

## 水玻璃的贮存和组分的变化

王 鹏\* 杨宇翔 黄孟健 陈荣三

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

本文采用三甲基硅烷化-气相色谱法(简称 TMS-GC 法), 利用有机单活性基团( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ ) 与水玻璃中硅酸离子活性端基 ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  或  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ) 反应, 使之变成惰性端基 ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 以防止硅酸的聚合, 从而测得了水玻璃中硅酸物种的真实分布。实验结果表明: 水玻璃是单硅、二硅、三硅等硅酸的混合物, 在放置过程中, 其组分发生改变, 单硅的含量降低, 聚硅的含量升降不一, 其变化情况与水玻璃的模数 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  的摩尔数之比) 以及浓度 (以  $\text{SiO}_2\%$  计) 等因素密切相关。

关键词: 水玻璃 基本组分 TMS-GC 法

### 引 言

水玻璃自问世以来已有 300 多年的历史, 应用十分广泛, 是重要的工业原料。然而, 由于水玻璃的组分十分复杂, 且在放置过程中, 自身的聚合和解聚作用使得其组分、结构和性能不断发生改变, 这给研究工作带来一定的困难。随着三甲基硅烷化方法和新的物理测试技术的发展和运用, 水玻璃的研究工作进入了崭新的阶段。本文在 Lentz<sup>[1]</sup> 的基础上进行了成功的改进, 证明了水玻璃在放置过程中其组分的改变, 这对水玻璃化学的基础理论探讨和实际应用将具有重要意义。

### 实 验

#### 一. 试剂

六甲基二硅醚 (>99%), 丙酮 (A.R.), 正十四烷 (G.R.), Amberlyst-15 阳离子树脂(美国), 盐酸 (A.R.) NaOH (A.R.), 硅胶-H (色层用), 聚丙烯酰胺 (C.P.) 橄榄石 ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  含量 88.0%)。

#### 二. 主要仪器

SC-6 型气相色谱仪(四川分析仪器厂), H6605 超声清洗机 (无锡超声电子设备厂), 记录仪 (上海大华仪表厂)。

#### 三. 实验方法及其步骤

1. 水玻璃的配制: 各试剂的用量见表 1。

配制方法: 用 500ml 烧杯称取一定量 NaOH, 量入蒸馏水, 搅拌溶解, 加热煮沸, 稍冷后慢慢加入一定量硅胶, 边加边搅拌, 并加热使其全部溶解, 此时溶液应变得透明, 再加入 1 克聚丙烯酰胺 (以阻缓水玻璃组分的改变<sup>[2,3]</sup>), 加热回流 1 小时, 冷却后置于塑料瓶中, 在

本文于1991年6月23日收到。

\* 盐城师专化学系。

室温下密封存放备用。

表 1 配制水玻璃溶液试剂的用量

Table 1 Amount of Reagent Needed for Water Glass Solution

| serial number                     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| concentration(SiO <sub>2</sub> %) | 15%   |       |       |       | 25%   |       |       |       | 30%   |       |
| molar ratio                       | 1.6   | 2.4   | 3.3   | 3.8   | 1.6   | 2.4   | 3.3   | 3.8   | 1.6   | 2.4   |
| silica gel(g)                     | 45.0  |       |       |       | 75.0  |       |       |       | 90.0  |       |
| NaOH (g)                          | 37.5  | 25.0  | 18.2  | 15.8  | 62.5  | 41.6  | 30.3  | 26.3  | 75.0  | 50.0  |
| distilled water(ml)               | 217.5 | 230.0 | 236.8 | 239.2 | 162.5 | 183.4 | 194.7 | 198.7 | 135.0 | 160.0 |

2.水玻璃溶液的硅烷化: 将刚配制的 5~8<sup>#</sup>、放置了一个月的 1~10<sup>#</sup>及放置了二个月的 5~8<sup>#</sup>水玻璃分别稀释至 0.85mol·l<sup>-1</sup>, 稀释后立即进行硅烷化, 方法如下:

9mlHCl:H<sub>2</sub>O(2:1)+15ml 丙酮+8.75ml 六甲基二硅醚+1.25ml 内标 (2克正十四烷用六甲基二硅醚稀释至 50ml) → 搅拌 30min → 加入 10ml 0.85mol·l<sup>-1</sup> 水玻璃试液 → 搅拌 90min → 水洗三次 (每次用 30ml 蒸馏水) 并分离 → 在上层有机相中加入 2 克 Amberlyst-15 树脂, 超声 1 小时 → 滤去树脂 → 硅烷化衍生物。

3.橄榄石标样硅烷化: 将橄榄石磨成粉末, 称取 2.2544 克 (含 Si 8.41 毫摩尔), 同上法进行硅烷化。要搅拌至标样全部溶解, 约需 4~5 小时。

4.色谱分析: 将硅烷化衍生物在 SC-6 型气相色谱仪上进行色谱分析。气相色谱采用不锈钢柱 (Φ3mm×3m) 充填含固定相 SE-30 3% 的 Chromosorb GAW DMCS-treated 80~100mesh, 程序升温, 用氢火焰检测器 (FID) 检测。

## 结果处理及讨论

### 一. 水玻璃中各硅酸物种的定性鉴别

经色谱分析我们得到了若干张色谱图。以图 1 为例 (峰号、名称等见表 2)。为节省篇幅, 余图从略。

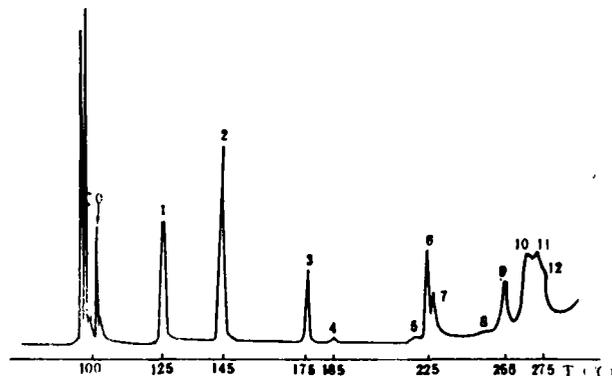


图 1 10<sup>#</sup>试样硅烷化衍生物图(模数 2,4)

Fig.1 Chromatogram of trimethylsilyl derivatives (sample 10<sup>#</sup>, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2.4)

对这些峰的定性鉴定, 在无各种硅烷化衍生物纯品的情况下, 通常采用色质联用法, 本

文根据 Grazo<sup>(4)</sup> 等工作, 从各硅烷化衍生物有一定的保留值这一规律, 对照混合硅烷化衍生物色谱图<sup>(4)</sup>, 结合我们以前的工作<sup>(5)</sup> 和本文的色谱条件来鉴别的。结果见表 2。

表 2 硅烷化衍生物色谱峰定性结果

Table 2 Qualitative Results of Chromatography Peaks of Trimethylsilyl Derivatives

| peak number | retain times(s) | corresponding temperature(°C) | peak name         | simplified symbol of structure    | molecular weight(M <sub>i</sub> ) |
|-------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0           | 150             | 100                           | solvent           |                                   |                                   |
| 1           | 525             | 125                           | mono-             | QM <sub>4</sub>                   | 384                               |
| 2           | 825             | 145                           | internal standard | N <sub>14</sub>                   | 198.4                             |
| 3           | 1275            | 175                           | di-               | Q <sub>2</sub> M <sub>6</sub>     | 606                               |
| 4           | 1425            | 185                           | cyclo tri-        | Q <sub>3</sub> M <sub>6</sub>     | 666                               |
| 5           | 1980            | 222                           | cyclo tetra-      | Q <sub>4</sub> M <sub>8</sub>     | 888                               |
| 6           | 2025            | 225                           | linear tri-       | Q <sub>3</sub> M <sub>8</sub>     | 828                               |
| 7           | 2100            | 230                           | cyclo octa-       | Q <sub>8</sub> M <sub>8</sub>     | 1128                              |
| 8           | 2325            | 245                           | cyclo hepta-      | Q <sub>7</sub> M <sub>10</sub>    | 1230                              |
| 9           | 2470            | 255                           | cyclo deca-       | Q <sub>10</sub> M <sub>10</sub>   | 1410                              |
| 10          | 2620            | 265                           | cyclo hexa-       | Q <sub>6</sub> M <sub>10(a)</sub> | 1170                              |
| 11          | 2695            | 270                           | cyclo hexa-       | Q <sub>6</sub> M <sub>10(b)</sub> | 1170                              |
| 12          | 2770            | 275                           | linear tetra-     | Q <sub>4</sub> M <sub>10</sub>    | 1050                              |

Note: Q represents [SiO<sub>4</sub><sup>-2</sup>], M represents [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-2</sup>], N<sub>14</sub> represents tetradecane.

## 二. 各硅酸物种的定量分析

1. 计算方法: 采用正十四烷内标法。根据峰面积与组分含量成正比的原理:

$$\begin{cases} C_s = f_s \cdot A_s \\ C_i = f_i \cdot A_i \end{cases} \quad (1)$$

式中  $C_s$  和  $C_i$  分别为内标和被测组分的摩尔浓度,  $A_s$  和  $A_i$  为峰面积。取  $f_s = 1$ , 则相对校正因子  $f_i = C_i \cdot A_s / C_s \cdot A_i$ , 摩尔校正因子  $F_i = 1 / f_i$ , 其值可由标样(橄榄石)的色谱图求出。根据摩尔校正因子与三甲基硅基的数目之比为一固定值<sup>(6,7)</sup>, 从而求得其他各硅烷化衍生物的摩尔校正因子。由  $F_i = 1 / f_i$ ,  $C_s = W_{N14} / M_{N14}$ ,  $C_i = W_i / M_i$  得:

$$W_i / M_i = (A_i / A_s) \cdot 1 / F_i \cdot (W_{N14} / M_{N14}) \quad (2)$$

式中  $W_i$  和  $M_i$  分别为被测组份的重量和分子量,  $W_{N14}$  和  $M_{N14}$  分别为内标的重量和分子量。

本实验中,  $W_{N14} = \frac{1.25}{50} \times 2 = 0.05g = 50mg$ ,  $M_{N14} = 198.4$ , 令  $A_s = 100\%$ , 则

$$W_i / M_i = (A_i / 100\%) \cdot 1 / F_i \cdot (50 / 198.4) = (A_i / F_i) \times 0.25 \quad (3)$$

又 10ml 试液中 Si 的毫摩尔数为:  $10 \times 0.85 = 8.5$  毫摩尔, 所以组份 i 的摩尔百分含量 (P) 为:

$$P\% = (A_i / F_i) \times 0.25 + 8.5 \times 100\% = (2.94 A_i / F_i)\% \quad (4)$$

将实验测得的  $A_i$  和  $F_i$  的值代入(4)式, 即可求出每个水玻璃试样中各硅酸物种的含量(见表 3)。

表 3 试样中各组分的含量

Table 3 Contents of Species in Sample

| sample                   |               |               | contents of composition i |       |       |            |              |             |             |              |             |                 |                 |               | $\Sigma i$ |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------------------|-------|-------|------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|------------|
| species                  | serial number | concentration | mole ratio                | mono- | di-   | cyclo tri- | cyclo tetra- | linear tri- | cyclo octa- | cyclo hepta- | cyclo deca- | cyclo hexa- (a) | cyclo hexa- (b) | linear tetra- |            |
| having made up just time | 5             | 25%           | 1.6                       | 50.82 | 9.62  | △          | △            | 9.03        | 1.47        | △            | 4.57        | 0.49            | 2.29            | △             | 78.29      |
|                          | 6             |               | 2.4                       | 46.62 | 8.82  | △          | △            | 8.19        | 0.84        | △            | 6.86        | 2.94            | 0.98            | /             | 75.25      |
|                          | 7             |               | 3.3                       | 39.48 | 5.88  | △          | △            | 3.36        | 1.05        | △            | 4.08        | 1.31            | 1.31            | △             | 56.47      |
|                          | 8             |               | 3.8                       | 36.12 | 6.15  | △          | △            | 3.78        | 1.26        | △            | 3.43        | 0.98            | 0.98            | /             | 52.70      |
| laying up for one month  | 1             | 15%           | 1.6                       | 45.36 | 11.22 | △          | △            | 10.50       | 0.84        | △            | 7.51        | 0.65            | 2.45            | /             | 76.53      |
|                          | 2             |               | 2.4                       | 44.10 | 7.75  | △          | △            | 10.08       | 1.68        | △            | 7.84        | 0.82            | 2.29            | /             | 74.56      |
|                          | 3*            |               | 3.3                       | 39.06 | 5.08  | /          | /            | 1.47        | 0.42        | /            | 0.33        | 0.49            | 0.33            | △             | 47.18*     |
|                          | 4             |               | 3.8                       | 35.70 | 6.15  | /          | /            | 2.52        | 1.68        | /            | 0.98        | 1.96            | 1.31            | /             | 50.66      |
|                          | 5             | 25%           | 1.6                       | 43.68 | 10.69 | △          | △            | 9.24        | 2.52        | △            | 7.84        | 1.96            | 0.65            | /             | 76.58      |
|                          | 6             |               | 2.4                       | 38.22 | 8.55  | △          | △            | 8.61        | 0.84        | △            | 7.35        | 0.65            | 3.76            | △             | 67.98      |
|                          | 7             |               | 3.3                       | 37.80 | 5.88  | △          | △            | 3.78        | 1.05        | △            | 4.41        | 1.31            | 1.31            | /             | 55.54      |
|                          | 8             |               | 3.8                       | 35.28 | 3.21  | △          | △            | 1.68        | 0.63        | △            | 1.96        | 0.65            | 0.65            | /             | 44.06      |
|                          | 9             | 30%           | 1.6                       | 42.00 | 10.96 | △          | △            | 12.39       | 0.84        | △            | 8.82        | 1.47            | 2.29            | △             | 78.77      |
|                          | 10            |               | 2.4                       | 35.28 | 10.69 | △          | △            | 9.24        | 1.26        | △            | 9.80        | 1.31            | 1.31            | △             | 68.89      |
| two month                | 5             | 25%           | 1.6                       | 39.48 | 14.43 | △          | △            | 7.98        | 1.26        | △            | 5.06        | 0.49            | 0.49            | △             | 69.19      |
|                          | 6             |               | 2.4                       | 39.06 | 8.02  | △          | △            | 6.93        | 1.05        | △            | 7.68        | 1.63            | 1.63            | △             | 66.00      |
|                          | 7             |               | 3.3                       | 37.38 | 5.08  | △          | △            | 3.15        | 0.84        | △            | 3.59        | 0.65            | 1.14            | △             | 51.83      |
|                          | 8             |               | 3.8                       | 33.18 | 3.74  | △          | △            | 2.31        | 0.84        | △            | 2.29        | 0.65            | 0.65            | △             | 43.66      |

note: △ represents contents < 0.16%, \* represents unverified peak found in 3<sup>st</sup> sample Fig., but uneffected main peak verifying, only the results were some lower.

2. 结果分析: 从表 2 和表 3 可以看出:

(1) 水玻璃是一种硅酸物种的混合物。在本实验所试条件下, 水玻璃中存在着单硅、链二、链三、链四、环三、环四、环六、环七、环八和环十等聚硅酸阴离子, 这些物种相互制约, 共存于一个介稳的平衡体系中。各硅酸物种的含量大致有如下顺序: 单硅 > 链二 > 链三 > 环十 > 环六(a)+(b) > 环八 > 环三、环四、环七和链四。由于环三、环四、环七以及个别试样中检测到的链四的峰都比较小, 故没有作定量计算。另外, 各硅烷化衍生物的沸点也很有规律, 从单硅 → 链二 → 链三 → 链四, 硅原子数每增加 1, 沸点温度大约升高 50℃ 左右, 环状硅则相差 30~10℃ 不等, 环六(a)和环六(b)相差更小, 在很多图谱中以相同的峰面积出现, 但在有些图谱中则难以分开, 因为这是一对同分异构体<sup>(4)</sup>。

为了便于下面的讨论, 我们将水玻璃中的聚硅(硅化学中有把单硅称为单聚, 它类属低

聚。而本文所说的聚硅则不包括单硅。) 组分, 按照硅烷化衍生物沸点的高低分成三个档次: 沸点  $< 220^{\circ}\text{C}$  的称之为聚 (I);  $220 \sim 270^{\circ}\text{C}$  之间的称之为聚 (II);  $> 270^{\circ}\text{C}$  的称之为聚 (III)。

(2) 水玻璃的模数和浓度对其组分的影响。当模数 ( $> 3.3$ ) 和浓度 ( $> 25\%$ ) 较高时, (I) 中所说的次序有所改变, 这时环十  $>$  链三。当浓度一定时, 随着模数的增大, 单硅和聚 (I) 的含量均有所下降, 前者变化较明显, 后者变化不大, 从总的变化量来看, 聚 (I)、聚 (II) 之和略有上升。这是因为模数增大,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量相对减少, 溶液 pH 值下降, 单硅酸容易发生聚合反应<sup>(8)</sup>。当模数一定时, 随着浓度的增加, 单硅的含量下降, 聚 (I)、聚 (II) 硅的含量增加。这可能是因为水玻璃中  $\text{SiO}_2$  浓度增加以后, 单硅酸分子之间的碰撞机会增多, 使更多的单硅酸分子发生聚合, 导致聚 (I)、聚 (II) 硅的总量增加。由此也可以推测, 稀释能使聚硅发生解聚, 使单硅的含量增加, 当浓度和模数较高时, 其影响可能更加突出。本文在将水玻璃试样稀释至  $0.85\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 立即进行硅烷化, 原因也正在于此。对水玻璃组分的变化情况, 在这以前本实验室曾用比色法研究过, 得出在高浓度及高模数的水玻璃中, 单硅的含量随放置时间的延长而升高的结论, 这是因为在实验中稀释了 50 倍, 远比本文稀释 10 倍大得多, 硅酸解聚的程度大; 且比色操作的时间又足够长的缘故。诚然, 本文在硅烷化过程中, 加入盐酸对硅酸的聚合可能有促进, 但超声又具有解聚作用<sup>(2)</sup>。考虑上述的诸因素。我们认为由本文得出的结果与水玻璃的实际组分更为接近。综合增大水玻璃的浓度和模数两方面的因素, 均有利于单硅及聚 (I)、聚 (II) 硅的进一步聚合, 其聚合方式有以下几种: (a) 单硅-单硅; (b) 单硅-聚 (I); (c) 单硅-聚 (II); (d) 聚 (I)-聚 (I); (e) 聚 (I)-聚 (II); (f) 聚 (II)-聚 (II) 等, 这是参照文献[6]的观点。

(3) 水玻璃溶液放置后组分的改变。水玻璃放置一个月后, 模数  $< 3.3$  时, 单硅的含量明显减少, 聚 (I)、聚 (II) 硅的总量有所上升, 根据分子间碰撞几率以及分子间反应所需克服的位阻的大小, 这时聚合反应进行的程度应为 (a)  $>$  (b)  $>$  (c)、(d)、(e)、(f) 等; 当模数  $> 3.3$  时, 单硅变化不大 (略有下降), 聚 (I)、聚 (II) 硅的总量明显减少, 这是由于此时体系中单硅的相对含量较低, 聚 (I)、聚 (II) 硅的聚合反应占了上风。放置两个月后, 单硅、聚 (I)、聚 (II) 硅的含量均有所下降, 但下降的幅度较小。总之, 随着放置时间的延长, 平衡体系将朝着生成聚 (III) 即高聚物的方向移动, 且模数越高, 移动速度越快。

从实验结果还可以看出, 由本文测得的各硅烷化衍生物中, 单硅、聚 (I)、聚 (II) 硅的摩尔百分含量只占试样中含硅总量的 60~70% 左右, 模数高的还要低些, 这大概是因为水玻璃在配制过程中、或者是在硅烷化过程中, 部分聚合形成了高聚物<sup>(6,9)</sup>, 其沸点超出了本文仪器的检测范围, 不过这并不影响我们上面的讨论。对那些较高沸点的硅烷化衍生物, 则还可以用液相色谱、凝胶色谱、红外光谱等手段进行检测和研究。

## 参 考 文 献

- [1] Lentz, C.W., *Inorg. Chem.*, **3**, 574(1964).  
[2] Кыхый, Д.М., *Лит. И произв.*, (8), 10-11(1980).  
[3] Ronsch, E., *Giessereifchnik, Heft*, 348-351(1981).  
[4] Grazo, G. et al., *J. Chromatog.*, **169**, 173-9(1976).  
[5] 陈荣三、杨宇翔等, *无机化学学报*, **7**(1), 93-7(1991).  
[6] Grazo, G. et al., *J. Chromatog.*, **167**, 321-36(1978).  
[7] Shimono, T. et al., *J. Chromatog.*, **205**, 49-56(1981).  
[8] 王金岷、陈荣三等, *化学学报*, **42**(4), 308(1984).  
[9] Iler, R.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96-113(1982).

## WATER GLASS 'S STORAGE AND ITS CHANGEMENT OF COMPONENT

Wang Peng    Yang Yuxiang    Huang Mengjian    Chen Rongsan

(*Coordination Chemistry Institute,*

*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

In the paper, the real distribution of silicic acid species in water glass has been determined by use of Trimethylsilyl-Gas-Chromatography. In this process, the ionic active terminal group of silicic acid( $\equiv \text{Si-OH}$ , or  $\equiv \text{Si-O}^-$ ) in water glass reacted with organic monoactive group( $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ ) to transform into inert terminal group ( $\equiv \text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) in order to prevent silicic acid from polymerizing. The results showed that water glass was the mixture of monosilicic acid, disilicic acid, trisilicic acid and the other polysilicic acids. Its species and structure would change during the storage time, the content of monosilicic acid decreased, but that of the other polysilicic acid changed indefinitely, there was the closely relationship between its situation of changement and  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  mole ratio and concentration of water glass.

**Keywords:**    water glass    basic component    TMS-GC method