

文章编号: 1007-9629(2007)02-0137-05

石膏复合防水剂对石膏晶体形成的影响

李建权, 李国忠*, 张国辉

(济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

摘要: 利用 SEM, EPS 等现代测试手段, 从掺加石膏防水剂后石膏晶体形成的变化角度, 分析了石膏防水剂对石膏制品晶体形成的影响原因及防水机理。

关键词: 石膏防水剂; 石膏晶体; 形成; 防水机理

中图分类号: TQ177.3+2 **文献标识码:** A

Effect of the Gypsum Waterproof Agent on Gypsum Crystal Formation

LI Jian-quan, LI Guo-zhong*, ZHANG Guo-hui

(College of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: This paper deals with the effect of different waterproof agents for gypsum on the formation of gypsum crystal. Combining waterproof performance of gypsum with utilizing modern testing instrument, such as SEM, EPS, etc., the reasons for influence of waterproof agents for gypsum on the crystal formation of gypsum products and its waterproof mechanism were analyzed in terms of crystal changing of gypsum after adding compound waterproof agent for gypsum.

Key words: gypsum waterproof agent; gypsum crystal; appearance; waterproof mechanism

目前, 各类石膏制品以其诸多的优良性能在建筑行业得到了广泛应用. 与此同时, 石膏制品也体现出强度低, 防水、防潮性能差等缺点. 普通石膏制品的吸水率一般在 50% (质量分数) 左右, 软化系数仅为 0.2~0.3, 这种缺点极大地阻碍了它的发展和利用. 为此, 国内外许多学者对石膏制品的防水性进行了大量研究, 也取得了许多有意义的成果^[1~7]. 一种方法是在石膏材料中掺入有机憎水性外加剂, 以减少石膏材料的吸水率; 另一种方法是直接在建筑石膏中掺入水泥, 将石膏转化为水硬性材料, 但这些方法的效果均不理想. 后来改用在石膏板表面涂刷有机防水剂或选用防水面层, 但这只有暂时性的效果, 未能从根本上解决石膏制品长期的防水、防潮问题.

本文采用有机材料与无机材料相结合的方法, 即以聚乙烯醇与硬脂酸共同乳化所得的有机乳液防水剂为基础, 同时添加由明矾石、萘磺酸盐醛类缩合物组成的盐类防水剂, 复合制成了一种新型的石膏复合防水剂. 该石膏复合防水剂能直接与石膏和水混合, 参与到石膏的结晶过程中, 因而可获得较好的防水效果.

1 实验

1.1 原材料

采用山东金信新型建材有限公司生产的建筑石膏. 其初凝时间为 6'10", 终凝时间为 8'15", 其

收稿日期: 2006-04-17; 修订日期: 2006-08-03

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Y2004F17)

作者简介: 李建权(1977-), 男, 湖北仙桃人, 济南大学讲师, 硕士.

* 通讯联系人.

他性能指标符合 GB 9776—88《建筑石膏》标准。

聚乙烯醇、硬脂酸、萘磺酸盐醛类缩合物、明矾石等原料均为市购品。

1.2 聚乙烯醇—硬脂酸有机乳液防水剂的配制

称取 2 g 聚乙烯醇加入到 200 g 水中,加热并搅拌,待聚乙烯醇完全溶解后,将 10 g 硬脂酸加入到溶液中,继续加热、搅拌,待硬脂酸完全融化后即停止加热,在搅拌状态下滴加适量乳化剂和消泡剂。冷却至常温,得到聚乙烯醇—硬脂酸有机乳液防水剂。

1.3 盐类防水剂的配制

将明矾石、萘磺酸盐醛类缩合物按 3 : 1 的质量比混和均匀,得到盐类防水剂。

1.4 实验配比

为分析石膏防水剂对石膏晶体形成的影响,采用 4 种配比,见表 1 所示。

表 1 实验工艺配比

Table 1 Compositions of raw materials

Sample	Gypsum /g	Polyvinyl alcohol-stearic acid emulsion waterproof agent /mL	Inorganic salt waterproof agent /g	Water /mL
1	1 000	0	0	630
2	1 000	0	10	630
3	1 000	50	0	580
4	1 000	50	10	580

1.5 实验试样的成型

按照实验配比称取各种原材料,将有机乳液防水剂/盐类防水剂加入到盛有水的搅拌器中搅拌均匀,快速倒入石膏粉,在 JSA-195 型搅拌机中搅拌 2 min,然后倒入三联试模中振动成型。1 h 后脱模,在标准养护室中养护,达到养护龄期后进行各项测试。

1.6 测试方法

建筑石膏性能测试参照 GB 9776—88《建筑石膏》进行;采用 S-2500 SEM 扫描电镜观测石膏硬化体原始断面晶体形貌,并用 EPS 能谱仪测定吸附石膏防水剂前后石膏表面层特征元素的能量、分析石膏防水剂在石膏表面的性质。

2 实验结果与讨论

2.1 石膏性能测试结果

4 种试样的性能测试结果如表 2 所示。

表 2 试样的基本性能

Table 2 Performances of samples

Sample	Water-absorption rate (by mass)/%	Crystal appearance	2 h strength/MPa		24 h strength/MPa	
			Flexural	Compressive	Flexural	Compressive
1	41.30	Long club shape	3.27	6.8	3.86	8.8
2	15.26	Short pole shape	4.10	8.1	4.52	9.5
3	5.27	Short club shape	2.87	5.7	3.15	7.2
4	3.28	Short pole shape	3.15	6.5	3.50	8.2

2.2 石膏防水剂对二水石膏晶体形貌的影响

图 1 为 4 种试样的晶体形貌。图 1(a) 为典型的石膏晶体形貌,其中长径比较大的针状晶体纵横交错地交织在一起。掺加盐类防水剂后(见图 1(b)),石膏晶体全部变成了短柱状,已无明显的针状晶体。晶体之间结晶粗大,结构密实,比表面积较小,这也为石膏硬化体强度的提高提供了条件。掺加有机乳液防水剂以后(见图 1(c)),石膏晶体表面变得比较粗糙,出现长径比较小但不规则的条状晶体,晶体之间结构比较密实,有机乳液防水剂均匀地分布在石膏晶体的表面。掺加石膏复合

防水剂的试样(见图 1(d))其晶体生长受到有机乳液防水剂和盐类防水剂的共同影响,晶体表面略显粗糙,晶体形状介于针状和短柱状之间。

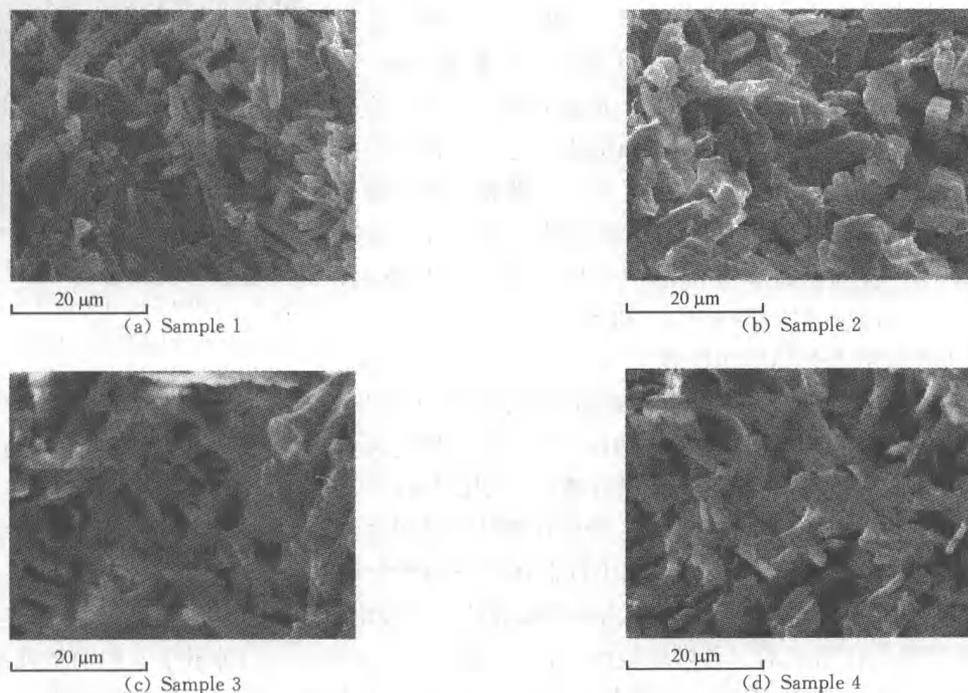


图 1 石膏防水剂对石膏晶体形貌的影响

Fig. 1 Influence of compound waterproof agent for gypsum on dihydrate gypsum crystal appearance

2.3 不同掺量的有机乳液防水剂对石膏晶体形貌的影响

将有机乳液防水剂的掺量分别取为 5%, 10%, 15% (质量分数), 观察石膏晶体形貌随有机乳液防水剂掺量变化的情况, 结果见图 2。

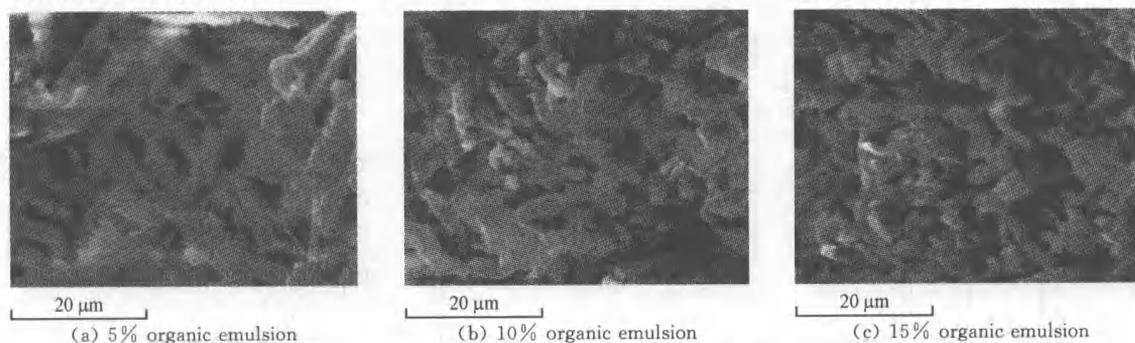


图 2 不同掺量的有机乳液防水剂对石膏晶体形貌的影响

Fig. 2 Influence of different content (by mass) of organic emulsion waterproof agent on gypsum crystal appearance

由图 2 可见, 二水石膏晶体形貌随有机乳液防水剂掺量的变化是渐进的。随着掺量增大, 石膏晶体由细长的针状逐渐变成短柱状, 并且晶体的横向尺寸呈现不断增大的趋势。这说明有机乳液防水剂对石膏晶体的生长有抑制作用, 并且对石膏晶体各轴向的抑制程度并不一致。很显然, 此时石膏晶体的长轴生长受到强烈抑制, 使得短轴与长轴的相对生长速度相接近, 晶体逐渐转化为柱状。

2.4 石膏复合防水剂的作用机理

石膏复合防水剂的作用机理较为复杂, 其中的每种成分都与之相关。以下先从分析二水石膏的晶体结构及两种防水剂的作用机理入手, 进而再分析石膏复合防水剂的作用机理。

2.4.1 二水石膏的晶体结构

二水石膏属于单斜晶系, Ca^{2+} 连接 SO_4^{2-} 四面体构成双层的结构层, 而 H_2O 分子则分布于双

层结构层之间,它形成了由 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 组成的离子结合层与水分子层交替形成的一种层状结构。

在不同的晶轴方向上, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的键合形式和结合能不同,因此其生长速率也大不相同,由此形成了不同的晶面。其中,在 c 轴方向上, SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 有 2 个成键,增加了键合的稳定性,并且有 2 个自由端可以成键,因而促进了它们在该晶面的快速生长, (111) 面显露面小,经常消失。图 3 为典型的双对称单斜二水石膏晶体形貌。3 个晶面的生长速率对比为: (111) 面 $>$ (110) 面 $>$ (010) 面。而且,在不同晶面上的元素组成也不同, (111) 面由 Ca^{2+} 组成, (110) 面由 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 组成^[8]。

2.4.2 有机乳液防水剂的作用机理

由图 2 可见,有机乳液防水剂对石膏晶体在各方向上的生长速率抑制程度并不一致。有机乳液防水剂显然强烈抑制了石膏晶体在长轴(c 轴)方向上的生长,从而改变了晶体各个晶面的相对生长速率,使晶体变得短粗。在未掺加有机乳液防水剂的情况下,二水石膏晶体在 c 轴方向生长得最快,而在 a, b 轴上的生长则相对慢得多,最终石膏晶体呈现常见的针状。掺加了有机乳液防水剂后, c 轴方向上的晶体明显变短, a, b 轴方向上的晶体生长却粗大很多,并且掺量越大,石膏晶体越显得扁平、粗大。推测其原因,应该是与有机乳液防水剂的选择吸附有关。由于有机乳液防水剂是聚乙烯醇与硬脂酸共同乳化而成的一种颗粒较细(直径一般约 $0.5 \mu\text{m}$)且均匀分散于水中的微乳液,在其颗粒的一端带有亲水基团,而另一端带有憎水基团。正是由于有机乳液防水剂的选择吸附,使得它的微小颗粒在石膏颗粒表面呈定向排列,其亲水基团与石膏颗粒表面连接,憎水基团则一致朝外,形成致密的保护层,从而使石膏颗粒表面的极性由亲水性转变为憎水性,达到防水的目的。为进一步探明石膏颗粒表面吸附的元素变化,采用 EPS 能谱仪进行分析,结果见图 4。由图 4 可以清楚地看出,吸附前的石膏晶体表面碳元素(来自有机物)较少,而吸附后却增加很多。正是由于石膏晶体表面有机物的增多,使石膏试样的宏观防水性能得到较大改善。

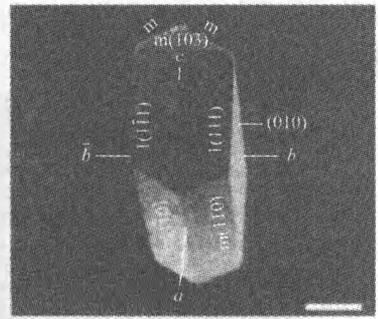


图 3 二水石膏单斜晶体形貌
Fig. 3 Monocline dihydrate gypsum crystal appearance^[8]

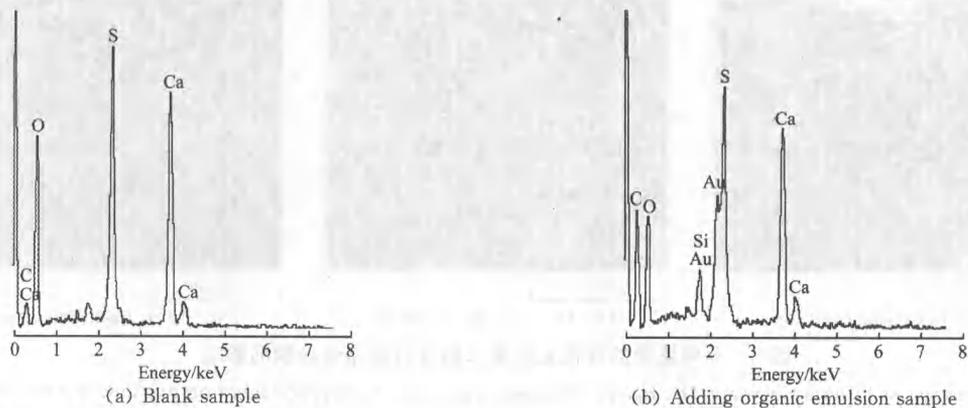


图 4 石膏晶体表面的元素分布

Fig. 4 Element distribution on gypsum crystal surface

2.4.3 盐类防水剂的作用机理

本实验用的盐类防水剂属复配而成,其中包含 Na^+ , Al^{3+} 和羧酸阴离子等。因此,在多种有机、无机盐复合掺入时,既要考虑阳离子作用,又要考虑具有更强烈吸附能力的阴离子团作用,如多元羧酸盐的阴离子 RCOO^- 和阳离子 Na^+ , Al^{3+} 组成的复合外加剂即可被选择吸附到 (111) 面上配位,如图 5 所示^[9]。当含有羧酸盐的外加剂溶解后, RCOO^- 基团一端与 (111) 晶面的 Ca^{2+} 吸附连接,另一端则与 Al^{3+} 连接,形成网络状结构吸附于 (111) 面上。这样,负吸附性极强的 RCOO^- 能同时与 Ca^{2+} , Al^{3+} 吸附配位,结果在 (111) 面上形成了一层由有机大分子吸附金属离子构成的网络状

过渡薄膜. 根据周期性键链(PBC)理论的观点, 结晶生长基元要结合到吸附有上述网络状薄膜的晶面上较难, 因为它要破坏晶面上已存在的网络状薄膜的吸附键后才能向晶面结合. 因此说网络状薄膜阻碍了结晶基元在该晶面上的结合, 减缓了石膏晶体在 c 轴方向上的生长速度, 迫使石膏晶体在 a, b 轴上获得增长, 从而使其在各方向上的生长速率接近平衡, 产物呈六方短柱状. 吸附在石膏颗粒上的盐类防水剂降低了石膏的溶解度, 提高了石膏本身的防水性, 同时使石膏晶体的结构更加致密, 空隙率减小, 石膏晶体与晶体之间的搭接面积增加, 为石膏获得良好的强度创造了条件, 宏观上则表现为石膏试样在降低吸水率的同时, 强度得到增加.

2.4.4 有机乳液防水剂与盐类防水剂共同作用机理

有机乳液防水剂与盐类防水剂共同作用于石膏时, 首先后者中的 RCOO^- 基团一端与 (111) 晶面的 Ca^{2+} 发生吸附连接, 另一端则与 Al^{3+} 连接, 形成网络状结构吸附于 (111) 面上, 在 (111) 面上形成一层由有机大分子吸附金属离子构成的网络状过渡薄膜, 阻碍晶体在 c 轴上的生长, 同时盐类吸附在晶体表面, 使晶体结构更加致密; 与此同时, 有机乳液防水剂也会吸附于石膏晶体表面, 继续阻止晶体沿着 c 轴方向生长, 并填充在少量未封闭的空隙中, 使得石膏颗粒结构密实, 表面呈现很强的憎水性, 有机乳液防水剂在石膏颗粒表面呈定向排列, 憎水基团一致朝外. 由此可见, 两种防水剂的共同作用, 可以使得石膏试样在获得较好防水性的同时, 强度也获得提高.

3 结论

1. 掺加有机乳液防水剂, 石膏晶体由针状转变为粗糙的短棒状; 掺加盐类防水剂, 石膏晶体变为短柱状.

2. 有机乳液防水剂可以选择性地吸附于石膏晶体的表面, 阻碍晶体沿 c 轴方向发展, 它在石膏颗粒表面呈定向排列, 提高了石膏试样的防水性.

3. 盐类防水剂中的阴离子 RCOO^- 和阳离子 $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$ 组成的外加剂可被选择吸附到石膏晶体 (111) 面上配位, 减缓石膏晶体在 c 轴方向上的生长速度, 从而使其在各个方向上的生长速率接近平衡, 产物呈六方短柱状, 在降低石膏试样吸水率的同时, 也增加了它的强度.

参考文献:

- [1] 李国忠. 植物纤维增强石膏复合材料的微观结构与性能研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 72-76.
- [2] LI Guozhong, LI Jianquan, GUAN Ruifang. Investigation of the water resistance of gypsum materials[J]. ZKG International, 2003, 56(08/09): 87-93.
- [3] MALLON T. Retarding action of gypsum plaster retarders of various chemical composition in relation to the pH value of the plaster[J]. Zement-Kalk-Gips, 1988, 38(6): 200, 201.
- [4] SINGH M, GARG M. Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(6): 947-950.
- [5] CODY A M, CODY R D. Chiral habit modification of gypsum from epitaxial-like adsorption of stereospecific growth inhibitors[J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 113(3): 508-519.
- [6] FOLLNER S, WOLTER A, HELMING K, et al. On the real structure of gypsum crystals[J]. Crystal Research Technology, 2002, 37(2,3): 207-218.
- [7] 隋 肃, 李建权, 关瑞芳, 等. 石膏制品的耐水性研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(3): 328-331.
- [8] 彭家惠, 瞿金东, 吴 莉, 等. 柠檬酸对二水石膏晶体生长习性与晶体形貌的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2004, 34(3): 356-360.
- [9] 岳文海, 王 志. α 半水石膏晶形转化剂作用机理探讨[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 18(2): 1-4.

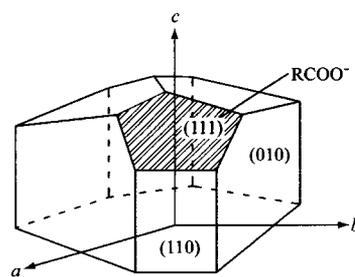


图 5 RCOO^- 基团的吸附示意图

Fig. 5 Absorption of RCOO^- group