

Ca-F-P 系水玻璃固化剂的固化作用研究*

陈 秀 琴

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 研制含有硅酸钙盐、氟化物、磷酸盐的复合型水玻璃固化剂. 考察室温固化过程中干燥失水率、硬度以及涂层浸水时 SiO_3^{2-} 和 Na^+ 溶出率等性质随固化时间的变化规律. 并作矿相和形貌分析.

关键词 固化剂, 涂料, 水玻璃, 硅酸盐

分类号 TQ 630.493

碱金属硅酸盐(水玻璃)涂料具有价廉、耐热、防火、无毒和耐污等优点. 国外从70年代初相继开发了一系列产品^[1]. 80年代我国也有这类产品问世, 但因耐水性不够理想, 影响推广应用. 水玻璃的通式为 $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (M 为碱金属, n 为模数), 主要含有多聚硅酸盐、正硅酸、无定形二氧化硅和水等多种成分. 多聚硅酸阴离子 $\{ \text{O}-\overset{\cdot}{\text{Si}}-\text{O} \}_x^-$ 的种类、含量与模数及 pH 值有关^[1]. 单体 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 存在了如下的平衡: $2\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{OH}^-$, $\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_3^-$. $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 可以逐步缩合脱水形成以 $-\text{Si}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{Si}-$ 为主链的无机高分子. 常温干燥缩合过程中, 溶液中的阳离子通过和多聚硅酸阴离子配位, 在聚硅酸盐粒子之间起交联作用, 如果阳离子是 Na^+ 或 K^+ , 干燥物浸水时, 这种交联作用随之瓦解, 致使涂层不耐水. 国外广泛采用的水玻璃固化剂(如缩合磷酸盐、氟化物和硼酸盐类)的固化作用是一方面促进硅酸胶体的生成, 另一方面与碱金属离子反应生成水难溶物^[2]. 本文根据 Langille^[3] 的观点, 在固化剂中引入起第三方面作用的物质, 即用高价阳离子取代碱金属离子, 使之在聚硅酸根阴离子四面体骨架之间起强配位作用以防止水解, 研制了 Ca-F-P 系复合型水玻璃固化剂, 并考察其固化作用规律.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

水玻璃, 模数为 3, 玻美度为 40 Be°/20 °C, 厦门化工厂生产. 方解石、硅砂及焙烧固化物所用的添加剂为工业矿物, 均小于 100 目. 氟硅酸盐、高价氧化物和磷酸盐为工业品. 钼酸铵、硅酸钠、硫酸、丙酮等测试用试剂均为分析纯.

1.2 固化剂的制备

* 本文 1995-06-08 收到; 福建省自然科学基金资助项目

方解石、硅砂和添加剂混合,加入适量粘结剂成型,高温炉焙烧,粉碎,得到固体粉末状固化剂 H_d ,高价金属氧化物、氟硅酸盐和磷酸盐反应制得固化剂 H_e 、 H_d 和 H_e 混合,干燥得到 Ca-F-P 系复合固化剂 H_{de} 。

1.3 涂料调制与室温固化

涂料除了含有水玻璃和固化剂外,还加入填料、分散剂和消泡剂。填料有助于提高固化物的内聚力,减小固化时由于缩合失水、体积收缩导致的龟裂,提供水分子蒸发通道而加速干燥,还可提高耐水性,并降低成本。

按如下几种配方制备涂料:(A)纯水玻璃;(B)100 份水玻璃+70 份填料(填料由煅烧云母和方解石组成);(C)100 份水玻璃+10 份 H_d +60 份填料;(D)100 份水玻璃+5 份 H_e +65 份填料;(E)100 份水玻璃+8.5 份 H_d +1.5 份 H_e +60 份填料。配制后迅速混和,涂布于薄铝板上,厚度为 0.2 mm。在气温 30 °C,相对湿度 80% 的条件下,测定不同固化时间下涂层中水玻璃失重率。

1.4 涂层硅酸根离子溶出率测定

经上述条件固化,在一定时间内一定量的涂层在定量蒸馏水中浸泡 48 h 后取出,离心分离得到浸泡液。用硅钼黄法测定浸泡液中硅酸根的浓度。以计算硅酸根离子溶出率,结果反映涂层的耐水性能。硅钼黄法是基于单硅酸与钼酸铵在适当的条件下生成黄色的硅钼酸络合物 $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ (硅钼黄),使用 721 分光光度计测定,其关键在控制一定酸度并使用稳定剂,使硅钼酸稳定在测定准确度高、测定速度快的 β 式而防止转变为 α 式^[4]。还应保证多聚硅酸根全部转化为单硅酸。因为在稀硅酸溶液中,单体硅酸在 25 s 内可完全生成硅钼黄,二聚硅酸则需 10 min,更高聚合状态的硅酸则需 1 h 以上。配制时使显色液 pH 值迅速越过 3~7,达到 1。在 5 h 内光密度不随时间变化说明没有聚合硅酸的干扰。本实验选用丙酮为稳定剂,测定吸收光谱如图 1 所示,最大吸收波长为 430 nm,证明是 β 式硅钼黄。

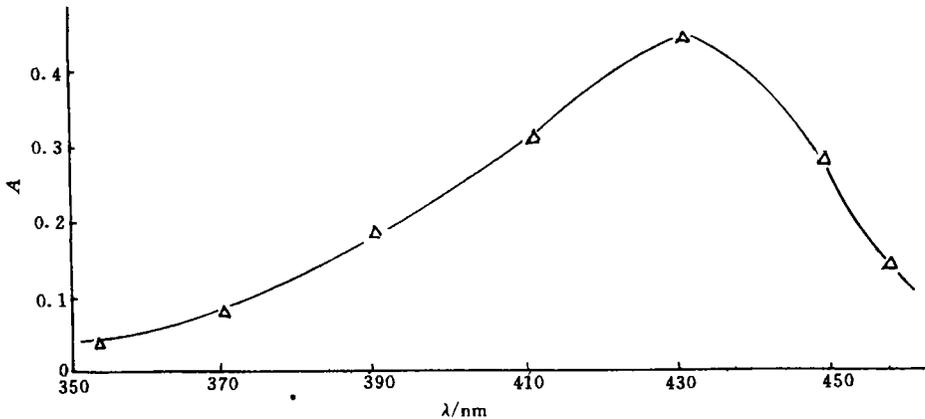


图 1 硅钼黄显色液的可见光吸收光谱

1.5 涂层 Na^+ 溶出率测定

用 630-C 型火焰光度计测定上述浸泡液中 Na^+ 的含量,计算 Na^+ 的溶出率。由此反映涂

层中 Na^+ 离子的固定化程度, 同样也反映涂层的耐水性.

1.6 涂层硬度测定

采用了简易方法测定. 备有各种不同硬度的铅笔. 先用最硬的铅笔试起, 用力画涂层表面. 例如, 用 5H 以上的铅笔画时涂层有伤痕, 但用 5H 铅笔画时涂层无损, 则涂层硬度为 5H.

1.7 矿相和形貌分析

XRD 用日本理学电器公司的 X 射线衍射仪测定, X 光波长为 $1.7892 \times 10^{-10} \text{m}$. SEM 相片用 KYKY-AMRAY 1000 B 型扫描电镜拍摄.

2 实验结果与讨论

2.1 固化剂的制备

H_a 的制备主要考虑控制: (1) 方解石和硅砂的配比; (2) 添加剂的选择及用量; (3) 焙烧温度, 使之生成能与水玻璃缓慢作用的硅酸钙矿相. 用 $L_{16}(4^5)$ 正交表安排试验方案, 考察焙烧产物与水玻璃的作用. 若反应过快则水玻璃凝胶过快、过早而不具涂布性; 若反应性太差则不起固化作用. 选择若干产物作 XRD 矿相分析, 最后确定优化条件, 制得的固化剂 H_a 的 XRD 衍射图 ($\lambda = 1.7892 \times 10^{-10} \text{m}$), 如图 2 所示. 主要矿相为 Ca_2SiO_4 和少量 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. H_a 与一定量 H_c 充分混合干燥制得复合型 Ca-F-P 系固化剂 H_d .

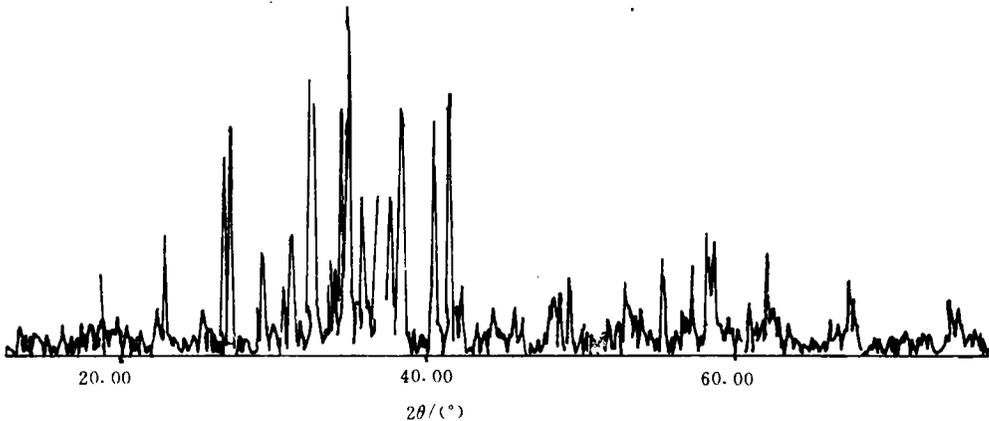


图 2 H_a 的 X 射线衍射图

2.2 涂层的室温固化规律

涂层在室温干燥过程中水玻璃失重率 $R_g(\%)$ 随时间 $t(\text{h})$ 的变化关系(图 3). 结果表明: (1) 填料的加入加快了失水速度且缩短达到失水平衡的时间; (2) 加入 H_a 使起始失水速率有所减慢, 总失水率有所降低, 达到平衡的时间延长, 这是由 H_a 的缓慢水化反应引起; (3) 与使用 H_a 比较, 单独使用 H_c 时失水速度较快, 且总失水率较大, 必须减少用量, 否则胶凝过快; (4) 使用 H_d 时, 取 H_c 之长来补 H_a 之短, 具有较适宜的失水速度, 较好的涂布性. 及早期强度和耐水性.

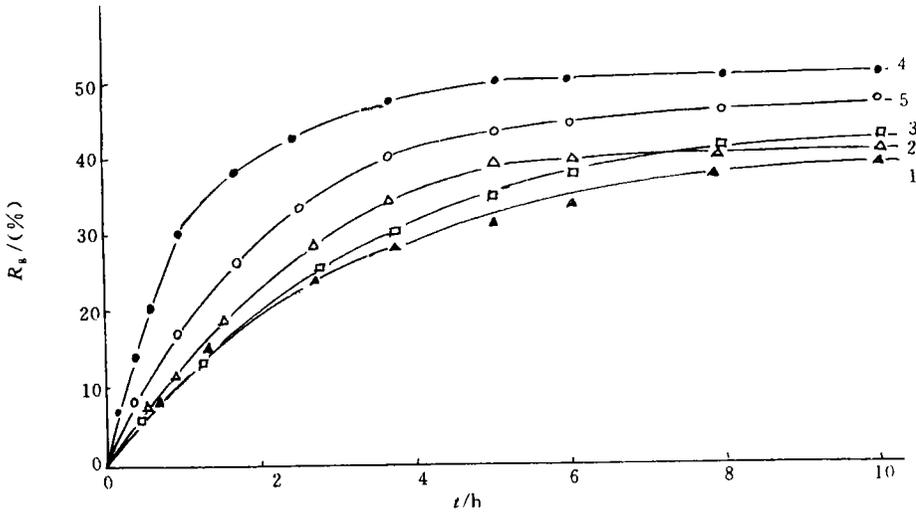


图 3 涂层固化过程中失重率随时间变化关系

1. 配方 A; 2. 配方 B; 3. 配方 C; 4. 配方 E; 5. 配方 D

2.3 涂层耐水性和硬度随时间的变化规律

涂层的 SiO_3^{2-} 溶出率 $S_{\text{SiO}_3^{2-}}(\%)$ 随固化时间 t 的变化关系如图 4. 虽然涂布 10 h 后失水率就不变, 但耐水性要数天后才达理想值, 说明达平衡后, 涂层内部的化学作用仍进行着. 使用 H_d 的 C 配方, 在 1 d 内 SiO_3^{2-} 溶出率急速下降, 在 1~4 d 之间溶出率匀速下降, 6 d 后达到最低值. 使用 H_e 的 D 配方 SiO_3^{2-} 溶出率低得多, 在 6 h~2 d 之间溶出率匀速减小, 3 d 后已很小. H_d 和 H_e 采用配方 E 与配方 C 比较, 初期溶出率明显降低. 归因于可赋予涂层早期耐水性的 H_e . 配方 E 的钠离子溶出率 $S_{\text{Na}^+}(\%)$ 随固化时间 t 的变化关系如图 5 所示. 结果表明, Na^+ 子的溶出率比硅酸根大, 但也有类似的变化规律.

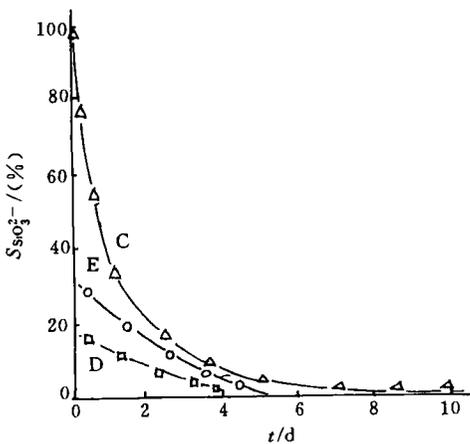


图 4 涂层 SiO_3^{2-} 固化时间关系曲线

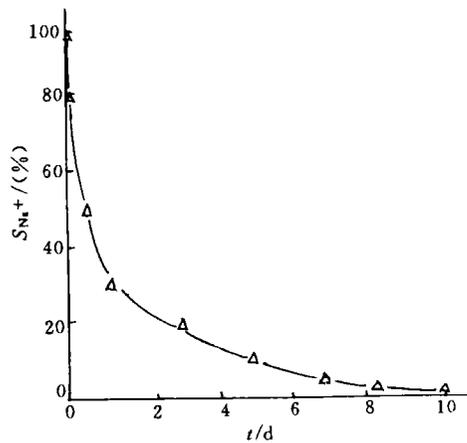


图 5 配方 E 的 S_{Na^+} 与随固化时变的变化关系曲线

涂层的早期耐水性还可用固化 1 d 后,浸水若干小时涂层表现破坏情况表示,经试验配方 C 在 2 h 内涂层无异常;配方 D 在 10 h 内涂层无异常;配方 E 在 5 h 内涂层无异常. 配方 E 的早期耐水性比国内产品 NW-811 无机外墙涂料略好. 涂层的铅笔硬度(H)如附表所示. 随着固化时间增加,硬度逐步增加. 10 d 后配方 E 硬度大于 6H,表现为坚硬强固.

附表 涂层铅笔硬度随时间的变化规律

| 配方 | t(d) | | | | |
|----|------|----|----|----|-----|
| | 1 | 3 | 7 | 10 | 14 |
| C | 1H | 2H | 5H | 6H | >6H |
| D | 1H | 2H | 3H | 5H | 6H |
| E | 1H | 2H | 5H | 6H | >6H |

2.4 涂层的矿相和形貌

配方 E 固化物的粉末 XRD 衍射图如图 6 所示,说明固化剂的衍射峰已消失,只出现填料的衍射峰. 表明固化剂完全与水玻璃作用转化为无定形相,配方 E 固化涂层 SEM 照片如图 7 所示.

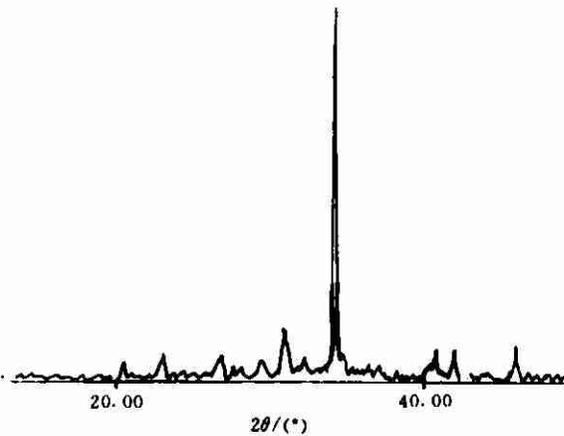


图6 配方E固化物的XRD衍射图



图7 配方E固化物的SEM照片

那些形态不规则,受填充空间影响的物质是固化的水玻璃胶凝物质,即硅氧高分子;边界清晰的圆滑粒是煨烧云母;有棱角的棱面体或方柱体是填料方解石. 填料颗粒分散在体系中,固化物分布在间隙和颗粒表面,形成多相结构,具有较大的内聚力.

3 结束语

(1) 本文所研制的 Ca-F-P 系水玻璃固化剂成本低,工艺简单,能赋予涂层较高的强度和

优良的耐水性。

(2) 应用硅钼黄法, 控制适宜的条件, 能快速地检测涂层的耐水性。

(3) 固化剂的详细固化机理还将另文作进一步探讨。

参 考 文 献

- 1 德田晋吾, 千庸夫, 酒夫贵明. 水ガラス系无机质涂料. 科学と工业, 1983, 57(5): 183~187
- 2 木村馨. 茂木晃. 无机系接着剂. 日本接着协会志. 1976, 12(10): 17~23
- 3 Langille K B, Nguyen D, Bernt J O, et al. Constitution and properties of phosphosilicate coatings. J. Mate. Sci., 1993, 28(15): 4 175~4 182
- 4 Chaimers R A, Sinclair A G. Analytical applications of β -heteropoly acids part I. determination of arsenic, germanium and silicon. Anal. Chim. Acta., 1965, 33(4): 384~390

On the Hardening of Ca-F-P Series Water Glass Hardener

Chen Xiuqin

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011. Quanzhou)

Abstract A study is made on a composite water glass hardener containing calcium silicate, fluoride and phosphate. During hardening at room temperature, the regular pattern of changes of some properties with the hardening time is inspected. Such properties include drying with water loss, hardness, and the stripping rate of silicate ion and sodium ion after the coating is immersed in water. Mineralographic and photopographic analysis are conducted.

Keywords hardener, coating, water glass, silicate