

# 玻璃着色涂料的合成及其应用

上海飞机制造厂 钟岳钦

玻璃着色涂料的用途广泛,近几年来发展较快。本文介绍了该涂料的优越性、合成工艺、配方及使用方法。

## 一、前言

采用有机覆盖层给玻璃着上预期的色彩,是最近几年发展起来的一项新工艺。该工艺具有着色成本低、色域广、对制件的适应性强等特点,可广泛用于汽车玻璃、建筑物玻璃、橱窗、灯具及其他一些装饰用玻璃着色。本文介绍的着色涂料系由丙烯酸系列单体的合理组合加上其他助剂制成,其涂层对玻璃具有很好的附着力。此外,丙烯酸及其酯类的聚合物对光和其他腐蚀介质有很好的抵抗能力,而且透光性好。因此采用该涂料对玻璃着色,收到了良好的效果。

## 二、涂料的合成

## 1.实验

### (1)试剂与单体

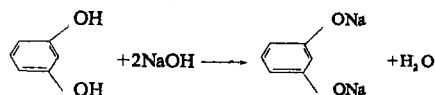
甲基丙烯酸丁酯	BMA
甲基丙烯酸羟丙酯	HPMA
丙烯酸	AC
丙烯酸乙酯	EA
过氧化二苯甲酰	BPO
590-3 三聚氰胺树脂	
醋酸丁酯	
醋酸乙酯	
丙酮	
甲苯	
环乙酮	

## (2) 聚合反应

### 1) 单体的纯化

甲基丙烯酸单体在贮藏时都需要加入少量阻聚剂，以防止单体在贮藏过程中自聚。若在聚合反应前这部分阻聚剂不去除，将会影响共聚反应的速度和共聚物的纯度。

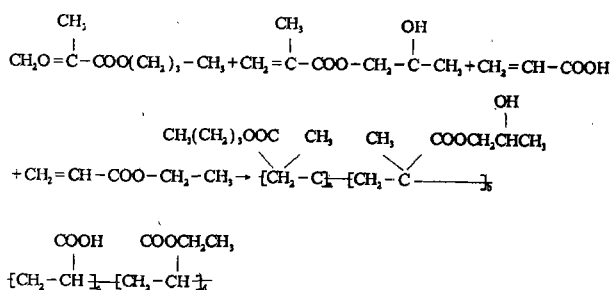
除去阻聚剂的方法很多。本实验采用碱洗的方法除去单体中的阻聚剂，其基本原理是用氢氧化钠或氢氧化钾与单体中的阻聚剂间苯二酚充分作用，形成溶于水的盐，然后再用清水清洗而将阻聚剂除去。其反应方程式如下：



氢氧化钠在溶解过程中会放热，所以氢氧化钠必须先溶解成水溶液，然后加入到单体中，以防止局部过热。氢氧化钠被加入后应不断晃动，使碱与阻聚剂充分作用，然后静置 10 分钟，让碱的水溶液沉于底部，并放出，再用蒸馏水洗涤多次后加入无水氯化钙，过滤后备用。

## 2) 共聚反应

将单体和溶剂加入曲颈瓶中（不加丙烯酸），充氮加温搅拌，然后从加料漏斗中滴加丙烯酸，在一小时内滴加完毕，其共聚反应的方程式如下：



其中  $a, b, c, d$  为正整数。

由于丙烯酸酯类在共聚过程中为放热反应，尤其在反应初期放热量较大，使聚合体系有自加速作用，因此加温速度应加以控制，以防温度升高过快而产生爆聚爆沸。反应进行到 1.5 小时后，用专用粘度计测定体系的粘度。测得规定粘度时，终止反应，冷却、放料。

由试验可知, 在反应最初一小时内主要生成初级游离基和低分子聚合物, 体系粘度变化不大。反应一小时后粘度开始上升, 1.5 小时后粘度明显上升, 反应至 3 小时后粘度变化又趋于缓慢, 3.5 小时后聚合反应已基本趋于动态平衡, 在此条件下保持温度不变, 其粘度变化很小, 但持续时间很长, 体系粘度又会明显上升, 直至很快产生胶冻。出现这种现象的主要原因是聚合物分子链支化。这可能是高分子链的歧化作用和分子链中羟基与羧基的缩合作用所致。这种状态必须避免。因此反应至预定粘度后应终止反应, 而不应该在此条件下保持较长时间, 以避免分子支化。

## 2.聚合物的性能与单体的关系

单体名称	配方一	配方二	配方三
BMA	75	85	60
HPMA	16	13	21
AC	6	4	12
EA	13	10	20

### 配方与性能的关系

配方	硬度	冲击强度 (kg · cm)	柔顺性 mm	附着力
1	0.55	50	1	1
2	0.60	50	1	2
3	0.49	> 50	1	1

由上表可知配方 2 的附着力较差, 主要原因可能是配方 2 中极性基团的含量较低, 以致涂层的附着力有所下降。而配方 3 的硬度较低, 硬度太低则涂层抗划伤能力差, 在使用过程中易划伤而导致透光率下降。

综合理化性能, 本涂料采用配方一。

### 3. 增平剂的作用

在涂料中合理增加增平剂, 可以增加涂料对基体的润湿作用, 增加涂层的流平性。因为润湿作用的增加, 使涂层能更好地与底材附合, 因此增加了涂层与底材的附着力。

### 增平剂用量与表观质量及硬度的关系

序号	含量, %	表观质量	硬度
1	2	一般	0.54
2	4	较好	0.54
3	6	好	0.52
4	8	好	0.47

实践表明, 增平剂的增加可使涂层的流平性变好, 而硬度在一定范围内变化很小。但是超过某极限值, 则会使涂层的硬度明显下降。本配方取增平剂的添加量为 4~6%。

### 4. 讨论

#### (1) 溶剂的影响

涂层硬化后的理想状态应是在涂层内不包含溶剂, 即硬化后的涂层与溶剂无关。但溶剂选择合理与否和涂层的施工有很大关系: 施工不合理则会明显影响涂层的性质。在一般情况下, 沸点较低的溶剂挥发速度较快, 因此涂料成膜也快, 但涂层的平整性较差; 而沸点高的溶剂可使溶剂挥发速度变慢, 涂层流平性变好。有的高沸点溶剂(如环己酮等)还有物理增塑作用。它不仅可以降低溶剂挥发速度, 还能提高涂层的冲击强度和柔顺性, 但涂层的硬度会有所下降。此外, 溶剂对聚合物的溶解度有很大关系。良溶剂可使体系的粘度下降, 从而提高涂层的平整度。本配方溶剂选择依据是, 经济性好、原料来源广、溶度参数相近、沸点分层。

#### (2) 引发剂的影响

引发剂对反应速度和分子量分布有一定影响。本实验采用过氧化二苯甲酰为引发剂。聚合反应后引发剂残体在聚合物两端。引发剂含量过高会使低分子游离基过早发生双基终止, 使分子量变低; 引发剂过少会影响聚合反应速度。本实验以涂料用丙烯酸树脂合理分子量为依据, 选择引发剂含量在 1% 以下, 以保证聚合物的分子量满足使用要求。

#### (3) 反应温度

反应温度对反应速度有较大影响。温度对反应速度常数有下式关系

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \text{则 } \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

在两个不同温度下  $k_{T1}$  和  $k_{T2}$  之比为:

$$\ln \frac{k_{T1}}{k_{T2}} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

由上式可知, E 值越大, 则 k 对温度影响越大。当用过氧化二苯甲酰为引发剂时, 一般说来, 温度升高 10℃, 反应速度增大 2~3 倍。提高温度可以增快反应速度, 但温度过高则会发生解聚反应和支化反应, 因此反应温度要合理控制, 以得到较好的经济效果。

### 5. 结论

本配方经一系列实验, 结果表明, 影响涂层质量的主要因素为涂料的配方、反应温度、引发剂用量及合理的溶剂配合和施工工艺。只要合理控制该五项因素, 其涂层质量可以得到较理想的效果。涂料可应用于玻璃家具、灯具、彩灯、汽车玻璃涂覆等。

## 三、涂料的应用

### 1. 涂覆前的玻璃表面预处理

为了使涂层与玻璃表面有良好的附着力, 玻璃在涂覆前的预处理是相当重要的。如果表面处理不好, 会使涂层的结合力下降, 甚至丧失附着力。涂层的预处理有两种方法, 即化学方法和物理方法。用化学方法处理, 试剂与玻璃表面有化学反应发生, 形成中间层, 其效果较理想, 但后处理不方便。而物理方法, 则是将玻璃表面油污、杂质彻底清除, 以保证涂层与玻璃表面有良好的附着。由于该法使用方便, 所以它比前者应用广泛。

#### (1) 化学方法处理

用化学方法进行涂前处理, 就是采用一种化学试剂作用于玻璃表面。这种试剂要么与玻璃表面作用形成过渡层, 要么对玻璃表面有腐蚀作用, 形成许多微孔, 使玻璃表面状态活化, 从而提高涂层的附着力。前者常用的试剂为烷基氯硅烷; 后者常用的试剂为铬酸、硫酸和氢氟酸。用化学方法处理, 可以使玻璃与涂层的键合能力由范德华力过渡到化学键力, 从而大大提高涂层对玻璃的结合力。但是, 烷基氯硅烷在常温下挥发很快, 给使用带来限制。而用铬酸、硫酸或氢氟酸处理, 因有强烈的腐蚀作用, 所以使用对象也受到很大限制, 况且其废液处理也是令人讨厌的。尽管化学方法处理的效果明显优于物理方法, 但都因施工不便而使使用受到限制。因此常用的方法还是以物理方法为主。

#### (2) 物理方法处理

物理方法处理就是用清洗剂将玻璃表面的油污、杂质去除, 使玻璃表面与涂层有良好的附着。对清洗剂的要求是: 无腐蚀、无污染、除油、除污能力强, 清洗方便。本工艺使用的清洗剂是用白猫或达尔美洗洁净与去污粉调至糊状, 擦洗玻璃表面, 然后用清水清洗, 待干燥后再用清

(下转第 27 页)

表4 不同试样厚度的试验结果

试样宽度(蜂格数)	性能	蜂格边长 C(mm)				
		10			15	
		试样厚度 h(mm)				
		20	15	10	20	15
1	$\bar{N}_b$ (N/m)	470	520	367	520	460
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.047	0.052	0.037	0.035	0.031
	Cv (%)	9.0	12.3	16.5	12.0	17.4
5	$\bar{N}_b$ (N/m)	535	483	463	460	515
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.054	0.048	0.046	0.031	0.034
	Cv (%)	15.0	11.7	3.0	13.2	16.6
7	$\bar{N}_b$ (N/m)	450	452	462	501	408
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.045	0.045	0.046	0.033	0.027
	Cv (%)	18.5	22.0	11.5	8.0	21.1

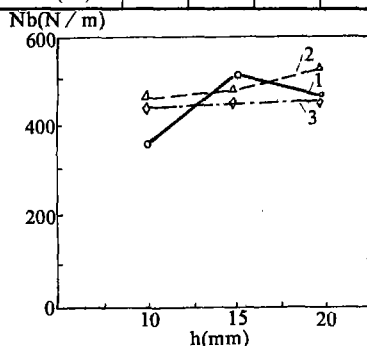
图4 试样厚度对胶条分离线强度的影响  
1—单蜂格试样；2—五个蜂格试样；3—七个蜂格试样。

表5 经处理后对试验结果的影响

处理 条件	性能	蜂格边长 C(mm)			
		10		15	
		试样宽度(蜂格数)			
		1	7	1	7
原始	$\bar{N}_b$ (N/m)	470	450	523	501
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.047	0.045	0.035	0.033
	Cv (%)	9.0	18.5	12.6	8.0
80℃ 热处理	$\bar{N}_b$ (N/m)	534	488	529	501
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.053	0.049	0.035	0.033
	Cv (%)	18.4	10.0	26.7	10.0
酒精 处理	$\bar{N}_b$ (N/m)	340	—	480	—
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.034	—	0.032	—
	Cv (%)	20.5	—	20.5	—

表6 不同蜂格边长的试验结果

蜂格边长 C(mm)		4	10	15
性能	$\bar{N}_b$ (N/m)	287	470	520
	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)	0.072	0.047	0.035
	Cv (%)	14.9	9.0	12.6

3.加载速度对结果有影响,随着加载速度增大,蜂窝胶条分离强度增高。对于铝蜂窝增高较明显,对于玻璃布蜂窝不大明显。试验结果及实践证明,规定加载速度为 50~100mm/min 是较合适的。

4.从表4可见,试样厚度对试验结果的影响没有一定的趋势,这主要是由胶条分离强度本身离散性较大,而试样厚度的影响极小所致。为了有一个统一的试样尺寸,又兼顾国外已有标准,因此试验方法文本规定为 12~15mm。

5.不同的试样处理方法对试验结果有较大影响,对于胶粘的蜂窝芯,适当的加热处理会增高强度;在酒精一类化学试剂中浸渍后,强度降低。

6.同样材料不同蜂格尺寸的蜂窝芯,以胶条线分离强度( $N_b$ )而言,随着蜂格边长增大而增大,而胶条面分离强度( $\sigma_b$ )则刚好相反,随着蜂格增大,强度有所降低。这是由于蜂窝胶条分离属于不均匀扯离的受力状态。在分离时,胶条中的应力是很不均匀的,蜂格越大,不均匀的程度越大,因此,胶条面分离强度反而降低。

(参考文献略)

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(上接第17页)

洁的细棉布粘溶剂擦洗玻璃表面,最后用清洁细棉布揩干,待涂覆涂料。

## 2.涂料的涂覆

涂料的涂覆以淋涂为主,但也可浸涂或喷涂。由于玻璃表面光洁度很高,且要求涂层流平性好,所以采用后两种方法涂覆很容易产生流挂现象。本文只介绍淋涂工艺。

涂料淋涂常用以下两种方法:一种方法是在涂料界面上加压,使其压力大于大气压力。涂料受压后按预定线路流动,涂覆到涂覆表面。该法的特点是设备简单,流速调节方便,只需调整界面压力即可。其缺点是涂料回收困难,只能靠涂料自然下流进入储料槽,对于已安装好的玻璃进行涂覆时常受到限制。另一种方法是用两个齿轮泵作为涂覆工具。一个是供料泵,另一个是回收泵。齿轮泵以电动机作为动力源。当齿轮泵转动时,齿轮啮合产生压力差,从而使涂料输料管喷枪传受到确定位置。供料泵的作用是将涂料从料筒吸出,经导管喷枪将涂料喷涂到玻璃表面;而回收泵是将暂时储于船型牛皮纸中的多余涂料回收(经导管、过滤网)入料筒内。采用这种方法的设备比较复杂,但适应性强。各种使用状态中的玻璃只要采取合适的保护措施,都可进行涂覆。

## 3.干燥

涂料涂覆完毕后可在常温下干燥,也可在 55~66℃ 的温度下干燥。常温干燥时间为 20 小时,加温干燥为一小时。值得一提的是,加温干燥的温度不能超过 70℃,因为温度太高会使玻璃的内应力太大而开裂。一般说来,加温干燥的涂层的附着力 and 硬度高于常温干燥的涂层。