复合材料学报 第17卷 第4期 5月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 2 May 2000

文章编号: 1000-3851(2000)02-0102-04

全憎水硅钙材料

邢 锋
(深圳大学 建筑与土木工程学院, 深圳 518060)

摘 要: 硅钙材料具有轻质、耐火、保温诸优异性能, 但吸水率高。吸水后, 上述性能急剧降低。以往, 表面涂覆或掺加憎水剂, 效果不大而且昂贵。作者提出的全憎水化是一种全新的憎水化方法, 即以硅藻土为载体, 先吸附憎水剂, 再掺入坯体中。水热处理过程中, 憎水剂逐渐释放, 并均匀分布于整个坯体中, 从而获得了理想又经济的全憎水效果(制品的重量吸水率从330%降到3.9%), 而制品的高耐热性、高保温性、低容重仍保持不变。本文中给出了材料、掺量选择和基本性能的实验结果, 探讨了全憎水化机理, 并分析了效益与前景。

关键词: 硅钙材料; 憎水; 载体
中图分类号: TB332; TU52 **文献标识码**: A

FULLY WATER-REPELLENT CALCIUM SILICATE MATERIAL

XING Feng
(The College of Architectural Design & Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract: Calcium silicate material has distinguished properties such as lightweight, fireproofing and heat insulation, but with high water absorption. When it is wet, the properties above mentioned reduced sharply. Formerly, surface painting or admixing with water-repellent admixture had low efficiency and relatively high cost. The author proposed a new fully water-repellent method, by which the water-repellent admixture was first absorbed by the carrier (such as diatomite), and then it was released and dispersed evenly in the whole body in the course of hydrothermal processing. Thus an ideal and economical treatment was obtained (water absorption by weight of the product was reduced from 330% to 3.9%), while high thermal stability, high heat insulation, and low bulk density were still maintained. In this paper, the result of the experiments on materials and dosage selection is presented, the mechanism of full water-repellency is discussed, and the benefit and perspective are analyzed.

Key words: calcium silicate; water-repellent; carrier

氧化硅和石灰水热反应合成的水化硅酸钙制品(简称为硅钙材料), 具有微孔、轻质、高强、保温、隔热、阻燃、耐火、易加工等特异功能, 是代替传统水泥胶凝材料和木材的一种新型胶凝材料。可广泛用于管道、锅炉、火力发电、工业干燥炉等设备的炉壁的保温, 结构钢架的耐火覆盖, 船用隔墙, 宾馆、大厦、地下建筑的耐火吸音墙面、顶棚、内外装饰板等[1,2]。

但是, 硅钙材料吸水性强, 质量吸水率高达330%, 吸水后, 强度、保温等性能急剧降低, 给运输和施工带来困难, 大大限制其应用。

降低硅钙材料吸水性的合理途径, 不是降低孔隙率。因为降低孔隙率, 必然根本丧失轻质、多孔等特异功能, 是不可取的。毛细孔壁憎水化, 才是唯一合理的途径。

迄今为止, 硅钙材料的憎水化, 不外乎下列两种方法:

(1) 表面憎水化

在硅钙制品表面涂刷憎水剂, 或在硅钙板表面涂丙烯酸乳胶, 干燥后, 作为防水板, 再粘贴于其它硅钙板上[3]。但是憎水剂浸入深度有限, 毛细孔憎水化局限于制品表面, 憎水效果差。因尺寸问题, 需要现场切割制品时, 现场憎水处理新断面, 会增加施工困难。

(2) 整体憎水化

收稿日期: 1999-10-25; 收修改稿日期: 1999-11-23
作者介绍: 邢锋(1965), 男, 工学博士, 副教授, 研究方向: 建筑材料(硅钙、混凝土材料)。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用阳离子系表面活化剂乳化硅钙材料, 再添加聚二甲硅醚或电解质乳剂, 经混合、脱水成型后, 再干燥或蒸汽养护, 使硅钙材料整体憎水化[4]。但由于压力成型时, 憎水剂流失较多, 会降低憎水效果, 而且成本过高。

为提高硅钙材料整体憎水效果, 在混凝土掺加载体流化剂[5]的启发下, 研究采用"载体"法实施整体憎水化。实质是先以载体吸附憎水剂, 再将载体掺入坯体中, 载体在高压蒸养过程中, 同周围物质发生反应, 憎水剂逐渐释放, 并均匀分布于坯体中。这样憎水剂不会流失, 可以保持较高的憎水效果, 比较完满地解决了硅钙材料整体憎水化问题, 而且成本较低, 称为"全憎水化"。硅钙材料全憎水化的工艺过程如图 1 所示。

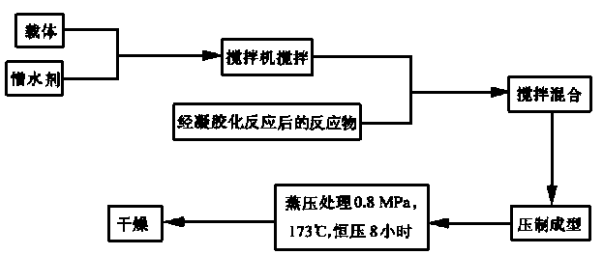


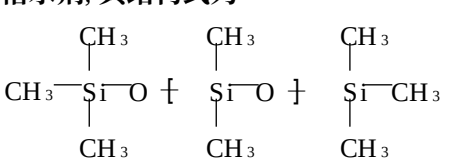
图 1　硅钙材料全憎水化工艺流程

Fig. 1　Process of fully water-repellent treatment

1　全憎水硅钙材料的研制

1.1　载体与憎水剂的选择

有机硅憎水剂的理化性能, 远优于一般金属皂类或其它种类的憎水剂。另外, 考虑强碱性憎水剂对硅钙制品性能会有不良的影响。因此选用二甲基硅油作为憎水剂, 其结构式为



外观——无机械杂质, 系无色透明油状液体, 凝固点低于 50℃, 闪点高于 300℃。

粘度——是目前最常用的指标。因为粘度愈低, 表面张力愈小, 表面活性愈高, 与粒子愈易结合, 防水性能就愈好。但低粘度硅油一般价格较高。因此, 宜选用粘度适中的硅油。

控制其它工艺条件不变, 用粘度分别为 0.1、0.3、0.5 和 0.7 Pa·s 的硅油进行综合实验。由图 2 可见, 随硅油粘度的增加, 制品吸水率略有增加, 根据上述讨论和实验结果, 选粘度为 0.5 Pa·s 的硅油。

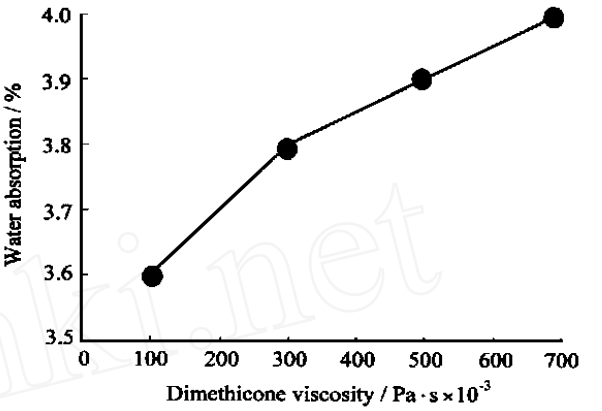


图 2　硅油粘度对全憎水硅钙材料憎水性的影响

Fig. 2　Influence of the dimethicone viscosity on the hydrophobicity of calcium silicate=

对憎水剂的载体, 有三个要求: (1) 应具有较大的吸附能力; (2) 内部孔径较大, 能容纳憎水分子; (3) 具有一定的活性, 以便在高压蒸养过程中发生反应。根据这些要求, 选用浙江嵊县硅藻土作为载体。其主要矿物为蛋白石($SiO_2 \cdot H_2O$), 其余为与蛋白石共生的杂质矿物: 粘土矿物(如蒙脱石、伊利石、水云母及高岭土等)、石英、长石、碳酸盐及火山灰等, 其化学成分主要为 SiO_2, 其次是少量 Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O、Na_2O 及有机杂质。形成硅藻土的生物种属主要为冰岛直链藻、圆筛藻和蛛网藻。它具有特殊的孔结构(图 3)、孔体积、比表面积及主要孔半径都比较大。从(图 4)扫描电镜照片可见, 硅壳上的粗孔多呈规则排列, 另有大量微孔。平均粒径是衡量其作用的一个重要指标, 平均粒径愈

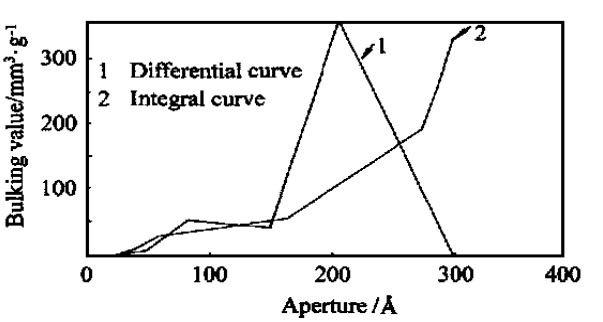


图 3　硅藻土微孔分布曲线

Fig. 3　Pore size distribution of the diatomite

小, 比表面积愈大, 吸附性就愈好; 但平均粒径过小, 一方面, 生产成本增大, 另一方面也可能破坏其内部的孔结构, 因此宜选用适当的平均粒径。

控制其它工艺条件不变, 用平均粒径分别为

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

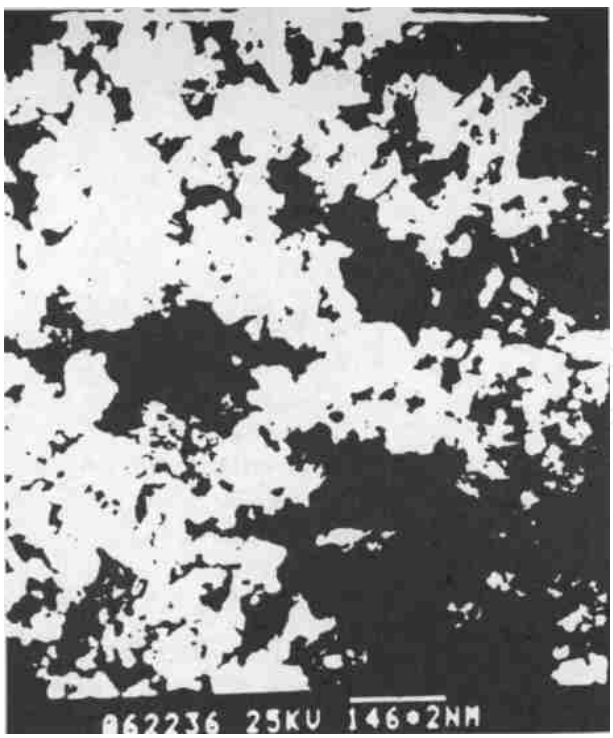


图 4　硅藻土扫描电镜图

Fig. 4　SEM of the diatomite

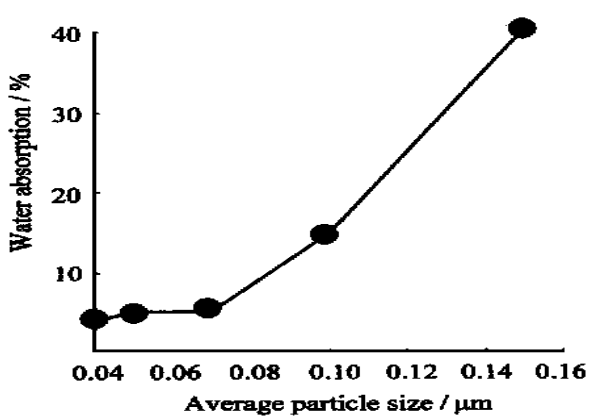


图 5　硅藻土的细度对全憎水硅钙材料憎水性的影响

Fig. 5　Influence of the average particle size of diatomite on the hydrophobicity of calcium silicate

40、53.2、76.4、101.2 和 150 μm 的硅藻土作为载体进行实验, 并测定其吸水率。结果(如图 5 所示)表明: 平均粒径小于 76.4 μm 时, 吸水率较小; 大于此值时, 吸水率急剧上升, 可能是平均粒径在该值附近时, 憎水剂刚好被完全吸附, 因此硅藻土的平均粒径选为 76.4 μm。

1.2　载体与憎水剂掺量的确定

载体掺量过高导致制品容重增大, 掺量过低不能满足全憎水化的需要。

当实验条件不变, 控制载体对凝胶化反应物的重量比分别为 0.05、0.08、0.10、0.12、0.15 时, 制品的性能如表 1。由该表可以看出, 当载体的量较小(0.05, 0.08)时, 产品的吸水率较大, 当载体和反应物的比值提高到 0.12～0.15 时, 制品容重过大。根据以上测试结果, 载体和凝胶化反应物的重量比确定为 0.10。

表 1　载体/凝胶化反应物对全憎水硅钙材料性能的影响

Table 1　Influence of carrier/gelatinization reactants ratio on the properties of fully water-repellent calcium silicate

载体/凝胶化反应物	容重 / kg·m^{-3}	抗压强度 / MPa	吸水率 / %
0.05	210	0.69	28
0.08	213	0.67	10.9
0.10	218	0.69	3.7
0.12	224	0.68	3.4
0.15	237	0.70	2.9

憎水剂的掺量对制品憎水性有决定性的影响。憎水剂掺量过低, 则产品的憎水性较差, 过高则造成不必要的浪费。

控制其它实验条件不变, 憎水剂对载体的比值分别为 0.30、0.35、0.40、0.45 和 0.50, 测试制品憎水性的变化, 结果如图 6, 表明该比值为 0.40～0.50 为最佳。

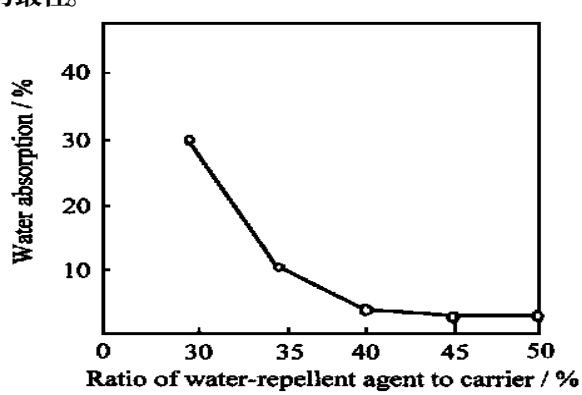


图 6　憎水剂/载体比值对全憎水硅钙材料憎水性的影响

Fig. 6　Influence of water-repellent/carrier ratio on the hydrophobicity of calcium silicate

2　全憎水硅钙材料的性能

用平均粒径为 76.4 μm 的嵊县硅藻土作为载体, 粘度为 0.5 Pa·s 的二甲基硅油作为憎水剂, 选择前述最适宜的条件制备全憎水硅钙制品, 即载体对凝胶化反应物的比值为 0.10, 憎水剂对载体的比

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

值为 0.4; 制品的性能如下:

表 2　全憎水硅钙材料同普通硅钙材料的性能比较

Table 2　Properties comparison of fully water-repellent and ordinary calcium silicate materials

硅钙材料种类	容重 /kg·m^{-3}	抗折强度 /MPa	抗压强度 /MPa	导热系数 (75±5℃)/W·(m·K)$^{-1}$	热收缩 /%	吸水率 /%
全憎水	215	0.31	0.67	0.0616	<2	3.9
普通	208	0.30	0.69	0.0602	<2	330

2.1　吸水率

由表 2 可见, 全憎水硅钙制品的吸水率远低于一般的产品, 仅约为后者的 1%, 其它性能基本相同。

2.2　隔热性

将全憎水硅钙制品分别放置在 100℃、200℃、300℃和 350℃的恒温条件下 2h, 测定各自的吸水率, 结果(表 3)表明: 温度低于 300℃时, 吸水率基本不变; 温度高于 350℃时, 将失去憎水性。主要因为二甲基硅油的闪点为 300℃, 350℃使二甲基硅油分解, 丧失憎水功能。通常, 硅钙材料导热系数低, 隔热性能好。实际上, 离高温管道相当远的硅钙隔热材料的外表面, 很难达到 300℃, 因此在全憎水硅钙材料的外表面, 隔热性能基本不受影响, 而结构使用时需要憎水性的正是该表面, 所以全憎水硅钙材料的隔热保温性能并不影响其应用。

表 3　全憎水硅钙材料的耐热性

Table 3　Thermal stability of fully water-repellent calcium silicate

温度 /℃	常温	100	200	300	350
吸水率 /%	3.9	3.9	3.9	3.9	330

3　全憎水化的机理

有机硅树脂具有立体网状结构, 与 SiO_2 晶体结构十分相似, 均具有硅氧键。这种结构使有机硅对含硅氧键的无机矿物有极强的亲合性。

本研究中, 蒸压载体时发生反应, 二甲基硅油释放, 并均匀分布于硅钙制品的各部分。硅钙制品中主要有三种物相: 未反应的 SiO_2 粒子, 托贝莫莱石粒子和 CHS(I)粒子。这三种物相均含有硅氧键, 二甲基硅油分子在它们的表面定向分布, 二甲基硅油分子的 Si 基在里面, 而憎水的甲基团伸向外面, 这样就在毛细孔壁表面形成了一层憎水薄膜, 与水的浸润角在 90～180°之间, 由于毛细管张力的作用, 水不能渗入毛细管。

4　效益及应用前景分析

本研究中, 憎水硅钙材料是一种性能优良的全憎水硅钙材料, 它具有全憎水性, 同时具有一般硅钙材料全部优异性能。应用这类硅钙材料能带来重大的技术优势、经济效益与社会效益。例如: 全憎水硅钙材料使保温管道结构不必采取防水措施, 可提高施工速度、降低成本。这种材料用于地下管道保温时, 管道可以直接埋设于地下, 不必挖管沟, 施工方便, 造价降低。全憎水硅钙材料也能代替玻璃纤维用作保冷材料, 使售价降低一半。

参　考　文　献

[1] 瞿镇华, 莫松涛. 我国硅酸钙绝热制品行业的现状调查[J]. 硅酸盐建筑制品, 1988, 16(1): 14～17.

[2] 水电部标准. SDGJ-59-84 火力发电厂热力设备和管道保温材料技术设计规范[S]. 1984.

[3] 水口 隆, 俊藤阳功. 防水シート付硅酸カルシウム板[R]. 日本国特许厅(JP), 公开特许公报(A), 昭 60-247553, 昭和 60 年(1985) 12 月 7 日公开.

[4] Process for producing water-repelling calcium silicate molding [P]. 世界专利: WO 82/02546, Int Publication Date: 5 August 1982.

[5] 冯乃谦, 李桂芝. 控制混凝土塌落度损失的载体流化剂[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(4): 289～295.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net