乙二醇对硅酸钾凝胶结构与性能的影响

徐 磊,祖成奎,张 凡,陈 玮
(中国建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100024)

摘要:为保持硅酸钾凝胶稳定性的同时提高其耐寒性能,通过红外光谱、激光光散射、流变试验、耐寒试验等测试研究了乙二醇的添加量对硅酸钾凝胶结构、光学性能、稳定性和耐寒性能的影响。结果表明:随着乙二醇含量的增加,硅酸钾凝胶的网络结构中 $Q^{3'}$ 组分含量逐渐增加,网络聚合度不断增加,提升了硅酸钾凝胶的稳定性并抵消了固相含量下降所造成的稳定性降低;当乙二醇含量达到11.39%(质量分数)时,硅酸钾凝胶开始析出 SiO_2 颗粒,且网络结构中的 Q^1 组分含量逐渐增多,导致红外光谱凝胶的透光率从91%以上下降至88.9%;室温下,未添加乙二醇时硅酸钾凝胶的变形速率为0.022 mm/h,随着乙二醇含量的增加,变形速率略微下降。当环境温度增加至60 ℃时,变形速率是室温时的25~27倍;当乙二醇含量为7.89%(质量分数)时,硅酸钾凝胶可在-12 ℃下保温6 h而不出现结冻现象。综上所述,在保证硅酸钾凝胶稳定性和透光率的条件下,其耐寒性能可低至-12 ℃。

关键词:硅酸钾凝胶; 乙二醇; 网络结构; 稳定性; 透光率; 耐寒性能
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-4089-06

Effect of Ethylene Glycol on Structure and Properties of Potassium Silicate Gel

XU Lei, ZU Chengkui, ZHANG Fan, CHEN Wei
(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: In order to improve the cold resistance and maintain the stability of potassium silicate gel, the influence of ethylene glycol content on the structure, optical properties, stability and cold resistance of potassium silicate gel was investigated by infrared spectroscopy, laser light scattering, rheological test and cold resistance test, etc. The results show that with the increase of ethylene glycol content, the content of $Q^{3'}$ in the network structure of potassium silicate gel increases gradually, and the polymerization degree increases continuously, which improves the stability of potassium silicate gel and offsets the decrease in stability caused by the decrease in solid phase content. When the ethylene glycol content reaches 11.39% (mass fraction), SiO_2 particles begin to precipitate and the Q^1 content in the network structure of potassium silicate gel increases gradually, resulting in a decrease in the transmittance from above 91% to 88.9%. The deformation rate of potassium silicate gel without ethylene glycol is 0.022 mm/h at room temperature, which decreases slightly with the increase of ethylene glycol content. When the ambient temperature increases to 60 ℃, the deformation rate is 25~27 times comparing to that of room temperature. When the ethylene glycol content is 7.89% (mass fraction), the potassium silicate gel can be kept at -12 ℃ for 6 h without freezing. In summary, under the condition of ensuring the stability and transmittance of potassium silicate gel, the cold resistance can be as low as -12 ℃.

Key words: potassium silicate gel; ethylene glycol; network structure; stability; transmittance; cold resistance

0 引 言

碱金属硅酸盐凝胶材料作为新型无机聚合材料被广泛应用于隔热保温材料、耐火涂层、无机防火涂料等领域[1-3]。硅酸钾凝胶材料拥有良好的透光性能和室温稳定性,同时在高温下可发泡形成多孔隔热材料,因

收稿日期:2022-08-10;**修订日期**:2022-09-21
基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0303900)
作者简介:徐 磊(1986—),男,高级工程师。主要从事防火玻璃的研究。E-mail:tianlan796@126.com

此受到玻璃行业及高校的广泛关注[4-6]。

硅酸钾凝胶作为复合防火玻璃的夹层材料,其透光率、稳定性和耐候性等是影响复合防火玻璃质量的关键因素。Xu 等[7]研究了 $n(SiO_2)/n(K_2O)$ 摩尔比对硅酸钾凝胶材料结构及其稳定性和透光性的影响,结果表明摩尔比越大,硅酸钾凝胶的稳定性越好,但是透光率会有所下降,而当摩尔比小于6时,透光率几乎不受影响。Felss 等[8]评价了 NaOH、AlOOH、$Li_2B_4O_7$ 和 HCl 的添加对硅酸盐凝胶外观、透明性、Q^n 聚合和稳定性的影响。Dimas 等[9]的研究也表明硅酸盐凝胶的结构和性能受到 $n(SiO_2)/n(Na_2O)$ 的影响。户云婷[10]采用实验室自制的抗冷凝剂改善硅酸钾凝胶的耐寒性能,并对凝胶的硬度、耐紫外线辐照性能和耐火性能进行了综合考察。硅酸钾凝胶中含有较多的水分,在低温下容易结冻造成复合防火玻璃发白失透,限制了复合防火玻璃在寒冷地区的应用。因此,本文通过引入有机物来改善硅酸钾凝胶的耐寒性能,同时研究有机物的引入对硅酸钾凝胶透光率和稳定性的影响。

乙二醇是一种常见的能够降低冰点的防冻剂,因此可以通过添加乙二醇来改善硅酸钾凝胶的耐寒性能,但添加剂的引入会降低体系的固相含量,可能会引起凝胶稳定性下降。本文通过调整乙二醇在二氧化硅分散液中的含量来研究硅酸钾凝胶的网络结构随乙二醇添加量的变化规律,从而综合考察其对硅酸钾凝胶透光率、稳定性和耐寒性能的影响。

1 实 验

1.1 试剂与材料

制备硅酸钾凝胶的主要原材料为高纯二氧化硅粉、去离子水、氢氧化钾(质量分数为90%)和乙二醇,硅酸钾凝胶样品的化学组成如表1所示。根据配方不同,样品分为6组,分别标记为B1、B2、B3、B4、B5和B6。

表1 硅酸钾凝胶样品的化学组成

Table 1 Chemical composition of potassium silicate gel sample

Sample	SiO_2 dispersion mass/g	Ethylene glycol mass/g	Ethylene glycol mass fraction/%	Potassium hydroxide solution mass/g
B1	223.5	0	0	100
B2	223.5	10	4.11	100
B3	223.5	20	7.89	100
B4	223.5	30	11.39	100
B5	223.5	60	20.44	100
B6	223.5	100	29.99	100

1.2 硅酸钾凝胶样品制备

称取895.5 g去离子水,转移至球磨罐中,采用氨水调节水的pH值为10~11。称取1 339.5 g高纯二氧化硅粉体逐步加入到球磨罐中,球磨24 h后,配制固相含量为60%(质量分数)的二氧化硅分散液。

按表1中配方称取223.5 g二氧化硅分散液,将一定量的乙二醇加入到分散液中混合均匀。称取55.56 g氢氧化钾溶于44.44 g去离子水中,形成有效含量为50%(质量分数)的氢氧化钾溶液。将上述添加乙二醇的二氧化硅分散液与氢氧化钾溶液混合,在50 ℃下反应15 min,抽真空15 min消除混合溶液中的气体。最终,将前驱体溶液被转移到透明玻璃瓶中,封闭,烘箱中80 ℃下保温24 h,固化形成硅酸钾凝胶样品。

1.3 分析和测试

将每一组样品的前驱体溶液分别转移到3个玻璃瓶中,其中一个玻璃瓶仅添加1/3前驱体溶液,待固化透明后用于测试样品随时间的变形量,间接表征硅酸钾凝胶的稳定性(如图1(a)所示);另外两个玻璃瓶填满前驱体溶液,待固化透明后用于测试硅酸钾凝胶的透光率、红外光谱(IR)和耐寒性能(如图1(b)所示)。硅酸钾凝胶的透光率采用激光光散射仪(Turbiscan Lab Expert)进行测量。将硅酸钾凝胶研磨成粉末,与溴化钾粉末按质量比100∶1混合压制成片,采用红外光谱仪(Burker TENSOR 27)进行测试得到红外光谱,波数范围为300~4 000 cm^{-1}。将装有硅酸钾凝胶的玻璃瓶置于高低温试验箱(BPH-0608)中,在不同温度下保温6 h,观察其结冻情况。

(a) Stability testing　　(b) Transmittance, IR and cold resistance testing

图 1　不同乙二醇含量的硅酸钾凝胶样品

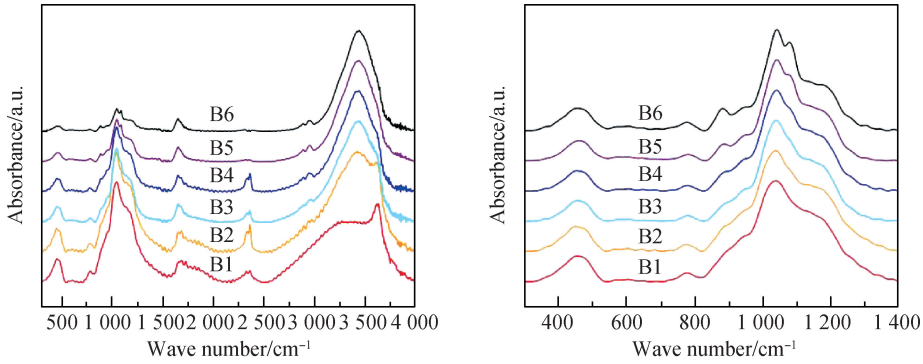
Fig. 1　Potassium silicate gel samples with different ethylene glycol content

2　结果与讨论

2.1　硅酸钾凝胶的红外光谱分析

图 2 为不同乙二醇含量的硅酸钾凝胶样品红外光谱。400 ~ 505 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处的吸收峰是由—Si—O—Si—和—O—Si—O—的弯曲振动引起的。700 ~ 1 400 cm^{-1} 处较宽泛的吸收谱带是由—Si—O—Si—的伸缩振动引起的,表明硅酸盐网络结构的无序性和硅酸钾凝胶的无定形特征[11]。随着乙二醇含量的增加,1 460 cm^{-1} 处出现了一定的凸起,但不明显,而在 2 900 cm^{-1} 处则出现了比较明显的吸收峰,这分别是由乙二醇 C—H 的弯曲振动和伸缩振动引起的[12-14]。2 349 cm^{-1} 处为二氧化碳的红外吸收峰,此处不作讨论。1 640 cm^{-1} 和 3 400 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由水分子中—OH 的弯曲振动和伸缩振动引起的。3 600 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si(OH)基团的不同伸缩振动[11]。

宽泛的吸收谱带范围(700 ~ 1 400 cm^{-1})表明硅酸钾凝胶的网络结构由不同的 Q^n 组分构成[15-16]:777 cm^{-1} 处对应 Q^0 结构,桥氧数量为 0;885 cm^{-1} 处被分配给 Q^1,桥氧数量为 1;950 cm^{-1} 处被分配给 Q^2,桥氧数量为 2;1 020 cm^{-1} 处被分配给 Q^3,桥氧数量为 3;1 180 cm^{-1} 处被分配给 Q^4,桥氧数量为 4。从图 2(b)可以清楚地看到,随着乙二醇含量的增加,700 ~ 1 400 cm^{-1} 处吸收峰发生了明显的变化。当乙二醇的含量达到11.39%时,在 885 cm^{-1} 和 1 080 cm^{-1} 处开始出现明显的肩峰,其中 885 cm^{-1} 处峰值的增加表明硅酸钾凝胶网络结构中 Q^1 含量的增加,即未发生聚合的[SiO_4]四面体增多,说明此时体系中开始析出 SiO_2;1 080 cm^{-1} 处的肩峰被分配给 $Q^{3'}$ 振动,其在结构和振动上与 Q^3 不同,在碱含量接近二硅酸盐组成时,$Q^{3'}$ 倾向于跟 Q^3 合并[17]。由于 $Q^{3'}$ 的出现,硅酸钾凝胶网络结构的连接性增加,聚合度越来越高,这是由于乙二醇的亲水特性降低了氢氧化钾的溶解度,使氢氧化钾析出,从而提高了凝胶中的 $n(SiO_2)/n(K_2O)$,增大了聚合度。当$n(SiO_2)/n(K_2O)$超过 6 时,过量的 SiO_2 将无法溶解于碱水中,导致样品发白失透[7]。



(a) 300~4 000 cm^{-1}　　(b) 300~1 400 cm^{-1}

图 2　不同乙二醇含量的硅酸钾凝胶样品红外光谱

Fig. 2　IR spectra of potassium silicate gel samples with different ethylene glycol content

2.2　硅酸钾凝胶的光学特性

从图 1(b)中可以直观地看出,随着乙二醇含量的增加,硅酸钾凝胶的透光率下降。当二氧化硅分散液中乙二醇含量达到 11.39% 时,硅酸钾凝胶呈现出淡蓝色,这是由析出二氧化硅颗粒的光散射造成的;当乙二醇含量超过 20.44% 时,析出的二氧化硅过多,导致固相呈白色,且析出的二氧化硅无法溶于碱水中,出现固液相分离现象。为了准确地表征硅酸钾凝胶的光学特性,采用激光光散射仪测量样品的透射光强度,不同硅酸钾凝胶样品沿高度方向的透射光强度曲线如图 3 所示,插图为样品 B1、B2、B3 和 B4 在高度 10 ~ 20 mm 处的局部放大图。从图中可以看出:当乙二醇含量低于 7.89% 时,硅酸钾凝胶的透射光强度差别不大,经激光光散射仪数据处理显示,平均透射光强度均达到 91%;当乙二醇含量为 11.39% 时,透射光强度明显降低至 88.9%;当乙二醇含量超过 20% 时,透光率接近于零。

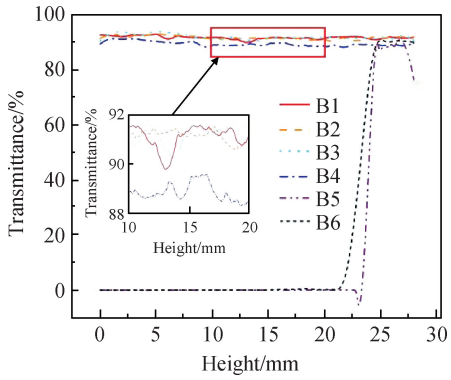
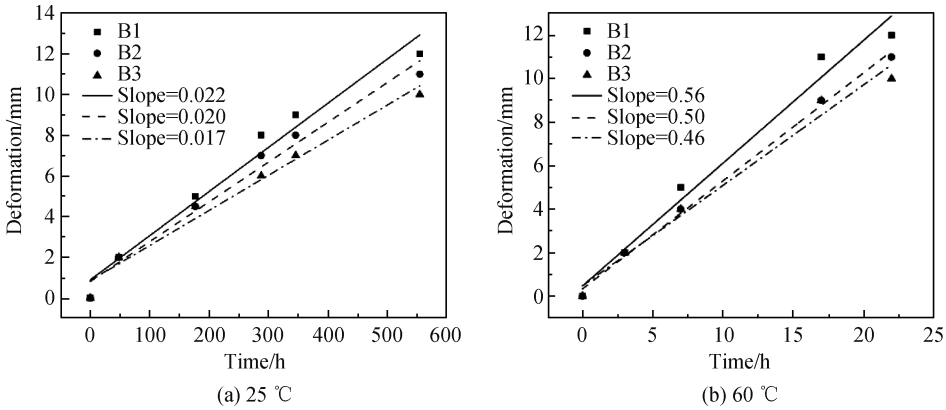


图 3　不同硅酸钾凝胶样品沿高度方向的透射光强度曲线(插图为样品 B1、B2、B3 和 B4 在高度 10 ~ 20 mm 处的局部放大图)

Fig. 3　Transmission light intensity curves of different potassium silicate gel samples along the height direction (the illustration is a partial enlarged view of samples B1, B2, B3 and B4 at a height of 10 ~ 20 mm)

2.3　硅酸钾凝胶的稳定性

对不同温度下硅酸钾凝胶(B1、B2、B3)随时间的变形量进行线性拟合,结果如图 4 所示,直线斜率表示硅酸钾凝胶的变形速率,变形速率越小,说明样品的稳定性越好。从图 4(a)中可以看出,室温下未添加乙二醇的硅酸钾凝胶变形速率为 0.022 mm/h,随着乙二醇的添加,变形速率略有下降,当乙二醇含量增加至 7.89% 时,硅酸钾凝胶的变形速率降低至 0.017 mm/h。在体系水含量不变的情况下,乙二醇的增加导致二氧化硅分散液的固相含量下降,如不考虑其他因素,硅酸钾凝胶的变形速率将增加,稳定性下降。乙二醇的添加使凝胶的聚合度更高,结构稳定性更好,不但抵消了引入乙二醇引起的稳定性下降问题,还能在一定范围内使凝胶的稳定性随着乙二醇的添加略有提升。图 4(b)表明,当环境温度增加至 60 ℃时,硅酸钾凝胶的变形速率提高,为室温时的 25 ~ 27 倍,稳定性显著降低。



(a) 25 ℃　　(b) 60 ℃

图 4　不同温度下硅酸钾凝胶的变形速率

Fig. 4　Deformation rates of potassium silicate gel at different temperatures

2.4　硅酸钾凝胶的耐寒性能

将 B1、B2、B3 三个样品置于高低温试验箱中,分别在 -5 ℃、-10 ℃、-12 ℃和 -15 ℃下保温 6 h,通过观察样品是否结冻来考核其耐寒性能,结果如表 2 所示。B3 样品中乙二醇含量为 7.89%,耐寒性能最低可达 -12 ℃。

表 2　硅酸钾凝胶样品的耐寒试验结果

Table 2　Cold resistance test results of potassium silicate gel samples

Sample	-5 ℃	-10 ℃	-12 ℃	-15 ℃
B1	√	×	×	×
B2	√	√	×	×
B3	√	√	√	×

注:“√”表示样品在该温度下不结冻;“×”表示样品在该温度下结冻。

3　结　论

(1)在硅酸钾凝胶中引入乙二醇可以提高硅酸钾凝胶网络结构的聚合度,当乙二醇含量达到 11.39%时,开始析出二氧化硅,导致硅酸钾凝胶的透光率从开始的 91%以上下降至 88.9%,随着乙二醇含量继续升高至 20%以上时,样品透光率趋近于零。

(2)室温下,未添加乙二醇时硅酸钾凝胶的变形速率为 0.022 mm/h,随乙二醇含量的增加,凝胶的变形速率略微下降,稳定性略有提升。红外光谱分析表明,乙二醇的加入提高了硅酸钾凝胶的聚合度。环境温度增加至 60 ℃时,凝胶的变形速率显著提高,是室温时的 25~27 倍。

(3)乙二醇的引入可以改善硅酸钾凝胶的耐寒性能,在保证透光率的情况下,硅酸钾凝胶的最低耐温从 -5 ℃降低至 -12 ℃。

参　考　文　献

[1] LI Y, CHENG X D, CAO W, et al. Development of adiabatic foam using sodium silicate modified by boric acid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666: 513-519.

[2] CANOSA G, ALFIERI P V, GIUDICE C A. Environmentally friendly, nano lithium silicate anticorrosive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2/3): 178-185.

[3] 龚伦伦. 基于发泡和固化法的硅酸盐无机外墙保温材料制备与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
GONG L L. Preparation and performance investigation of inorganic thermal insulation materials for building exterior wall by foaming and setting method[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014 (in Chinese).

[4] XU L, HU Y T, MU Y C, et al. Kinetics of foaming process of potassium silicate gel at high temperature[J]. Materials Letters, 2020, 281: 128614.

[5] 李武川. 多聚硅酸钾基灌注型防火玻璃的制备及其性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2017.
LI W C. Preparation and propreties research of grouting fireproof glass based on potassium polysilicate[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017 (in Chinese).

[6] 杨　晨,张文玲,梁中生. $K_2O \cdot nSiO_2$ 基无机复合防火玻璃的试验研究[J]. 玻璃,2017,44(11):11-14.
YANG C, ZHANG W L, LIANG Z S. Experimental investigation on inorganic composite $K_2O \cdot nSiO_2$ based flame-proof glass[J]. Glass, 2017, 44(11): 11-14 (in Chinese).

[7] XU L, LI Y H, MU Y C, et al. Structural study of the effect of SiO_2/K_2O molar ratio on the stability and transparency of potassium silicate gel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2021, 99(2): 413-419.

[8] EL FELSS N, GHARZOUNI A, COLAS M, et al. Structural study of the effect of mineral additives on the transparency, stability, and aging of silicate gels[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020, 96(2): 265-275.

[9] DIMAS D, GIANNOPOULOU I, PANIAS D. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(14): 3719-3730.

[10] 户云婷. 防火玻璃用 $K_2O \cdot nSiO_2$ 基材料的反应机制和耐低温性研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院,2019.
HU Y T. Reaction mechanism and low temperature resistance of $K_2O \cdot nSiO_2$-based material for fireproof glass[D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2019 (in Chinese).

[11] KHALIL E M A, ELBATAL F H, HAMDY Y M, et al. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses[J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(5): 1294-1300.

[12] 叶　冲,莫雅伦,刘　奔,等. 拉曼光谱法研究聚乙二醇的非等温结晶及其相变行为[J]. 塑料工业,2018,46(5):116-120.
YE C, MO Y L, LIU B, et al. Study on non-isothermal crystallization and phase transition behavior of polyethylene glycol by Raman spectroscopy[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(5): 116-120 (in Chinese).

[13] 周　强,郭郁葱,张韫宏. 通过拉曼光谱研究乙二醇-水二元体系的变温过程[J]. 光谱学与光谱分析,2012,10:199-200.

ZHOU Q, GUO Y C, ZHANG W H. Raman spectra observation on the variable temperature progress of ethylene glycol-water binary system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 10: 199-200 (in Chinese).

[14] 于宏伟,李 研,田 野,等. 乙二醇氢键作用二维红外光谱研究[J]. 精细石油化工进展,2017,18(2):50-53.
YU H W, LI Y, TIAN Y, et al. Two-dimensional infrared spectroscopy study on hydrogen bonding of ethylene glycol[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2017, 18(2): 50-53 (in Chinese).

[15] COLOMBAN P, TREPPOZ F. Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2001, 32(2): 93-102.

[16] LIEM N Q, THANH N T, COLOMBAN P. Reliability of Raman micro-spectroscopy in analysing ancient ceramics: the case of ancient Vietnamese porcelain and celadon glazes[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2002, 33(4): 287-294.

[17] MATSON D W, SHARMA S K, PHILPOTTS J A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 58(2/3): 323-352.