



## 第十二章 涂料干燥与成膜

### 第一节 涂料成膜机理

#### General Mechanisms For Drying And Crosslinking Of Coatings

### 第二节 涂料干燥方法

#### Drying Method

### 第三节 烘干设备

#### Drying/Stoving Equipment

### 第四节 涂膜干燥方式的选择



## 第一节 涂料成膜机理

### Mechanisms Of Film-formation For Paints

涂料涂覆于物体表面以后，由**液体或疏松粉末状态**转变成**致密完整的固态薄膜**的过程，即为涂料的成膜，亦称之涂料的干燥和固化。

涂料成膜主要靠**物理作用和化学作用**来实现。

例如：

挥发性涂料和热塑性粉末涂料等，通过溶剂挥发或熔合作用，便能形成致密涂膜；

热固性涂料必须通过化学作用才能形成固态涂膜。



### 一、非转化型涂料 **Non-convertible Paints**

仅靠物理作用成膜的涂料称之**非转化型涂料**。

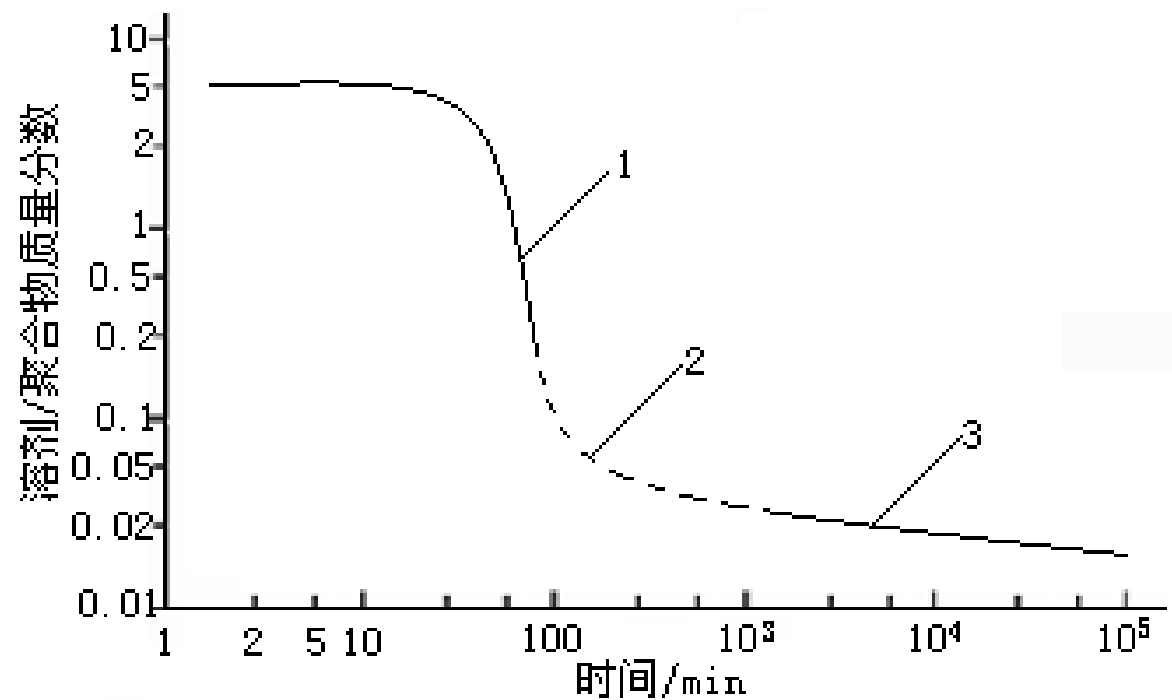
在成膜过程中只有物理形态的变化而无化学作用。包括挥发性涂料、热塑性粉末涂料、乳胶漆及非水分散涂料等。

#### 1.挥发性涂料 **Volatility Coatings /Paints**

挥发性涂料的品种有硝基漆、过氯乙烯漆、热塑性丙烯酸漆及其它烯基树脂漆等。这类涂料的树脂分子量很高，靠溶剂挥发便能形成干爽的硬涂膜，在常温下表干很快，故多采取自然干燥方法。

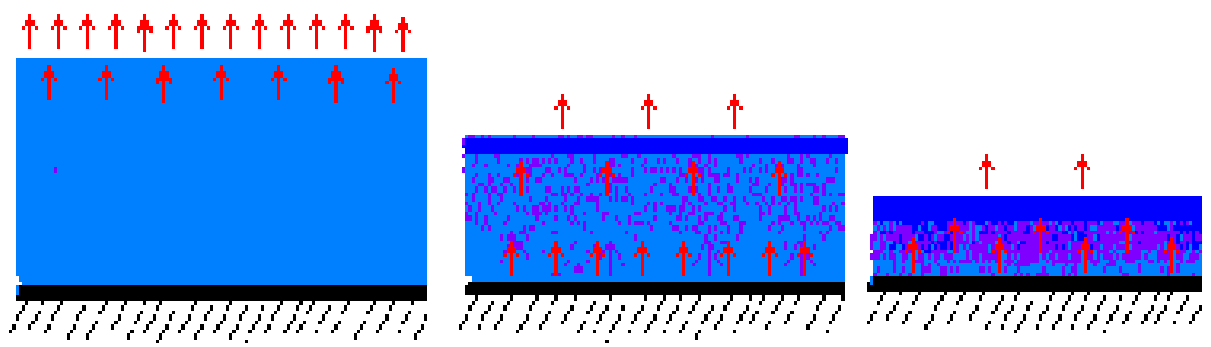
此类涂料施工以后的溶剂挥发分为三个阶段，即**湿阶段**、**干阶段**和两者相重叠的**过渡阶段**(见图)。





### 涂膜溶剂保留与时间关系曲线

1-湿阶段                      2-过渡阶段                      3-干阶段



## Chapter 12 Drying And Film-formation For Paints

在湿阶段，溶剂挥发与简单的溶剂混合物蒸发行为类似，溶剂在自由表面大量地挥发，混合蒸汽压大致保持不变且等于各溶剂蒸气分压之和：

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

在过渡阶段，沿涂膜表面向下出现不断增长的粘性凝胶层，溶剂挥发受表面凝胶层的控制，溶剂蒸气压显著地下降。

在干阶段，溶剂挥发受厚度方向整个涂膜的扩散控制，溶剂释放很慢。

例如硝基漆在自然干燥1周后，涂膜中仍可含有6%~9%的溶剂。虽然它的实干时间一般在1.5h左右，但这样的涂膜实际上是相对干涂膜。相对干涂膜中残留溶剂的释放可按下式计算：

$$\lg C = A \lg (x^2/t) + B$$

C——单位干涂膜质量保留的溶剂质量；x——干膜厚度 $\mu\text{m}$ ；  
t——时间，小时； A,B——与涂料配方有关的常数

对于指定配方涂料，相对干涂膜中溶剂保留量取决于涂膜厚度。

不同配方的涂料，影响溶剂保留率的因素包括溶剂的分子结构和大小、树脂分子结构与分子量大小及颜填料形状和尺寸。

体积小的溶剂分子较易穿过树脂分子间隙而扩散到涂膜表面，带有支链体积较大的溶剂分子易被保留，并且与溶剂的挥发性或溶解力之间没有对应关系。

分子量高的树脂对溶剂的保留率较高，硬树脂对溶剂保留率要比软树脂大。

因此加增塑剂或环境温度提高到玻璃化温度以上，都将明显地增强溶剂的扩散逃逸。

**例** 氯醋共聚树脂的甲基异丁基酮(MIBK)清漆施工1h后的干膜溶剂保留率为12.2%，24h后的保留率为8.6%，求两周以后的溶剂保留率。干膜厚度分别为 $7\mu\text{m}$ 和 $3\mu\text{m}$ 。

**解：** 由公式  $\lg C = A \lg(x^2/t) + B$

当  $x = 7\mu\text{m}$  时，有  $A = 0.11$ ， $B = -1.1$ ，即  $\lg C = 0.11 \times \lg(x^2/t) - 1.1$   
两周以后， $C = 6.4\%$

当  $x = 3\mu\text{m}$ ，两周以后： $\lg C = 0.11 \times \lg(9/336) - 1.1$ ； $C = 5.3\%$

表明此类树脂有很强的溶剂保留能力。

因此氯醋共聚树脂涂料或相似的过氯乙烯涂料，在施工时，每次喷涂要薄，并控制好喷涂间隔时间，在实干以后重喷，以免涂层长期残留溶剂而易被揭起。此类涂料仅在干透时，才有良好的硬度和附着力。

在涂料中添加颜填料，或颜填料微细分散，甚至是片状颜料，都将使溶剂扩散逃逸性不断减弱。

环境条件对挥发性涂料干燥的影响因素是空气流速和温度。

由于湿阶段溶剂大量迅速挥发，表面溶剂蒸气达到饱和，此时提高空气流速有利于涂膜的表干。

提高温度使涂膜中溶剂扩散性增加，有利于实干和降低溶剂保留率；但温度提高使溶剂饱和蒸气大幅度增加，结果涂膜表干太快，流平性很差，在低温烘干强制干燥时，可通过控制好一定的闪干时间来解决这一矛盾。



## 2. 热塑性乳胶涂料

### -----Thermoplastic Latex Coatings

此类涂料的干燥成膜与**环境温度**、**湿度**、**成膜助剂**和**树脂玻璃化温度**等相关。

环境湿度极大地制约着成膜湿阶段水的蒸发速率，提高空气流速可大大加快涂膜中水的蒸发；当乳胶粒子保持彼此接触时，水的挥发速率降至湿阶段的5%~10%。此时如果乳粒的变形能力很差，将得到松散不透明且无光泽的不连续涂膜。



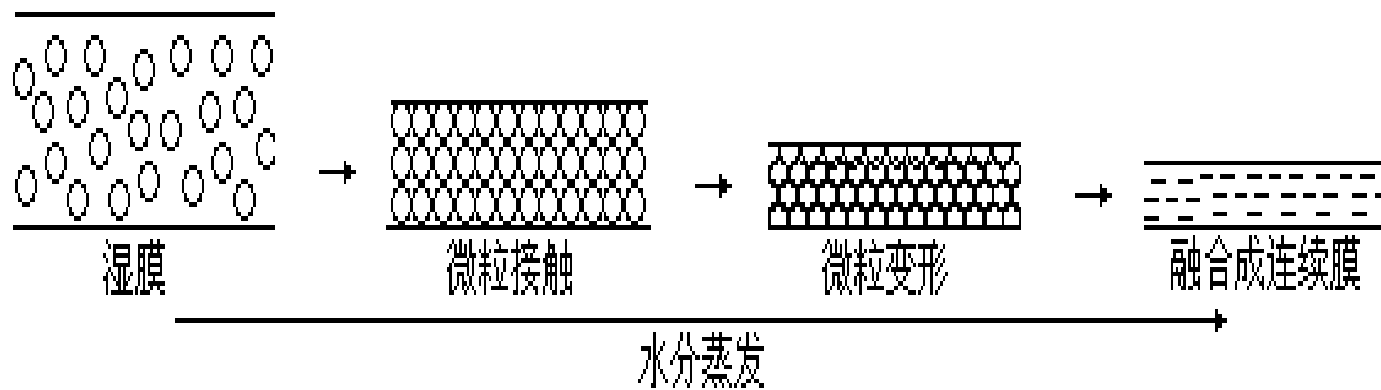
乳胶漆膜为了赋予应用性能，树脂的玻璃化温度都在常温以上，故加入成膜助剂来增加乳粒在常温下的变形能力，使乳胶漆的最低成膜温度(MFT)达到 $10^{\circ}\text{C}$ 以上，彼此接触的乳粒将进一步地变形融合成连续的涂膜。

### Film-forming Additives

#### Minimum Film-forming Temperature

在乳粒熔合以后，涂膜中水分子通过扩散逃逸，释放非常缓慢。





## 乳胶漆成膜过程示意





乳胶漆料的表干在2h以内，实干约24h左右，干透约需2周。成膜助剂从涂膜中挥发速率按乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇、二乙二醇单丁醚依次递减。乙二醇单甲醚蒸发太快，在到达干膜前便完全逸失；乙二醇醚醋酸酯则基本上全部分布于树脂相中。这两种助剂在干阶段对水的蒸发影响较小。乙二醇丁醚则趋向于在水相和树脂相之间分配，水蒸发受其分配率的影响。





乙二醇的存在使之形成一个连续的膨胀的亲水网状结构，使极性成膜助剂易于扩散逃逸。

但乙二醇比丙二醇更趋吸湿性，涂膜干透较慢，添加丙二醇的乳胶漆膜在几周以后保留极少的水或成膜助剂，不至于涂膜(特别是户外涂料)产生不利影响。

### 3.热熔融成膜 Film-formation By Hot Melt

热塑性粉末涂料、热塑性非水分散涂料必须加热到熔融温度以上，才能使树脂颗粒融合形成连续完整涂膜。此时成膜取决于熔流温度、熔体粘度和熔体表面张力。



## 二、转化型涂料 Convertible Coatings

靠化学反应交联成膜的涂料称之**转化型涂料**。

此类涂料的树脂分子量较低，它们通过**缩合**，**加聚**或**氧化聚合**交联成网状大分子固态涂膜。

由于缩合反应都利用加热获取化学反应的能量，使涂膜固化，故此类涂料称之**热固性涂料**。像**酚醛漆**、**氨基烘漆**、**聚酯漆**、**丙烯酸烘漆**等都是通过缩合反应固化成膜；

**不饱和聚酯**、**双组分环氧**、**双组分聚氨酯**等则通过**加聚反应**固化成膜；

**油性漆**、**醇酸漆**、**环氧酯涂料**则通过**氧化聚合反应**固化成膜。因此转化型涂料的类型具体可分成以下三类。

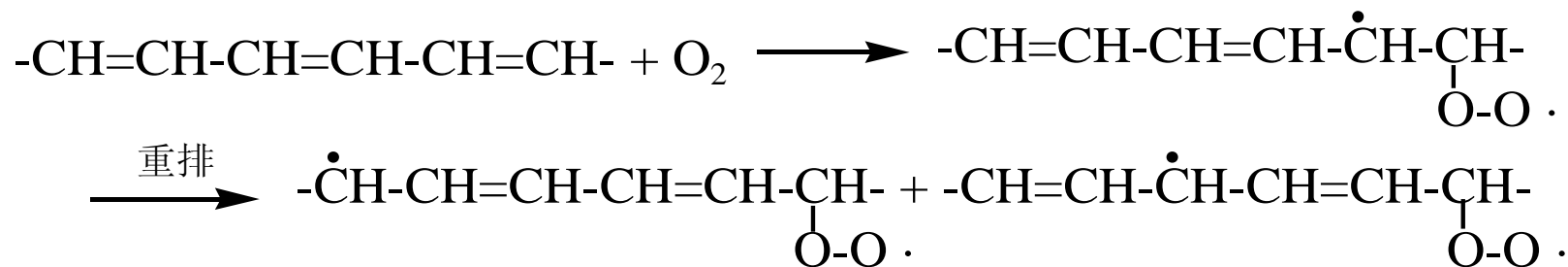
## 1. 气干型涂料 Air Drying Coatings

气干型涂料是利用空气中的**氧气或潮气**来固化成膜的涂料。

### (1) 氧化聚合涂料 Oxidation-polymerization

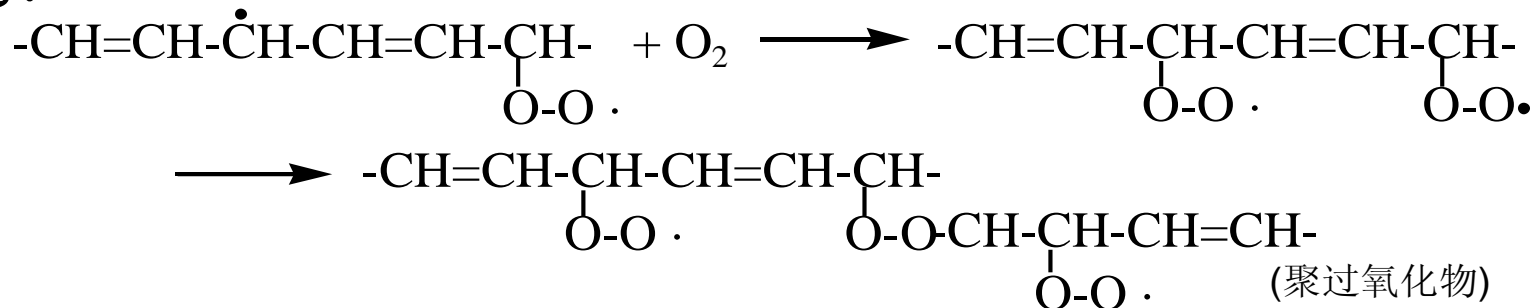
含干性油的涂料按氧化聚合方式成膜，干燥性能与油的性质、油度、催干剂等有关。

含**共轭双键**的油基，在干燥过程中，过氧化氢的生成不显著，仅在成膜以后才有过氧化氢生成，它的氧化聚合反应大致如下：



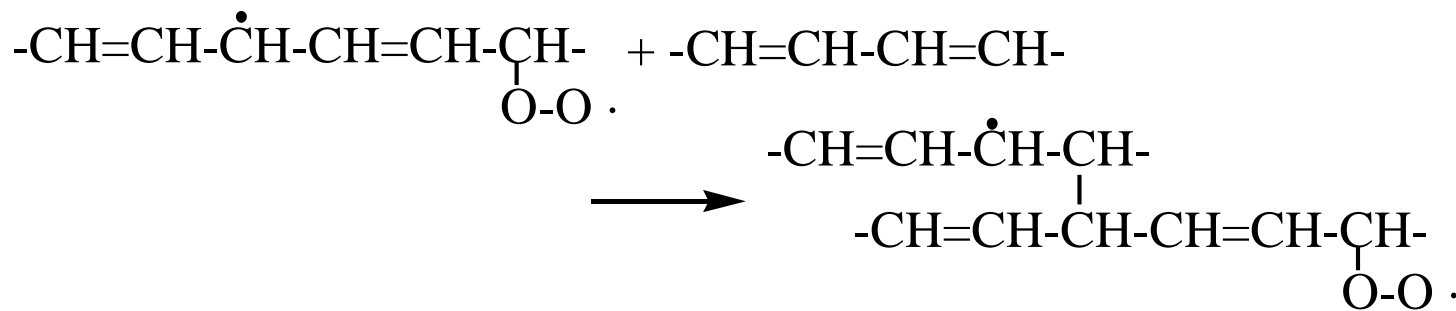
重排后的碳自由基可以与氧结合，并攻击双键形成聚过氧化物：

化物：



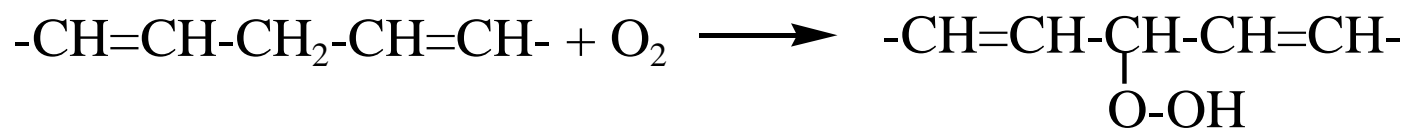
聚过氧化物是很稳定的过氧化物，仅在光或热的作用下，才能使过氧键均裂，但形成的烷氧基又能与双键反应形成醚键。

重排后的碳自由基还可以直接进攻双键形成C-C交联聚合物：

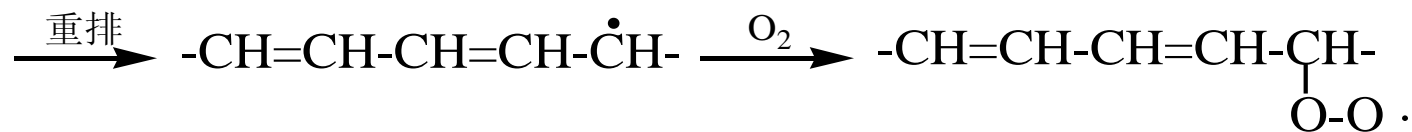
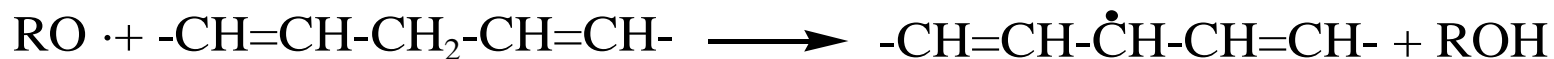




非共轭双键的油基在吸氧干燥过程中，过氧化氢含量不断增加，**交联与过氧化氢的分解同时发生，并且不引起不饱和度的损失**。它的氧化聚合反应大致如下：



在**钴金属催干剂**、光或热作用下，过氧化氢分解成烷氧基：



过氧基又可以夺取两个双键间的 $\alpha$ -H形成过氧化氢和自由基，则在过氧化氢的形成过程中，碳自由基、烷氧基之间彼此结合而交联。

显然，含共轭双键的油基在一个氧分子进攻下能产生两个自由基，而非共轭双键只形成较难分解的过氧化物。

因而共轭双键的油基干燥较快，并在催干剂的作用下大大加速。

其中钴干料是表干催干剂，铅干料起输送氧的作用，增加涂膜的吸氧能力，使涂膜底部和表面均衡地干燥，以防涂膜起皱。

氧化聚合涂料采用高沸点的溶剂汽油、松香水等挥发性较慢的溶剂，但交联反应的速度更慢，干燥主要由氧化聚合反应所决定。

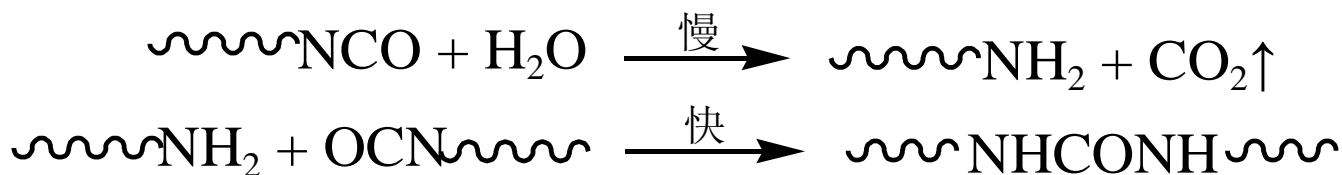
通常表干需6h、实干18h以上。

## (2) 潮气固化型涂料

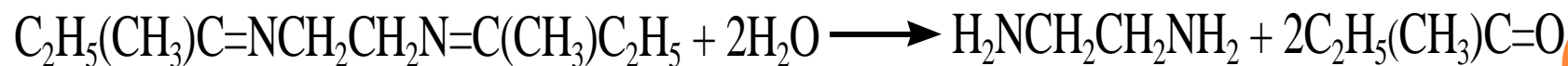
### Humidity Crosslinking Coatings

潮气固化涂料主要是潮气固化聚氨酯和潮气固化环氧涂料这两种。

潮气固化聚氨酯是利用聚氨酯树脂的端异氰酸酯与空气中水分子反应：



潮气固化环氧涂料测利用酮亚胺潜伏型固化剂来交联成膜：





### 2. 固化剂固化型涂料 Curing Agents Drying Paints

此类涂料多为双组分涂料，两个组分之间有很高的化学活性，因此在常温下能固化成膜，并且混合以后只有4~8小时的使用期。

主要品种有环氧、聚氨酯和不饱和聚酯等。

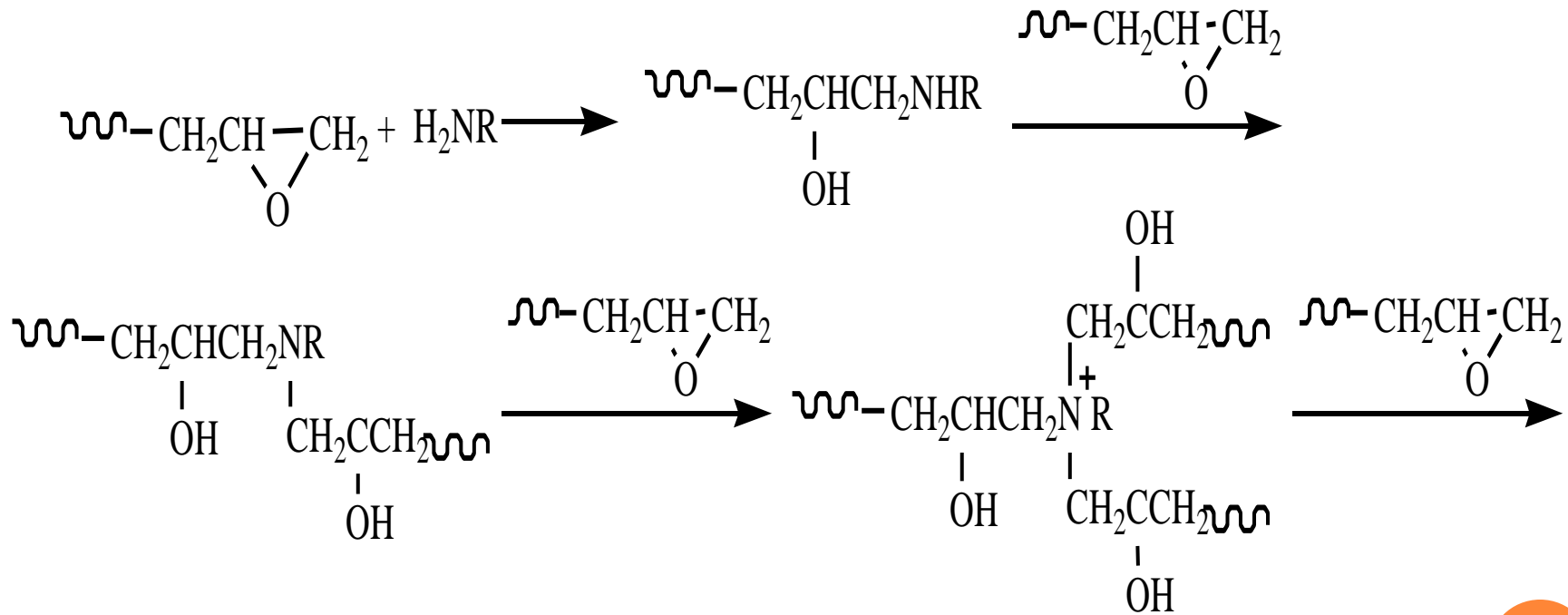
组分之间的混合比对涂膜性能和干燥影响很大。



(1)双组分环氧涂料

Two Component Epoxy Coating Compositions

这种涂料都用胺作固化剂，固化反应如下：



### (2)双组分聚氨酯(PU)涂料 Two Pack Polyurethane Coatings

此类涂料是以多异氰酸酯作为甲组分、羟基树脂作为乙组分，混合施工后，涂膜的低温干燥性比环氧涂料好，但也易出现流平性不良的问题。

固化反应如下：



### (3)不饱和聚酯涂料 Unsaturated Polyester Coatings

不饱和聚酯涂料是用苯乙烯稀释的不饱和树脂，与过氧化物和钴盐促进剂混合，通过自由基引发、聚合而固化。

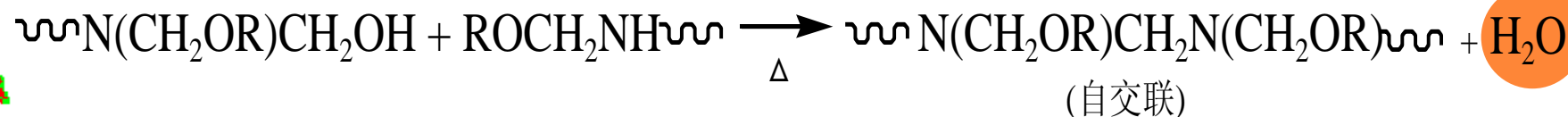
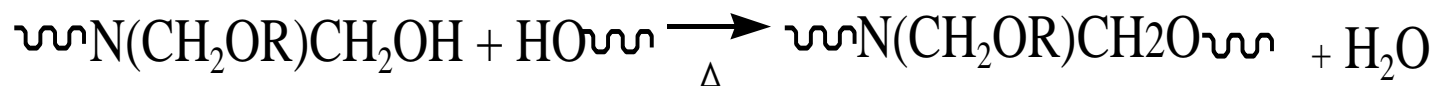
由于固化反应很快，故混匀后的适用期一般不超过4小时。

### 3. 烘烤固化型涂料 Baking Paints

这类涂料树脂中的各基团，常温下的化学反应性很弱，但加热到较高温度时，基团之间将快速的发生化学反应使涂膜交联固化。

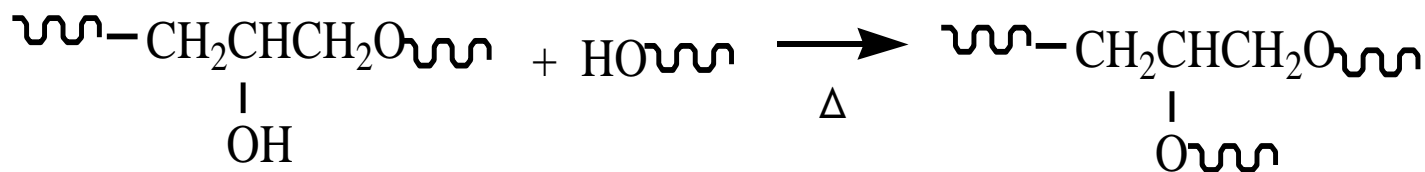
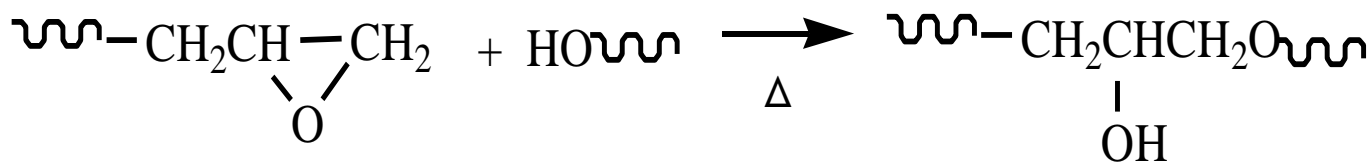
主要品种有氨基烘漆，丙烯酸烘漆，聚酯漆，热固性聚氨酯，环氧烘漆和有机硅涂料等等。

装饰性涂料多用氨基树脂作交联剂，在中温下使羟基树脂固化：





环氧酚醛防腐蚀底漆则在180℃以上的高温彻底交联固化，虽然涂膜黄变严重，但防腐蚀性能很好：



在酸催化剂存在下，固化温度可降低或形成醚键的倾向增加。

若用氨基树脂固化环氧树脂，环氧树脂的环氧基和羟基都与氨基树脂发生类似反应。

## 第二节 涂膜干燥方法

### Method Of Drying Paints

涂膜干燥方法分自然干燥，烘干和辐射固化三类。

#### 1. 自然干燥 Nature Drying

适用于挥发性涂料、气干性涂料、固化剂固化型涂料等自干性涂料。

它们在常温大气环境中，靠溶剂挥发，或氧化聚合，或固化剂固化而干燥成膜。干燥速度受环境条件影响很大，要求通风良好、灰尘少，这样有利于溶剂挥发和作业场地的安全，减少灰尘的粘附。

环境湿度大时抑制溶剂挥发，干燥慢，并造成涂膜发白等缺陷，因此作业环境湿度宜低不宜高。温度高时溶剂挥发快、固化反应快，干燥也快，这对减少灰尘粘附有利，但可能使流平性变差，应调换稀释剂使表干速度适中。

## 2. 烘干 Baking / Stoving

烘干分低温烘干、中温烘干和高温烘干。

在 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的称低温烘干 (Low-baking)。

主要是对自干性涂料实施强制干燥或对耐热性差的材质表面涂膜进行干燥，干燥温度通常在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，使干燥时间大幅度缩短，以满足工业化流水线生产作业方式。

例如：硝基漆在常温下实干需1.5h，在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 只需10~30min；双组分聚氨酯漆常温下干燥时间为12h， $60^{\circ}\text{C}$ 为30min， $80^{\circ}\text{C}$ 只需15min。



### 中温烘干(Middling-baking)为150℃以下，主要用于面漆的

烘干成膜。当超过150℃时，涂膜会发黄和发脆，通常在120~140℃之间烘烤。

- 浅色漆一般采取较低烘干温度(如120℃)、较长时间使涂膜固化，避免发黄；
- 深色漆则采取较高烘干温度以缩短烘干时间，提高生产率。

### 150℃以上的属高温烘干 (high-baking)。

像环氧酚醛底漆，水性酚醛，阴极电泳漆等，在180℃~200℃高温使涂膜充分交联固化，提高涂膜的防腐蚀性能。底漆由于只要求防护性，对涂膜色泽无要求，因此都采取高温烘干

方式。



为了防止涂膜在烘干过程中产生针眼、桔皮等缺陷，湿涂膜在烘干之前，应根据涂膜厚度预先晾干3~8min。

各类涂料的适宜烘干温度如下：

丙烯酸烘漆	120~140℃,30~60min
氨基烘漆	120~140℃,30~60min
醇酸漆	100~120℃,20~30min
水性氨基	140℃,20~40min
环氧烘漆(酸催化)	130~150℃,20~40min
合成树脂二道浆	120~140℃,20~30min
氨基腻子	100~120℃,30~60min
锌黄底漆	120~140℃,20~40min

### 3. 辐射固化

#### Radiating Crosslinking

辐射固化是利用紫外线或电子束，使不饱和树脂漆被快速引发、聚合，硬化速度很快。

紫外线只能固化清漆，硬化时间一般不超过3min；

电子束辐射线由于能量高、穿透力强，可用于色漆的快速硬化，硬化时间只需几秒钟。

电子束辐射固化设备投资大、安全管理严格，使用较少；

紫外线固化在木材、塑料、纸张、皮革等平表面上涂膜的固化得到相当的应用。

## Chapter 12 Drying And Film-formation For Paints

除了上述三种主要干燥方法之外，还有电感应式干燥和微波干燥，但主要用于胶粘剂快速固化方面。

电感应式干燥又称高频加热，当金属工件放入线圈里时，线圈通300~400HZ/s交流电，在其周围产生磁场，使工件被加热，最高温度可达250~280℃，可依电流强度大小来调节。

由于能量直接加在工件上，故树脂膜是从里向外被加热干燥，溶剂能快速彻底地散发逸出并使涂膜固化，粘接强度很高，在粘接领域得到较好地应用。

微波干燥是特定的物质分子在微波(1mm~1m)的作用下振动而获得能量，产生热效应。

微波干燥只限于非金属材料基底表面的涂膜，这一点正好与高频加热相反。微波干燥对被干燥物有选择性，且设备投资较大，但它的干燥均匀、速度快，干燥时间仅为常规方法的1/10~1/100。

# 烘干设备

## DRYING/STOVING EQUIPMENT

### 一、烘干室种类及烘干过程

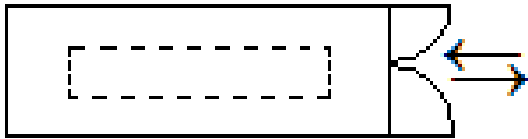
#### 1. 烘干室种类

烘干室根据其形状，有死端式和通过式两大类。

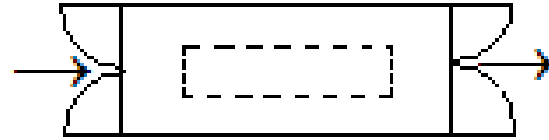
死端式用于间歇式生产方式，通过式都用于流水线生产方式，并有单行程、多行程之区别

通过式按外形分，又有直通式、桥式和“Π”形之分

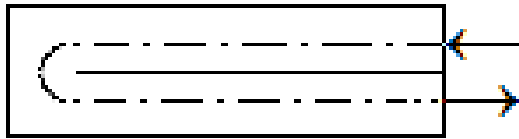




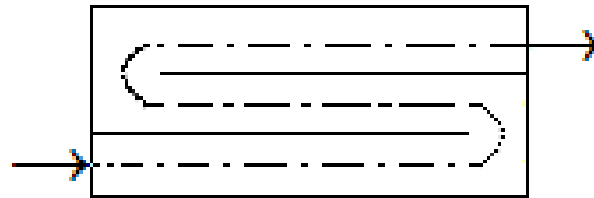
1-死端式



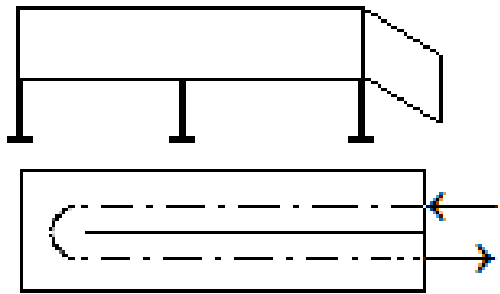
2-直通式



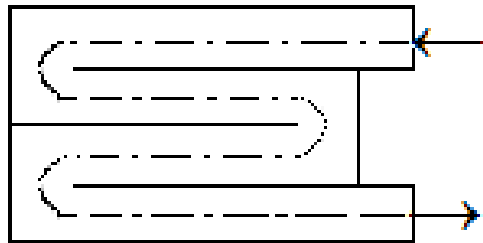
3-双行程直通式



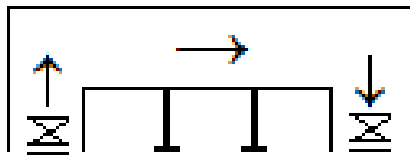
4-多行程直通式



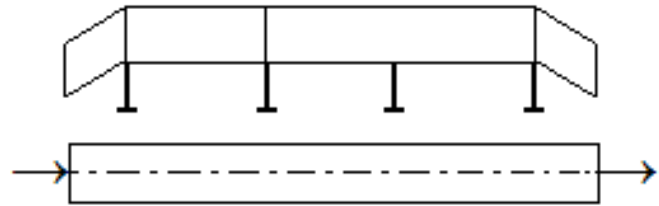
5-双行程半桥式



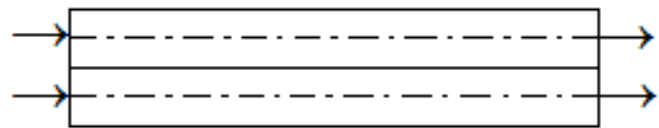
6-多行程半桥式



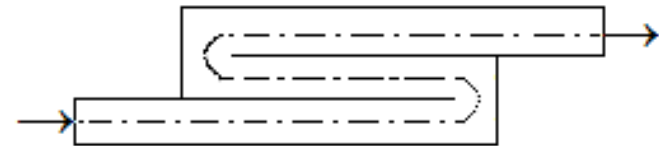
10-“U”型



7-桥式



8-并行桥式



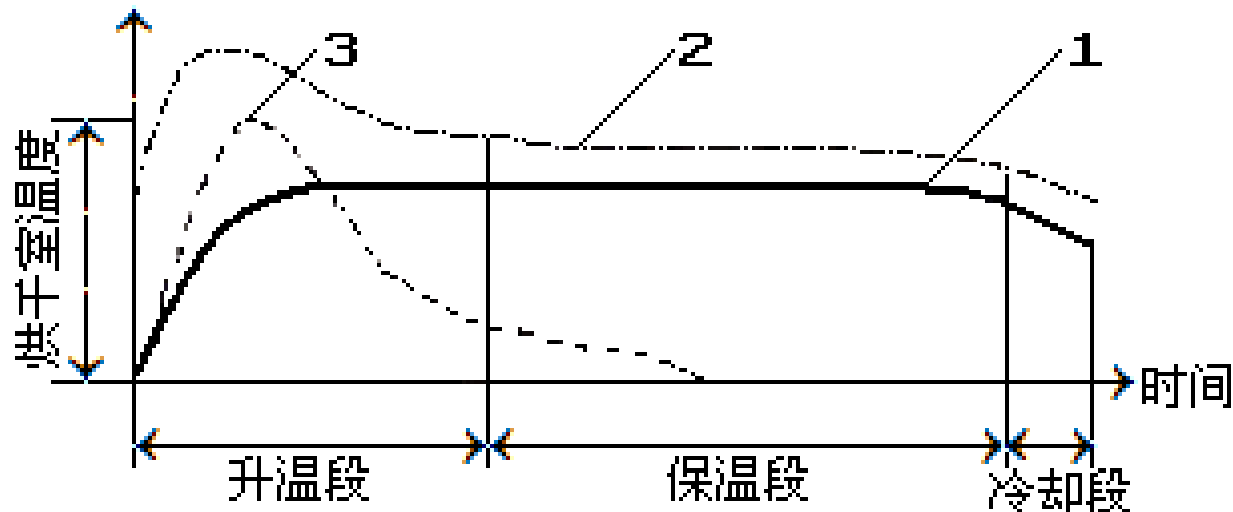
9-多行程桥式



11-双层桥式

## 2. 烘干过程

涂膜在烘干室内的整个烘干过程，分别经过升温，保温和冷却三个阶段(见图)。



涂膜烘烤温度曲线

1-工件温度； 2-室内空气中温度； 3-溶剂挥发率



在升温段，涂层温度由室温逐渐升至烘干工艺温度，使湿涂膜中溶剂90%以上在此阶段散发逸出，所需时间约在5~10min以内。时间长短依涂膜不出现外观缺陷来确定。一般地，高沸点溶剂升温时间可短，低沸点溶剂升温速度宜慢，以免溶剂沸腾。

由于在升温段溶剂迅速挥发，必须加强通风来排除溶剂蒸汽并补充新鲜空气，另外加热工件又消耗大量热量，因此烘干时大部分热量消耗在升温段。





在保温阶段，保温时间由涂膜化学交联反应所需的固化工艺时间所决定，只需较少的热量和新鲜空气来补偿排出的溶剂气体。

冷却段采用强制冷却方法使工件迅速冷却到 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，以便马上进行下道工序的作业，保证流水线正常地运作下去。如果采取自然冷却，大约需要 $20\sim 30\text{min}$ 才能降至 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，这只能满足间歇式生产方式。

烘干室按加热方式分成对流式，热辐射式及辐射对流复合式等。

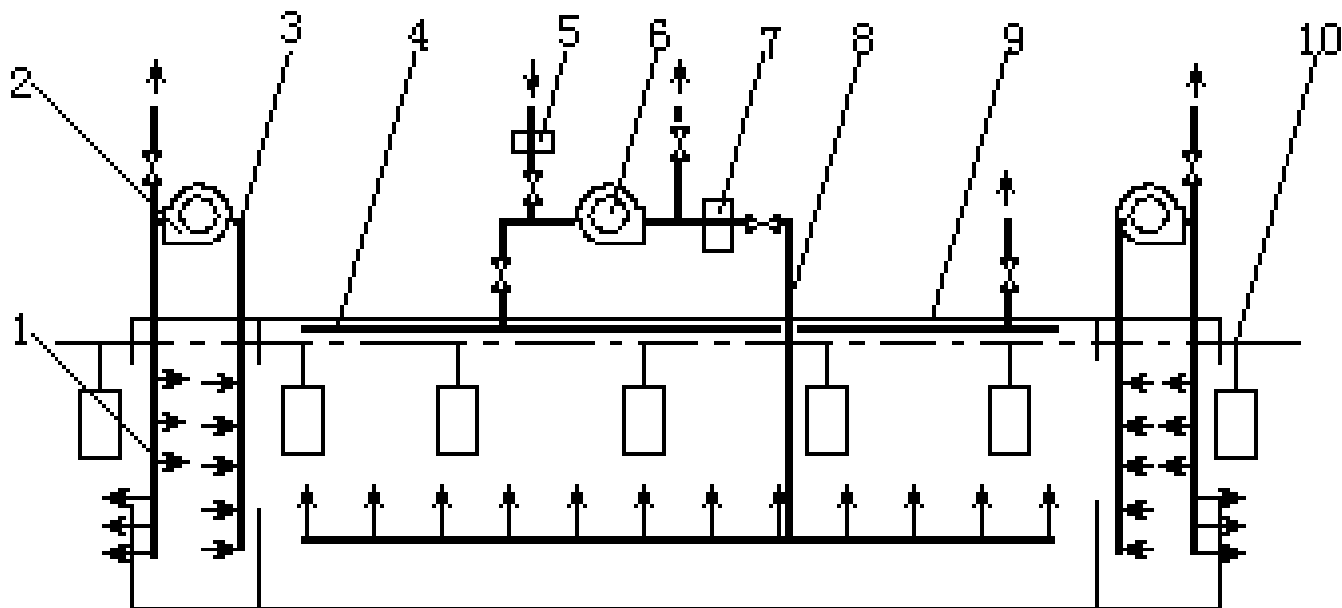


### 对流烘干室特点:

利用热空气作为载热体，通过对流方式将热量传递给工件和涂层。它具有以下特点：

- 1)加热均匀，适合于各种形状的工件，涂膜质量均一；
- 2)温度范围大，适合于各种涂料的干燥与固化；
- 3)设备使用与维护方便；
- 4)热惰性大，升温慢，热效率低；
- 5)设备庞大，占地面积大；
- 6)涂膜较易产生气泡，针孔，起皱等缺陷。

这类设备对任何形状工件表面的涂膜都能均匀固化，应用广泛



对流烘干室示意图

- 1-空气幕送风管； 2-风幕风机； 3-空气幕吸风管； 4-吸风管道； 5-空气过滤器；  
6-循环风机； 7-空气加热器； 8-送风管道； 9-室体； 10-输送链

## 基本概念、定义和重要英文词汇

涂料成膜机理

General Mechanisms For Drying And Crosslinking Of Coatings

转化型涂料、非转化型涂料；双组分涂料、热固性涂料；

涂料干燥方法

Drying Method

自然干燥，烘干和辐射固化；低温烘干、中温烘干和高温烘干

烘干设备

Drying/Stoving Equipment












对流加热和辐射加热

涂膜干燥方式的选择

**Choice**



# 第十三章 涂漆工艺

-  第一节 制定涂漆工艺的基本原则
-  第二节 汽车车身涂漆工艺
-  第三节 汽车零部件涂漆工艺（自学）
-  第四节 农业机械涂漆工艺（自学）
-  第五节 摩托车涂漆工艺
-  第六节 塑件涂漆工艺
-  第七节 木材涂饰（自学）
-  第八节 美术涂饰（自学）
-  第九节 建筑涂料施工（自学）
-  第十节 耐久性腐蚀防护涂漆工艺
-  第十一节 绿色涂料与涂装技术

- 1) 氯醋共聚树脂的甲基异丁基酮(MIBK)清漆施工1h后的干膜溶剂保留率为12.2%，24h后的保留率为8.6%，求两周以后的溶剂保留率。干膜厚度分别为 $7\mu\text{m}$ 和 $3\mu\text{m}$ 。
- 2) 何为非转化型涂料?热塑性涂料是否就是挥发性涂料?
- 3) 挥发性涂料成膜分为几个阶段?在湿阶段和干阶段，溶剂释放分别受哪些因素的影响?
- 4) 乳胶漆成膜有什么特殊要求?
- 5) 何为转化型涂料?它们在成膜时主要发生哪几种化学反应?
- 6) 含共轭和非共轭双键的油性漆，在氧化聚合成膜时反应机理有何差异?
- 7) 试列举两种双组分涂料，并写出它们成膜时交联反应?
- 8) 何为热固性涂料?试写出氨基烘漆烘烤时的交联反应。
- 9) 涂膜干燥方法有哪几种?烘干又分为哪几种?底漆和面漆在烘烤时应注意哪些方面?
- 10) 烘干设备按外形分都有哪些?
- 11) 试阐述烘干过程中的温度分布和涂膜溶剂释放特征。
- 12) 烘干设备按加热方式分有哪些?对流加热和辐射加热各有什么优缺点?烘干设备都由哪几部分组成?