

聚羧酸减水剂在石膏粉体表面的吸附性能

傅乐峰^{1,2}, 邓最亮², 沈军², 冯中军², 郑柏存^{1,2}, 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 200232)

摘要 采用紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱分析技术,研究了聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附行为。结果表明,聚羧酸减水剂在石膏粉体表面的吸附呈 Langmuir 等温吸附形式。聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附是一个放热反应,吸附量随着温度的升高而降低,根据 Clausius-Clapeyron 方程计算吸附热为 7.7 kJ/mol。标准吸附自由能小于 0,吸附是自发的。红外光谱分析显示,吸附在石膏粉体表面的聚羧酸减水剂的—COO⁻ 根的反对称伸缩振动峰由 1644 cm⁻¹ 迁移至 1618 cm⁻¹,说明在石膏颗粒表面的吸附是通过分子结构上羧基与 Ca²⁺间的配合作用实现的,是一种化学吸附。

关键词 聚羧酸减水剂; 吸附性能; 石膏

中图分类号: TU528.042.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-702X(2010)10-0049-04

Adsorption of polycarboxylate superplasticizer on gypsum particle surface

FU Lefeng^{1,2}, DENG Zuiliang², SHEN Jun², FENG Zhongjun², ZHENG Baicun^{1,2}, YU Jianguo¹

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

2.Shanghai Sunrise Chemical Co. Ltd., Shanghai 200232, China)

Abstract Adsorption behaviors of polycarboxylate superplasticizer(PCE) on gypsum particle surface were studied by UV adsorption spectrophotometer and FT-IR analysis means. Adsorption of PCE on gypsum particle follows Langmuir isothermal adsorption model, which is an exothermal reaction. Adsorption amount decreases with increasing of temperature. Adsorption heat was calculated to be 7.7 kJ/mol by Clausius-Clapeyron equation. Adsorption Gibbs free energy $\Delta_{ad}G^0 < 0$, which indicates adsorption of PCE on gypsum is spontaneous. IR absorption spectrum showed that the anti-symmetric stretching vibration peak of carboxylate functional group —COO⁻ of PCE on gypsum particle surface shifted to 1618 cm⁻¹, comparing with 1644 cm⁻¹ of pure PCE. It indicates that surface complexes and chemical adsorption are formed by carboxylate functional groups —COO⁻ of PCE with Ca²⁺ on particle surface.

Key words polycarboxylate superplasticizer; adsorption; gypsum

0 引言

在石膏制品的生产过程中,常采用减水剂来降低用水量,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]。

含聚氧乙烯侧链具有梳形结构的聚羧酸接枝共聚物是一类新型超塑化减水剂,逐渐成为石膏分散剂领域研究的热点^[5-8],并成功应用于石膏浆料的制备^[8-9]。聚羧酸减水剂吸附在石膏颗粒表面后,当颗粒相互靠近时,已吸附的减水剂共聚物由于静电作用或空间位阻作用使颗粒相互排斥而分开,阻止了颗粒的聚集和凝聚,从而形成了良好的分散体系,提高了新拌石膏浆体的经时流动性^[7]。

吸附是分散所必需的。彭家惠等^[5-7]研究了聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附特性及吸附-分散机理。目前,对聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面吸附的热力学行为报道较少。

本文研究了聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面吸附的热力学

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)

收稿日期: 2010-03-12

作者简介:傅乐峰,男,1975年生,浙江诸暨人,高级工程师。

行为,对吸附量、吸附平衡常数、吸附自由能进行了分析,并采用红外光谱等手段研究了聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附机理。

1 实验

1.1 材料

(1)VIVID-G03 聚羧酸减水剂,由上海三瑞化学有限公司提供。用 Waters 1515 HPLC SYSTEM 凝胶渗透色谱仪进行分析,得到共聚物的重均分子量 M_w 为 24 177,数均分子量 M_n 为 15 086,分子量分布 M_w/M_n 为 1.6。其化学结构见图 1。

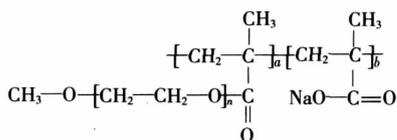


图 1 VIVID-G03聚羧酸减水剂的化学结构

(2)脱硫石膏粉,粒径为 1.15~92.09 μm ,平均粒径 32.11 μm ,比表面积为 1718 cm^2/g 。

1.2 测试与表征

1.2.1 吸附量测试

采用分光光度法定量测试聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的等温吸附性能。采用 755B 型紫外可见分光光度计,在 220 nm 波长处测试不同聚羧酸减水剂浓度下的吸光度,得到吸光度-浓度标准曲线。称取 0.5 g 基准石膏,加入 50 ml 不同浓度的聚羧酸减水剂水溶液,恒温超声分散一定时间。在高速离心后取上层清液,测试吸光度,参照标准曲线获得清液中共聚物的浓度。根据吸附前后共聚物水溶液浓度的变化计算吸附量。

1.2.2 红外光谱(FTIR)分析

聚羧酸减水剂粉末或石膏粉体经研磨后与 KBr 以 1:100 的比例混合压片,采用 Nicolet Magna-IR550 型红外光谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 分散时间对吸附的影响

聚电解质分散剂在固体表面的吸附都有一个吸附-脱附平衡的过程。为确定脱硫石膏对聚羧酸减水剂的吸附平衡时间,考察了 20 $^{\circ}\text{C}$ 下分散时间分别为 5 min、10 min 和 30 min 时聚羧酸减水剂在脱硫石膏表面吸附量的变化,结果见图 2。

由图 2 可见,吸附时间为 10 min 时,脱硫石膏吸附量已和 30 min 时的相差不大,达到了吸附-脱附的平衡。主要原因可能在于本实验所用脱硫石膏的初凝时间在 2 min 以内,终凝时间在 7 min 以内,所以 10 min 后,脱硫石膏基本已水化。根据上述试验结果,本文测试等温吸附线时,选用吸附时间为 10 min。

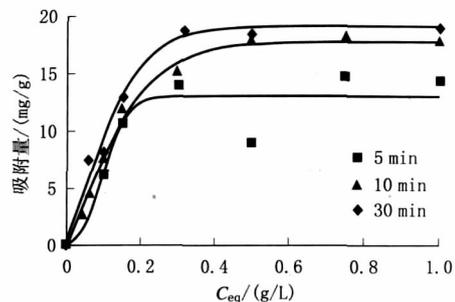


图 2 分散时间对聚羧酸减水剂在石膏表面吸附量的影响

2.2 聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附热力学研究

聚合物吸附过程中,温度是动力学和热力学的重要影响因素之一。温度的改变会影响分散剂分子的活性,改变溶剂作用力和大分子对吸附剂表面的竞争,同时也会对吸附聚合物分子构型产生影响。温度分别为 5 $^{\circ}\text{C}$ 、20 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 时聚羧酸减水剂在脱硫石膏粉体表面的等温吸附曲线见图 3。

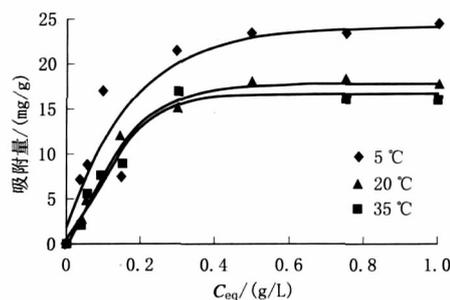


图 3 聚羧酸减水剂在脱硫石膏颗粒表面的等温吸附曲线

由图 3 可见,随着浓度增大,聚羧酸减水剂在脱硫石膏表面的吸附量均增大。同一浓度时,温度升高,吸附量降低。在 3 种试验温度下,脱硫石膏的吸附量在减水剂浓度增加到一定程度之后趋于平衡,呈 Langmuir 等温吸附形式。

聚羧酸减水剂的吸附等温线按照 Langmuir 吸附模型处理。Langmuir 线性回归方程见式(1):

$$\frac{C_{\text{eq}}}{T} = \frac{C_{\text{eq}}}{T_{\text{max}}} + \frac{1}{KT_{\text{max}}} \quad (1)$$

式中 T_{max} ——溶液中的饱和吸附量(等温线平稳吸附段) mg/g ;

C_{eq} ——平衡浓度 mg/L ;

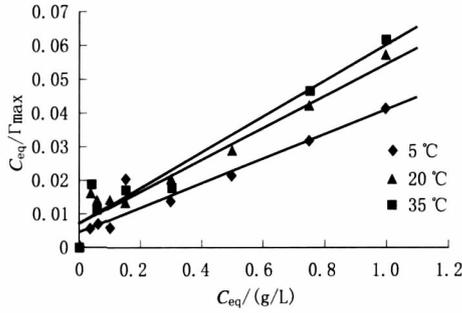
K ——Langmuir 模型中关于吸附平衡的标准摩尔吸附自由能的平衡常数。标准摩尔吸附自由能 $\Delta_{\text{ads}}G^{\circ}$ 与平衡常数 K 的关系为^[10]:

$$\Delta_{\text{ads}}G^{\circ} = -RT \ln(K) \quad (2)$$

式中 R ——气体常数 8.31441 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

T ——温度 K 。

由 C_{eq}/T 对 C_{eq} 的拟合曲线见图 4。

图4 C_{eq}/Γ 与 C_{eq} 的关系

由图4可见 C_{eq}/Γ 与 C_{eq} 呈良好的线性关系,说明聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附接近 Langmuir 型等温吸附。所得直线斜率的倒数即为聚羧酸减水剂的饱和吸附量 Γ_{max} ,由截距求得平衡常数 K 进而求得 $\Delta_{ads}G^\circ$ 结果见表1。

表1 用 Langmuir 方程获得的饱和吸附量、平衡常数和吸附自由能

T/K	$\Gamma_{max}/(mg/g)$	K	$\Delta_{ads}G^\circ$
278.15	28.9	5.9	-1.77RT
293.15	22.6	4.9	-1.59RT
308.15	20.0	5.4	-1.69RT

由表1可以看出,聚羧酸减水剂在脱硫石膏颗粒表面的标准吸附自由能小于0,吸附是自发的,因此,吸附过程中吉布斯自由能减小。吸附自由能的变小是聚合物在石膏颗粒表面吸附的推动力。

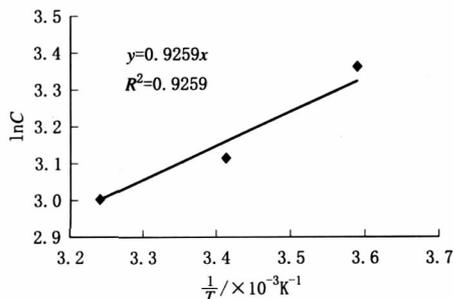
吸附量随温度升高而降低,说明减水剂在固体颗粒表面的吸附是一个放热过程。吸附热越大,聚合物的吸附越强。吸附热可以根据吸附量随温度的变化计算。根据 Clausius-Clapeyron 方程^[11] 吸附热 ΔH 和温度的关系为:

$$\Delta H/R = d(\ln C)/d(1/T) \quad (3)$$

式中 ΔH ——吸附热 kJ/mol ;

C ——吸附量 mg/g 。

ΔH 可以从 $\ln C$ 对 $1/T$ 作图 求斜率而得。 $\ln C \sim 1/T$ 的关系见图5。由式(3)可以计算聚羧酸减水剂在脱硫石膏颗粒表面的吸附热为 $7.7 kJ/mol$ 。

图5 $\ln C$ 与 $1/T$ 的关系

2.3 共聚物在石膏粉体表面的吸附机理

聚羧酸减水剂 VIVID-G03 的傅里叶变换红外光谱见图

6。

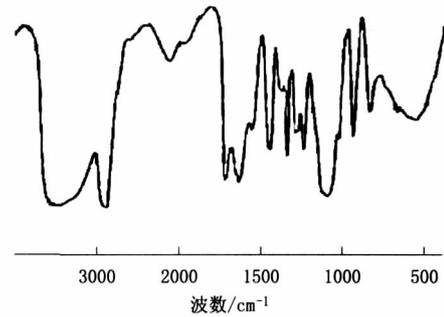
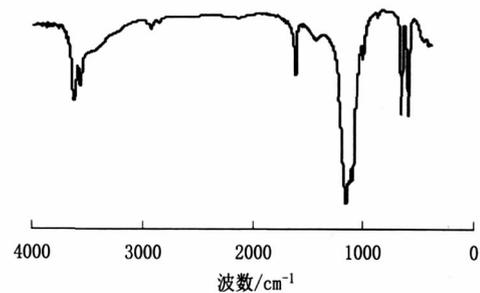


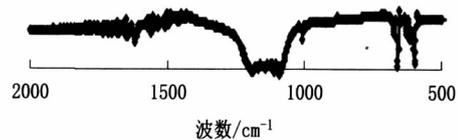
图6 聚羧酸减水剂 VIVID-G03 的红外光谱

由图6可见, $1726 cm^{-1}$ 和 $1644 cm^{-1}$ 处为 $C=O$ 的拉伸振动吸收特征峰, $1726 cm^{-1}$ 处为酯基中 $C=O$ 的吸收峰, $1644 cm^{-1}$ 处为 $-COO-$ 根中 $C=O$ 的吸收峰。 $1300 cm^{-1}$ 和 $1037 cm^{-1}$ 处为酯基中 $C-O-C$ 的拉伸振动吸收特征峰, $1105 \sim 1250 cm^{-1}$ 处为聚乙氧基中 $C-O$ 的特征吸收峰。

为研究聚羧酸减水剂在石膏表面的吸附机理,采用红外光谱对石膏硬化体及吸附聚羧酸减水剂后的硬化体进行分析。图7(a)为纯脱硫石膏硬化体的红外光谱,图7(b)为吸附聚羧酸减水剂后石膏硬化体表面的红外光谱,并已经扣除了石膏硬化体本底的吸收。



(a) 纯脱硫石膏硬化体



(b) 吸附减水剂后石膏硬化体(已扣除石膏硬化体本底的吸收)

图7 脱硫石膏硬化体吸附聚羧酸减水剂前后的红外光谱

由图7可见,吸附在石膏硬化体表面的聚羧酸减水剂在 $1618 cm^{-1}$ 处和 $1090 \sim 1200 cm^{-1}$ 处出现吸收峰。 $-COO-$ 根的反称伸缩振动峰由 $1644 cm^{-1}$ 处向低波数方向迁移,说明羧基与表面钙离子形成了配位键^[12-13]。彭家惠等^[7]采用 X 光

电子能谱技术研究了石膏吸附聚羧酸减水剂后钙元素 2p 电子结合能的变化,得到了相似的结论:结合能发生了一定程度的位移,表明聚羧酸减水剂在石膏表面发生了化学吸附。

3 结 论

聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附量随着温度的升高而降低,其吸附是一个放热反应。根据 Clausius-Clapeyron 方程计算聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附热为 7.7 kJ/mol。聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的标准吸附自由能小于 0,吸附是自发的。聚羧酸减水剂在石膏颗粒表面的吸附是通过分子结构上羧基与 Ca²⁺间的配合作用实现的,是一种化学吸附。

参考文献:

[1] Manjit Singh, Mridui Garg. Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(3): 449-456.

[2] Sattler H. The importance of porosity for the properties of hardened gypsum plaster products[J]. Zement-Kalk-Gips International, 1997(1): 54-62.

[3] Teschner A. Changes in the physical properties of hydrated β -hemihydrate on drastic lowering of the water/plaster ratio[J]. Zement-Kalk-Gips International, 1991(8): 430-434.

[4] 彭家惠, 张建新, 陈明凤. 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(4): 436-440.

[5] 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.

[6] 彭家惠, 瞿金东, 张建新. 石膏减水剂作用机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1031-1036.

[7] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. 聚羧酸系减水剂在石膏颗粒表面的吸附特征及其吸附-分散机理[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2008, 40(1): 91-95.

[8] 邓最亮, 林珩, 傅乐峰. 可降低脱硫石膏板生产能耗的新型石膏分散减水剂[J]. 石膏建材, 2008(3): 24-27.

[9] Unites States Gypsum Company. Modifiers for gypsum slurries and method of using them: US, C04B, 20060280898A1[P]. 2006-12-14.

[10] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[11] 左藤 T, 鲁赫 R J. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 52-53.

[12] MCCLUSKEY P H, SYNDER R L, CONDRADE R A. Infrared spectral studies of various metal polyacrylates[J]. J. Sol. Stat. Chem., 1989, 83: 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: 45-53. ▲



(上接第 29 页)

(2) 采用适量的中砂替代废砖粉有利于提高轻质保温墙体材料的强度。

(3) 轻质保温墙体材料的导热系数与干表观密度呈良好的线性关系, 只要对轻质保温墙体材料的干表观密度进行适当控制, 就能保证保温墙体材料热工性能满足要求。

参考文献:

[1] 陆凯安. 我国建筑垃圾的现状与综合利用[J]. 建材工业信息, 2005(6): 15-16.

[2] 李寿德. 建筑垃圾生产烧结建材制品的可行性[J]. 砖瓦, 2005(12):

36-28.

[3] Hasan Böke, Sedat Akkurt, Basak İpekoglu *et al.* Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(3): 1115-1122.

[4] 张长森, 薛建平, 房利梅. 碱激发烧煤矸石胶凝材料的力学性能和微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(10): 1276-1280.

[5] Bakharev T. Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(4): 1224-1232. ▲