

文章编号: 1007-9629(2010)05-0589-06

聚羧酸超塑化剂稳定分散石膏浆体的研究

傅乐峰¹, 邓最亮², 张毅², 林珩¹, 郑柏存¹, 杨振乾², 于建国¹

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237;

2. 上海三瑞化学有限公司, 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共聚物(MAA-MPEGMA)、马来酸酐烯丙基聚乙二醇醚共聚物(MA-APEG)、丙烯酸烯丙基聚乙二醇醚共聚物(AA-APEG)这3种梳形聚羧酸接枝共聚物以及丙烯酸均聚物(PAA)对石膏粉体的分散性能。结果表明: 聚合物侧链长度越短、相对分子质量越小、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; 聚羧酸共聚物能够改善石膏硬化体的微观结构和孔结构。掺加聚羧酸共聚物后显著降低了石膏硬化体的孔隙率; 但是也明显增大了石膏硬化体的平均孔径和孔径分布。红外光谱分析表明, 聚羧酸共聚物在石膏颗粒表面的吸附是一种化学吸附。3种共聚物对石膏的吸附强度顺序是: 马来酸共聚物> 丙烯酸共聚物> 甲基丙烯酸共聚物。

关键词: 聚羧酸; 接枝共聚物; 吸附; 石膏

分类号: O648

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2010.05.006

Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate Superplasticizers on Gypsum Particles

FULe-feng¹, DENG Zuì-liang², ZHANG Yi², LIN Heng¹, ZHENG Bai-cun¹,
YANG Zhen-qian², YU Jian-guo¹

(1. School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Sunrise Chemical Co. Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: Dispersing effects of comb-type polycarboxylate grafted copolymers such as methacrylic acid-methoxy polyethylene glycol methacrylate(MAA-MPEGMA) copolymers, maleic acid-polyethylene glycol allyl ether(MA-APEG) copolymers and acrylic acid-polyethylene glycol allyl ether(AA-APEG) copolymers, and polyacrylic acid(PAA) homopolymer on gypsum particles were studied. Better dispersing effects and longer set time are achieved by adding the polymers with short side chain length, low molecular weight or high density of electric charge. Polycarboxylate copolymer can significantly improve microstructure and pore structures of hydrated gypsum. Polycarboxylate copolymer can decrease porosity but increase pore size and distributions. IR analysis indicates that surface complexes and chemical adsorption are formed by functional groups $-\text{COO}^-$ in carboxylate copolymers and Ca^{2+} on particle surface. The binding strength of different copolymers on gypsum particle surface has following sequence: maleic copolymer > acrylic copolymer > methacrylic copolymer.

Key words: polycarboxylate; grafted copolymer; adsorption; gypsum

石膏是一种非常重要的建筑材料。石膏制品具有质轻、防火、便于施工以及对人体无害等优点。半

水石膏是石膏基材料的主要成分和胶凝相, 它水化的理论水膏比为 0.186(质量比), 但实际用水量却

收稿日期: 2009-06-10; 修订日期: 2009-09-14

基金项目: 上海市优秀学科带头人计划项目(08XD14229); 上海市科技启明星计划项目(07QB14048)

第一作者: 傅乐峰(1975—), 男, 浙江诸暨人, 华东理工大学博士生。E-mail: lefeng@ecust.edu.cn

通信作者: 于建国(1960—), 男, 辽宁大连人, 华东理工大学教授, 博士生导师, 博士。E-mail: JGYu@ecust.edu.cn

高达 65%~80% (质量分数). 如此高的用水量会使石膏基材料的孔结构恶化, 从而导致性能恶化. 由于成型用水量比较大, 制品的烘干能耗也比较高. 采用减水剂降低用水量是改善石膏基材料性能的有效途径之一, 同时还可降低生产建筑石膏制品的能耗.

国内外对石膏减水剂进行了广泛研究^[1-7], 主要的研究和应用集中在萘系减水剂. 具有梳形结构的聚羧酸接枝共聚物(以下简称为聚羧酸共聚物)是一种新型减水剂, 它对石膏的分散性能已开始成为学者关注的研究对象^[8-9]. 聚羧酸对石膏的分散作用机理及其分子结构与性能之间的关系, 人们尚不十分清楚.

本文研究了聚羧酸超塑化剂对脱硫石膏的分散性能, 讨论了其分子结构与性能的关系, 并采用红外光谱等手段研究了聚羧酸共聚物在石膏颗粒表面的吸附机理.

1 试验方法

1.1 原料

本文采用的聚羧酸共聚物按照文献[10-11]方法合成, 共有 3 种: 甲基丙烯酸-甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯共聚物(MAA-MPEGMA copolymer), 马来酸酐-烯丙基聚乙二醇醚共聚物(MA-APEG copolymer), 丙烯酸-烯丙基聚乙二醇醚共聚物(AA-APEG copolymer). 用 Waters 1515 HPLC SYSTEM 凝胶渗透色谱仪分析得到共聚物的数均相对分子质量(简称为数均分子量) M_n . 聚羧酸共聚物的侧链长度(PEO, n), 结构单元的摩尔比($n(-COOH)/n(PEG)$)以及共聚物的 M_n 如表 1 所示. 其中, ESPCE-1, PCE-1, PCE-2 分别为 MAA 与等摩尔的 2 种 PEO 的 MPEGMA 聚合得到的具有长短侧链搭配的三元共聚物.

表 1 聚合物结构对石膏性能的影响

Table 1 Influence of polymer structures on gypsum

Sample code	Type of polymer	PEO	$n(-COOH)/n(PEG)$	M_n	Flow/mm	Setting time difference/s	
						Initial	Final
ESPCE-2	MAA-MPEGMA	13	1:1	6 111	225	16	61
ESPCE-1		22+ 9	4:1	7 152	242	44	82
PCE-1		22+ 9	4:1	15 086	218	10	25
PCE-2		22+ 45	4:1	20 741	196	5	20
PCE-5		90	9:1	33 020	244	27	54
PCE-7	MA-APEG copolymer	50	6:1	11 399	120	145	700
PCE-8	AA-APEG copolymer	50	6:1	11 237	228	46	96
KEP-50	PAA	0	+ ∞	13 194	260	240	1030

丙烯酸均聚物(PAA): KEP-50, 上海凯训精细化学有限公司提供, 其重均分子量 M_w 为 18 032, 数均分子量 M_n 为 13 194.

石膏: 脱硫石膏粉, 比表面积 0.17~0.48 m^2/g .

1.2 石膏浆体的流动性

按照 GB/T 17669.4-1999《建筑石膏净浆物理性能的测定》方法测试. 除特别说明外, 分散剂折固掺量均为石膏粉质量的 0.05%, 水膏比为 0.65.

1.3 石膏凝结时间测定方法

依照流动度测试方法制备浆体试样, 用水量为标准稠度用水.

(1) 初凝时间测试方法. 按照 ASTM C 191b-2004《用维卡针测定水硬性水泥凝固时间的标准试验方法》进行测试, 质量 300 g, 针尖直径 1 mm. 初凝时间为维卡针不能穿透石膏浆体的时间.

(2) 终凝时间测试方法. 利用硬度计垂直按压浆体表面, 至所测表面硬度为 40 时的时间即为终凝

时间.

凝结时间差为掺聚合物分散剂的石膏凝结时间减去不加分散剂的空白石膏的凝结时间.

1.4 孔径大小变化以及孔分布状况

采用全自动压汞仪(AutoPore IV9500, 美国麦克)对硬化后石膏样品进行孔结构分析.

1.5 SEM 分析

石膏水硬化后, 取其断面, 用日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电镜进行分析, 观察样品微观样貌.

1.6 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

将研磨后的聚羧酸共聚物粉末或石膏粉体与 KBr 以 1:100 的质量比混合压片, 采用 Nicolet Magna IR550 型红外光谱仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 聚羧酸分子结构对石膏浆体性能的影响

不同分子结构聚羧酸超塑化剂对石膏浆体流动

性和凝结时间的影响见表 1。由表 1 可见, 同类结构 MAA-MPEGMA 共聚物系列中, 在共聚物酸酯比 $n(-COOH)/n(PEG)$ 相同的条件下, 对石膏的分散性能随着侧链长度和聚合物相对分子质量(以下简称分子量)的增加而减小。侧链长度较短、分子量较小的共聚物(ESPCE-1, ESPCE-2) 具有较好的分散性能; 其中电荷密度较高的 ESPCE-1 分散性能更好。PCE-5 虽然侧链长度很长, 分子量较大, 但其酸酯比很高, 达到了 9, 其电荷密度非常高, 因此仍然表现出了很好的分散性能。共聚物对石膏凝结时间的影响也有类似规律, 在共聚物酸酯比相同时, 无论是初凝时间还是终凝时间都随着侧链长度和聚合物分子量的增加而变短。与 PCE-1 相比, 虽然 ESPCE-2 的电荷密度很低, 酸酯比只有 1, 但因其分子量小而凝结时间延长。PCE-5 虽然侧链长度很长, 分子量较大, 但因其电荷密度高而凝结时间延长。

马来酸酐-烯丙基聚醚共聚物 PCE-7 的分散性能比较差, 其石膏浆料的流动度只有 120 mm, 而丙烯酸-烯丙基聚醚共聚物 PCE-8 的分散性能则要好得多, 其流动度达到了 228 mm。PCE-7 和 PCE-8 都有较长的侧链(PEO 为 50), 数均分子量也并不低(M_n 在 11 000 左右); 但从凝结时间来看, 两者显然要远长于 MAA-MPEGMA, 其中 PCE-7 对石膏具有非常明显的缓凝作用; 和空白石膏相比, 其初凝时间延长 145 s, 而终凝时间则延长 700 s 之久。

具有线性结构的 PAA 可以看作是 $n(-COOH)/n(PEG)$ 为 $+\infty$ 的极限情况。其 M_w 为 18 032, M_n 为 13 194; 聚合度为 183, 聚合物链很长, 电荷密度非常高。当用 PAA 为分散剂时, 石膏浆体流动度可达到 260 mm 以上。另外, PAA 具有很强的缓凝作用: 初凝时间延长 240 s, 而终凝时间则延长 1 030 s。

通过上述结果分析可以看到, 决定石膏性能的

聚合物分子结构因素主要包括:

(1) $n(-COOH)/n(PEG)$ 或电荷密度或锚固基团含量。聚合物链中, 羧酸含量越高, 聚合物链的电荷密度就越高, 对石膏的分散性能就越好, 而石膏的凝结时间则越长。

(2) 锚固基团种类。在共聚物的分子量、电荷密度都比较接近的情况下, MAA, AA, MA 这 3 种锚固基团对石膏的缓凝效果为: MA > AA > MAA。

(3) 侧链长度和分子量。具有相似结构的共聚物其侧链长度越短, 分子量越小, 它对石膏的分散性能就越好, 石膏的凝结时间则越长。

2.2 石膏浆体的分散性能

2.2.1 聚羧酸超塑化剂掺量对石膏浆体性能的影响

图 1 为 3 种聚羧酸共聚物掺量对石膏粉减水率的影响曲线。由图 1 可见, 聚羧酸共聚物掺量增大, 其减水率也随着增大。其中酸酯比最高、侧链最长的 PCE-5 的减水率最高, PCE-1 次之, PCE-7 最低。

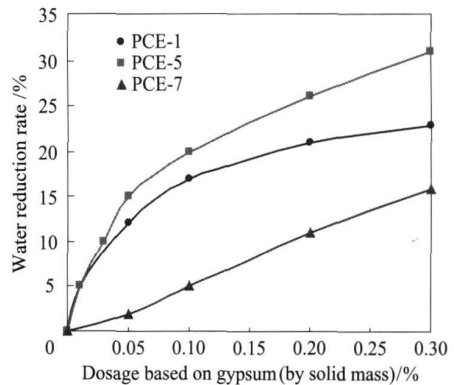
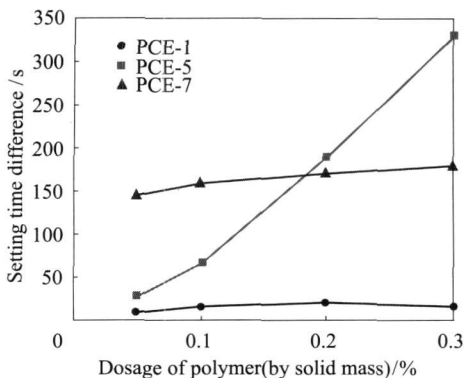


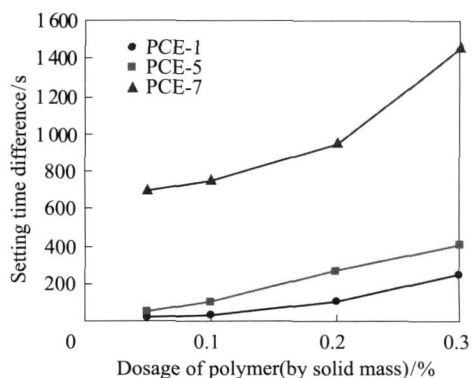
图 1 聚羧酸共聚物掺量与减水性能的关系

Fig. 1 Variation of water reduction rate as a function of polymer dosage

图 2 为不同结构聚羧酸共聚物对石膏浆体凝结时间的影响。总体来说, 无论是初凝时间还是终凝时间均随着共聚物掺量的增加而增加。PCE 1, PCE-7 的



(a) Initial



(b) Final

图 2 聚羧酸共聚物掺量对石膏浆体凝结时间的影响

Fig. 2 Variation of setting time difference as a function of polymer dosage

初凝时间随掺量增加的幅度并不明显; PCE-5 的初凝时间随掺量增加的增幅非常大. 而对于终凝时间, PCE-7 的增幅要远高于 PCE-1, PCE-5 凝结时间的延长程度. 对于酸酯比很高的 PCE-5, 由于其电荷密度很高, 在石膏表面的吸附速度非常快, 所以其对石膏的缓凝作用很快就显现了出来, 表现为初凝时间的快速增长. 而 PCE-7 明显具有延期吸附的特征, 这是因为它 PCE-7 中 MA 基团的解离需要一定时间, 所以其对石膏的缓凝作用主要体现在终凝时间上.

2.2.2 石膏粉体比表面积对分散性能的影响

石膏粉体比表面积对其浆体流动度的影响见图 3. 由图 3 可见, 在用水量、PCE-1 聚羧酸共聚物掺量相同时, 石膏浆体的流动度随着石膏粉体比表面积增大而减小. 粉体比表面积增大, 会增加石膏粉体的标准稠度需水量. 因此, 若要在不增加用水量的情况下达到相同的流动度, 则需要更多的共聚物来达到吸附分散性能.

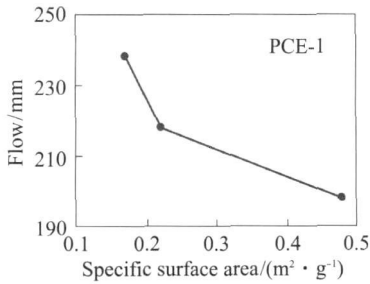


图 3 石膏粉体比表面积对其浆体流动度的影响
Fig.3 Effect of specific surface area on fluidity of gypsum paste

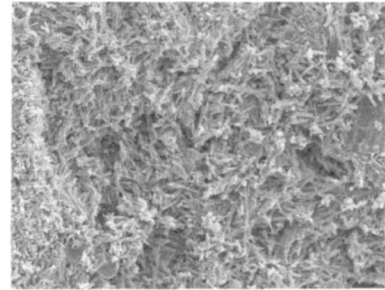
2.3 水化后石膏硬化体的微观形态

图 4 为水化后二水石膏硬化体的 SEM 照片, 石膏浆体都保持在标准稠度下. 从图 4 可见, 空白石膏硬化体中二水石膏为针状晶体, 晶体发育较完全, 晶体间搭接较少, 孔隙较多; 加入 2 种聚羧酸共聚物后的石膏晶体搭接致密程度明显增加, 石膏晶体发育不完善, 呈不规则颗粒状, 颗粒间孔洞明显减少.

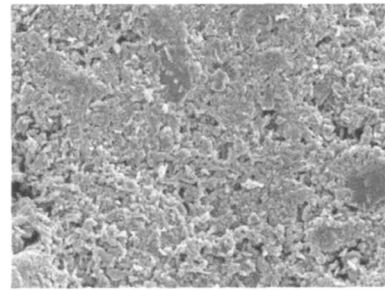
硬化石膏体的孔径分布如图 5 所示. 结果表明, 空白石膏硬化体的平均孔径较小, 孔径分布均匀, 但孔隙率较大. 掺聚羧酸共聚物后显著降低了石膏硬化体的孔隙率, 但是也明显增大了石膏硬化体的平均孔径和孔径分布. 其中, 掺 PCE-1 的试样其平均孔径明显增大, 并且孔径分布变宽.

文献[2,9]曾报道 FDN 萘系减水剂可以降低石膏硬化体的孔隙率和平均孔径. 聚羧酸减水剂(即聚羧酸共聚物)对石膏硬化体孔隙率的影响和 FDN 是一致的, 而对于平均孔径和孔分布的作用却正好相反. 其原因可能是聚羧酸减水剂的引气性能要高于

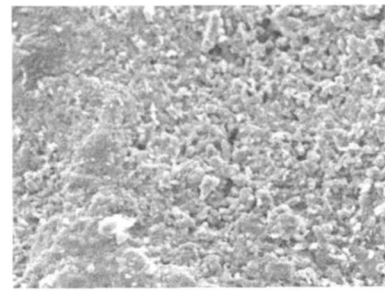
FDN 萘系减水剂. 聚羧酸减水剂是一种高分子的表面活性剂, 在石膏浆体的搅拌制备过程中产生了气泡, 具有一定的引气性能. 其中 PCE-1 的引气性能明显高于 PCE-7.



(a) Without polymer



(b) With 0.47% PCE-1



(c) With 0.47% PCE-7

图 4 水化后石膏硬化体的扫描电镜照片

Fig.4 SEM image of hydrated gypsum

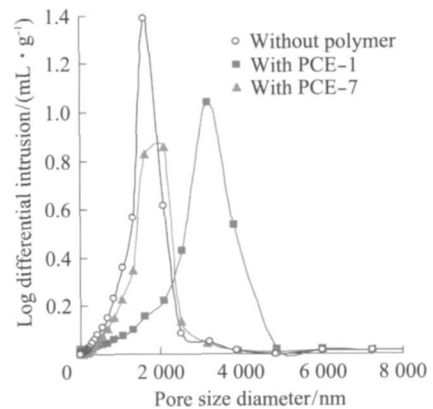


图 5 石膏硬化体的孔径分布曲线

Fig.5 Pore size distribution curves of gypsum

2.4 聚羧酸共聚物在石膏粉体表面的吸附机理

2.4.1 FT-IR 分析

聚羧酸共聚物 PCE-1 的傅里叶变换红外光谱见图 6. 其中 1726 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, 1644 cm^{-1} 为 $-\text{COO}^-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰. 1300 , 1037 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的拉伸振动吸收特征峰, $1105\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 处为聚乙氧基中 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰.

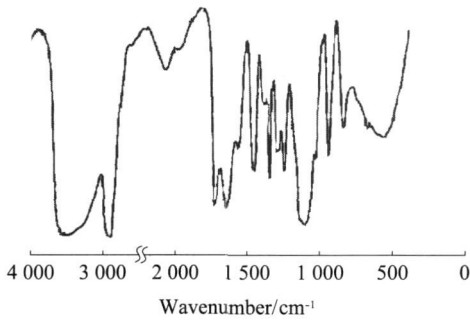


图 6 共聚物的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of copolymer (PCE-1)

为研究聚羧酸共聚物在石膏浆体表面的吸附机理, 采用红外光谱对空白石膏硬化体以及吸附聚羧酸共聚物 PCE-1 后的石膏硬化体进行分析, 结果见图 7. 其中图 7(b) 已扣除了石膏硬化体本底的吸收. 吸附在石膏硬化体表面的 PCE-1 在 1618 cm^{-1} 和 $1090\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰. $-\text{COO}^-$ 的反对称伸缩振动峰由 1644 cm^{-1} 处向低波数方向迁移, 说明羧基与石膏浆体表面 Ca^{2+} 形成了配位键^[12].

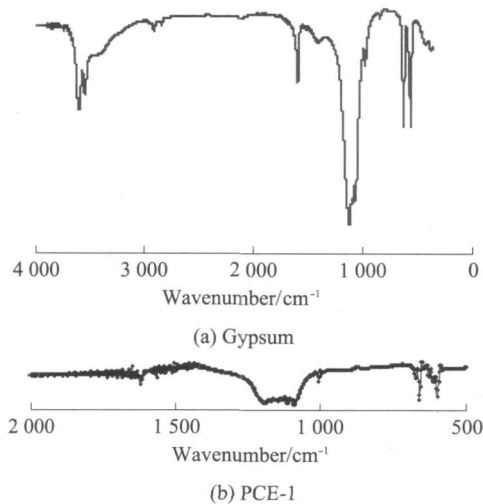


图 7 石膏吸附聚羧酸共聚物前后的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of gypsum with or without PCE-1 copolymer absorbed

2.4.1 聚羧酸共聚物在石膏表面的吸附构型

聚羧酸共聚物对石膏具有明显的缓凝作用. 这种缓凝作用的影响因素与共聚物的配位吸附机理有

紧密关系, 同时又反过来佐证了红外光谱分析所得到的配位吸附机理. 聚羧酸类化合物与 Ca^{2+} 会产生螯合作用^[13], 这一方面增加了石膏在水中的溶解度, 另一方面阻止了水分子和石膏的接触与水化反应. 多羧酸类化合物分子量越小, 与 Ca^{2+} 产生螯合作用越强.

Jeffroy 等^[13] 详细研究过 n 二元羧酸与 Ca^{2+} 的螯合作用 (n 为羧基之间的距离即 CH_2 的数量). 根据配位化学理论, 螯合作用随着 n 值的增大而减小, 其中五元环和六元环具有非常稳定的螯合作用.

从单点吸附的角度考虑, 马来酸共聚物与 Ca^{2+} 配位后可形成与琥珀酸 (succinate) 相似的七元螯合环, 丙烯酸共聚物与 Ca^{2+} 配位后形成的是规则的八元螯合环, 而甲基丙烯酸共聚物与 Ca^{2+} 配位后形成的是扭曲的八元螯合环. 因此, 从配位强度来说, 马来酸共聚物 > 丙烯酸共聚物 > 甲基丙烯酸共聚物. 这也很好解释了上述 3 种共聚物对石膏的凝结时间顺序是: 马来酸共聚物 > 丙烯酸共聚物 > 甲基丙烯酸共聚物.

3 结论

1. 聚羧酸共聚物对石膏的分散性能取决于其分子结构. 具有相似结构的共聚物, 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. 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. 3 种共聚物对石膏的凝结时间顺序是: 马来酸共聚物 > 丙烯酸共聚物 > 甲基丙烯酸共聚物.

2. 聚羧酸共聚物能够改善石膏硬化体的微观结构和孔结构. 掺聚羧酸共聚物可显著降低石膏硬化体的孔隙率, 但也明显增大了石膏硬化体的平均孔径和孔径分布. 孔隙率的降低缘于聚羧酸共聚物的高减水性能, 从而降低了水膏比; 平均孔径和孔径分布的增大缘于聚羧酸共聚物的引气性能.

3. 聚羧酸共聚物对石膏的分散机理在于与石膏粉体表面产生了配位吸附. 3 种共聚物对石膏配位吸附强度的顺序是: 马来酸共聚物 > 丙烯酸共聚物 > 甲基丙烯酸共聚物.

参考文献:

[1] 瞿金东, 彭家惠, 吴莉, 等. 建筑石膏外加剂研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2004 (3): 466-469.
 QU Jirong, PENG Jirhui, WU Li, et al. Research situation and development tendency of admixtures for building gypsum

- [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004(3): 466-469. (in Chinese)
- [2] 彭家惠, 张建新, 陈明凤, 等. 减水剂对石膏的助磨作用和性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2003, 6(4): 436-440.
PENG Jia hui, ZHANG Jiar xin, CHEN Ming feng, et al. Grinding aid effect of water reducer and its influence upon properties of building gypsum[J]. Journal of Building Materials, 2003, 6(4): 436-440. (in Chinese)
- [3] 陈明凤, 彭家惠, 万体智. 减水剂对石膏性能及水化进程的影响[J]. 新型建筑材料, 2003(9): 24-27.
CHEN Ming feng, PENG Jia hui, WAN Ti zhi. Influence of water reducing agent on the properties and hydrate progress of building gypsum[J]. New Building Materials, 2003(9): 24-27. (in Chinese)
- [4] 陈建中. 建筑石膏专用减水增强剂的研究与应用[J]. 新型建筑材料, 1995(2): 15-17.
CHEN Jian zhong. Research and application on water reducer for building gypsum[J]. New Building Materials, 1995(2): 15-17. (in Chinese)
- [5] 孙天文. 石膏减水剂对建筑石膏作用的研究[J]. 新型建筑材料, 2000(1): 30-32.
SUN Tian wen. Research on effect of gypsum admixture on building gypsum[J]. New Building Materials, 2000(1): 30-32. (in Chinese)
- [6] 徐正林. 高磺化度三聚氰胺系高效减水剂的合成及应用[J]. 新型建材材料, 2002(4): 1-2.
XU Zheng lin. Synthesis and applications of highly sulfonated melamine series resins as high range water reducing agent[J]. New Building Materials, 2002(4): 1-2. (in Chinese)
- [7] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. FDN 在石膏表面的吸附性能及其对流动度的影响[J]. 科学技术与工程, 2003, 3(4): 367-370.
PENG Jia hui, QU Jir dong, ZHANG Jiar xin, et al. Adsorption characteristics of FDN on gypsum surface and its effect on the fluidity of gypsum plaster[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 3(4): 367-370. (in Chinese)
- [8] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. 石膏减水剂的吸附形态与分散稳定性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(11): 25-28.
PENG Jia hui, QU Jir dong, ZHANG Jiar xin, et al. The adsorption conformation of water reducing agents for gypsum and its dispersion stability[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2003, 25(11): 25-28. (in Chinese)
- [9] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. 石膏减水剂作用机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1031-1036.
PENG Jia hui, QU Jir dong, ZHANG Jiar xin, et al. Mechanism of water reducing agents for building gypsum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(11): 1031-1036. (in Chinese)
- [10] 冯中军, 傅乐峰, 王肖峰, 等. 新型聚羧酸系高性能减水剂的研制: 绿色建材的研究与应用[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2004: 270-273.
FENG Zhong jun, FU Le feng, WANG Xiao feng, et al. Development of new type polycarboxylate high performance water reducer: Research and applications of green building material[M]. Beijing: China Building Material Industrial Press, 2004: 270-273. (in Chinese)
- [11] 沈军, 傅乐峰, 冯中军, 等. 聚醚基超塑化剂的合成及其性能研究[J]. 混凝土, 2005(6): 61-64.
SHEN Jun, FU Le feng, FENG Zhong jun, et al. Synthesis and characterization of poly ether type polycarboxylate superplasticizer[J]. Concrete, 2005(6): 61-64. (in Chinese)
- [12] McCLUSKEY P H, SYNDER R L, CONDRADE R A. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates[J]. J Sol Stat Chem, 1989, 83(2): 332-339.
- [13] JEFFROY C, FOISSY A, PERSELLO J, et al. Surface complexation of calcite by carboxylates in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(1): 45-53.