

高分子增强天然石膏复合材料的制备与性能分析

马杨豹^{1,2}, 吴天耀^{1,2,3}, 王泽翔^{1,2}, 邱祎森^{1,2}, 李洒洒^{1,2}, 崔鑫涛^{1,2}, 袁新义^{1,2}

(1. 河南工程学院材料工程学院, 郑州 450007; 2. 河南工程学院河南省纤维制备与改性工程技术研究中心, 郑州 450007;
3. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650032)

摘 要:天然石膏凭借其优异的防火、隔热性能在建筑与装饰领域应用广泛,但固有脆性大、强度低、耐磨性差等缺陷严重限制了其在高端场景应用。为解决上述问题,以高分子材料为改性剂,通过系统筛选确定聚乙烯醇(PVA)为最优改性剂,并系统探究 0~2% (质量分数)PVA 添加量对石膏复合材料可施工性、力学性能、耐磨性能及微观结构的影响规律。实验结果表明:当添加量为 1.5%时,材料综合性能达到最优,抗折强度达 5.2 MPa、抗压强度达 3.4 MPa、表面硬度达 16.7 N/mm²,较空白组分别提升 344.4%、84.9%和 383.0%;粉化率从 0.7979%降至 0.0545%,耐磨性能显著改善;但 PVA 对石膏湿态性能正向影响有限。结合 XRD、TG 及 SEM 等多维度表征分析可知,适量 PVA 通过分子链羟基与石膏晶体间的络合及氢键作用,协同发挥“成膜填充-界面桥接-晶体规整化”效应,促进石膏水化进程与晶体取向生长,降低基体孔隙率,提升结构致密性。以简易工艺实现了石膏材料强度与耐磨性的同步提升,为高强耐磨石膏基复合材料的绿色制备与工程应用提供了坚实的理论依据与数据支撑。

关键词:天然石膏; 聚合物复合材料; 聚乙烯醇; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3697-11

网络出版时间: 2026-07-21



建筑工业的快速发展及环保意识的提升,对建筑材料的性能和可持续性提出了更高要求。作为一种广泛应用的建筑材料,天然石膏因其良好的防火、隔热、吸声性能及低能耗生产过程而备受青睐^[1, 2]。然而,天然石膏存在力学性能差、脆性大、耐磨性不足等局限性^[3-5],限制了其更广泛的应用。因此,通过改性技术提升石膏基材料的综合性能,已成为建筑材料科学领域的研究热点。

近年来,纤维显著增强改性石膏材料的研究取得了广泛关注^[6, 7]。聚乙烯醇(PVA)纤维、聚丙烯(PP)纤维、玻璃纤维、玄武岩纤维等通过桥联裂缝、增强韧性、提高抗折与抗压强度,在复合石膏中表现出良好的力学改性效果^[8-11]。例如,PVA 和 PP 纤维加强石膏复合材料,其抗折和抗压强度均显著提升^[12];玻璃纤维在含缺陷石膏板中的应用,将单孔板的抗压强度提升了约 77.1%,并通过纤维构成应力向外传递的桥接结构,提高了抗疲劳循环载荷能力^[13]。天然纤维(如亚麻、棉、棕榈纤维)近

年来作为环保替代品受到青睐。本课题组^[14]曾使用 NaClO₂、聚氧乙烯或吐温-80 对氢氧化钠处理后的纤维进行二次处理,再与石膏复合。与纯石膏相比,双改性纤维复合石膏材料的弹性模量和弯曲强度分别提高了 56%和 42%。但是纤维改性也存在诸多缺点:1) 纤维在石膏中难以均匀分散,且添加量过高会降低浆体流动性与施工性,增加内部空气夹带与孔隙率^[15];2) 部分天然纤维可能吸水膨胀、降低尺寸稳定性^[7];3) 合成纤维成本较高,环保性不足;4) 对高温耐火性能或长期耐久性能的改性效果仍需长期评估。

基于此,拟通过水性高分子溶液或高分子乳液改性石膏,利用高分子在石膏中良好的分散性、成膜性,使其桥接石膏内部结构并填充孔隙,改善石膏硬化体的微观结构,从而提高其力学强度和耐久性。首先探究不同高分子种类[如丙烯酸乳液、水性环氧 AB 胶、苯丙乳液、水性聚氨酯(WPU)、PVA、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)]对天然

收稿日期: 2025-09-04。 修订日期: 2025-10-26。

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(23A430038); 河南工程学院博士培育基金项目(D2022003); 黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z23049)。

第一作者: 马杨豹(1991—),男,博士,讲师。

Received date: 2025-09-04. Revised date: 2025-10-26.

First author: MA Yangbao (1991—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: myb2015dblydx@163.com

石膏性能的影响,筛选出合适的改性剂 PVA,随后详细研究不同 PVA 添加量对石膏可施工性、力学性能(抗折、抗压)、硬度、耐摩擦性及结构的影响。期望揭示 PVA 添加量与石膏综合性能之间的内在联系,为高性能石膏基复合材料的开发提供理论依据和技术指导。

1 实验

1.1 材料

聚乙烯醇(分析纯, PVA-1788, 天津市众联化学试剂有限公司)、丙烯酸乳液(工业级, 郑州凯灵新材料有限公司)、水性环氧 AB 胶(工业级, 杭州五会港胶粘剂有限公司)、苯丙乳液(工业级, 山东邹平大展新材料有限公司)、水性聚氨酯 1926 (WPU, 工业级, 深圳市吉田化工有限公司)、聚丙烯酰胺(PAM, $M_w=3\ 000\ 000$, 分析纯, 西陇科学股份有限公司)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯, 天津市众联化学试剂有限公司)、天然石膏粉(工业级, 郑州市张氏装饰材料厂)等材料购置后直接使用, 无进一步处理。

1.2 高分子增强天然石膏复合材料的制备

石膏复合材料的制备按照 GB/T 17669.3—1999 《建筑石膏 力学性能的测定》^[16]进行。本工作实验确定该石膏标准稠度用水量为 1.0:0.6, 并严格按照此比例进行如下实验:

先把所需加水量的高分子水溶液(乳液)倒入搅拌容器中, 再把已称量的石膏粉倒入其中, 静置 1 min, 然后用拌和棒在 30 s 内搅拌 30 圈。接着, 以 3 r/min 的速度搅拌, 使料浆保持悬浮状态, 然后用勺子搅拌至料浆开始稠化(即当料浆从勺子上慢慢落到浆体表面刚能形成一个圆锥为止)。最后一边慢慢搅拌、一边把料浆舀入试模中。将试模的前

端抬起约 10 mm, 再使之落下, 如此重复五次以排除气泡。待试件终凝, 在试件表面做上标记并脱模, 脱模后试件继续在实验条件下存放。

其中:对于固体水性高分子(PVA-1788、PAM、PVP), 直接取适量固体溶于适量水中配制成一定质量分数的水性高分子溶液;而对于液体高分子改性剂(丙烯酸乳液、水性环氧 AB 胶、苯丙乳液、WPU), 先测定其固含量, 然后根据其固含量加入适量水, 配制成一定质量分数的溶(乳)液。

1.3 测试与表征

摊开直径及凝结时间的测定:在标准稠度用水量(石膏:水=1.0:0.6)的条件下, 石膏粉的凝结时间按照 GB/T 17669.4—1999 《建筑石膏 净浆物理性能的测定》^[17]第七章测定空白试样、石膏复合材料的摊开直径以及凝结时间, 包括初凝时间和终凝时间。

机械性能测试:抗折性能、抗压强度及硬度测试采用 CMT4104 型电子万能试验机(深圳三思纵横科技股份有限公司)参照 GB/T 17669.3—1999 《建筑石膏 力学性能的测定》^[17]进行。

耐摩擦性能测试:耐摩擦性能通过粉化率进行测试, 参考 GB/T 12812—2006 《硬质泡沫塑料 易碎性的测定》中试验方法, 修改后进行, 即制备样品时, 切去石膏材料表层, 然后将石膏板材切成 30 mm × 30 mm × 30 mm 的试样。首先称量未处理前的试样的质量 m_1 , 之后将试样水平放在 320 目的砂纸上, 并将一个 100 g 的砝码水平放置在试样的上方。在恒力的作用下使砝码在砂纸上运动 2 m 后, 再次称量试样的质量 m_2 , 如图 1 所示。处理前后试样的质量变化率为粉化率 m_f , 并按照下式计算:

$$m_f = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$



图 1 粉化率测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pulverization rate test

形貌测试:采用电子显微镜(SEM, Quanta 250, FEI 公司)对样品的微观形貌进行观察。

XRD 测试:采用 X 射线衍射仪(XRD, D8ADVANCE, 德国 Bruker 公司)分析石膏复合材

料的晶体结构, 测试参数: 2θ 角扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。

TGA 测试: 采用热重分析仪(TG 2, 梅特勒-托利多国际有限公司), 在氮气气氛下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升至 300°C , 对样品的水合程度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 高分子种类对石膏性能的影响

2.1.1 高分子种类对石膏可施工性能的影响

石膏的标准稠度用水量以及凝结时间是石膏物理性能的基本参数, 也是判断石膏是否易拌、易送、易施工的依据。本工作对不同高分子石膏复合材料[0.5%(质量分数)高分子添加量]摊开面积与凝结时间进行测试, 其结果如表 1 所示。

表 1 不同种类高分子石膏复合材料的摊开面积和凝结时间
Table 1 Spread area and setting time of different types of polymer-gypsum composites

Polymer type	Spread diameter/mm	Initial setting time/min	Final setting time/min
Control	175	30	45
PVA	215	46	56
PVP	225	45	60
WPU	125	18	50
Water-based epoxy AB	140	45	90

PAM、丙烯酸乳液及苯丙乳液作为添加剂时, 石膏浆体无法摊开, 无法使用。其原因可能是阴离子聚丙烯酰胺的分子链上含有大量羧基($-\text{COOH}$)等负电基团, 导致整个分子链呈负电性。在水溶液中, 这些负电基团会通过静电排斥力使 PAM 分子链充分伸展、均匀分散, 然而石膏中的 Ca^{2+} 会与 PAM 分子链上的负电基团结合, 中和部分负电荷, 导致 PAM 分子间的静电排斥力显著减弱, 进而相互靠近、缠绕并团聚。并且阴离子聚丙烯酰胺是典型的高分子絮凝剂, 当 PAM 分子链因电荷中和而靠近后, 每条分子链可通过吸附作用(范德华力、氢键)同时结合多个粒子, 一端吸附在未完全溶解的石膏颗粒表面, 另一端吸附在其他石膏颗粒或已聚集的 PAM 分子链上, 最终形成“石膏颗粒-PAM 分子链-石膏颗粒”的三维网状结构, 即肉眼可见的“团聚絮凝体”。这种“桥联”是高分子絮凝剂发挥作用的核心机制, 也是团聚体结构稳定的关键^[18-20]。丙烯酸/苯丙乳液具有较强的成膜性能和黏结能力, 加入后可能导致石膏浆体表面形成黏稠的聚合物

膜, 使内部水分迁移和水合反应受阻; 此外, 丙烯酸乳液遇到石膏浆体中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及较高离子强度后, 乳胶粒表面双电层被压缩, 发生破裂释放出大量黏性聚合物团块, 瞬间提高浆体黏度^[21-23], 因此难以铺展开。而 PVA、PVP、水性环氧 AB 胶(Water-based epoxy AB)及 WPU 改性的石膏浆体均能正常摊开, 且对摊开面积与凝结时间的影响存在差异(表 1): 在已知标准稠度用水量条件下, PVA 与 PVP 的加入使摊开面积增大、凝结时间延长, 说明浆体流动性提升, 且其初凝、终凝时间与空白对照组接近; 水性环氧 AB 胶与 WPU 则使摊开面积大幅减小(即流动性变差), 其中水性环氧 AB 胶使终凝时间延长 1 倍, WPU 使初凝时间显著缩短。

2.1.2 高分子种类对石膏抗折性能的影响

石膏在使用过程中主要承受弯矩作用, 抗折强度是其抵抗弯曲破坏的关键指标, 直接关系到石膏制品实际应用中的耐久性与安全性。PVA、PVP、水性环氧 AB 胶及 WPU 对石膏抗折强度的影响如图 2 所示。

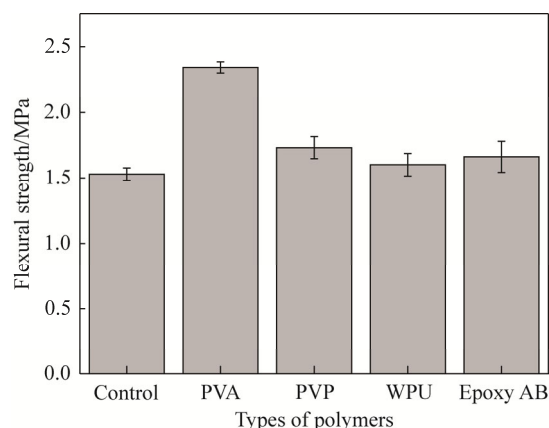


图 2 PVA、PVP、WPU、环氧 AB 胶对石膏抗折强度的影响

Fig. 2 Effects of PVA, PVP, WPU and epoxy AB adhesive on the flexural strength of gypsum

由图 2 可见, PVA、PVP、WPU 及水性环氧 AB 胶的加入均能提高石膏的抗折强度, 核心原因是高分子材料可在石膏硬化体中形成连续、柔韧的聚合物膜或三维网络结构。其中, PVA 对提高抗折强度的增幅最大, 改性后石膏抗折强度可达 2.3 MPa, 相较于空白组增幅为 52.9%。因此, 本研究后续仅针对 PVA 的添加量展开进一步探讨。

2.2 PVA 添加量对石膏性能的影响

基于以上结果, 本工作详细探讨了不同 PVA 添加量对石膏性能和结构的影响。

2.2.1 PVA 添加量对石膏可施工性能的影响

PVA 添加量对石膏可施工性能的影响如图 3 所示。

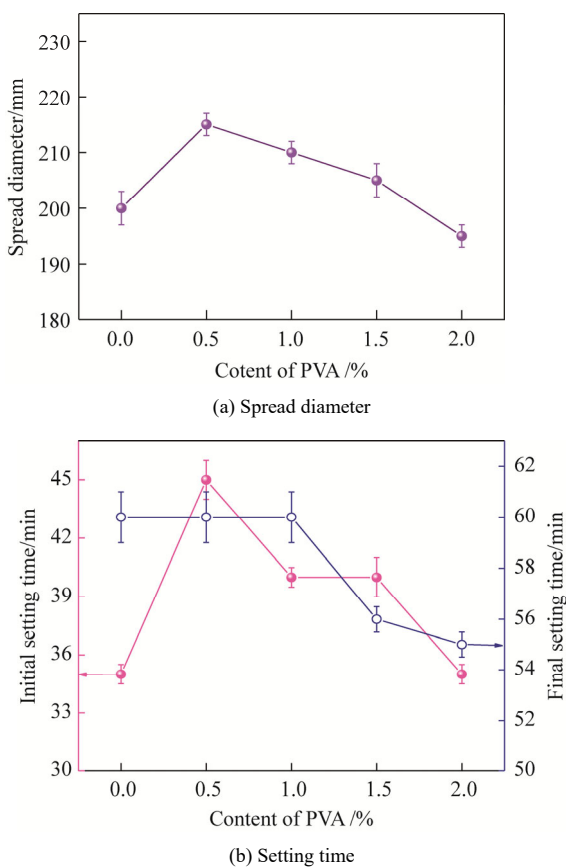


图 3 不同 PVA 添加量对石膏摊开直径和凝结时间的影响
Fig. 3 Effects of different PVA additions on the spread diameter and setting time of gypsum

由图 3a 可见, 石膏的摊开直径随着 PVA 添加量的增加呈现先增大、后逐渐减小的趋势, 且逐渐接近 0.0% (质量分数) PVA 的摊开直径。在低添加量时, PVA 分子链上的羟基吸附于石膏颗粒表面, 通过静电斥力与空间位阻双重作用分散石膏颗粒, 使浆体流动性提高; 当添加量继续增大时, PVA 逐渐形成三维网络并与自由水产生氢键束缚, 导致其流动性减弱^[24]。此外, 石膏的初凝时间也随着 PVA 添加量的增加呈现先延长、后逐渐缩短的趋势(图 3b), 且最终接近 0.0%PVA 的初凝时间; 终凝时间则随 PVA 含量的增加整体呈略微减小趋势。低添加量时, PVA 分子链上的羟基与 Ca^{2+} 形成络合物^[25], 并覆盖于半水石膏表面, 抑制离子溶出与二水石膏晶核形成, 表现为初凝时间延长; 石膏浆体中的自由水被 PVA 链段束缚, 整体等效水灰比下降, PVA 与 Ca^{2+} 的络合缓

凝效应被稀释, 初凝时间随之回落^[26]。

2.2.2 PVA 添加量对石膏抗折性能的影响

PVA 添加量对石膏抗折性能的影响如图 4 所示。

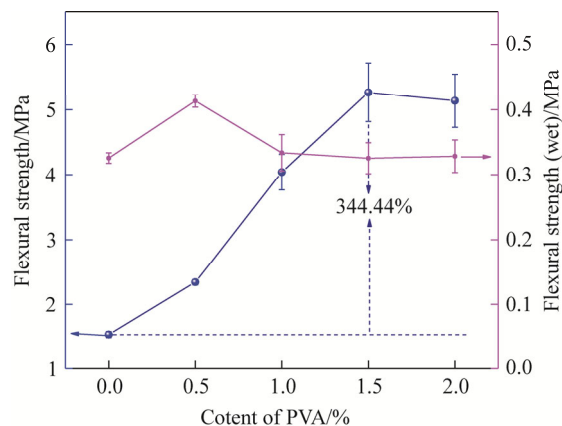


图 4 PVA 添加量对石膏抗折性能的影响
Fig. 4 Effects of different PVA additions on the flexural properties of gypsum

由图 4 可见, 石膏的抗折强度随 PVA 添加量的增加呈现先提升、后逐渐减弱的趋势, 在 PVA 添加量为 1.5% 时达到峰值 5.2 MPa, 相较于空白组的抗折强度, 增幅达 344.4%。其增强机制为: PVA 分子链上的羟基可与石膏晶体表面的 Ca^{2+} 形成络合作用^[25], 同时该羟基还能与二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 晶体中的水分子形成氢键, 共同构建出致密的氢键界面^[27, 28]; 此外, 在石膏水化过程中溶解-析出的 PVA 分子链, 会在石膏晶体间交织形成三维网络结构, 既产生桥接效应以抑制裂缝扩展, 又能显著改善骨料/基体(石膏)界面过渡区的致密性, 同时促进异相成核与晶体细化, 这些微观作用最终宏观表现为石膏抗折强度的急剧上升^[12, 29]。但当 PVA 添加过量(2.0%)时, 体系内会形成聚合物富集相: 过量的 PVA 链段会附着在石膏晶体上, 阻碍水化产物的继续生长; 同时, 多余自由水被 PVA 束缚导致有效水灰比下降, 反而使浆体内部孔隙率增大; 此外, 过量 PVA 还会通过表面吸附作用干扰石膏晶体的定向生长与“搭接”骨架的形成, 导致 PVA 的桥接作用被稀释, 荷载传递能力削弱, 最终造成抗折强度回落^[30, 31]。

为探究 PVA 对石膏湿态抗折强度的影响, 本研究将制备的石膏试件浸渍于水中, 直至试件吸水饱和, 随后测定其抗折强度。由图 4 可见, 当 PVA 添加量从 0.0% 增加至约 0.5% 时, 石膏湿抗折强度略有提升; 此后, 随着 PVA 添加量继续增加(从 1.0% 增至 2.0%), 石膏湿抗折强度几乎无明显变化。这

一结果说明, PVA 对石膏湿抗折强度的影响有限。仅在 PVA 添加量适量(约 0.5%)时, 能在一定程度上对石膏湿抗折强度起到增强作用, 且未出现削弱石膏湿强度的情况。

2.2.3 PVA 添加量对石膏抗压性能的影响

石膏抗压强度是其结构承载与耐久极限的指标, 也是构件设计及服役安全评价的关键力学参数之一。PVA 添加量对石膏抗压性能的影响如图 5 所示。

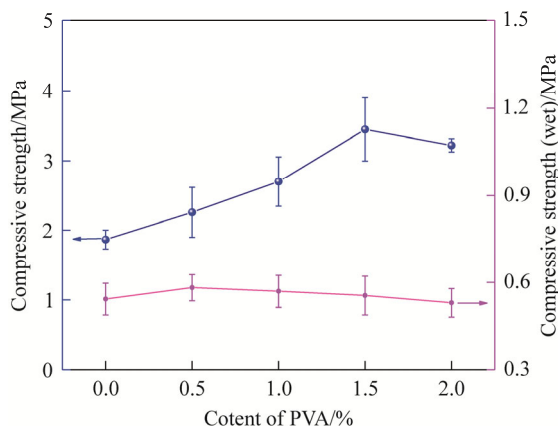


图 5 PVA 添加量对石膏抗压性能的影响

Fig. 5 Effects of different PVA additions on the compressive properties of gypsum

由图 5 可见, 石膏的抗压强度随着 PVA 添加量的增加呈现先增加、后下降的趋势: 在 PVA 添加量为 1.5% 时达到峰值 3.4 MPa, 相较于纯石膏(空白组)增幅为 84.9%, 此后随 PVA 添加量继续增加, 抗压强度逐渐下降。低添加量时, PVA 分子链上—OH 能与体系中的 Ca^{2+} 发生配位交联, 并在二水石膏晶体间形成连续聚合物薄膜与氢键网络, 从而提高晶体间的咬合力与基体致密度, 抗压强度上升(交联与界面致密化效应)^[25]。但当 PVA 添加量继续增加, 过量 PVA 长链包覆晶体并束缚自由水, 导致有效水灰比降低, 同时其强亲水性与增稠效应提高浆体屈服应力与塑性黏度, 恶化流动与成型(由其摊开面积减小可知), 会削弱“针状晶体—晶体”咬合作用, 导致承载截面有效面积下降, 抗压强度转而降低^[32, 33]。此外, 不同 PVA 添加量的石膏湿抗压强度整体较为平稳。随着 PVA 添加量从 0.0% 增加到 0.5% 左右, 石膏湿抗压强度基本无显著波动, 未出现明显上升或下降趋势, 这表明在此添加量范围内, PVA 添加量的变化对石膏湿抗压强度影响较小, 石膏的湿态抗压性能相对稳定。

2.2.4 PVA 添加量对石膏硬度影响 石膏硬度决定表面抗划伤与耐磨寿命, 为其应用提供工艺—性能关联依据, 也是评估改性效果的重要指标之一。不同 PVA 添加量对石膏硬度的影响如图 6 所示。

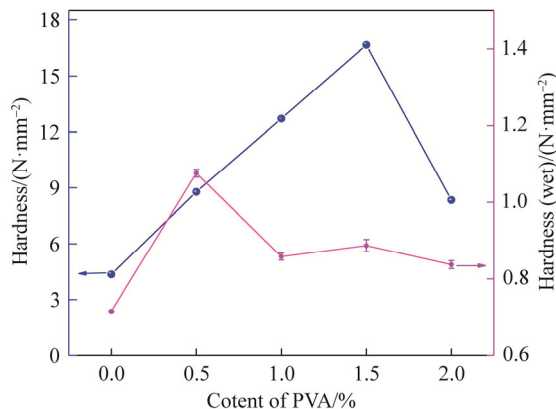


图 6 PVA 添加量对石膏硬度的影响

Fig. 6 Effects of different PVA additions on the hardness of gypsum

由图 6 可见, 石膏制品的硬度随 PVA 添加量的增加呈逐渐上升趋势, 在 PVA 添加量为 1.5% 时达到峰值 16.7 N/mm^2 , 相较于空白试样增幅达 382.8%; 之后随着 PVA 含量的增加呈现逐渐下降的趋势。该规律与上述抗压强度的变化结果一致, 其本质原因在于“PVA 聚合物成膜及氢键作用带来的增韧与致密化效应”, 与“过量 PVA 引起的孔隙增多和骨架稀释效应”之间的平衡发生转折^[34], 而材料硬度与孔隙率、晶粒尺度及织构呈负相关关系^[1, 35], 因此石膏硬度以 1.5% 为近似最优点, 呈现峰值型变化响应。而 PVA 添加量对水浸石膏硬度的影响, 由图 6 可见, 当 PVA 添加量从 0.0% 增加至 0.5% 时, 水浸后石膏试件的硬度略有上升; 这表明在此添加量范围内, PVA 能够改善水浸石膏的硬度, 可能是因为 PVA 分子在石膏内部形成了网络结构, 增强了石膏晶体之间的结合力, 减少了水分对石膏结构的破坏作用, 从而提高了水浸后的硬度。当 PVA 添加量超过 0.5% 后, 水浸后石膏试件的硬度几乎无明显变化, 但均高于空白组水浸后的硬度, 这一现象说明 PVA 对水浸后石膏硬度的正向影响有限。

2.2.5 PVA 添加量对石膏耐摩擦性能的影响

石膏作为常用建筑与装饰材料, 在实际应用中其表面长期承受机械摩擦、磨损及其他外力作用, 因此耐摩擦性是评价其服役性能与耐久性能的重要指标。此外, 摩擦性能还能反映石膏微观结构的

致密性、晶粒间结合强度,以及石膏与改性聚合物之间的界面作用^[36]。基于此,本研究通过粉化率评价石膏的耐摩擦性能(粉化率越小,表明石膏耐摩擦性能越好),测试结果如图 7 所示。

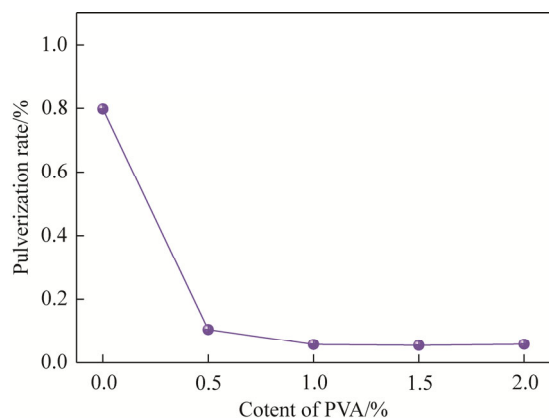


图 7 PVA 添加量对石膏耐摩擦性能的影响

Fig. 7 Effects of different PVA additions on the abrasion resistance of gypsum

由图 7 可见,石膏粉化率随 PVA 添加量的增加呈现先快速下降、后趋于稳定的趋势。当 PVA

添加量为 0.0% (空白组)时,石膏粉化率较高,说明纯石膏基体在摩擦作用下易发生表层粉化与磨损;随着 PVA 添加量增加至 0.5%,粉化率显著降低,这表明 PVA 可在石膏晶体间通过成膜作用与氢键网络,有效增强晶粒间结合力,显著改善石膏基体的界面致密性与结构完整性^[1]。继续增加 PVA 添加量,石膏粉化率整体维持在较低水平,说明此时石膏具有较好的耐摩擦性能。其中,当 PVA 添加量为 1.5%时,石膏粉化率低至 0.0545%,相较于纯石膏样品的 0.7979%显著降低;该结果进一步证实,适量 PVA 可通过提高基体致密度、降低孔隙率及增强晶体间黏结力,显著提升石膏制品的耐摩擦性。然而,当 PVA 添加量继续增加(超过 1.5%)时,其对耐摩擦性能的改善作用趋于饱和,粉化率保持稳定,表明过量 PVA 无法进一步显著提升石膏的耐摩擦性能。

2.2.6 SEM 形貌分析 为深入分析 PVA 对石膏的增强机制,本工作采用 SEM 观察并分析在不同 PVA 添加量下石膏样品的微观形貌变化,结果如图 8 所示。

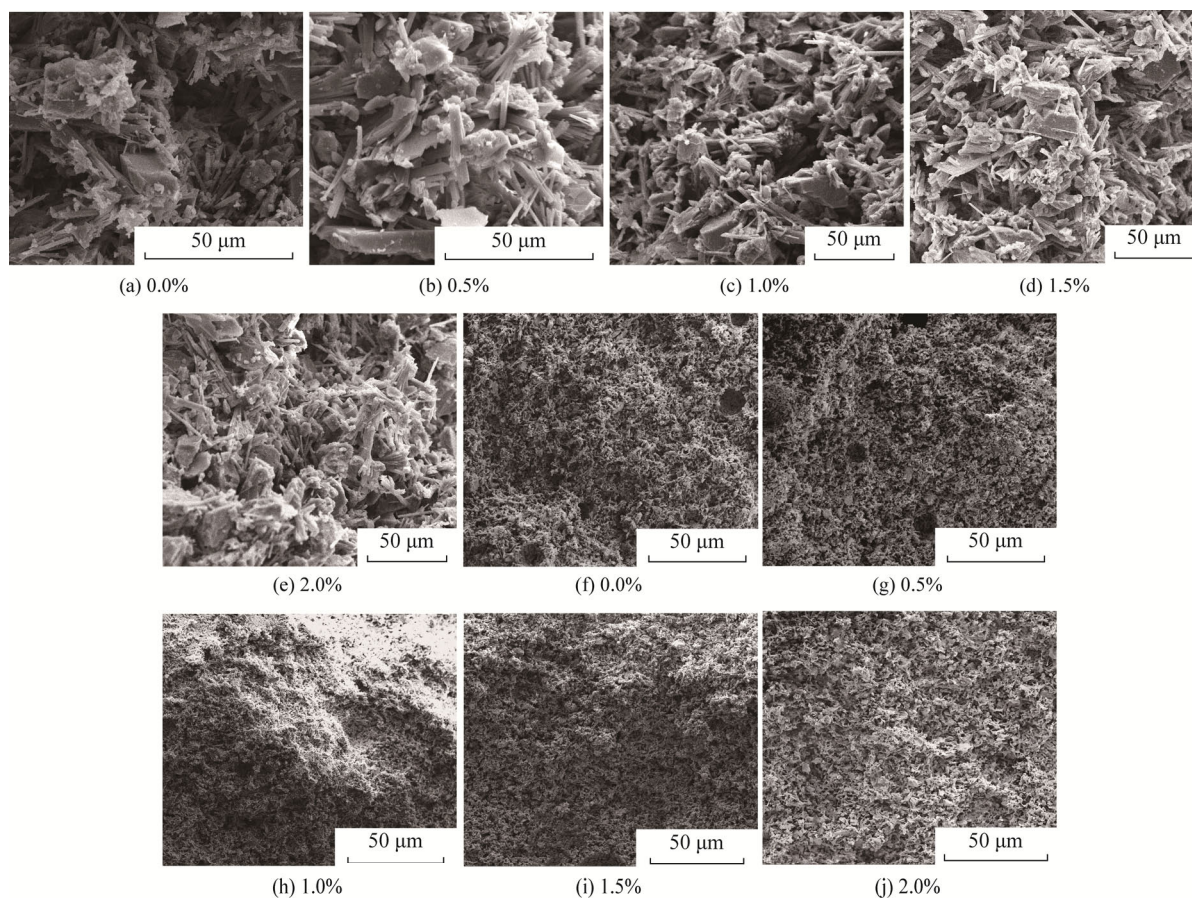


图 8 不同 PVA 添加量石膏的断裂截面 SEM 形貌照片

Fig. 8 SEM photographs of the fresh fracture sections of gypsum with different PVA addition levels

由图 8 可见, 高倍视野下, 水化后的石膏形成大量柱状与片状晶体: 未添加 PVA 时(图 8a), 石膏晶体形态杂乱, 晶体间搭接不够紧密, 界面结合存在明显缺陷; 加入 PVA 后(图 8b~图 8e), PVA 分子可吸附于石膏晶体表面或参与晶体生长过程, 使晶体间搭接更紧密, 界面结合性能显著改善——这种结构优化能有效提升石膏的力学性能, 直接体现出 PVA 对石膏的增强效果。低倍视野下, 当 PVA 添加量为 0% 时(图 8f), 石膏基体结构松散, 存在较多孔隙, 结构连续性与致密性较差; 随着 PVA 添加量增加(图 8g~图 8j), 石膏基体致密程度逐渐提升(与耐摩擦性能结果一致), 孔隙数量明显减少。PVA 作为有机高分子, 可在石膏晶体表面形成一层聚合物薄膜, 该薄膜与石膏基体紧密结合, 既能有效填充晶体间的空隙, 又能改善石膏基体的整体性, 为应力传递提供有利条件, 进而增强石膏的力学性能。但是过量 PVA (2%) 会因分散困难出现局部团聚现象(如图 9 中黄色区域所示), 这种团聚破坏了石膏基体的均匀性, 导致 2% PVA 添加量下石膏强度略有下降。

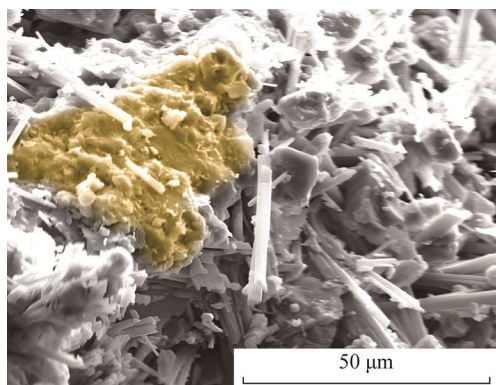


图 9 2% PVA 添加量石膏的断裂截面 SEM 形貌照片

Fig. 9 SEM images of the fresh fracture sections of gypsum with 2% PVA addition

总体而言, PVA 的加入通过改善石膏基体的致密性和晶体间的界面结合, 对石膏起到了增强作用, 且在一定范围内, 随着 PVA 掺量增加, 这种增强相关的微观形貌改善更为明显。

2.2.7 XRD 分析 石膏水化/脱水反应直接决定其晶体相组成与微观结构, 进而控制强度、体积稳定性及耐久性。本工作利用 XRD 对不同 PVA 添加量的石膏复合材料进行测试, 以探究 PVA 对石膏晶体结构的影响, 结果如图 10 所示。

由图 10 可见, 石膏晶体的衍射特征吸收峰主

要集中于 2θ 为 11.8° 、 20.9° 、 29.7° 、 31.2° 、 33.6° 、 43.3° 等角度的位置, 归属于 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相位^[37, 38]。随着 PVA 添加量的增加, 这些特征衍射峰逐渐变得尖锐, 其中 31.2° 处峰形增强尤为显著, 这表明 PVA 的引入可促进石膏晶胞的规整化与取向结晶度提升, 进而改善材料的结晶完整性^[12]。该结果与力学性能的变化趋势具有一致性: 在低 PVA 添加量(约 1.5%)时, 晶体规整化与结晶度提升的效应, 可与界面氢键网络及聚合物成膜作用协同, 显著增强晶体间的结合强度, 宏观表现为抗折强度、抗压强度与硬度达到峰值, 同时耐磨性也得到显著改善; 当 PVA 添加量继续升高至 2.0% 时, 其 XRD 谱与纯石膏差异不大, 说明 PVA 对结晶度的促进作用明显减弱, 此时力学性能与耐磨性的增益也同步减弱甚至下降。同时, XRD 结果还与 SEM 微观形貌分析(图 8)相互印证: 适量 PVA 添加时, 石膏基体孔隙减少、晶体搭接更紧密, PVA 分子通过吸附于晶体表面或参与晶体生长过程, 改善界面结合性能; 而 PVA 添加过量(2.0%)时, 会出现局部团聚现象, 导致浆体内部孔隙率增大, 削弱晶体间的“搭接”骨架, 这也解释了为何过量 PVA 会导致力学性能下降。

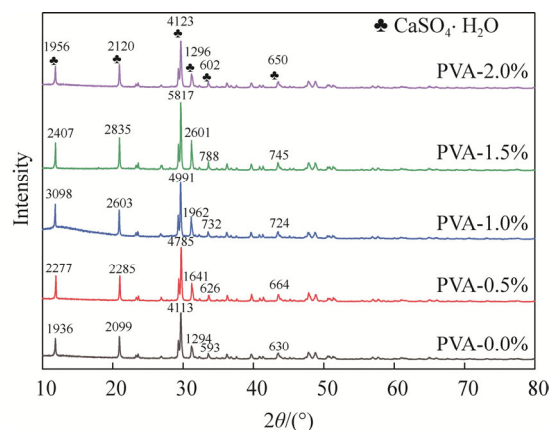


图 10 不同 PVA 含量的石膏复合材料 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of gypsum composites with different PVA contents

综上, XRD 结果从晶体结构层面出发, 与力学性能测试、SEM 形貌观察等多维度表征结果相互支撑, 进一步佐证了“适量 PVA 通过促进石膏结晶与界面致密化实现性能优化, 而过量 PVA 则因孔隙率升高与‘骨架稀释效应’削弱增强作用”的结论^[39]。

2.2.8 TGA 分析 本工作采用 TGA 分析石膏失重情况, 揭示水化程度及结晶情况, 其不同 PVA 添加量的石膏样品 TG 曲线如图 11 所示。

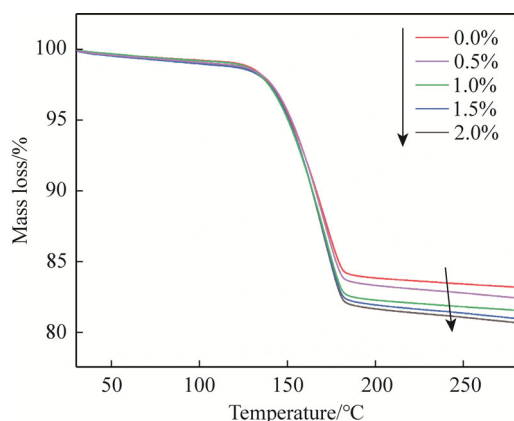


图 11 不同 PVA 含量的石膏复合材料 TG 曲线

Fig. 11 TG curves of gypsum composites with different PVA contents

由图 11 曲线可见,随着温度升高,所有样品在 120~200 °C 温度区间均出现显著的质量损失,这与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水形成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 有关,且在约 155 °C 时质量损失速率最快。根据热力学理论计算, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (含水率 20.9%) 完全转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (含水率 6.2%) 的理论质量损失率应为 14.7%;未添加 PVA 的空白组实际质量损失率为 13.69%,略低于理论值,结合 XRD 谱中空白组存在微弱的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 特征峰可知,空白组体系中含有少量未完全水化的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,导致可转化的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 总量减少,最终实际质量损失率低于理论值;随着 PVA 添加量增加,样品质量损失率逐渐增高,当 PVA 添加量为 1.5% 时,质量损失率达到 15.89%,超过了 14.7%,结合 TG 曲线 <130 °C 区间的微弱失重可知,体系中(所有样品)含有的少量(约 2%)自由水也贡献了部分质量损失。此外,失水逐渐增加的原因是 PVA 分子链羟基与 Ca^{2+} 的络合作用为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶核形成提供更多活性位点,促使半水石膏向二水石膏转化更充分, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 生成量显著增加(XRD 谱)。质量损失率越大也说明含有的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 越多,而 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是石膏最重要的强度来源^[40],同时结合 SEM 照片可见,该组基体孔隙减少、晶体搭接紧密,PVA 通过“成膜填充-界面桥接”效应进一步增强 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体间结合力,因此,适量的 PVA 加入使得其机械性能有所提升。但需注意,过量 PVA 会因其强亲水性降低自由水的扩散速率,延缓石膏水化反应进程,阻碍石膏与自由水充分接触,进而可能降低石膏的水化程度^[41, 42]。

3 结论

本工作以天然石膏为研究对象,首先通过多种高分子材料的对比筛选,确定聚乙烯醇(PVA)对石膏浆体流动性与力学性能的综合增益最大;随后系统探究了 0~2.0% (质量分数) PVA 添加量对石膏浆体可施工性、机械性能及耐磨性能的影响,得出以下结论:

1) 经多种高分子材料对比筛选,聚乙烯醇(PVA)展现出最优综合改性效果,即低添加量时可通过分散作用维持浆体良好的可施工性(摊开直径与凝结时间均满足实际施工需求),同时能显著提升石膏的力学性能与耐磨性能,是适配天然石膏改性的理想高分子改性剂。

2) 1.5% 为 PVA 最优添加量,此时抗折强度 5.2 MPa、抗压强度 3.4 MPa、表面硬度 16.7 N/mm²,较空白组分别提升 344.4%、84.9%、383.0%;粉化率降至 0.0545%,耐磨性能提升显著。此外,PVA 对石膏湿态性能正向影响有限(仅 0.5% 添加量时湿抗折强度与水浸后硬度小幅提升,超过后无明显变化)。

3) XRD 分析显示适量 PVA 促进石膏晶胞规整化与取向结晶度提升,特征衍射峰尖锐度显著增强;TG 测试表明 1.5%PVA 组结晶水质量损失率达 15.89%,较空白组(13.69%)明显提高,印证水化程度加深;SEM 观察直观呈现 PVA 使石膏基体孔隙减少、晶体搭接紧密,通过聚合物成膜与界面优化提升结构完整性。

4) 过量 PVA (>1.5%)会引发性能劣化,其强亲水性会降低自由水扩散速率,延缓水化反应,同时因分散不均形成团聚体,导致浆体孔隙率升高、晶体“搭接”骨架被削弱,最终使力学性能与耐磨性能回落,且未达空白组水平。

参考文献:

- [1] YU Q L, BROUWERS H J H. Thermal properties and microstructure of gypsum board and its dehydration products: A theoretical and experimental investigation[J]. Fire Mater, 2012, 36(7): 575–589.
- [2] FERRÁNDEZ D, ZARAGOZA-BENZAL A, SANTOS P, et al. Characterisation of new sustainable gypsum composites with low-density polyethylene waste from single-use bags[J]. J Build Eng, 2023, 80: 108103.
- [3] JIA R Q, WANG Q, FENG P. A comprehensive overview of fibre-reinforced gypsum-based composites (FRGCs) in the construction field[J]. Compos Part B Eng, 2021, 205: 108540.
- [4] WANG Y C, SONG J, HU Z E, et al. Mechanical and water resistance properties of strain hardening fiber reinforced gypsum-based

- composites[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 425: 136116.
- [5] RAMESH V, ANBARASAN M I. Structural feasibility of glass fiber reinforced gypsum (GFRG) panels: A review on load-bearing capacity, fire resistance, and durability[J]. *J Infrastruct Preserv Resil*, 2025, 6: 24.
- [6] CHERNYSHEVA N, LESOVIK V, FEDIUK R, et al. Improvement of performances of the gypsum-cement fiber reinforced composite (GCFRC)[J]. *Materials*, 2020, 13(17): 3847.
- [7] ESAN M T. Review of gypsum reinforced composites as building materials[J]. *Discov Civ Eng*, 2024, 1: 5.
- [8] 黄荣贵, 陶忠, 沈金金, 等. PVA纤维增强磷建筑石膏基复合材料的性能[J]. *材料导报*, 2023, 37(增刊2): 596–600.
HUANG Ronggui, TAO Zhong, SHEN Jinjin, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(Suppl 2): 596–600.
- [9] 宁兴桃, 陶忠, 黄荣贵, 等. 聚乙烯醇纤维对磷建筑石膏基复合材料性能改善研究[J]. *材料导报*, 2024, 38(增刊2): 636–640.
NING Xingtao, TAO Zhong, HUANG Ronggui, et al. *Mater Rep*, 2024, 38(Suppl 2): 636–640.
- [10] 张天满, 廖宜顺, 刘立军, 等. 苈麻纤维增强磷建筑石膏复合材料耐水性能和力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(1): 213–221.
ZHANG Tianxiao, LIAO Yishun, LIU Lijun, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(1): 213–221.
- [11] 李振兴. 玄武岩纤维增强石膏及其复合板受力性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2023.
LI Zhenxing. Research on the performance of basalt fiber reinforced gypsum and its composite boards[D]. Nanjing: Southeast University, 2023.
- [12] ZHU C, ZHANG J X, PENG J H, et al. Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with PVA and PP fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 163: 695–705.
- [13] WU D, JING L W, PENG S C, et al. A study on the mechanical properties of glass-fiber-reinforced defective gypsum boards[J]. *Sustainability*, 2024, 16(2): 821.
- [14] SUN Y J, CHEN Q, ZHANG X, et al. Gypsum reinforced using hemp fibers: Enhanced interfacial compatibility by dual-modification strategy[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 419: 135521.
- [15] 郭炎飞, 刘博, 甄真真, 等. 短切碳纤维分散方式及对纤维增强石膏基复合材料力学性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2024, 51(6): 72–77.
GUO Yanfei, LIU Bo, ZHI Zhenzhen, et al. *New Build Mater*, 2024, 51(6): 72–77.
- [16] 中国新型建筑材料工业杭州设计研究院. GB/T 17669.3—1999 建筑石膏 力学性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [17] 中国建筑材料工业杭州设计研究院. GB/T 17669.4—1999 建筑石膏 净浆物理性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [18] PETERSON J R, FLANAGAN D C, TISHMACK J K. Polyacrylamide and gypsiferous material effects on runoff and erosion under simulated rainfall[J]. *Trans ASAE*, 2002, 45(4): 1011–1019.
- [19] CHEN Y, MI Z R, YANG J T, et al. Synthesis and characterisation of hemihydrate gypsum–polyacrylamide composite: A novel inorganic/organic cementitious material[J]. *Materials*, 2024, 17(7): 1510.
- [20] 吴其胜, 黎水平, 刘学军, 等. 聚丙烯酰胺乳液对脱硫建筑石膏性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(4): 571–575.
WU Qisheng, LI Shuiping, LIU Xuejun, et al. *J Mater Sci Eng*, 2012, 30(4): 571–575.
- [21] 王君, 朱大勇, 金旭, 等. 丙烯酸酯/石蜡复合乳液增强磷石膏砌块的制备与表征[J]. *新型建筑材料*, 2016, 43(8): 119–122.
WANG Jun, ZHU Dayong, JIN Xu, et al. *New Build Mater*, 2016, 43(8): 119–122.
- [22] WU Q S, MA H E, CHEN Q J, et al. Effect of silane modified styrene-acrylic emulsion on the waterproof properties of flue gas desulfurization gypsum[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 197: 506–512.
- [23] SHI C, BU K Y, MA C Y. Effects of styrene-acrylic emulsion on bond performance and interface microstructure of repair mortar of ternary cementitious system[J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(16): e55263.
- [24] CHEN N, WANG P M, ZHAO L Q, et al. Water retention mechanism of HPMC in cement mortar[J]. *Materials*, 2020, 13(13): 2918.
- [25] BONAPASTA A A, BUDA F, COLOMBET P, et al. Cross-linking of poly(vinyl alcohol) chains by Ca ions in macro-defect-free cements[J]. *Chem Mater*, 2002, 14(3): 1016–1022.
- [26] MRÓZ P, MUCHA M. Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate modified by water-soluble polymers[J]. *Engineering-journal*, 2017, 3(6): 5–13.
- [27] JOSEPH S, SKIBSTED J, CIZER Ö. Effect of water-solid mixing sequence and crystallization water of calcium sulphate on the hydration of C3A[J]. *Materials*, 2022, 15(6): 2297.
- [28] LEI Y, GONG Y J, HE M, et al. High-efficiency purification and morphology regulation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals from phosphogypsum[J]. *Molecules*, 2024, 29(16): 3910.
- [29] AN Z Z, ZHOU Z Y, XIA Y M, et al. Modulating water absorption of hardened gypsum plaster with enhanced mechanical strengths by molecular modification of polyvinyl alcohol[J]. *J Mater Civ Eng*, 2019, 31(11): 06019014.
- [30] LIU F, WANG B M, XING Y Q, et al. Effect of polyvinyl alcohol on the rheological properties of cement mortar[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 754.
- [31] LI J Q, LI G Z, YU Y Z. The influences of gypsum water-proofing additive on gypsum crystal growth[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(3): 872–876.
- [32] KHALIL A A, TAWFIK A, HEGAZY A A, et al. Effect of some waste additives on the physical and mechanical properties of gypsum plaster composites[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 68: 580–586.
- [33] FAN L D, XU F, WANG S R, et al. A review on the modification mechanism of polymer on cement-based materials[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 26: 5816–5837.
- [34] FAN J, LI G Y, DENG S J, et al. Mechanical properties and microstructure of polyvinyl alcohol (PVA) modified cement mortar[J]. *Appl Sci*, 2019, 9(11): 2178.
- [35] BOUZIT S, LAASRI S, TAHA M, et al. Characterization of natural gypsum materials and their composites for building applications[J]. *Appl Sci*, 2019, 9(12): 2443.
- [36] THONG C C, TEO D C L, NG C K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 107: 172–180.
- [37] INOUE M, HIRASAWA I. The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *J Cryst Growth*, 2013, 380: 169–175.
- [38] CASTRO-DIAZ M, OSMANI M, CAVALARO S, et al. Acid leaching technology for post-consumer gypsum purification[J]. *Open Res Europe*, 2024, 3: 148.

- [39] DHAHEER A, AMMASH H K. Improvement of ordinary and pure gypsum properties by using polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Int J Civ Eng Technol*, 2018, 9: 323–334.
- [40] ZHOU P P, WU H C, XIA Y M. Influence of synthetic polymers on the mechanical properties of hardened β -calcium sulfate hemihydrate plasters[J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, 33: 355–361.
- [41] KNAPEN E, VAN GEMERT D. Polymer film formation in cement mortars modified with water-soluble polymers[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 58: 23–28.
- [42] MA H Y, LI Z J. Microstructures and mechanical properties of polymer modified mortars under distinct mechanisms[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 579–587.

作者贡献声明:

马杨豹: 论文构思、设计研究方法和实验方案、分析/综合数据并推导出结论、获取资助、项目管理、审阅与修订

吴天耀: 实验测试、数据管理、软件使用、绘制图表、撰写初稿、

王泽翔: 参与实验、验证、绘制图表、参与数据分析

邱伟森: 参与实验、验证、绘制图表、修订论文

李洒洒: 参与实验、验证、绘制图表

崔鑫涛: 参与实验、验证、绘制图表

袁新义: 参与实验、验证、绘制图表

Preparation and Properties of Natural Gypsum Composites Reinforced with Macromolecular Polymers

MA Yangbao^{1,2}, WU Tianyao^{1,2,3}, WANG Zexiang^{1,2}, QIU Yimiao^{1,2}, LI Sasa^{1,2}, CUI Xintao^{1,2}, YUAN Xinyi^{1,2}

(1. College of Material Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China; 2. College of Material Engineering, Henan Fiber Preparation and Modification Engineering Technology Research Center, Zhengzhou 450007, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Extended Abstract

Introduction Natural gypsum is an important inorganic building and decorative material because it offers fire resistance, thermal insulation, acoustic comfort, low energy consumption during processing, and broad resource availability. Nevertheless, the practical upgrading of gypsum products is still constrained by their intrinsic brittleness, low load-bearing capacity, weak surface hardness, and poor resistance to abrasion or surface pulverization. These shortcomings are particularly unfavorable for high-value interior panels, decorative components, and other applications requiring both dimensional stability and long service life. Fiber reinforcement has been widely used to toughen gypsum, but fiber dispersion, reduced slurry workability, increased porosity, and cost or sustainability concerns can limit its application. Therefore, a simple, water-based polymer modification route is necessary to simultaneously improve workability, strength, surface integrity, and durability. In this study, natural gypsum was modified with macromolecular polymers, with the aim of screening an effective modifier and clarifying the relationship between polymer dosage, hydration behavior, microstructure, and macroscopic performance.

Methods A series of polymer modifiers were first compared, including acrylic emulsion, water-based epoxy AB adhesive, styrene-acrylic emulsion, waterborne polyurethane (WPU), polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide (PAM), and polyvinylpyrrolidone (PVP). Gypsum slurry was prepared at a gypsum-to-water ratio of 1.0 : 0.6 according to the standard consistency requirement. For solid polymers, aqueous polymer solutions were prepared before mixing; for liquid emulsions or adhesives, the solid content was considered when preparing solutions of the required mass fraction. The polymer solution was added into the mixing vessel, gypsum powder was introduced, and the slurry was mixed, cast, vibrated, demolded after final setting, and cured under laboratory conditions. On the basis of preliminary screening, PVA was selected for dosage optimization, and gypsum composites containing 0.0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, and 2.0% (mass fraction) PVA were prepared. Workability was evaluated by spread diameter, initial setting time, and final setting time. Mechanical properties were characterized by flexural strength, compressive strength, and surface hardness, including wet-state tests after water immersion where applicable. Abrasion resistance was assessed using the pulverization rate after rubbing a 30 mm × 30 mm × 30 mm sample against 320-mesh abrasive paper under a constant load. The phase composition, hydration degree, and microstructure were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

Results and Discussion The screening results showed clear differences among polymer types. PAM, acrylic emulsion, and styrene-acrylic emulsion caused severe loss of spreadability, probably because ionic interaction, flocculation, demulsification, and rapid viscosity growth produced agglomerated slurry systems. PVA, PVP, WPU, and water-based epoxy AB adhesive allowed the slurry to spread, but their effects on workability and setting behavior differed. Among them, PVA produced the most favorable mechanical improvement; at 0.5%, the flexural strength reached 2.3 MPa, 52.9% higher than that of the control sample. PVA was therefore selected as the main modifier.

With increasing PVA dosage, the spread diameter first increased and then decreased. A low PVA content improved particle

dispersion through adsorption, electrostatic repulsion, and steric hindrance, whereas excessive PVA formed a three-dimensional network and bound free water through hydrogen bonding, reducing flowability. The initial setting time exhibited a similar first-increase and then decrease trend, while the final setting time decreased slightly overall. This behavior indicates that hydroxyl groups in PVA can interact with calcium ions and delay early nucleation at low dosage, but the water-binding and thickening effects become more pronounced at higher dosage.

The dry mechanical properties reached an optimum at 1.5% PVA. The flexural strength, compressive strength, and surface hardness were 5.2 MPa, 3.4 MPa, and 16.7 N/mm², respectively, representing increases of 344.4%, 84.9%, and 383.0% compared with the blank gypsum. The pulverization rate decreased sharply from 0.7979% to 0.0545%, demonstrating a remarkable enhancement in abrasion resistance. These improvements are attributed to the combined effects of polymer film formation, pore filling, interfacial bridging, and crystal regularization. PVA molecular chains contain abundant hydroxyl groups that can coordinate with calcium ions and form hydrogen bonds with calcium sulfate dihydrate (CaSO₄·2H₂O), thereby strengthening the intercrystalline interface and promoting efficient stress transfer. SEM images confirmed that appropriate PVA addition reduced pores, tightened crystal overlap, and made the fracture surface more compact. XRD patterns showed sharper characteristic peaks of CaSO₄·2H₂O, especially near 31.2°, indicating improved crystal regularity and orientation. TGA further showed that the mass loss associated with dehydration increased from 13.69% in the control sample to 15.89% at 1.5% PVA, suggesting a higher hydration degree and a larger amount of CaSO₄·2H₂O formed. However, when the PVA dosage increased to 2.0%, local polymer-rich agglomerates appeared, free-water diffusion was restricted, hydration and crystal interlocking were weakened, and the mechanical enhancement declined. Wet-state flexural strength, wet compressive strength, and water-immersed hardness changed only slightly, indicating that PVA mainly improves the dry strength and surface wear resistance, while its positive effect on wet-state performance is limited.

Conclusions PVA is an effective water-soluble polymer modifier for natural gypsum. Compared with other polymer systems, it provides better compatibility between workability and reinforcement. The optimum dosage is 1.5%, at which flexural strength, compressive strength, surface hardness, and abrasion resistance are improved simultaneously. The strengthening mechanism can be summarized as a synergistic film-forming-filling, interfacial-bridging, and crystal-regularizing effect. Appropriate PVA promotes gypsum hydration, improves CaSO₄·2H₂O crystallization, reduces matrix porosity, and enhances crystal bonding. Excessive PVA, however, causes agglomeration, water-binding, increased porosity, and a diluted load-bearing skeleton, resulting in performance deterioration. This simple modification strategy provides a practical route and theoretical basis for preparing high-strength and wear-resistant gypsum-based composites.

Keywords natural gypsum; polymer composite materials; polyvinyl alcohol; mechanical properties