

聚羧酸类超塑化剂分子结构对石膏分散性能的影响*

傅乐峰 邓最亮 张毅 郑柏存 于建国**

(华东理工大学资源与环境工程学院 上海 200237)

摘要 研究了甲基丙烯酸-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(MAA-MPEGMA)、甲基丙烯酸-烯丙基聚乙二醇醚(MAA-APEG)、丙烯酸-烯丙基聚乙二醇醚(AA-APEG)三类梳形聚羧酸类接枝共聚物以及丙烯酸均聚物(PAA)对石膏粉体分散性能和凝结时间的影响。聚合物侧链长度越短、分子量越小、电荷密度越高对石膏的分散性能越好,同时凝结时间也越长。其中电荷密度最高的PAA具有最好的分散性能和最长的凝结时间;而接枝共聚物中,侧链长度和主链长度都非常短的共聚物表现出了非常好的分散性能和较长的凝结时间。丙烯酸为锚固基团的共聚物对石膏的分散性能要好于甲基丙烯酸共聚物,而石膏的凝结时间则更长。从表面与界面化学的角度,讨论分析了聚羧酸类超塑化剂(也称为高效减水剂)分子结构对石膏性能影响的吸附分散机理。聚羧酸类超塑化剂对石膏的分散作用主要是通过影响石膏的水化反应和凝结时间来实现的;其分散作用机理与静电斥力效应密切相关而与空间位阻作用关系不大。

关键词 聚羧酸类, 接枝共聚物, 石膏, 吸附, 分散, 超塑化剂

在石膏制品的生产过程中,常常采用减水剂或分散剂来降低用水量,改善石膏基材料的性能,降低生产建筑石膏制品的能耗^[1-4]。国内外对石膏减水剂进行了广泛的研究。主要的研究和应用集中在萘系减水剂^[4-6]。含聚氧乙烯侧链具有梳形结构的聚羧酸类接枝共聚物是一类新型的超塑化剂和减水剂,由于其减水率高、环境友好、不含甲醛等优点,逐渐成为石膏分散剂领域研究的热点^[7-10],并成功应用于石膏浆料的制备^[10,11]。彭家惠等^[7-9]研究了聚羧酸类减水剂在石膏表面的吸附形态、分散稳定作用及分散机理;认为聚羧酸类减水剂主要是通过羧基与钙离子作用“锚固”在石膏表面,分散作用主要是“空间位阻”作用而非“静电斥力”。但是,文献并没有给出聚羧酸类减水剂的具体分子结构信息和特征。总体而言,聚羧酸类减水剂分子结构与石膏分散性能之间的关系尚不清楚;这方面的研究也没有文献报道过。由于聚羧酸类减水剂存在分子结构多样性的特征,因此,在聚合物分子结构特征与性能关系不明晰的前提下,很难确定其对石膏的分散作用机理是“空间位阻”效应还是“静电斥力”效应。

吸附是分散所必须的,而聚合物在颗粒表面的吸附作用与分散剂本身的分子结构有密切关

系。分子结构是聚合物在颗粒表面吸附分散的内在驱动力。因此,从界面化学的角度,研究分子结构对吸附分散性能的影响,具有重要意义。

本课题组^[10]曾开发了用于脱硫石膏板生产的聚羧酸类减水剂,并成功应用于石膏板的生产。在前期工作的基础上,本文系统研究了聚羧酸类超塑化剂的分子结构对脱硫石膏的分散性能和凝结时间的影响,讨论了聚羧酸类超塑化剂对石膏颗粒的分散作用机理。

1 实验部分

1.1 原料

梳形聚羧酸类超塑化剂按照文献[12,13]合成。本文采用的羧酸类共聚物共有3种不同类型,(1)甲基丙烯酸-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯共聚物(MAA-MPEGMA copolymer);(2)丙烯酸-烯丙基聚乙二醇醚共聚物(AA-APEG copolymer);(3)甲基丙烯酸-烯丙基聚乙二醇醚共聚物(MAA-APEG copolymer)。化学结构如图1所示。其中, n 代表侧链中EO的聚合数。

PAA 丙烯酸均聚物,KEP-50,上海凯圳精细化学有限公司提供。GPC测定其重均分子量 M_w 为18000,数均分子量 M_n 为13200。

* 2010-03-18 收稿,2010-04-23 修稿;上海市优秀学科带头人计划项目(项目号 08XD14229)和上海市科技启明星计划项目(项目号 07QB14048)资助;** 通讯联系人,E-mail:jgyu@ecust.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09405

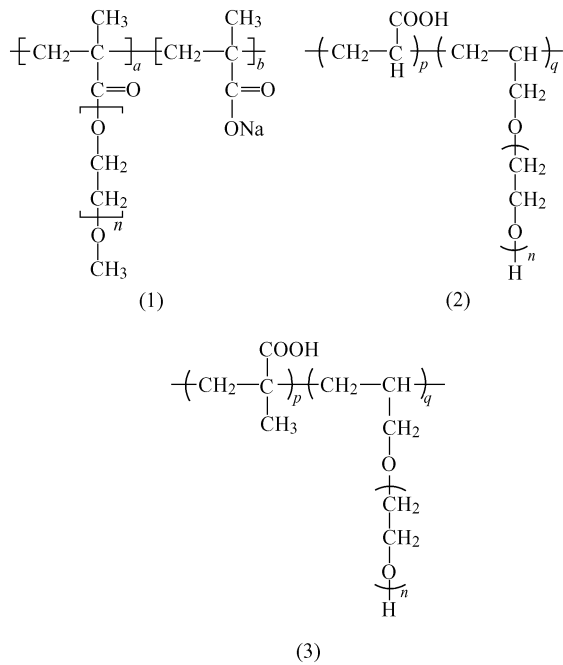


Fig. 1 Chemical structure of polycarboxylate superplastic izers
(1) MAA-MPEGMA copolymer; (2) AA-APEG copolymer;
(3) MAA-APEG copolymer

脱硫石膏粉的颗粒性质如表 1 所示.

Table 1 Particle properties of flue gas desulfurized (FGD) gypsum

Particle distribution (μm)	Medium particle size (μm)	Surface area (cm^2/g)
1. 15 ~ 92. 09	32. 11	1718

1.2 石膏浆体的流动性

石膏浆体的流动性用一定约束体积的浆体在解除约束后水平方向上扩展的平均直径即扩展度 (mm) 来表示. 扩展度大小反映了浆体在水平方向的流动性和变形性. 将浆体装满竖直放置在水平玻璃板表面的标准不锈钢圆筒内, 缓慢提起不锈钢圆筒, 浆体在玻璃板表面呈圆形均匀扩展; 待

浆体停止扩展后, 测定其平均直径. 具体测试方法参照国家标准 GB/T 17669. 4-1999 “建筑石膏净浆物理性能的测定”. 没有特别说明, 分散剂折固掺量为石膏粉质量的 0.05 wt%. 水膏比为 0.65.

1.3 石膏凝结时间测定方法

浆体制备方法依照流动度测试方法, 用水量为标准稠度用水.

1.3.1 初凝时间测试方法 按照 ASTM C266, 用重 300 g, 针尖直径 1 mm 维卡针法测试. 初凝时间为维卡针不能穿透石膏浆体的时间.

1.3.2 终凝时间测定方法 利用硬度计垂直按压浆体表面, 所测表面硬度为 40 时, 则为终凝时间.

凝结时间差为掺加聚合物分散剂的石膏的凝结时间减去不加减水剂的空白石膏的凝结时间.

1.4 凝胶渗透色谱 (GPC) 分析

采用 GPC 方法分析聚合物的分子量、分子量分布、组成以及相对含量. 将聚合物溶于超纯水中, 用 Waters 1515 HPLC SYSTEM 型凝胶渗透色谱仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 聚合物链长对脱硫石膏分散性能的影响

表 2 给出了 AA-APEG 共聚物的物理化学性能及掺加共聚物的脱硫石膏浆体的流动性能. 在相同共聚物掺量下, 脱硫石膏浆体的流动性大小反应了共聚物分散性能的优劣. 聚合物主链长度的计算是假设聚合物主链呈理想的伸展状态. 由于两个相邻碳-碳键 C—C—C 长度为 0.252 nm, 因此, 聚合物主链的长度可以通过每一个共聚物单元的平均长度乘以聚合度 P_n 计算得到. 支链长度的计算是根据 Ohta 等^[14]的研究工作, 即具有螺旋状的 7 个聚氧乙烯单元的长度是 1.95 nm.

Table 2 Physical and chemical properties of AA-APEG copolymers

Sample No.	PEO	AA/APEG	M_n	P_n	Length (nm)		Flow (mm)
					Backbone	Side chain	
PCEGY-10	$n = 50$	10. 3: 1	18000	6. 1	17. 4	13. 9	204
PCEGY-27	$n = 50$	10. 5: 1	20000	6. 6	19. 1	13. 9	192
PCEGY-28	$n = 50$	10. 3: 1	19400	6. 5	18. 5	13. 9	188
PCEGY-23	$n = 27$	5. 6: 1	16500	10. 0	16. 6	7. 5	220
PCEGY-25	$n = 27$	5. 3: 1	17200	10. 6	16. 8	7. 5	211
PCEGY-26	$n = 27$	5. 1: 1	14700	9. 1	14. 0	7. 5	216
PCEGY-30	$n = 9$	1. 9: 1	8700	14. 8	10. 8	2. 5	232
PCEGY-31	$n = 9$	1. 3: 1	7800	14. 2	8. 2	2. 5	229
PCEGY-32	$n = 9$	1. 0: 1	4100	7. 8	3. 9	2. 5	241

从分子结构的角度考虑,表中所列的聚合物可以分为几大类,(I)主链以及侧链长度都比较长,电荷密度高,侧链化程度低.代表的聚合物为 PCEGY-10、PCEGY-27 和 PCEGY-28.(II)主链长度比较长,侧链长度中等.代表的聚合物为 PCEGY-23、PCEGY-25 和 PCEGY-26.(III)主链长度比较短,侧链长度非常短,电荷密度小,侧链化程度高.代表的聚合物为 PCEGY-30、PCEGY-31.(IV)主链长度和侧链长度都非常短,电荷密度小,侧链化程度高.代表的聚合物为 PCEGY-32.

由表可见,聚合物的分子量随着侧链长度的减小而降低.聚合物主链和侧链长度都比较短的共聚物(III、IV结构)表现出对脱硫石膏比较好的分散性能.这种聚合物链长的影响因素,和聚合物分子量有很大的关联,说明共聚物分子量越小,对石膏的分散性能越好.羧酸类共聚物对脱硫石膏的分散与对水泥的分散的规律正好相反.像IV结构的羧酸类共聚物对水泥几乎不具备分散性能.而且,大量的研究已经证实,为了实现对水泥的分散,羧酸类共聚物必须要有一定的链长,特别是要有一定的侧链长度;聚合物也必须达到一定的分子量.说明羧酸类共聚物对脱硫石膏的分散机理与对水泥的分散机理不尽相同,它并不依赖于聚合物分散剂的空间位阻作用来实现石膏颗粒在水中的分散.

具有线形结构的 PAA 丙烯酸均聚物 KEP-50,可以看作是 AA/APEG 摩尔比为 $+\infty$ 的极限情况.其 M_w 为 18000, M_n 为 13200.聚合度 P_n 为 183,聚合物链很长,电荷密度非常高.图 2 给出了 PCEGY-32 梳形共聚物与 PAA 不同混合比例使用时,石膏浆体的流动度变化.石膏浆体流动度随着

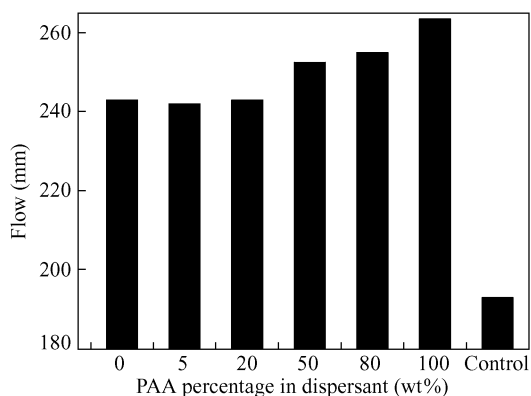


Fig. 2 The correlation between gypsum paste flow and mass ratio of PAA in PCEGY-32 and PAA mixed dispersant Control: without dispersant

聚丙烯酸含量的增加而增加.当只用 KEP-50 为分散剂时,石膏浆体流动度达到 260 mm 以上.

表 3 为不同结构的 MAA-MPEGMA 共聚物对脱硫石膏的分散性能.表中,ESPCE-2 和 PCE-5 具有单一长度的侧链,即侧链 PEG 的长度 PEO 数量 n 分别为 13 和 90;而 ESPCE-1, PCE-1 和 PCE-2 这 3 种共聚物含有两种不同长度的侧链,共聚物结构中两种不同长度侧链的摩尔比为 1:1.对于相同酸酯比的共聚物,对石膏的分散性能随着侧链长度和聚合物分子量的增加而减小.侧链长度比较短、分子量比较小的共聚物(ESPCE-1、ESPCE-2)具有比较好的分散性能;其中电荷密度比较高的 ESPCE-1 分散性能更好一些.而 PCE-5,虽然其侧链长度很长,分子量比较大,但仍然表现出了很好的分散性;显然这是和 PCE-5 的高酸酯比、高电荷密度相关的.

由上述 AA-APEG、PAA、MAA-MPEGMA 3 种不同结构、链长和分子量的聚合物对脱硫石膏的分散性能结果,可以推测聚羧酸类聚电解质对脱硫石膏的分散作用与静电斥力密切相关而与空间位阻作用关系不大.

Table 3 Gypsum paste flow of MAA-MPEGMA copolymers with different chemical structures

Sample No.	PEO	MAA/MPEGMA	M_n	Flow (mm)
ESPCE-2	13	1:1	6100	225
ESPCE-1 ^a	22+9	4:1	7200	242
PCE-1 ^a	22+9	4:1	15100	218
PCE-2 ^b	22+45	4:1	20700	196
PCE-5	90	9:1	33000	244

^aMol ratio of PEG with PEO $n=22$ and PEG with PEO $n=9$ is 1:1;

^bMol ratio of PEG with PEO $n=22$ and PEG with PEO $n=45$ is 1:1.

2.2 羧酸类共聚物主链结构对石膏分散性能的影响

表 4 为烯丙基聚醚 APEG 共聚物中,主链锚固基团对脱硫石膏分散性能的影响.对于具有相同的侧链长度、相近或相同的酸/聚醚单体比例以及相近分子量的 AA-APEG 共聚物和 MAA-APEG 共聚物来说,前者具有更好的石膏分散性能.为进一步阐述主链锚固基团的影响,研究了 MAA-AA-APEG($n=9$)三元共聚物中,脱硫石膏浆体流动度与 AA 占总锚固基团的质量百分含量之间的关系,如图 3 所示.图中,每条曲线具有相近的分子量;上方曲线分子量比较小,在 8000 左右;下方曲线分子量比较大,在 11000 左右.由图可见,随着

三元共聚物中 AA 含量的增加,聚合物对石膏的分散性能增强.说明,AA 较 MAA 作为共聚物的锚固基团,具有对石膏更好的分散性能.另外,再次证明了小分子量的聚合物较大分子量聚合物具有更好的分散性能.

Table 4 Dispersing ability of polymers with different backbone chemical structures

Sample No.	Polymer structure	AA/APEG	M_n	Flow (mm)
PCEGY-30	AA-APEG ($n=9$)	1.9:1	8700	232
PCEGY-31	AA-APEG ($n=9$)	1.3:1	7800	229
PCEGY-32	AA-APEG ($n=9$)	1.0:1	4100	241
PCEGY-33	MAA-APEG ($n=9$)	1.9:1	9400	210
PCEGY-39	MAA-APEG ($n=9$)	1.4:1	8700	221
PCEGY-59	MAA-APEG ($n=9$)	1.0:1	5300	220

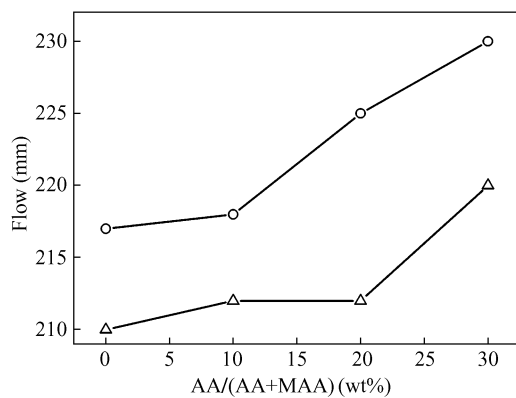


Fig. 3 Dispersing ability of MAA-AA-APEG ($n=9$) terpolymer versus AA/(AA + MAA) mass ratio
○ Low M_n ; △ High M_n

2.3 羧酸类共聚物分子量对石膏分散性能的影响

图 4 是具有相近电荷密度 (MAA/APEG: 1.0 ~ 1.6)、不同分子量的 MAA-APEG ($n=9$) 共聚物对石膏的分散性能.从图上可以看出,共聚物分子量的提高,不利于对石膏粉体的分散.聚合物重均分子量 (M_w) 在 10000 ~ 12000 样品分散性能要明显好于分子量大于 15000 的样品. MAA-APEG 共聚物分子量对石膏分散性能的影响规律与 AA-APEG 和 MAA-MPEGMA 的影响规律非常一致 (见表 2、表 3).

2.4 羧酸类共聚物分子结构对脱硫石膏凝结时间的影响

石膏凝结时间是表征石膏性能的另一重要参数.它会影响石膏的工作性和强度的发展.在建筑石膏的应用过程中,石膏加水拌合与成型之间需要一定的操作时间,因此需要适当延长石膏的凝结时间.而脱硫石膏板生产过程中,从流延成型到

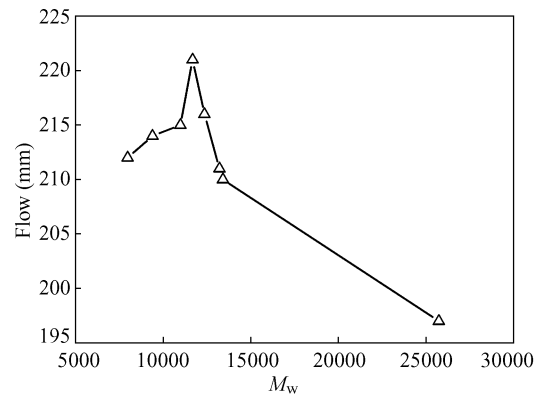


Fig. 4 The correlation between gypsum paste flow and weight-average molecular weight of MAA-APEG ($n=9$) copolymer

切割的时间非常短,要求石膏能够快速硬化^[11].因此,作为减水剂或分散剂来说,不能明显延长石膏的凝结时间.减水剂或分散剂的种类、分子结构都会对石膏的凝结时间产生显著的影响.

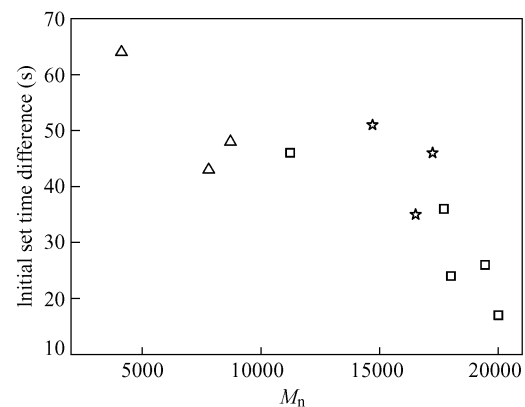


Fig. 5 Influence of molecular weight and side chain length of copolymers on set time of gypsum
□ PEO $n=50$; ☆ PEO $n=27$; △ PEO $n=9$

图 5 为不同侧链长度、不同分子量的 AA-APEG 共聚物的初凝时间差 (加分散剂的石膏浆体的凝结时间与空白石膏浆体凝结时间的差值).由图可知,凝结时间随着分散剂侧链长度、分子量的增加而缩短. PEO 为 9 的短侧链、低分子量的羧酸类共聚物明显延长石膏的凝结时间,具有较强的缓凝作用. M_n 为 4100 的 PCEGY-32 样品,凝结时间延长达到 65 s. 而 PEO 为 50 的长侧链、分子量比较大的羧酸类共聚物凝结时间相对比较短. M_n 为 20000 的 PCEGY-27 样品,缓凝时间仅为 17 s;几乎无缓凝作用.

MAA-MPEGMA 共聚物分子量对石膏浆体凝结时间的影响也有相似的规律,见图 6. PCE-1 和

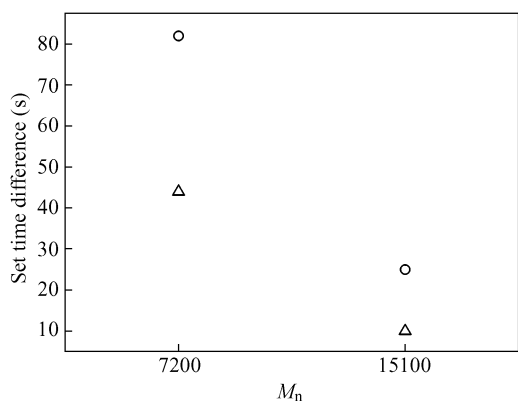


Fig. 6 Influence of molecular weight of MAA-MPEGMA copolymer on set time of gypsum

Δ Initial set time; \circ Final set time

ESPCE-1 具有完全相同的酸酯比和侧链长度,唯一的差别是分子量的不同,即主链的聚合度 P_n 不一样. PCE-1 的 M_n 为 15100,初凝时间仅延长 10 s,终凝时间仅延长 25 s;几乎无缓凝作用. ESPCE-1 的 M_n 仅为 7200,初凝时间延长 44 s,而终凝时

间延长 82 s.

图 7 给出了共聚物锚固基团的种类 (AA 或 MAA) 对石膏浆体凝结时间的影响规律. 图上每组共聚物样品按照相同的聚合工艺和单体比例合成,聚合物的分子量也非常接近. 由图可知,AA 为锚固基团的共聚物明显延长石膏的初、终凝时间;而 MAA 为锚固基团的共聚物对石膏凝结时间的影响则要小得多.

为进一步探讨锚固基团对石膏浆体凝结时间的影响程度,研究了 MAA-AA-APEG ($n=9$) 三元共聚物中,AA 在总锚固基团中的含量对缓凝作用的影响,见图 8. 图中,总的锚固基团与 APEG 的摩尔比为 1.3:1,每条曲线代表的数均分子量 M_n 同图 3,上方曲线数均分子量 M_n 比较小,在 8000 左右;下方曲线分子量比较大,在 11000 左右. 由图可以看出,随着锚固基团中 AA 含量的升高,共聚物的缓凝作用显著增加. 而且,在主链结构单元比例相同时,分子量小的共聚物缓凝作用

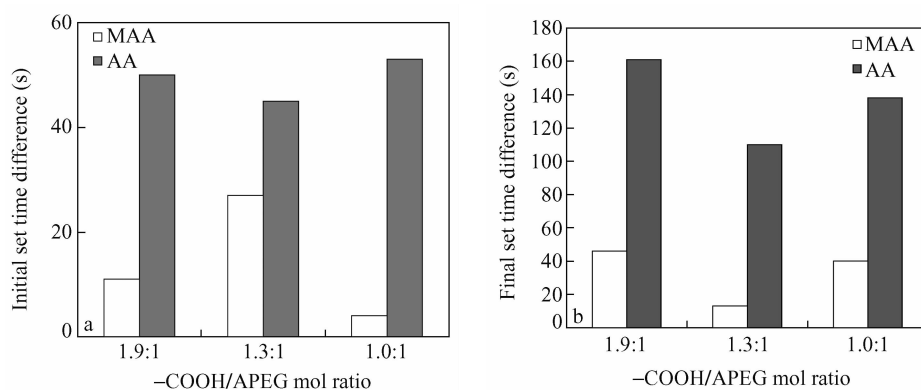


Fig. 7 Influence of anchoring group on set time of gypsum

a) Initial set time; b) Final set time

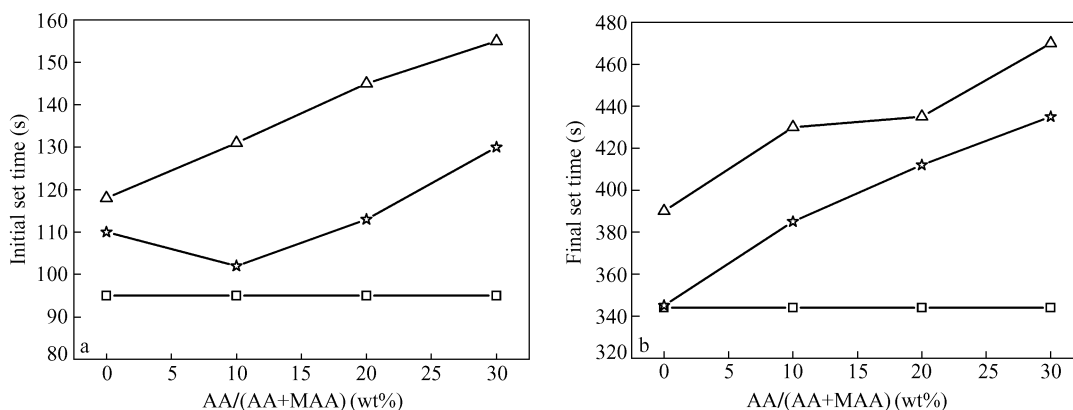


Fig. 8 Initial (a) and final (b) set time of gypsum versus AA/(AA + MAA) mass ratio

□ Control; ☆ High M_n ; Δ Low M_n

比分子量大的聚合物要明显得多。

除了侧链链长、分子量、锚固基团种类会对石膏浆体凝结时间产生影响外,主链中锚固基团的含量即主链结构单元摩尔比也会对石膏浆体凝结时间产生重要影响。图 9 为 MAA-APEG ($n=9$) 共聚物的凝结时间与聚合物结构单元单体摩尔比的关系。共聚物的分子量控制在 8000 ~ 10000 比较相近的范围之内。从图上可以看到,石膏浆体的初、终凝时间的总体变化趋势都是随着主链中锚固基团

含量的增加而延长。但是并不呈现非常好的线性关系,数据点有一定的离散性。这种离散性与分子量的影响有一定的关系,因为在 $-\text{COOH}/\text{APEG}$ 摩尔比相同或相近时,分子量也会对样品的凝结时间产生影响。另外,注意到 MAA 含量最低的共聚物 (MAA/APEG mol 比为 0.73),初凝时间几乎和不掺分散剂的空白石膏一样;而终凝甚至出现了促凝的效果,终凝时间比空白石膏缩短 10 s。

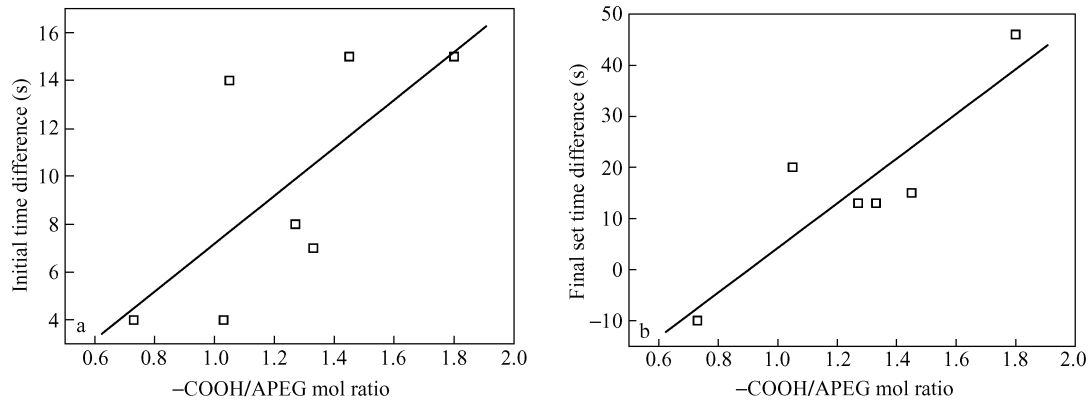


Fig. 9 The correlation between mol ratio of MAA/APEG and set time of initial (a) and final (b) (MAA-APEG ($n=9$) copolymer)

表 5 列出了掺加不同类聚羧酸分散剂石膏浆体的凝结时间。和前面得到的结论一致,MAA-MPEGMA 共聚物系列中,对于相同酸酯比的共聚物,石膏的凝结时间随着侧链长度和聚合物分子量的增加而缩短。加入侧链长度比较短、分子量比较小的共聚物 (ESPCE-1、ESPCE-2),其石膏浆体的凝结时间比较长;其中电荷密度比较高的

ESPCE-1 的凝结时间更长一些。虽然 PCE-5 的侧链长度很长,分子量比较高,但是和 PCE-1、PCE-2 相比,其初、终凝时间仍然要长得多;而具有线性结构的 PAA 分散剂,具有最强的缓凝作用;初凝时间延长 240 s,而终凝时间则延长 1030 s。显然,这是由 PCE-5 和 PAA 非常高的电荷密度所决定的。

Table 5 Effect of structures of copolymers on gypsum set time

Sample No.	Type	PEO	$-\text{COOH}/\text{PEG}$	M_n	Set time difference (s)	
					Initial	Final
ESPCE-2		13	1:1	6100	16	61
ESPCE-1		22 + 9	4:1	7200	44	82
PCE-1	MAA-MPEGMA	22 + 9	4:1	15100	10	25
PCE-2		22 + 45	4:1	20700	5	20
PCE-5		90	9:1	33000	27	54
KEP-50	PAA	0	$+\infty$	13200	240	1030

2.5 讨论分析

前面的研究结果表明,聚合物中的酸含量越高;侧链长度越短;分子量越小,对石膏的分散性能越好,而石膏的凝结时间则越长。从锚固基团的角度考虑,丙烯酸为锚固基团的共聚物,对石膏的分散性能要好于甲基丙烯酸共聚物,而石膏的凝

结时间则更长。

从前面的研究和总结可以看到,聚合物对石膏的分散性能与石膏的硬化凝结时间存在着非常一致的对应关系,而凝结时间又反映了石膏水化反应的进程。也就是说,聚合物对石膏的分散是通过影响石膏的水化反应进程来实现的。共聚物对

石膏水化反应的影响程度取决于共聚物在石膏颗粒表面吸附作用的强弱。羧酸类共聚物在石膏颗粒表面的吸附是一种化学吸附,主要通过分子结构上羧基与 Ca^{2+} 间的螯合作用实现的^[9]。共聚物与石膏颗粒的吸附作用越强,两者结合得就越牢固,水分子与石膏颗粒接触的机会越少,石膏水化反应越缓慢而凝结时间则越长。石膏硬化凝结的速度越慢,浆体流动性保持就越好,因此在混合出机测试时流动度就越大。

聚合物的分子结构特征对石膏性能的影响,可以从吸附特征得到很好的解释。聚合物中的酸含量越高,聚合物链中负电荷密度就越高,和石膏颗粒表面的吸附作用就越强。具有线形结构的 PAA 均聚物,具有最高的电荷密度,因此其具有最长的石膏硬化凝结时间和最好的分散性能。PCE-5 也具有很高的电荷密度,因此其凝结时间也很长,分散性能也比较良好;虽然其分子量比较大,侧链长度比较长。

具有相近酸酯比和相似结构的共聚物,侧链的存在会分散或“屏蔽”电荷,从而使得有效电荷密度降低。侧链长度越长,电荷传递和“屏蔽”的效果越明显,有效电荷密度越低;因此,对石膏颗粒的吸附强度就越弱。Sakai^[15]等通过电荷滴定试验也发现,随着侧链长度的增加,聚羧酸的负电荷密度会降低。从吸附构象来说,短侧链的共聚物可能会以比较“伸展”的方式,以“平躺”的方式吸附在石膏颗粒的表面,因此吸附作用比较强;而含有长侧链的聚合物,其长侧链会对锚固基团的吸附作用产生“空间位阻”,而且长侧链会发生相互缠绕卷曲;从而削弱了与石膏颗粒的吸附作用,在石

膏颗粒表面产生松散吸附。

当共聚物的酸酯比、结构以及侧链长度都比较相近时,分子量小的聚合物就意味着主链的聚合度比较小、链长比较短。从吸附构象来说,主链长度的影响和侧链的影响相类似。聚合物主链比较短,分子结构可能会比较“伸展”以“平躺”的方式吸附在石膏颗粒的表面,吸附作用比较强;而长链的聚合物,聚合物链也会发生相互缠绕卷曲,从而削弱与石膏颗粒的吸附作用。

和锚固基团丙烯酸相比,甲基丙烯酸中的甲基($-\text{CH}_3$)也起到了如侧链相似的分散或“屏蔽”负电荷以及对吸附产生“空间位阻”的作用。因此,从吸附强度来说,丙烯酸为锚固基团的共聚物要强于以甲基丙烯酸为锚固基团的共聚物。

3 结论

聚羧酸类超塑化剂对石膏的分散性能取决于其分子结构。聚合物链中羧酸含量越高(电荷密度越高),对石膏的分散性能越好;而石膏的凝结时间则越长。而具有相近电荷密度的共聚物,侧链长度越短,分子量越小,对石膏的分散性能越好;而石膏的凝结时间则越长。其中电荷密度最高的丙烯酸均聚物 PAA 具有最好的分散性能和最长的凝结时间;而接枝共聚物中,侧链长度和主链长度都非常短的共聚物表现出了非常好的分散性能和较长的凝结时间。丙烯酸为锚固基团的共聚物对石膏的分散性能要好于甲基丙烯酸共聚物,而石膏的凝结时间则更长。聚羧酸类超塑化剂对石膏的分散作用与静电斥力效应密切相关而与空间位阻作用关系不大。

REFERENCES

- 1 Manjit S, Mridul G. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(3): 449 ~ 456
- 2 Sattler H. *Zement-Kalk-Gips International*, 1997, (1): 54 ~ 62
- 3 Teschner A. *Zement-Kalk-Gips International*, 1991, (8): 430 ~ 434
- 4 Peng Jiahui(彭家惠), Zhang Jianxin(张建新), Chen Mingfeng(陈明凤). *Journal of Building Materials(建筑材料学报)*, 2003, (4): 436 ~ 440
- 5 Chen Mingfeng(陈明凤), Peng Jiahui(彭家惠), Wan Tizhi(万体智). *New Building Materials(新型建筑材料)*, 2003, (9): 24 ~ 27
- 6 Sun Tianwen(孙天文). *New Building Materials(新型建筑材料)*, 2000, (1): 30 ~ 32
- 7 Peng Jiahui(彭家惠), Qu Jindong(瞿金东), Zhang Jianxin(张建新), Chen Mingfeng(陈明凤). *Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报)*, 2003, 25(11): 25 ~ 28
- 8 Peng Jiahui(彭家惠), Qu Jindong(瞿金东), Zhang Jianxin(张建新). *Journal of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2003, 31(11): 1031 ~ 1036
- 9 Peng Jiahui(彭家惠), Qu Jindong(瞿金东), Zhang Jianxin(张建新), Chen Mingfeng(陈明凤), Wu Cheping(吴彻平). *Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition)(四川大学学报(工程科学版))*, 2008, 40(1): 91 ~ 95

- 10 Deng Zuiliang(邓最亮), Lin Heng(林珩), Fu Lefeng(傅乐峰). *Gypsum Building Materials(石膏建材)*, 2008, (3): 24 ~ 27
- 11 Unites States Gypsum Company, US patent, C04B, 20060280898A1. 2006-12-14
- 12 Feng Zhongjun(冯中军), Fu Lefeng(傅乐峰), Zheng Baicun(郑柏存). *Chemical Materials for Constreuction(化学建材)*, 2006, 22(2): 39 ~ 42
- 13 Shen Jun(沈军), Fu Lefeng(傅乐峰), Feng Zhongjun(冯中军). *Concrete(混凝土)*, 2005, (6): 61 ~ 64
- 14 Ohta A, Sugiyama T, Uomoto T. Study of dispersing effect of polycarboxylate-based dispersant on fine particles. In: Malhotra V M, ed. Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Nice (France): ACI Publication SP-195, 2000. 211 ~ 227
- 15 Sakai E, Yamada K, Ohta A. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003, (1): 16 ~ 25

EFFECT OF MOLECULAR STRUCTURE OF POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZERS ON GYPSUM DISPERSION

FU Lefeng, DENG Zuiliang, ZHANG Yi, ZHENG Baicun, YU Jianguo

(School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Effects of comb-type polycarboxylate grafted copolymers such as methacrylic acid-methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (MAA-MPEGMA) copolymers, methacrylic acid-polyethylene glycol monoallyl ether (MAA-APEG) copolymers and acrylic acid-polyethylene glycol monoallyl ether (AA-APEG) copolymers and polyacrylic acid (PAA) homopolymer on dispersion of gypsum particles and set time of gypsum slurries were studied. Polymers with short side-chain length, low molecular weight or high density of charge have improved dispersing effects and longer set time. In all polymers studied, PAA homopolymer with highest density of charge has the best dispersing effects and longest set time. Copolymers containing very short length of both side chain and backbone have better dispersion ability and longer set time. And copolymers containing anchoring groups of acrylic acid have better dispersing ability and longer set time than that of copolymers containing anchoring groups of methacrylic acid. Effects of chemical structure on dispersion of gypsum and dispersion-adsorption mechanisms were also explained and discussed from the point of surface and interface chemistry. It shows that the dispersing mechanism of polycarboxylate superplasticizer to gypsum powder is realized through affecting set time and hydration reaction of gypsum with water, and is more like the electrostatic repulsion effect than the steric hindrance.

Keywords Polycarboxylate, Grafted copolymer, Gypsum, Adsorption, Dispersion, Superplasticizer