

文章编号:1671-3559(2006)02-0116-05

复合型石膏防水剂的研制

张国辉,关瑞芳,李建权,李国忠

(济南大学 材料科学与工程学院,山东 济南 250022)

摘要:采用特殊工艺制备了复合型石膏防水剂。用表面活性剂乳化硬脂酸作为石膏的憎水剂;以明矾石与聚乙烯醇作用的产物堵塞体系内部孔隙并切断毛细管通路;利用高分子聚合物液形成阻水膜,根据石膏制品的微观结构特征和吸水机理制得复合型防水剂。该复合型石膏防水剂可使石膏制品的长期防水性能显著提高。

关键词:复合型石膏防水剂;硬脂酸乳液;聚乙烯醇;明矾石;防水机理

中图分类号:TU528.47

文献标识码:A

石膏是一种应用历史悠久的多功能气硬性胶凝材料,与水泥和石灰并列为三大胶凝材料,是制作新型建材的良好原材料。但是石膏制品吸湿性强,吸湿后强度明显降低,且制品容易翘曲变形。因此,对石膏硬化体耐水性能的研究显得尤为重要。在这方面世界各国学者都做了大量的研究工作。一些研究采用在石膏料浆中加入防水材料^[1],使硬化的石膏体内部颗粒表面形成防水层,例如在石膏中加入金属皂、沥青、硬脂酸、树脂等。另外一些研究采用把憎水材料喷射到石膏硬化体表面上,或在产品上涂憎水材料^[2-8],在表面形成憎水层。上述两种技术措施对石膏的短期防水都有较好的效果,使得石膏制品2h吸水率为3%~6%,但是长期防水效果均不理想,24h吸水率一般在10%以上。

本文中根据石膏制品的微观结构特征和吸水机理,研究了一种复合型石膏防水剂,使得石膏硬化体24h吸水率为3.1%。

1 实验

1.1 原材料

(1)石膏 山东金信有限公司的 β 型半水石膏,

其成分见表1。

表1 石膏的化学成分 w %

成分	烧失量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	结晶水
含量	13.5	0.67	0.39	1.13	41.03	0.97	42.76	5.01

(2)其他原料为硬脂酸、硬脂酸乳化剂、聚乙烯醇、萘系减水剂、柠檬酸缓凝剂、消泡剂及明矾石膨胀剂,均为化学纯试剂,购于济南化工商店。

1.2 实验方法

1.2.1 硬脂酸乳液及硬脂酸-聚乙烯醇乳液的配制

理论上制备乳化硬脂酸所需的能量,是将熔融的硬脂酸分散为小滴和形成新界面所需的功。通过对乳化硬脂酸的分析知,实际上这种功所需要的能量非常小,大量的能量是在加热和冷却过程中消耗掉的^[9]。

如果将室温20℃的硬脂酸,升温至80℃乳化制备成固含量为10%的硬脂酸乳液,再将硬脂酸乳液由80℃冷却到20℃的总能耗为49.2%,而水相能耗占42.2%,油相能耗占7.0%,可见乳化所需的能耗是很低的,仅占1.6%。

实际上还需要加上克服摩擦和流体开始运动需要的能量,但即使加上这些能量后,乳化所需的热能还是很小的。

由此可见,在传统乳化法中,有大量的能量是在乳化过程中对物料的加热和冷却中消耗掉的。

因此,如果考虑只在必要的乳化环节上供给乳化所需的能量,而尽量减少不必要的加热和冷却,就会大大节省能量。因而,提出如下节能乳化方法。

将乳化过程中欲加入的水(GW)分成A和B两部分(即A+B=GW),在乳化过程中,仅对硬脂酸和B部分水加热,经乳化后,再加入A部分的低温水,此时,A部分的低温水既从乳化的系统中获得能量实现乳化,同时又对乳化体系实施降温,可将乳化体

收稿日期:2006-01-13

基金项目:山东省自然科学基金(Y2004F17);济南市青年科技明星计划(200420)

作者简介:张国辉(1967-),男,山东济南人,副教授,硕士;李国忠(1956-),男,山东济南人,教授,硕士生导师。

系降低一定的温度。

很明显,A、B部分质量比 $m(A)/m(B)$ 的值越大,越节能,但是在实验中可以看到,如果 $m(A)/m(B)$ 的比值过高,硬脂酸颗粒较粗,憎水效果不好。

由图1可以看到,当 $m(A)/m(B)$ 比值大于1.5时,乳化硬脂酸粒径明显增大,这是由于乳化体系形成过于浓缩的乳化液,其粘度增大,使搅拌不充分,因而在乳化时引起粒子变得粗大。

在本实验中采用 $m(A)/m(B)$ 比值为1.25,得到了粒径较小、分散稳定的硬脂酸乳液。

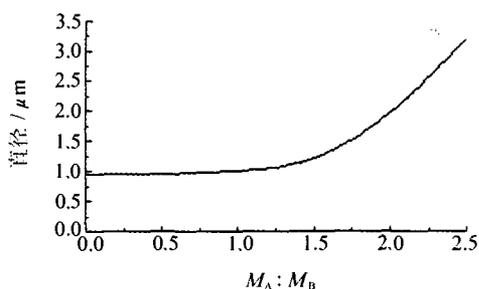


图1 $m(A)/m(B)$ 的比值对乳化液粒径的影响

称取10g硬脂酸加入到200g水中,开始加热、搅拌,待硬脂酸完全融化,停止加热,在搅拌状态下滴加适量乳化剂、消泡剂,并冷却至常温,得到硬脂酸乳液。

称取2g聚乙烯醇加入到200g水中,开始加热、搅拌,待聚乙烯醇完全溶解后,将硬脂酸10g加入到溶液中,继续加热、搅拌,待硬脂酸完全融化,停止加热,在搅拌状态下滴加适量乳化剂、消泡剂,并冷却至常温,得到硬脂酸-聚乙烯醇乳液。

1.2.2 石膏试样的制备

1# 石膏粉在标准需水量条件下成型。

即质量比为石膏100份,水70份,外加质量为石膏质量0.05%的柠檬酸缓凝剂。

2# 成型加入硬脂酸乳液的试样,硬脂酸乳液掺加量为石膏质量的5%,硬脂酸-聚乙烯醇乳液与水的总量为标准需水量。

即质量比为石膏100份,水65份,乳液5份,外加质量为石膏质量0.05%的柠檬酸缓凝剂。

3# 成型加入硬脂酸-聚乙烯醇乳液的试样,硬脂酸-聚乙烯醇乳液掺加量为石膏质量的5%,硬脂酸-聚乙烯醇乳液与水的总量为标准需水量。

即质量百分比为石膏100份,水65份,乳液5份,外加质量为石膏质量0.05%的柠檬酸缓凝剂。

4# 成型掺加复合外加剂的试样,除加入硬脂

酸-聚乙烯醇乳液外,掺加质量为石膏质量1%的减水剂,掺加石膏质量3%的明矾石膨胀剂。

即质量比为:石膏96份,明矾石膨胀剂3份,萘系减水剂1份,水65份,乳液5份,外加质量为石膏质量0.05%的柠檬酸缓凝剂。材料质量百分比见表2。

试验编号	石膏	明矾石膨胀剂	萘系减水剂	硬脂酸乳液	硬脂酸-聚乙烯醇乳液	水	柠檬酸缓凝剂/%
1#	100	0	0	0	0	70	0.05
2#	100	0	0	5	0	65	0.05
3#	100	0	0	0	5	65	0.05
4#	96	3	1	0	5	65	0.05

依据表1中的材料配比,准确计量各物料,在JS-195A砂浆搅拌机中搅拌2min,待石膏呈均匀、流动性好的浆体,注入宽、高、长为40mm×40mm×160mm的三联模具中并振动成型,成型1h后脱模。

将脱模后的试样在40±2℃恒温箱中烘至绝干,再升温至70℃,保温1h后取出,放入干燥器中冷却至常温,称取质量,此时的试样质量称为绝干质量,对绝干试样进行性能测试。

依据GB-9776-88标准实验方法将绝干试样分为2组,分别置入温度为20±0.5℃水中浸泡2h、24h,在相应时间内测试试样的吸水率、浸抗折、抗压强度,然后利用扫描电镜对试样内部微观形貌进行分析并探讨防水机理。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

依据表2实验材料质量配比进行试验,结果如表3。

没有加任何外加剂及乳液的1#试样,其2h吸水率为38.26%,24h吸水率为45.75%;加入硬脂酸乳液后的2#试样,其2h吸水率和24h吸水率相应地减少到5.21%和9.25%,说明硬脂酸乳液具有明显的防水作用。而掺加硬脂酸-聚乙烯醇乳液的3#试样其吸水率进一步下降,说明加入聚乙烯醇乳液对石膏的防水也起相当大的作用;4#试样在掺加硬脂酸-聚乙烯醇乳液的同时再加入明矾石膨胀剂和减水剂,其2h吸水率和24h吸水率分别为0.83%和3.10%,与1#、2#、3#试样相比,又有了较大幅度的下降,可见明矾石膨胀剂和减水剂也显著改善了石膏防水性能。4个试样的强度保留率比较,如图2。

表 3 掺加复合外加剂试样性能实验结果

%

试验编号	绝干条件下			浸水 2 h			浸水 24 h	
	抗压强度 /MPa	抗折强度 /MPa	吸水率	抗压强度保留率	抗折强度保留率	吸水率	抗压强度保留率	抗折强度保留率
1 #	8.33	4.02	38.26	58.82	57.21	45.75	30.02	12.44
2 #	8.09	3.93	5.21	71.69	71.24	9.25	61.81	45.17
3 #	8.16	3.94	2.58	87.01	81.22	7.26	73.53	58.76
4 #	8.58	4.24	0.83	92.07	91.98	3.10	89.74	85.83

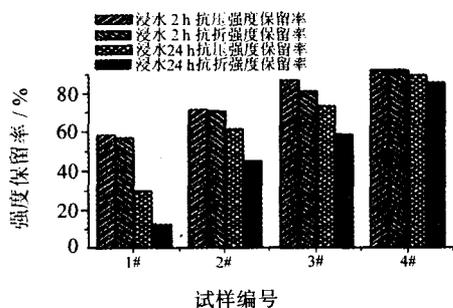


图 2 各试样的强度保留率比较

从图 2 看出,不论是浸水 2 h 还是浸水 24 h,同时掺有硬脂酸-聚乙烯醇乳液以及明矾石膨胀剂的石膏试样(4 # 试样)的强度保留率最高,其两项强度保留率指标都超过了 80%。这说明我们配制的硬脂酸-聚乙烯醇乳液、明矾石复合型石膏防水剂的确能够大大提高石膏制品的耐水性能。

2.2 硬脂酸乳液的防水机理探讨

由界面化学润湿理论解释,能够润湿固体表面的液体($\theta < 90^\circ$)会自发地渗透进多孔固体材料;而不能润湿固体表面的液体,必须施加一定的压力才能进入多孔性固体材料的毛细孔,由 Laplace 公式

$$\Delta p = \frac{-2\gamma_{LC} \cdot \cos\theta}{r}$$

可计算出附加压力,式中:

- Δp ——附加压力;
- γ_{LC} ——液体表面张力;
- θ ——接触角;
- r ——毛细孔半径。

当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\Delta p > 0$, 即外加压力大于 Δp 时,液体才能进入毛细孔。从上式也可以看出毛细孔越细,液体表面张力越大,则水分进入毛细孔所需附加压力就越大,如图 3a 所示;当 $\theta < 90^\circ$ 时, $\Delta p < 0$, 水分不需要外加压力即可自动渗入毛细孔中,如图 3b 所示。掺加硬脂酸乳液的 2 # 试样,在充分搅拌均匀的过程中,乳化成微米级的硬脂酸颗粒会均匀地分散在石膏料浆中,随石膏料浆的逐渐硬化,硬脂

酸颗粒就均匀的分布在石膏硬化体中。当石膏硬化体受热干燥达到硬脂酸熔点以上时,硬脂酸颗粒熔化,熔化的硬脂酸会附着于石膏硬化体内部孔洞和孔隙的表面,改变孔洞和孔隙的表面性质,使其由亲水性变为憎水性,即使得石膏硬化体内部孔洞和孔隙的表面的接触角 $\theta > 90^\circ$ 。由此,2 # 试样的 2 h 吸水率仅是 1 # 试样吸水率的 13%, 24 h 吸水率是 1 # 试样的 20%。由于吸水率的降低,2 # 试样的浸水后强度保留率比 1 # 试样明显提高,2 h 浸水后强度保留率提高了 12% ~ 14%, 24 h 浸水后强度保留率提高了 25% ~ 31%。

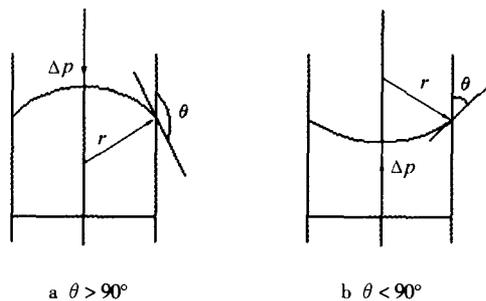


图 3 液体在毛细孔中的状况

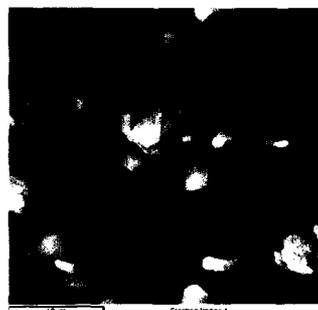


图 4 未掺加硬脂酸乳液时的电镜照片

试样中掺加了硬脂酸乳液和没有掺加硬脂酸乳液的试样,浸水 24 h 的电镜照片如图 4、图 5 所示。当未掺加硬脂酸乳液时,石膏的水化产物主要呈现棒状和柱状的规则结构,硬化产物之间存在较大的孔隙(图 4);掺加硬脂酸乳液后,硬脂酸乳液会在石



图 5 掺加硬脂酸乳液时的电镜照片

膏硬化时对石膏进行包裹,使石膏硬化产物的表面性质发生一定的变化,没有了先前的规则形状(图 5),硬化产物表面附着物质改变了试样的表面性质,使得试样由亲水性转变成憎水性,从而降低了试样的吸水率。而且硬化产物中的孔隙大大减少,这也在一定程度上降低了试样的吸水率。

2.3 聚乙烯醇和明矾石的协同作用效果探讨

3# 试样的吸水率较 2# 试样又有进一步降低,这是由于掺加了聚乙烯醇的缘故。聚乙烯醇的阻水过程为,当料浆充分搅拌后,聚乙烯醇缩水凝胶均匀地分散在石膏浆体中,随着石膏硬化体中水分的逐渐蒸发,这种凝胶与石膏水化彼此之间相互协调发展,逐渐变硬并形成经纬交织的不规则网膜。正是由于聚乙烯醇能够在石膏硬化体中形成交织的网膜,所以其对石膏制品的防水具有明显作用。硬脂酸乳液对提高石膏制品早期的防水效果较明显,聚乙烯醇形成的交织网膜对提高石膏制品后期的防水效果较好。

4# 试样是在加入聚乙烯醇的同时还加入了明矾石膨胀剂和萘系减水剂,其吸水率较 3# 试样的吸水率有了大幅度的降低,浸水 2 h 后吸水率仅为 0.83%,浸水 24 h 吸水率仅为 3.10%。同时,其石膏制品的浸水强度保留率也大幅度提高,浸水 2 h 强度保留率在 90% 以上,浸水 24 h 强度保留率在 85% 以上。掺加明矾石膨胀剂和萘系减水剂后,整个石膏水化、硬化体系发生了一些变化。萘系减水剂的加入可以起到两方面的作用,一是降低了体系拌合过程的需水量,使料浆流动性更好,二是可以减少成型过程中引入的气泡,降低材料内部的孔隙率,增强制品的耐水性能。

在此多组分体系中,明矾石膨胀剂中的硫铝组分快速形成钙矾石和氢氧化铝凝胶,同时明矾石膨胀剂中的硅酸盐组分可形成 CSH 凝胶。这些新生的水硬性矿物,填充于石膏水化所形成的二水石膏

晶体间隙中,使得石膏的溶解度大幅度降低。在提高耐水能力的同时,对石膏制品的强度也有较大贡献。没有添加明矾石膨胀剂的试样电镜照片如图 6,石膏水化产物之间存在相当大的孔隙,使得试样的吸水率较大;当添加一定量的明矾石膨胀剂后,明矾石膨胀剂水化产物填充于石膏水化产物的空隙中,如图 7,材料结构更加密实,在降低试样吸水率的同时增强了石膏水化产物颗粒之间的粘结,使试样的强度明显增长。

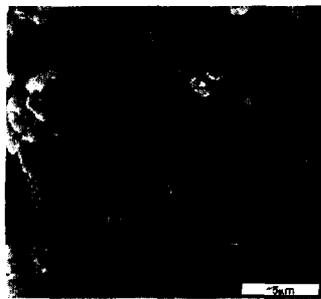


图 6 未加明矾石膨胀剂时的电镜照片

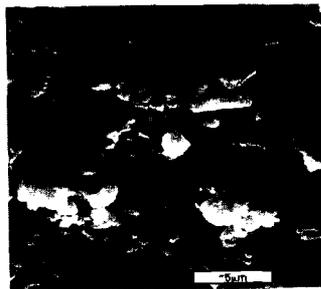


图 7 加入一定量明矾石膨胀剂时的电镜照片

3 结论

(1) 采用 $m(A)/m(B)$ 比值为 1.25 的水对硬脂酸进行乳化,可得到粒径较小,分散稳定的硬脂酸乳液。

(2) 硬脂酸乳液的加入,改变了石膏材料表面的性能,使其由亲水性转变为憎水性,对降低石膏制品的吸水率具有明显作用。

(3) 聚乙烯醇乳液可以在石膏制品中形成不规则网膜,具有阻水作用,特别对降低 24 h 吸水率效果显著;萘系减水剂可以减少石膏成型的需水量,对降低体系的孔隙率作用明显。

(4) 添加明矾石膨胀剂后,形成的不溶性水化产物填充于二水石膏晶体间隙中,可以提高石膏制品的耐水性能。硬脂酸乳液、聚乙烯醇乳液、萘系减水剂和明矾石膨胀剂的协调作用,可使石膏制品防水

性能显著提高,浸水 2 h 吸水率仅为 0.83%,浸水 24 h 吸水率为 3.10%。

参考文献:

- [1] 张杰. 防水憎水剂的制作[J]. 化学建材, 2004(7): 18 - 19.
- [2] Guozhong Li, Jiangquan Li. Investigation of the Water resistance of Gypsum Materials[J]. ZKG International, 2003(56): 87 - 93.
- [3] 宋中健, 段秀兰. 耐水石膏研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(2): 83 - 87.
- [4] 龚建清, 方萍, 吴慧敏. 普通硅酸盐水泥对石膏基混合胶结材的改性研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 1997, 24(6): 78 - 83.
- [5] 刘晓莉, 丁宏, 张莉. 我国建筑防水石膏的发展[J]. 中国建材, 2000(1): 68 - 70.
- [6] 陈全. 我国熟石膏工业状况[J]. 新型建材材料, 1995, 5: 26 - 28.
- [7] Konstantin Kovler. Enhancing water resistance of cement and gypsum - cement materials[J]. Journal of Material in Civilengineering, 2001, 9: 348 - 354.
- [8] 刘晓莉. 防水石膏空心砌块的研制[J]. 新型建筑材料, 1999, 5: 46 - 47.
- [9] 姜洪义, 袁润章. 石膏基新型胶凝材料高强耐水机理的探讨[J]. 武汉工业大学学报, 2000, 22(1): 22 - 24.

Development of A Complex Water - repellent Gypsum Additive

ZHANG Guo-hui, GUAN Rui-fang, LI Jian-quan, LI Guo-zhong

(School of Material Science and Engineering,
Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: A complex water - repellent gypsum additive was studied in this paper. Stearic acid latex, cement and triethanolamine, polymer and citrate are used to change the water resistance of gypsum product. The water absorption of hardened gypsum plaster with the additive was reduced less than 3.10%.

Key words: complex water - repellent gypsum additive; stearic acid late; poly - vinyl alcohol; alunite; waterproof mechanism