 热应力	35
2.4.3 紫外光辐射量	36
2.4.4 小结	37
2.5 气候要素时间系列	37
2.5.1 趋势和循环	38
2.5.2 太阳	41
2.5.3 气候的全球要素	43
2.5.3.1 光谱紫外辐照	43
2.5.3.2 空气表面温度	46

2.5.3.3 降雨量.....	47
2.5.3.4 相对湿度.....	49
2.5.3.5 大气微粒.....	49
2.6 小结.....	50
2.7 未来研究.....	52
参考文献	53
第3章 紫外线吸收剂/受阻胺光稳定剂对耐久性的保护.....	67
Ramanathan Ravichandran 和 Revathi lyengar	
3.1 概述.....	67
3.2 聚合物自动氧化和降解.....	67
3.3 紫外光引发光降解.....	68
3.4 抗氧化剂.....	70
3.5 紫外线吸收剂 (UVAs)	72
3.6 HALS	75
3.6.1 HALS——它们是什么?	75
3.6.2 作用机理.....	75
3.6.3 选择 HALS 的标准	77
3.6.4 未来发展.....	80
参考文献	80
第4章 用添加剂和涂层进行塑料的光稳定化	84
James E. Picket	
4.1 概述.....	84
4.2 聚合物光稳定化的方法.....	86
4.2.1 紫外线吸收剂.....	87
4.2.1.1 降解层的重要性.....	88
4.2.1.2 聚合物的紫外线吸收剂的损失.....	92
4.2.1.3 紫外线吸收剂稳定化机理.....	93
4.2.2 受阻胺光稳定剂 (HALS)	93
4.2.3 其他添加剂.....	95
4.2.4 染料和颜料的应用.....	95

4.3 涂层的涂覆.....	99
4.3.1 聚合物对波长的敏感性	100
4.3.2 添加剂的迁移	103
4.3.3 影响涂层寿命的因素	104
4.3.3.1 涂层的固有吸收率	104
4.3.3.2 在老化中紫外线吸收剂的损失	105
4.3.3.3 预测涂覆塑料最大寿命的方法	107
参考文献.....	109
第5章 涂层的稳定化.....	113
David R. Bauer	
5.1 概述	113
5.2 外涂层化学	114
5.3 涂层天候老化破坏	116
5.4 涂层天候老化化学	116
5.5 涂层的稳定化	122
5.5.1 受阻胺光稳定剂 (HALS)	122
5.5.2 紫外线吸收剂 (UVAs)	126
5.6 典型稳定化配方和未来方向	129
参考文献.....	129
第6章 应力对有机涂层耐久性的作用.....	132
Dan Y. Perera	
6.1 概述	132
6.2 应力的起源	132
6.2.1 膜形成和内应力	133
6.2.2 温度和相对湿度的变化	134
6.2.3 应力间的相互关系	137
6.3 有机涂层中应力的测试	138
6.3.1 单层体系	138
6.3.2 多层体系	140
6.4 黏结、内聚力和应力	142

6.5 配方参数和应力发展	145
6.5.1 胶黏剂	145
6.5.2 颜料	145
6.5.3 溶剂	150
6.5.4 添加剂	151
6.6 基材	151
6.7 应力和腐蚀	152
6.8 应力和老化	153
6.9 小结	157
参考文献	157
第7章 模压上色塑料的稳定化	164
Todd Glogovsky	
7.1 使用模压上色塑料的目的	164
7.1.1 概述	164
7.1.2 影响汽车工业中材料选择的因素	165
7.1.2.1 未填充材料	166
7.1.2.2 填充材料	167
7.1.3 颜料沉积	167
7.2 加工	168
7.2.1 加工稳定性	168
7.2.2 颜料的成核效应	170
7.2.3 工艺	170
7.2.3.1 热塑性塑料的注射成型工艺	171
7.2.3.2 排除模压上色塑料的故障	174
7.3 典型模压上色缺陷的一般回顾：条纹、雾斑或 光泽梯度	176
7.4 耐久性	181
7.4.1 简介	181
7.4.2 耐久性	182
7.4.3 结构/形态：低温	182

7.4.4	耐候性	182
7.4.5	化学	183
7.4.6	化学和结构/形态的组分	183
7.4.6.1	高温	183
7.4.6.2	室温	183
7.5	稳定化方法	184
7.6	模压上色塑料中着色剂的耐候性	185
	参考文献	186
第8章	注射成型对热塑性塑料耐久性的影响	189
	D. G. LeGrand 和 K. Fraser	
8.1	概述	189
8.1.1	注射成型	189
8.1.2	第二次精修	189
8.1.3	环境	189
8.2	注射模压工艺流程	190
8.2.1	螺杆和辊	190
8.2.2	机器尺寸和料筒容量	191
8.2.3	合模力	191
8.2.4	螺杆和尖端(喷嘴)	192
8.2.5	喷嘴和静态混合器	192
8.2.6	模具	193
8.2.7	浇道套	193
8.2.8	浇道	193
8.2.9	冷的堵塞壁	194
8.2.10	开浇口和浇口设计	194
8.2.11	模具收缩	195
8.2.12	制件的制出	195
8.2.13	排气孔	195
8.3	工艺参数	195
8.3.1	干燥	196

8.3.2	清洗	196
8.3.3	模具温度	196
8.3.4	熔体温度	197
8.3.5	加热圈设置	197
8.3.6	喷嘴温度	198
8.3.7	注射温度	198
8.3.8	螺杆背压	198
8.3.9	注射压和保留压	198
8.3.10	冷却时间	199
8.4	模具形状	199
8.4.1	流动诱导取向	199
8.4.2	注射成型的微结构分析: 方法和现象	202
8.5	第二次加工	210
8.6	物理老化	210
8.7	环境协同作用	211
8.8	残余应力	211
8.9	结论	211
	参考文献	212
第9章	气候老化实验方法	215
	Kelly Hardcastle 和 Norma D. Searle	
9.1	自然老化	215
9.1.1	概述	215
9.1.2	自然老化因素	217
9.1.2.1	光	217
9.1.2.2	温度	219
9.1.2.3	潮气	219
9.2	基准环境	220
9.2.1	南佛罗里达——亚热带	221
9.2.2	亚里桑那——干燥环境	224
9.3	自然曝置	226

9.3.1	全系统曝置	226
9.3.2	未加贴面的支架	229
9.3.3	加贴面支架	230
9.3.4	玻璃下曝置	231
9.3.5	90°南曝置	234
9.3.6	45°南曝置	235
9.3.7	纬度角曝置	237
9.3.8	水平和 5°角曝置	237
9.3.9	可变化的曝置角	238
9.4	加速自然曝置	239
9.4.1	简介	239
9.4.2	黑箱曝置	240
9.4.3	玻璃下的黑箱曝置	242
9.4.4	加热的黑箱曝置	243
9.4.5	喷洒支架曝置	243
9.4.6	跟踪支架曝置	244
9.4.7	带水喷洒的跟踪支架曝置	245
9.4.8	CTH 玻璃跟踪曝置	246
9.4.9	IP/DP 曝置	247
9.4.10	跟踪 IP/DP 曝置	249
9.4.11	太阳跟踪圆盘传送带曝置	250
9.4.12	EMMA 曝置	251
9.4.13	EMMA 玻璃下曝置	253
9.4.14	EMMA 溶液曝置	254
9.4.15	EMMA 连同夜间湿润曝置	254
9.4.16	加速曝晒法曝置	255
9.4.17	加速曝晒法浸泡-凝固过程	256
9.4.18	超级曝晒曝置	256
9.4.19	加速曝晒法特殊过程曝置	258
9.5	实验室加速老化	258

9.5.1 通过气候因素的强化加速降解	259
9.5.1.1 紫外光/可见光辐射	259
9.5.1.2 辐射度	259
9.5.1.3 温度	260
9.5.1.4 潮气	261
9.5.2 碳弧老化仪	261
9.5.3 氙弧老化仪	263
9.5.4 发荧光的紫外老化仪	264
9.5.5 金属卤化物	267
9.6 实验室加速对比自然老化	268
参考文献	271

第1章 涂覆和未涂覆塑料的耐久性综述

Rose A. Ryntz

1.1 概 述

虽然汽车工业使用的塑料制品仅约占塑料消耗量6%，但其数量（约86万吨）仍然巨大，所使用的塑料主要是聚丙烯（PP）及其合金。

选择塑料时应考虑的几个因素有安全性、减重和可循环利用。目前应用的塑料种类主要取决于表面加工的要求（光泽、颜色及色差，简称DOI）、表面耐久性（抗划痕、抗碎、耐候性）、涂覆能力（如塑料的热变形温度与固化涂料所需的烘焙温度的关系）、耐化学性和耐冲击要求等。塑料可以模压上色以获得理想的表面外观，或者也可涂覆涂层或表面修饰。

为使涂料与基材黏结，首先它必须润湿基材。良好的黏结与基材的浸润性、机械/化学力有关（如模压基材或合金）。一般可以通过正确选择树脂和溶剂来实现。基材的润湿只有在涂料的表面自由能小于或等于基材的表面自由能时才能实现。由于扩散，涂料与基材间可能产生物理结合力，涂料与热塑性聚烯烃有时也能黏结在一起。

塑料制品的模压工艺影响外涂层的黏结、剪切应力、合金相分离和结晶动力学（半结晶材料如聚烯烃）等，它们都对基材与涂层的界面性能影响很大。这些界面层的粘接力较弱，若选择涂料的溶剂不当则可能使塑料的性能如抗冲击和抗破裂性下降，如聚碳酸酯对化学品就非常敏感。

用于塑料的涂料通常是由下列几种涂层组成的：

① 防锈漆和粘接促进剂，它改善表面的黏结性能并防止表面缺陷；

② 主底涂，赋予颜色；

③ 清涂，赋予光泽、DOI 和耐久性。

表面预处理是为了降低制件的表面自由能以利于黏结，如热塑性聚烯烃（TPO），表面处理包括：火焰处理、等离子体（或电晕，非真空下的等离子体）、溶剂、化学品、黏结促进防锈漆（如氯化聚烯烃或液体克拉顿，即丁苯嵌段聚合热塑性塑料）。

表面预处理通常是表面变得粗糙，去掉弱边界层，通过氧化或化学法改性表面化学性能。预处理是否成功受塑料表面结晶和边界层类型的影响。

氯化聚烯烃（CPO）防锈漆通常由 CPO 树脂、颜料和溶剂组成。CPO 的黏结能力受分子量（黏度）、分子量分布、氯含量、马来酸酐含量的影响。一般地，低表面自由能塑料可通过正确选择可涂覆添加剂，变成可涂覆的。TPO 中加入添加剂如液体克拉顿或氯化聚烯烃，则 TPO 无须进行表面预处理就变成可涂覆的。

传统用于涂覆塑料的涂层类型是单组分或双组分的。单组分涂层通常以三聚氰胺基为主，也有聚碳酸酯和嵌段异氰酸酯交联剂的新进展的研究报道。三聚氰胺交联的涂层通常是酸催化的，在 45℃ 或更高温度下固化。双组分涂层在几种交联剂的作用下交联，如异氰酸酯、碳二亚胺和 1-氮杂环丙烷。交联剂在应用时才加入到树脂中以防涂料在罐中凝胶。韧性、抗冲击性、硬度、耐溶剂性、耐候性、涂层间的黏结力等与所选择的交联剂有关。

由于大部分有机溶剂对环境有害，因此近年来人们开发了一些无污染涂层，如水基涂层、粉末涂层、超临界二氧化碳、薄层压板、模压涂层和紫外固化涂层均属于此类涂层。按用量分，发展最快的是水基涂层、高固含量涂层和粉末涂层。辐射固化涂层因为缺乏时间的灵活性而在应用中受到限制，它主要用于硬基材如 ABS 和聚碳酸酯等塑料。

环境保护条例不仅限制有机挥发组分和危险的空气污染物，而且