

塑料用涂料

塑料用涂料

邓舜扬 李奇陶 编著

320.67

上海科学技术文献出版社

塑 料 用 涂 料

邓舜扬 李寄陶 编

上海科学技术文献出版社

塑料用涂料

邓舜扬 李寄陶 编

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海市武康路2号)

新华书店上海发行所发行
昆山亭林印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 7.25 字数 170,000

1984年12月第1版 1984年12月第1次印刷

印数: 1—47,000

书号: 15192·334 定价: 1.05元

《科技新书目》82-148

前 言

近年来,随着科学技术的不断发展,高分子材料——塑料的发展也较快。由于塑料具有质轻、色彩鲜艳和加工方便等优点,因而广泛地应用于工业、农业及人们日常生活等方面。但是塑料在耐候性、耐磨损性、强度等方面还存在一定的问题,因此在一定程度上限制了它的使用范围。塑料用涂料能改进塑料的各项性能,延长塑料的使用寿命,降低塑料制品的成本,从而大大地扩大了塑料的应用范围。

本书主要介绍了塑料用涂料的作用、配方设计的基本原理、塑料涂装前的表面处理,并且按树脂种类、塑料用途等分类,较详细地介绍了塑料用涂料的配方、制备方法和涂装过程。因此本书对从事塑料研究、塑料加工、塑料回收利用和涂料制造等方面的广大科技人员和操作工人均有较大的参考价值;对有关专业的大、中专学校的学生也有一定的参考价值。

本书在编写过程中曾得到吴冬华、华静娟、顾振军、潘承祺、阮小荣、吴恂岸、赵占元等同志的大力支持,特在此表示感谢。由于水平有限,如有不当之处欢迎读者批评指正。

编 者

1984年1月

目 录

第一章 绪论	(1)
一、为什么塑料制品需要使用涂料	(1)
二、塑料用涂料的一般特征	(6)
第二章 配方设计的基本原理	(12)
一、影响附着力的主要因素	(12)
二、涂料的润湿性、流动性和其他性能	(26)
第三章 塑料的表面处理	(34)
一、退火、脱脂和除尘	(35)
二、化学处理	(35)
三、物理处理	(51)
四、塑料内部加入添加剂以改变塑料表面性能的 方法	(70)
五、涂料施工后的处理	(73)
第四章 按树脂分类的塑料用涂料	(75)
一、丙烯酸树脂涂料	(75)
二、聚氨酯涂料	(84)
三、环氧树脂涂料	(89)
四、气干醇酸树脂油漆	(91)
五、氨基树脂涂料	(92)
六、有机硅涂料	(96)
七、乙烯类涂料	(105)
八、硝基型油漆	(109)

• 4 •

九、有机氟涂料	(110)
第五章 各类塑料适用的涂料	(113)
一、ABS树脂	(114)
二、聚苯乙烯	(119)
三、丙烯酸树脂	(120)
四、聚氯乙烯	(121)
五、聚烯类	(124)
六、聚酯	(132)
七、聚碳酸酯	(134)
八、聚酰胺	(136)
九、其他塑料	(137)
第六章 特殊用途的塑料用涂料	(140)
一、光学塑料用涂料	(140)
二、塑料薄膜用涂料	(143)
三、磁带用磁性涂料	(145)
四、泡沫塑料	(153)
五、增强塑料	(156)
六、汽车用塑料	(158)
七、家用电器	(159)
八、压敏胶	(162)
九、塑料铅笔	(163)
十、人造眼珠——医用高分子用涂料	(164)
第七章 特殊性能的塑料用涂料	(166)
一、防静电涂料	(166)
二、防划伤和耐磨涂料	(172)
三、防雾化技术	(178)
四、导电性涂料	(191)

五、发光涂料	(192)
六、防火涂料	(194)
七、防紫外线涂料	(198)
八、可剥性涂料	(202)
第八章 塑料用涂料的发展动向	(204)
一、等离子体聚合法	(204)
二、溅射施工法	(210)
三、模内反应注塑成型制品及其涂装	(211)
四、模内粉末涂料	(213)
五、辐射固化涂料	(214)
六、水性涂料	(217)

第一章 绪 论

“塑料用涂料”也有人简称为塑料涂料。但是,若把塑料材料溶解到有机溶剂中(例如聚苯乙烯溶解到苯类和酯类中)而制成的以塑料为基本原料的涂料,也常称为塑料涂料。这种涂料不但可用来涂饰塑料制品,还可用来涂饰或保护木器、水泥地板,甚至金属制品。本书所介绍的专用涂料,是特指涂饰在塑料表面上的,所以名为塑料用涂料。

一、为什么塑料制品需要使用涂料

通常,涂料对于物体表面主要起着装饰和保护作用。塑料易于着色,似乎不需要装饰;塑料制品又不会生锈,看来也没有保护的必要;早期的塑料制品,一般也确实不用涂料。因而,曾有人认为,研究塑料用涂料,即使不是“画蛇添足”,也不过是“锦上添花”罢了。

近年来,随着塑料材料和塑料制品的广泛应用,人们逐步认识到,塑料和塑料制品上涂饰涂料后可以延长它们的使用寿命,提高它们的各种性能,从而可以扩大它们的应用范围,提高经济效益。

(一)装饰作用

塑料用颜料的成本往往比较高,因而使用颜料的塑料制品成本往往比使用装饰性涂料的要高得多。例如珠光颜料是很贵重的,故珠光的塑料制品价格也就很高。国外,常在塑料制品表

面涂上一层珠光涂料,这样不仅能使塑料制品的外观漂亮,而且成本也自然要低得多。我国,从事热塑性塑料再生利用的中小型工厂很多,而废旧塑料的成本又很低,但是每再生和加工一次,塑料的颜色就得变深、光泽变暗,影响了它的应用。如果使用塑料用涂料来装饰,廉价的再生塑料制品又会重新受人们欢迎。

近年来,推广用低泡塑料来代替木材制造各种家具,如果使用塑料用涂料可使这种家具有木纹感。普通的注塑成型塑料制品在成型时易于产生流痕(俗称水路),因而变为次品或废品,使用塑料用涂料可遮盖流痕及各种疵病,从而提高产品率。

塑料用涂料除了能改善塑料制品的光泽外,有些塑料制品,如电视机外壳、塑料黑板等要求表面无光泽,这也可用塑料用涂料来调节。

人造革已广泛地用来制造皮鞋、皮包和皮箱等。国外,常选用合适的涂料可使人造革模仿牛皮的外观,具有毛孔感。此外,国外还有使塑料模拟大理石或其他天然物品外观用的涂料。平时我们所熟知的美术漆,如锤纹漆、裂纹漆、斑纹漆等,只要调整配方后,都可用来装饰塑料。用微片状铝粉颜料制成的涂料涂在塑料制品上可使其颜色变为银色;用微片状黄铜粉颜料制成的涂料则可使塑料制品带有金色外观。因此在这类金属颜料型涂料中配以适当的透明有机颜料,可使塑料制品的外观带有各色金属光泽。珠光涂料也可用于塑料。此外,国外还有人把荧光颜料和磷光颜料互相配合制成发光涂料,塑料制品涂上此涂料后能日夜发光。

通过涂料的装饰,廉价的轻质泡沫塑料可以制成各种颜色鲜艳的玩具。最早发现和生产的酚醛树脂和尿醛树脂的成本是较低的,但是色彩不够鲜明,若用油漆装饰能使其制品的“身价”提高百倍。

(二)保护作用

我们都知道,塑料和金属不同,它既不会生锈,也不会迅速地溶解于酸类中。但塑料易受紫外线、氧、水分、沼气、溶剂及其他化学药品的腐蚀,其耐磨性能和机械性能也不如金属,易受各种机械因素的损伤。因而塑料制品同样需要保护。

1. 防光老化和防氧化

许多塑料遇光容易老化。例如聚苯乙烯等含有苯环的塑料,容易发生光解(如键直接断裂)和光氧化;二烯类聚合物的天然橡胶或合成橡胶也易于被光氧化;聚氯乙烯受光照射后易裂解放出氯化氢。若在塑料内部混入防紫外剂和抗氧剂,虽可提高产品的耐候性,但因为防紫外剂和抗氧剂的价格大多很贵,所以成本也会随着增加。因此,选用耐候性良好的涂料来保护,或把抗氧剂和防紫外剂混入涂料制成“滤光保护膜”(或防氧渗透保护膜),既美观、耐用,又可以降低成本。

2. 防溶剂和其他化学药品的腐蚀

除了聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯以外,许多热塑性塑料的耐溶剂性较差,故在这些制品经常同有机溶剂接触的部分,宜用合适的涂料保护。聚酯类塑料在同碱长期接触时容易皂化,故也有保护的必要。

3. 防增塑剂挥发

软性聚氯乙烯薄膜或人造革中的增塑剂易于挥发,从而使塑料变硬、变脆,而选用适当的涂料可以防止增塑剂的挥发。

4. 防吸湿

聚酰胺产品容易吸收水分,从而会使其尺寸变化,这对精密工件是极不利的,故需使用涂料来防止。

5. 防划伤、擦伤和磨伤

用透明塑料制的手表表面玻璃易于划伤,因此需要用塑料

用耐磨涂料保护。

(三)特种功能

近年来,特种涂料发展得很快。若在塑料上涂饰这些涂料,则可扩大塑料的应用范围。例如防静电涂料和导电涂料,阻燃涂料和防火涂料,防光涂料和发光涂料,防辐射涂料和电波吸收涂料,防结露涂料和抗雾化涂料等,都可用来涂饰塑料。此外,下面介绍的几种专用涂料也正在研究和推广之中。

1. 光学塑料涂料

苯乙烯、丙烯酸树脂和聚碳酸酯等透明塑料可代替光学玻璃,用来制造各种光学仪器,而且成本便宜、加工方便。但其硬度、耐磨性、耐划伤性等都不如玻璃,所以光学塑料制品应选用合适的涂料涂布。例如选用耐磨涂料、耐划伤涂料、抗反射涂料和抗静电涂料等。用来制造眼镜、飞机或汽车驾驶窗的光学塑料,还要使用防雾涂料和防结露涂料等。

2. 薄膜用涂料

薄膜用涂料除了具有保护作用外,还具有能提高印刷性能,防止水分或氧气渗透等功能。

3. 增强塑料用涂料

各种玻璃钢或玻璃纤维增强塑料的制品,因成形时表面易于收缩而致使粗糙,故需要特殊的涂料。

4. 泡沫塑料用涂料

泡沫塑料虽然轻,但是表面粗糙、多孔,故特别需要专用涂料装饰。有些泡沫塑料,例如尿醛泡沫塑料,机械强度不高,因此也需要用涂料来保护。

5. 磁性涂料

磁性涂料是用于录象磁带和录音磁带上的,而常用的磁带片基是聚酯薄膜做的(近来也有用聚酰胺等其他材料的),故磁

性涂料实际上也是特种塑料用涂料。塑料用涂料的理论研究和实践经验,为提高磁带质量起了很大的作用。

6. 感光涂料

电影胶片和其他感光照相胶片的片基也是塑料的(例如片基是醋酸纤维素等的),故感光涂料也属于塑料用涂料。有关这方面的内容有很多专著,本书不详述。

目前,塑料用涂料的应用越来越广泛。例如近代汽车用塑料零件要求轻量化、耐热性、耐冲击性、易成型性、耐老化性、耐候性、低收缩性和低热膨胀性,选用适当的聚氨酯涂料、丙烯酸涂料、氨基漆或醇酸漆就可以达到这些要求;收音机、电视机、洗衣机等家用电器用塑料要求强韧、耐洗涤、耐水、易着色及能导电或能绝缘等,选用适当的聚氨酯涂料、丙烯酸涂料、三聚氰胺涂料、环氧涂料、醇酸漆和有机硅涂料可满足这些要求;建材用塑料需要轻量化、耐水、耐磨、耐老化、耐温、透明和隔音,选用适当的聚胺酯涂料、丙烯酸涂料、醇酸漆、三聚氰胺漆、氯乙烯共聚物涂料可满足这些要求;塑料机械零件和化工机械零件要求耐磨、耐化学药品、耐热、耐冲击、润滑性好及具有低噪音,使用适当的环氧涂料、聚胺酯涂料、有机硅涂料或丙烯酸涂料可满足这些要求。此外,由于选用合适的涂料可以调节塑料制品表面的机械性能,故某些廉价的普通塑料涂上适当的涂料以后,可以代替高价工程塑料,国外用聚丙烯代替ABS就是一例。

综上所述,塑料用涂料是近代发展迅速的一种新精细化工产品,它的应用越来越广泛。国外有人把今天的塑料比作古代的木材。古代的木器家具是不涂饰油漆的,而现代木器则已普遍使用涂料。可以预料,若干年以后,塑料的产量(按体积计)可能超过钢铁,而且绝大部分塑料制品都得涂上适当的涂料后才会深受用户的欢迎。

二、塑料用涂料的一般特征

塑料用涂料技术是塑料工业和涂料工业之间的一项新兴的边缘技术。对于热固性树脂的塑料制品,例如酚醛树脂、尿醛树脂、三聚氰胺树脂,不饱和聚酯树脂制品和环氧树脂层压品等,基本上能应用普通的油漆施工技术,涂上合适的市售油漆。而对于聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯之类的塑料,由于它们的分子极性小,分子空间排列有规律,结晶性高,自凝力大,故对涂料的附着力很差,通常必须进行化学处理或物理处理,使塑料表面活化后才能涂饰适当的涂料(当然近来也发明了某些不必进行表面处理的涂料)。本书第三章将专门介绍表面处理的各种方法。对于其他热塑性塑料和各种特殊性能的塑料,因其分子结构、耐溶剂性和耐热性不同,故需要根据不同的种类选用不同的溶剂和涂料粘接剂。例如,硝基喷漆稀释剂(俗称香蕉水)能溶解聚苯乙烯,故用硝基漆涂饰聚苯乙烯会使其表面变型或泛色;在软性聚氯乙烯制品上使用涂料时,若溶剂选择不当,则漆料或其溶剂可能萃取或抽出塑料中所含的增塑剂,如邻苯二甲酸二丁酯等,从而会引起泛色,会损害聚氯乙烯原有的性能;又如塑料的热变形温度比金属低得多,所以使用烘漆时易引起塑料制品的热变形。因此,若要正确地使用塑料用涂料,使其发挥有效的作用,必须充分了解塑料和涂料的理化性能及其相互间的关系。

(一)耐溶剂性问题

各种塑料的耐溶剂性能列于表 1-1,读者还可以根据本书第二章所述的溶解度参数的原理来估计各种塑料的耐溶剂性程度。

表 1-1 各种塑料的耐溶剂性能*

溶 剂 塑 料	硝基 漆稀 释剂	聚胺 酯稀 释剂	聚氯 乙烯 稀释 剂	三聚 胺漆 稀释 剂	丙烯 酸漆 稀释 剂	醇类 (甲醇)	醇 醚	芳 烃类	脂肪 族类	酮 类	酯 类	氯代 烃类
聚乙烯	△	△	×	△	×	◎	△	×	△	×	△	×
ABS	×	×	×	×	×	○	○	×	×	△	△	△
AS	×	×	○	○	×	○	○	×	×	△	△	—
丙烯酸树脂	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	×	◎	△	×	—
聚氯乙烯(硬)	◎	◎	—	◎	◎	◎	◎	△	×	◎	△	○
聚碳酸酯	△	×	×	×	△	◎	△	△	◎	△	△	×
聚酯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	◎	◎
聚丙烯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
聚乙烯	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
诺里凡树脂 (聚苯氧醚)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—
三聚氰胺树脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
酚醛树脂	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
尿醛树脂	—	—	—	—	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	—
聚砒	—	—	—	—	—	◎	—	○	◎	○	○	×
聚酰胺	—	—	—	—	—	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
醋酸纤维素	—	—	—	—	—	◎	—	○	◎	○	○	—

* 本表及下文各表中的数据都是摘自于各种参考文献。由于同一类塑料的单体组成、制备方法、玻璃化温度(T_g)等性能有所差异,塑料制品的成型方法和成型条件也有所不同,因此同一类数据之间有一定的差异,仅供读者参考。

本书各表中的符号◎表示为优良;○为良好;△为中等;×为不良;××为极差;—为文献中未说明,或者虽有说明,但作者认为不符合实际情况。

当前常用的塑料用涂料多半含有溶剂,如果塑料制品被涂料的溶剂(或稀释剂)溶解或溶胀,则在溶剂干燥后就可能产生泛色、龟裂或表面粗糙等现象。有时龟裂裂缝很细,肉眼看不出,必须用显微镜,甚至电子显微镜才能检测出。这种微小的缺陷不但会降低漆膜的光泽,而且还会降低涂层的耐冲击性。例

如某厂在用 ABS 制的电视机外壳上, 喷上两层聚苯乙烯涂料, 后来发现撞击后涂料会脱落。经分析, 一方面是因为聚苯乙烯比较脆, ABS 比较韧, 而用脆性的涂料难以保护韧性的塑料; 另一方面是 ABS 树脂容易受聚苯乙烯稀释剂的侵蚀, 产生肉眼看不出的细裂缝, 从而降低了冲击强度。

(二)耐热性问题

许多性能良好的涂料, 如氨基醇酸漆类等, 通常需要加热固化(这种涂料俗称烘漆)。即使常温干燥的涂料, 有时也可通过加热促进漆膜干燥。而大多数塑料的耐热性较差; 塑料的热变形温度比金属低得多, 而塑料的热传导能力比金属差得多; 塑料制品的形状不同, 各部分的吸热和发射热量的情况也不同; 因而在塑料用烘漆加热固化时, 塑料制品就易于产生局部过热和局部热变形现象。另外, 塑料和涂料之间的热膨胀系数不同, 因而也会使漆膜和塑料之间产生剥落或漆膜局部脱皮的现象, 或者产生过高的应力。塑料制品的体积和厚度对热变形也有影响。小型塑料制品和薄形塑料制品易于热变形。所以烘烤温度稍高, 塑料就会变形; 烘烤时间过长, 又会浪费能源。相反烘烤温度过低也会降低涂料在塑料上的附着力。例如在尼龙制品上涂饰氨基醇酸烘漆时, 经常会产生这种情况。综上所述, 选择塑料用烘漆的合适烘烤温度和烘烤时间, 比普通的金属用烘漆困难得多, 必须十分谨慎。各种塑料的热变形温度如表 1-2 所示。

目前常用的固化方法有热风对流法、近红外或远红外加热法。如果塑料制品的热变形温度太低, 可用双组分的化学固化法来代替热固化法, 或者加适当的催化剂以降低烘烤温度。例如在氨基烘漆中加入对甲苯磺酸之类催化剂, 可使烘烤温度大大降低。对于平板状或圆柱状的塑料制品, 可用紫外线固化或电子束固化。这些方法都具有快速、不使制品变形和节约能源的

表 1-2 各种塑料的热变形温度

	塑 料 名 称	热变形温度(°C)
热 塑 性 塑 料	丙烯酸树脂	70~90
	聚 苯 乙 烯	60~93
	A B S	75~107
	A S	63~103
	聚 丙 烯	100~110
	高压聚乙烯	40~50
	中压聚乙烯	50~80
	低压聚乙烯	60~85
	聚 碳 酸 酯	135~143
	聚 酰 胺	130~182
	聚 氯 乙 烯	50~70
	醋酸纤维素	40~100
	聚 甲 醛	158~170
热 固 性 塑 料	聚 酯	120~200
	酚 醛 树 脂	107~180
	脲 醛 树 脂	130~145
	三聚氰胺树脂	130~180
	诺里尔树脂(聚苯撑氧)	130~145
	环 氧 树 脂	90~180
	玻璃纤维增强塑料(FRP)	100~130
	聚氨基甲酸酯	70~130

优点: (据统计, 热风烘烤固化法的能量利用率为 5~10%, 远红外烘烤法为 15%, 紫外固化法为 18%, 电子束固化法为 60%)。

(三) 涂料的颜料或充填剂

塑料用涂料可选用各种颜料和充填剂来提高其理化性能, 从而降低其成本, 美化塑料制品的外观, 更进一步扩大塑料的应用范围。例如为了装饰和着色, 可在涂料中加入铝粉、铜粉、各色氧化铁系颜料、硅酸铝、云母粉、珠光粉、发光颜料、二氧化钛、

碳酸钙等各色有机颜料和无机颜料；为了提高制品尺寸的稳定性，可加入铜粉、氧化铝、碳酸钙、硫酸钙、硅酸锂铝、二氧化硅、碳化硅和硅酸锆等；为了提高塑料的导热性，可加入铜粉、铁粉、银粉和钢粉；为了增加导电性和抗静电性，可加入铝粉、铜粉、铁粉、钢粉、银粉和石墨粉；为了提高电绝缘性，可加入氧化铁、钛酸钡、氧化锆、氧化铝和碳化硅等；为了提高耐磨性，可加入石墨和二硫化钼；为了提高阻燃性，可加入三氧化二锑（非发泡型）或以磷酸盐、多元醇和三聚氰胺（或双氰胺）的混合物作膨胀剂；为了提高化学性能，可加入硅酸铝、二氧化硅或硅酸锆；为了提高耐光性，可加入碳黑、石墨、透明氧化铁类颜料、透明二氧化钛以及各色抗紫外剂；为了改变聚丙烯的冷脆性，改善其低温耐冲击性，可混入聚丁二烯粉、丁苯橡胶、丁腈橡胶等细粒状弹性体材料作为充填剂；为了提高机械强度，可加入玻璃纤维或钢纤维；为了提高耐热性和耐冲击性，可加入石棉纤维……。总之，较多地使用无机充填剂，是塑料用涂料的又一特点。从广义来说，塑料是有机高分子材料，它有自己的特点，但也有不足之处；而无机材料的优点，往往正好是有机高分子材料的缺点。因此，塑料用涂料能在性能上起调节作用，这也是塑料用涂料越来越被广泛应用的原因之一。

当然，提高某些性能往往有影响其他性能的副作用。无机材料的热膨胀系数同有机材料的不同，这会影响成型收缩力和内应力，这些都应注意，必须要选用合适的充填剂和最佳的配比，才能真正达到调节表面性能的目的。

主要参考资料

- [1] 《色材协会志》，No. 7, 451~459, 1981(日)
- [2] 《涂装技术》，Vol. 20, No. 6, 199~207, 1981(日)