

浅析玻璃防发霉的几种方法

王立祥¹ 王兆祥² 王桂英³

(1.国家玻璃质量监督检验中心 秦皇岛市 066004;
2.秦皇岛港股份有限公司杂货港务分公司 秦皇岛市 066000;
3.秦皇岛玻璃工业研究设计院 秦皇岛市 066004)

摘要 介绍了玻璃发霉现象,阐述了玻璃发霉的机理和防发霉的机理,着重对几种防发霉的方法做了分析和对比。

关键词 玻璃发霉 发霉机理 离子交换 防发霉机理 防发霉方法

中图分类号: TQ171 文献标识码: A 文章编号: 1003-1987(2012)08-0057-05

Discussion on some Measures for Anti-Weathering of Glass

Wang Lixiang¹, Wang Zaoxiang², Wang Guiying³

(1. China national center for quality supervision and test of glass, Qinhuangdao, 066004;
2. Cargo harbor branch, Qinhuangdao port Co., Ltd., Qinhuangdao, 066000;
3. Qinhuangdao glass industry research and design institute, Qinhuangdao, 066004)

Abstract: The appearance of glass weathering was illustrated. The mechanism of weathering and anti-weathering of glass were also described. Several procedures for anti-weathering of glass were analyzed and compared in details.

Key Words: glass weathering, weathering mechanism, ion exchange, anti-weathering mechanism, anti-weathering method

0 引言

玻璃在储运或使用过程中,表面与空气、水分等物质接触,受到有害物质的侵蚀时,就会发生一系列复杂的物理、化学变化,使玻璃表面出现彩虹、白斑等现象,严重时会引起粘片,这种现象我们统称为玻璃发霉。玻璃出现发霉现象后,不仅造成外观质量下降,同时其机械强度也会降低。出现发霉的玻璃无法单独使用,也无法进行诸如夹胶、制镜、镀膜等深加工生产,只能作为废品报废、丢弃。

平板玻璃发霉是一个世界范围内普遍存在的问题。我国是世界范围内玻璃生产和消费大国,平板玻璃生产线数量位居世界第一,其年产量占全球总产量的60%以上。在我国,玻璃储运过程中,由于环境条件恶劣和防发霉措施不得当,每年都会造成大量的玻璃发霉、报废,不仅给生产、经营企业带

来很大的经济损失,还导致社会资源的巨大浪费。

现阶段,我们只有通过改善环境、设施条件和采用更合理、有效的防发霉方法,来缓解玻璃在储运过程中出现的发霉问题。本文旨在分析可能会造成玻璃发霉的机理,并介绍目前国内外主要的玻璃防发霉方法,使读者能够对玻璃发霉与防发霉问题有更深入的了解。

1 玻璃发霉机理

对于玻璃产生发霉现象的问题,通常有2种观点:

(1) 玻璃表面受到水分的侵蚀,导致其表面结构遭到破坏,最终玻璃产生发霉的现象;

(2) 由于玻璃表面结构疏松,容易滋生细菌,受到水分作用后这些细菌在以硅酸盐、空气中CO₂等作为养料进行繁衍的同时,产生有机酸,促使离

子交换反应的进行, 经过循环的反应, 玻璃被严重侵蚀, 其表面产生“白斑、白雾”等发霉现象。

从以上2种观点我们可以看出, 大气中含有的水分是导致玻璃发霉的“元凶”。这也是为什么只要将玻璃储存在干燥通风的环境中, 玻璃长期不容易发霉的原因。

1.1 玻璃表面薄膜水的形成

玻璃表面薄膜水的形成原因, 主要在于3个方面:

(1) 在玻璃从高温冷却到室温的过程中, 其表面会形成一个疏松多孔的亚表面层(如图1玻璃的表面结构所示), 具有裂纹的结构, 使其表面积增大, 对水分子有很强的吸附力。

(2) 由于存在多孔的亚表面层, 造成玻璃表面出现断键的现象, 即存在不饱和键。为了保持断裂面的电中性, 降低玻璃的表面能, 玻璃只能从周围环境中吸附活性介质, 而水分子是大气中最普遍存在的活性介质。

由以上2种原因在玻璃表面形成的薄膜水, 由于吸附力很强, 即便在较高的温度下也很难去除。

(3) 当环境温度低于露点时, 玻璃就会出现结露现象, 大气中的水气就会凝结在玻璃的表面。然而, 由于表面张力的存在, 常常在温度略高于露点时就可以在玻璃的表面结露。

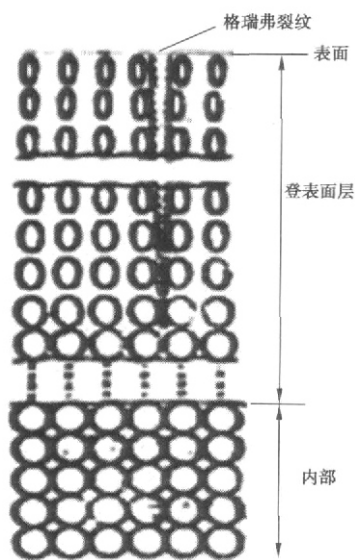
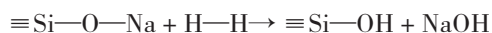


图1 玻璃的表面结构

1.2 玻璃表面的水对玻璃侵蚀的过程

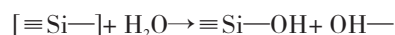
当玻璃表面堆积了足够的水后, 在适宜的环境温度等条件下, 这些水中的氢离子与玻璃中的碱金属离子(主要是钠离子)进行交换。即:



上述离子交换的速度随环境温度的变化而改变, 通常环境温度越高, 离子交换的速度越快。随着时间的推移, 发生在玻璃表面的离子交换程度也进一步加大, 玻璃表面OH的浓度越来越高, pH值也越来越大, 当其pH值大于8.5时, 玻璃达到了发霉的临界状态。也就是说, 当玻璃表面的pH值大于8.5时, 反应产生的OH和玻璃“骨架”中存在的“氧桥”结构发生反应, 导致“氧桥”键断裂, 玻璃网络被溶蚀。即:



[≡Si—]又与吸附水反应而“溶解”。即:



上述反应的产物≡Si—OH继续水化, 产生Si(OH)₄结构, 能够吸附多种气体分子, 会继续发生化学反应, 导致玻璃侵蚀加剧。

也就是说, 导致玻璃发霉的侵蚀, 首先是水对玻璃的侵蚀, 然后成为碱对玻璃的溶解。侵蚀产物存在于玻璃的表面, 其结构疏松, 外观与主体玻璃差异很大, 通常以“白斑、白雾”的形式出现。

目前, 从玻璃行业内普遍采取的防霉方法的效果来看, 针对阻止水与玻璃表面Na₂O进行的离子交换所采取的方法更加有效。

2 玻璃防发霉机理

从上述玻璃发霉机理可知: 玻璃发霉的根源在于, 玻璃表面Na₂O通过水对玻璃的侵蚀, 使水变成碱溶液, 导致玻璃骨架被溶蚀。

从水对玻璃的侵蚀过程可知, 玻璃中Na₂O的含量越高, 被侵蚀乃至发霉的可能性越大。但是, 普通钠钙硅玻璃中Na₂O的含量约为15%, 它具有降低玻璃液的黏度, 有利于玻璃的熔制、澄清和成型, 因此Na₂O是玻璃中不可缺少的重要成分。现行的防发霉方法, 是在玻璃熔制成型之后、包装使用之

前, 或者在玻璃包装之后, 设法使 Na_2O 对发霉的影响程度减小。根据这种原理, 防霉机理一般是:

(1) 减少玻璃表层的 Na^+ 含量, 从而减小水对玻璃侵蚀速度, 如保护气法;

(2) 减少或隔绝水分, 减少玻璃表面吸附的水分, 减缓或抑制玻璃表面的侵蚀, 如防发霉粉法、防发霉纸法等;

(3) 压制效应, 如防发霉液法、防发霉纸法等, “雾”、“纸”中含有二价金属离子, 阻止 Na^+ 从玻璃内部向表面迁移, 减少 Na^+ 与 H^+ 之间的交换进程;

(4) 杀菌, 在玻璃成分中加入杀菌剂, 或在玻璃表面喷洒杀菌剂, 使玻璃表面的细菌不能滋生, 从灭菌的角度抑制或减缓玻璃表面的发霉, 如杀菌法;

(5) 减小表面pH值, 可以通过酸碱中和反应, 达到减小玻璃表面“保护膜”被溶蚀速度的效果, 如防发霉粉法、防发霉纸法等。

3 玻璃防发霉的方法

目前, 行业内常用的防发霉方法主要有: 防发霉纸法、防发霉粉法、防发霉液法、杀菌法、保护气法、电场法等。

3.1 防发霉纸法

防发霉纸法是在平板玻璃产品的生产装箱过程中, 通过在玻璃之间夹垫防发霉纸, 以达到延缓玻璃发霉的方法。喷洒在防发霉纸上药剂的主要成分是: 酸性物质(包括衣糖酸、乙二酸、乙酸、丙酸、丙二酸、丙烯酸、正丁酸、邻氨基苯甲酸、 α -羟基异丁酸等)、乙醇、硫酸铵等。

该方法的原理为: 当玻璃受到水气侵蚀时, 其表面会通过离子交换而析出钠离子, 生成 NaOH , 使玻璃表面的水溶液呈碱性, 该碱性溶液能够破坏玻璃网络的氧桥骨架, 导致玻璃出现发霉现象。而夹垫在玻璃之间的防发霉纸中都含有有机酸和二价金属离子的盐, 有机酸可以中和掉由钠离子和水形成的溶液的碱性; 同时二价金属离子可以“抑制”玻璃表面碱金属离子的析出; 另外, 防发霉纸作为

纸制品, 自身具有一定的吸水能力, 能够在一段时间内保持玻璃表面的干燥, 这3个过程都能够尽量保持玻璃表面的中性状态, 有效地延缓玻璃发霉的速度, 实现防止玻璃发霉的效果。

有些业内人士认为, 防发霉纸中的酸是为了中和掉由钠离子和水形成的溶液的碱性, 那么, 防发霉纸的pH值对于防发霉效果影响最大, 也就是说, pH值越小防发霉效果越好, 反之, 则发霉效果差, 因此主张在防发霉纸生产过程中, 应尽量降低防发霉纸的pH值。然而, 研究人员通过计算参与玻璃表面离子交换的 Na^+ 数量与纸张中 H^+ 的数量后认为, H^+ 的数量对于提高防发霉效果影响不大, 反而是纸张中含有的二价金属离子与 Na^+ 发生的“混合碱效应”, 以及二价金属离子所发挥的“抑制效应”对防发霉效果影响最大。而且pH值过小往往会使纸张变脆, 降低其抗拉伸强度, 在夹垫过程中, 容易造成纸张的破损。另外, pH值过小的纸张还会造成环境的污染。

在20世纪末期, 防发霉纸法因其夹垫铺装简便、防发霉效果好而得到了广泛的应用。但该方法存在着3方面的缺陷: ①容易产生“纸痕”。该问题在夹垫防发霉纸的平板玻璃中普遍存在, 同时也极难解决。出现“纸痕”现象初期的玻璃, 经过特殊处理还能够单独使用, 但是若所有玻璃都出现“纸痕”现象, 将无法进行镀膜、制镜等深加工, 企业因此而蒙受经济损失。②防发霉纸的生产成本高, 且污染环境。由于造纸行业本身就是高污染行业, 尤其是在国家加大了治理环境污染的力度后, 为了治理企业在生产过程中产生的污染物, 企业必须加大治理污染的投入, 导致产品成本的提高, 而且酸性的防发霉纸在使用过程中, 还会对环境造成二次污染。③夹垫纸张的人工费用过高。随着社会经济的高速发展, 人工成本越来越高, 在对较大尺寸的平板玻璃包装时, 在玻璃进行夹垫的工作中, 往往需要2名工人配合完成, 导致企业产品的成本提高、效益降低。

3.2 防发霉粉法

防发霉粉法是在平板玻璃生产线的冷端部分,

通过向玻璃表面喷洒防发霉粉，以达到延缓玻璃发霉速度效果的方法。防发霉粉的主要成分是：有机酸（己二酸、硬脂酸、苯甲酸、硼酸、水杨酸、酒石酸等）及其载体（聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、木粉、聚乙烯粉等）等。

该方法的原理为：喷洒在玻璃表面的防发霉粉中含有有机酸，这些有机酸可以中和掉由钠离子和水形成的溶液的碱性；另外防发霉粉中含有的载体，则通过提高玻璃的透气性，起到减少玻璃表面附着水量、避免玻璃受到水气的侵蚀、防止玻璃出现沾片现象的作用。这两个过程都能够尽量保持玻璃表面的中性状态，有效地延缓玻璃发霉的速度，实现防止玻璃发霉的效果。

该方法中的防发霉粉，由于生产成本低，喷洒过程中无需人工操作，因此，具有产品售价和使用成本低的优势，在市场上具有很强的竞争优势，目前在玻璃行业中的使用量越来越大。然而该方法也存在一些缺陷，例如：我们在检测中发现，有些防发霉粉的生产企业在原材料和工艺方面存在问题，其产品按照《玻璃用防发霉材料》JC/T 10082—2006行业标准中“防发霉性能”的要求试验后，能够达到合格要求，但是，在按照“耐温度性”的要求试验后，却出现防发霉粉与玻璃发生粘片的不合格现象，使用了这种防发霉粉的玻璃，会造成清洗困难，甚至无法清洁的问题；其次，防发霉粉为粉状颗粒，颗粒体积很小，质量很轻，人很容易将其吸入体内，会对人体健康造成危害；最后，由于防发霉粉具有一定酸性，从玻璃原片上清洗下来后，会对环境造成一定的污染。

3.3 防发霉液法

防发霉液法是在平板玻璃生产线的冷端部分，通过向玻璃表面喷洒防发霉液，以达到延缓玻璃发霉速度的效果。防发霉液的主要成分是：表面活性剂、憎水基(乙醇胺等)、乳酸钠、柠檬酸钠、消泡剂以及由乙酸、乙酸铵、乙酸锌配成的酸性溶液等。

该方法的原理为：将含有二价金属离子和有机酸的防发霉液以雾状形式喷洒到玻璃的表面，利用

了二价离子对玻璃表面析出的碱金属离子产生“抑制效应”；其次也能够达到水气在玻璃表面不容易凝结的效果；最终，在玻璃表面形成牢固的防水层（膜），这3个过程都能够尽量保持玻璃表面的中性状态，有效地延缓玻璃发霉的速度，实现防止玻璃发霉的效果。

在实际生产操作中，使用该方法在玻璃的表面喷洒防发霉液时，存在着操作问题多，防止发霉的效果不理想、喷涂残留物不易去除、单独使用无法防止玻璃划伤、还需与玻璃包装纸或玻璃隔离粉配合使用等诸多问题，因此该方法在行业内很少被使用。

3.4 杀菌法

杀菌法是通过向玻璃成分中加入杀菌剂或在玻璃表面喷洒杀菌剂，使表面细菌不容易滋生，起到防止发霉的作用。一般加入到玻璃成分中的杀菌剂为 As_2O_3 ，喷洒到玻璃表面的杀菌剂可以使用硬脂酸等，这些杀菌剂常常还具有改变玻璃表面pH值的作用。

该方法的原理为：由于玻璃表面结构疏松，受到水气侵蚀后，产生结构疏松的硅酸盐，容易滋生细菌，这些细菌在以硅酸盐、空气中 CO_2 等作为养料进行繁衍的同时，产生有机酸，促使离子交换反应的进行，经过循环的反应，玻璃表面结构被破坏，遭到严重侵蚀，最终导致玻璃出现发霉现象。玻璃成分中的 As_2O_3 可以对玻璃表面滋生的细菌起到一定的杀灭和抑制作用；喷洒在玻璃表面的杀菌剂，不但可以防止由于细菌滋生造成的玻璃发霉问题，而且杀菌剂也可以通过改变pH值，使玻璃表面保持中性的状态。

经过生产实践证明，该方法防止玻璃发霉和划伤的效果不理想，且 As_2O_3 俗名为砒霜，该物质具有较强的毒性，且不易被分解，容易对环境构成污染，对人体健康构成危害。

3.5 保护气法

保护气法是在玻璃进入退火窑之前，温度为 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时，向玻璃通入 SO_2 气体，通过降低玻璃表面碱性氧化物的含量，提高玻璃表面的化学稳定

性,已达到延缓玻璃发霉速度效果的方法。

该方法的原理为:高温状态下,玻璃与 SO_2 接触后,其表面的碱离子(主要是 Na^+)反应生成 Na_2SO_4 ,即玻璃表面的碱性物质被酸性气体中和产生白色的硫酸盐,从而减少了表面 Na^+ 含量,使玻璃表面脱碱形成钝化层,玻璃的霉变反应得到抑制,最终使玻璃表面的化学稳定性得到提高,延缓玻璃发霉的速度。

实验证明,虽然该方法有一定的防发霉效果,但效果比较有限,而且该方法不能单独使用,需要与防发霉纸法或防发霉粉法结合使用,并且在使用该方法生产时会产生污染环境的问题。

3.6 电场法

电场法是指在玻璃生产的退火阶段,对玻璃表面施加高压电场,使玻璃表面的 Na^+ 在高压电场下,向玻璃内部迁移、扩散,以减小玻璃表面的 Na^+ 含量,最终提高玻璃表面化学稳定性和玻璃防发霉能力的方法。

该方法的原理为:在距离玻璃表面一定位置安放带正电荷的电极(玻璃表面接地)后,就可以对玻璃进行电场处理。在玻璃中, $\text{Na}-\text{O}$ 的键能比 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Ca}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 小很多,所以, Na_2O 中的 $\text{Na}-\text{O}$ 键很容易被破坏。如果电极表面所带电荷足够多,带正电荷的电极就会破坏 Na_2O 中的 $\text{Na}-\text{O}$ 键,使同样带正电荷的 Na^+ 向远离正极的方向移动,也就是向玻璃内部迁移,最终实现减小玻璃表面的 Na^+ 含量,提高玻璃表面化学稳定性和玻璃防发霉能力的效果。

目前,该方法在工厂生产应用时,还存在着诸多影响防发霉效果的因素,比如:电场处理时的电

压范围、处理时间、电极形状、电极与玻璃间距离以及玻璃所处温度等。

3.7 优化玻璃组成法

以上介绍的各种方法均为“亡羊补牢”之举。众所周知,玻璃发霉与玻璃组成有直接关系,还可以通过适当调整玻璃组成,从根本上减轻玻璃发霉的倾向。

4 结语

由于空气中含有诸多能够引起玻璃发霉的物质,玻璃在包装和储运过程中不可避免的会与其接触,因此玻璃出现发霉也是客观存在的现象。虽然文中介绍的几种防发霉方法在形式上各不相同,但其实质都是依照玻璃的发霉和防发霉机理实现防发霉的效果。因此在选择防发霉方法时,要对仓储和运输中环境的因素进行充分的考虑,选择效果最佳的防发霉方法,提高成品率,最终实现企业节能降耗和提高经济效益的双赢。

参考文献

- [1] 赵永田,主编.玻璃工艺学[M].武汉:武汉工业大学出版社.1992.3.
- [2] 郭辉.玻璃与水的反应导致表面发霉[J].玻璃译林.1996(2)28-32.
- [3] 王承英,陶瑛.玻璃表面处理技术[M].北京:化学工业出版社.2004.
- [4] 西北轻工学院.玻璃工艺学[M].北京:轻工业出版社.1991.4.
- [5] 武汉建筑材料工业学院.玻璃工艺原理[M].北京:中国建筑工业出版社.1981.12.