

# 硫酸盐影响聚羧酸减水剂分散性的作用机理

何 燕<sup>1,2</sup>, 张 雄<sup>1,2</sup>, 张永娟<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

**摘要:** 系统研究了硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响及其作用机理. 通过净浆流动度试验及 Marsh 时间试验研究了硫酸盐种类及掺量对聚羧酸减水剂分散性能的影响, 并通过 zeta 电位、平衡吸附量及絮凝结构形貌等微观测试手段对硫酸盐影响聚羧酸减水剂分散性的作用机理进行分析. 结果表明: 随着硫酸根溶出率及溶出速率的增加, 硫酸根离子与聚羧酸减水剂间的竞争吸附作用增强; 硫酸根离子破坏浆液双电层, 促使 zeta 电位绝对值下降, 从而削弱水泥颗粒表面的静电斥力作用, 导致水泥浆体絮凝结构数量及强度增大, 相同剪切速率对浆体中的絮凝结构破坏程度下降, 浆体分散性及流变性下降.

**关键词:** 聚羧酸减水剂; 硫酸盐; zeta 电位; 竞争吸附; 絮凝结构

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

## Effect of Sulfates on Dispersity of Polycarboxylate Superplasticizer and Its Mechanism

HE Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiong<sup>1,2</sup>, ZHANG Yongjuan<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of sulfates on the dispersibility of polycarboxylate superplasticizer and its mechanism, different kinds of sulfates with various contents were added into cement paste mixed with polycarboxylate superplasticizer. By fluidity test and Marsh time test, the effect of sulfates on the flowability of cement paste was studied. Furthermore, the rheological properties of cement paste were investigated through the rheometer, the zeta potential of cement paste was investigated through the zeta potential measurement analyzer, the competitive adsorption between sulfates and polycarboxylate superplasticizer was

investigated through ultraviolet spectrophotometry, and the flocculent structure of cement paste was observed through optical microscope, respectively. The results indicate that alkali sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) have great influence on the dispersibility and retentivity of polycarboxylate superplasticizer; with the increase of dissolution of alkali ions, the competitive adsorption of sulfate ions enhances. Meanwhile, the absolute value of zeta potential decreases due to the destroyed double electrode layer. In this way, the electrostatic repulsion of cement particles is weakened and the flocculation structure becomes stronger. At a certain shearing rate, less degree of flocculation structure is damaged, leading to the decrease of rheological properties in cement paste.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; sulfates; zeta potential; competitive adsorption; flocculent structure

聚羧酸减水剂具有优异的减水分散性能, 是最常用的新一代高效减水剂之一, 已经成为制备高性能混凝土的重要组分<sup>[1-2]</sup>. 但聚羧酸减水剂与混凝土组成材料之间一直存在的相容性问题很大程度上影响了其应用. 混凝土中水泥、砂、石、掺合料及外加剂等材料中均含有不同类型的硫酸盐<sup>[3]</sup>, 而硫酸盐的存在, 严重降低了聚羧酸减水剂的减水分散效果<sup>[4-5]</sup>. 硫酸盐对减水剂吸附行为及水泥水化过程的影响非常复杂, 是多种作用复合的结果, 对于硫酸盐影响聚羧酸减水剂作用机理的认识仍在不断深化. 研究表明, 硫酸盐不但影响聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的平衡吸附量, 还会造成水泥浆体分散性下降<sup>[4,6]</sup>. 王智等<sup>[5]</sup>研究发现, 硫酸盐还会延迟聚羧酸减水剂达到吸附平衡的时间. Flatt 等<sup>[7]</sup>认为硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性的影响程度与减水剂的分子结构有关. 江楠等<sup>[4]</sup>认为硫酸盐通过与聚羧酸减水剂的竞争吸附, 使聚羧酸减水剂发生聚集, 且硫酸盐

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51378391); “十二五”国家科技支撑计划(2011BAE27B04)

第一作者: 何 燕(1987—), 女, 博士生, 主要研究方向为建筑功能材料. E-mail: hey1019@sina.com

通讯作者: 张 雄(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为建筑功能材料. E-mail: zhangxiong@tongji.edu.cn

会增大水化硅酸钙颗粒的活度系数,提高聚羧酸减水剂的脱附率,从而降低聚羧酸减水剂的吸附量和分散性。另有研究认为, $\text{SO}_4^{2-}$ 使聚羧酸减水剂通过增大孔隙液离子强度,压缩聚羧酸减水剂分子的聚氧乙烯侧链,降低吸附层的空间位阻作用<sup>[8]</sup>。

然而,关于不同类型硫酸盐影响聚羧酸减水剂吸附行为、静电斥力及分散作用等机理的研究还不够充分。系统地研究不同硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性及分散保持性的作用,对比硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附特性以及动电性质的影响,将有助于更全面认识硫酸盐影响聚羧酸减水剂的作用历程以及机理,对调控聚羧酸减水剂与混凝土组成材料相容性具有一定参考价值。本文研究了不同类型硫酸盐对水泥浆体流变的作用(包括流动度、Marsh 时间、黏

度、剪切应力等),并通过光学显微镜观测浆体絮凝结构,在此基础上分析浆液 zeta 电位变化情况以及聚羧酸减水剂吸附行为与浆体残余 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度的关联性,揭示硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附-分散性的影响机理。

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥:根据标准 GB 8076—2008《混凝土外加剂与水泥适应性》<sup>[9]</sup>,采用混凝土外加剂试验专用的基准水泥,为纯硅酸盐水泥,比表面积为  $312 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。水泥熟料的化学分析结果及主要熟料矿物组成见表 1。

表 1 基准水泥的化学组成及水泥熟料的矿物组成

Tab.1 Chemical composition and mineral composition of cement

化学组成								矿物组成				%
$w_{\text{SiO}_2}$	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{CaO}}$	$w_{\text{MgO}}$	$w_{\text{SO}_3}$	$w_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}}$	$w_{\text{f-CaO}}$	$w_{\text{C}_3\text{S}}$	$w_{\text{C}_2\text{S}}$	$w_{\text{C}_3\text{A}}$	$w_{\text{C}_4\text{AF}}$	
21.84	4.27	2.65	63.64	2.16	2.43	0.56	0.54	53.45	5.98	23.96	8.09	

聚羧酸减水剂:上海三瑞有限公司生产,型号 VIVID-500(A),固含量 35%,减水率 26%以上,pH 值 7.0,密度  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,黏度  $<1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。该减水剂采用国内较为普遍使用的合成工艺制得,合成原料为改性烯丙基聚氧乙烯醚(TPEG)和丙烯酸(AA),引发体系为氧化还原体系。

硫酸盐: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  等均为分析纯试剂。

### 1.2 试验方法

#### (1) 水泥净浆流动度测定

水泥浆体的水胶比为 0.29(质量比),聚羧酸减水剂掺量以固体含量计。按照 GB 8076—2008《混凝土外加剂与水泥适应性》<sup>[9]</sup>的规定,用小坍落度筒试验方法测定水泥浆体流动度。

#### (2) 水泥净浆黏度测定

采用 NXS-11B 型同轴圆筒上旋式黏度计检测净浆流变性能,选定 B 系统(外筒内径 4 cm,内筒外径 3.177 cm,内筒高度 5 cm,试样用量 60 mL),剪切速率在  $3.178 \sim 204.300 \text{ s}^{-1}$  范围内变化,每 5 秒变化一次剪切速度,连续检测 5 min 内浆体的剪切应力与黏度的变化。

#### (3) 减水剂吸附量测定

精确称取 5.000 g 水泥,取 1.000 g 聚羧酸减水剂于容量瓶中,分别加入去离子水或  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸

盐溶液定容。利用磁力搅拌器搅拌 5 min,静置 10 min 后过滤,取滤液于离心管中,高速离心 1 min 后收集上部清液做浓度测定。利用美国 IONICS 公司生产的总有机碳分析仪(TOC)测定滤液中的有机碳含量,折算后得到吸附后聚羧酸减水剂的浓度。通过吸附前后的浓度差可以计算聚羧酸减水剂的吸附量。

#### (4) zeta 电位测定

采用电泳仪检测浆体 zeta 电位。准确称取一定量的水泥和硫酸盐,加入质量分数为 0.6%的减水剂溶液,控制液固质量比为 3.3。利用磁力搅拌器搅拌 2 min,水化一定时间,抽滤,得到浆体滤液,采用 JS94H 型微电泳仪测定滤液的 zeta 电位。

#### (5) 絮凝状态观测

采用光学显微镜观测新拌水泥浆体中水泥颗粒的分散及絮凝情况<sup>[10]</sup>。取适量新拌水泥浆体,置于玻璃片上,上盖一盖玻片,施加适当压力,使浆体成一层薄层。采用 XSP-2C(ZXC II)型光学显微镜,在透射模式下放大 100 倍,对新拌水泥浆体进行观测。

#### (6) 竞争吸附试验

配制一定浓度的聚羧酸减水剂溶液,按照液固比 100:1,分别加入一定量水泥,并按照一定掺量加入硫酸盐试剂,用磁力搅拌器搅拌 5 min,然后静置 3 h,过滤,取滤液,用去离子水将其稀释 500 倍后用阴离子树脂交换色谱测定  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度。按照 GB/T

176—2008《水泥化学分析方法》<sup>[11]</sup>中的硫酸钡重量法(基准法)对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量进行测试.  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量分数  $w_{\text{SO}_4^{2-}}$  按照下式计算<sup>[5]</sup>:

$$w_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0.343\Delta m}{m_0} \times 100\%$$

式中:  $\Delta m$  为灼烧后沉淀的质量, g;  $m_0$  为试料的质量, g; 0.343 为硫酸钡对三氧化硫的换算系数.

## 2 结果与分析

### 2.1 硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性的影响

#### 2.1.1 硫酸盐对浆体流动度及流动度保持性的影响

##### (1) 硫酸盐掺量对浆体流动度的影响

采用净浆流动度试验, 在水泥中内掺不同硫酸盐, 聚羧酸减水剂掺量为 0.3% (质量比), 研究硫酸盐掺量对掺聚羧酸减水剂的水泥净浆初始流动度和 60 min 流动度的影响, 结果见图 1.

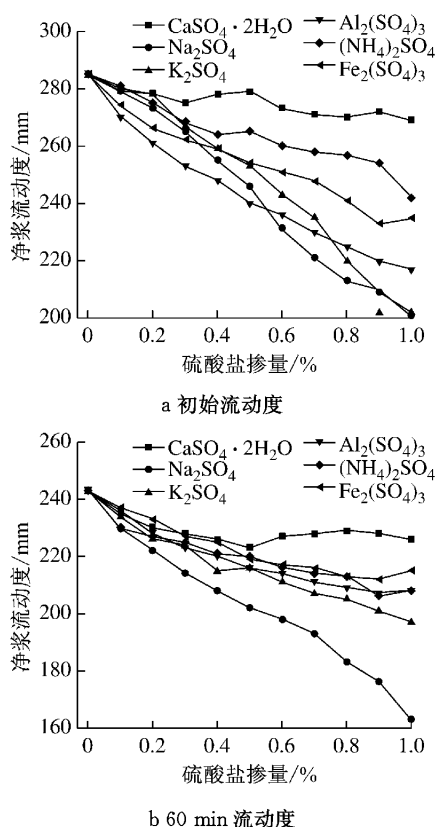


图 1 硫酸盐掺量对掺聚羧酸减水剂水泥浆体流动度的影响  
Fig.1 Effect of sulfates content on fluidity of cement paste with polycarboxylate superplasticizer

由图 1 可见, 难溶性硫酸盐 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的掺量从 0 增加到 1.0% (质量比) 时, 对掺聚羧酸减水剂净浆初始流动度和 60 min 流动度影响不大. 其

中, 初始流动度均能达到 270 mm 以上, 60 min 流动度均能达到 210 mm 以上, 流动性良好. 可溶性硫酸盐掺量对掺聚羧酸减水剂的水泥净浆流动度的影响较大, 其中, 碱金属硫酸盐 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 掺量对掺聚羧酸减水剂水泥净浆流动度的影响极大.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量增加到 1.0% 时, 初始流动度下降了 30%, 60 min 流动度下降了 33%.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  掺量增加到 1.0% 时, 初始流动度下降了 29%, 60 min 流动度下降了 19%.

##### (2) 硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性及分散保持性的影响

采用净浆流动度试验, 水泥中硫酸盐掺量为 10% (质量比), 测定水泥浆体流动度达到  $260 \pm 5$  mm 时聚羧酸减水剂掺量, 分析不同硫酸盐导致聚羧酸减水剂掺量变化情况, 结果如图 2 所示. 在此基础上, 分析硫酸盐-水泥-聚羧酸减水剂净浆体系流动度随时间变化情况, 结果见图 3.

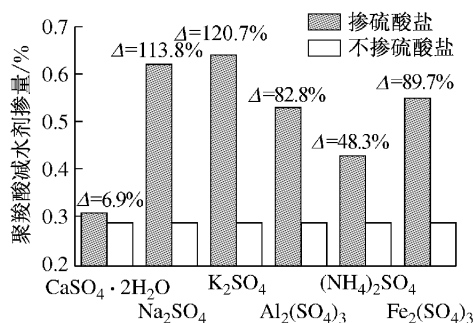


图 2 硫酸盐对聚羧酸减水剂掺量的影响  
Fig.2 Effect of sulfates on content of polycarboxylate superplasticizer

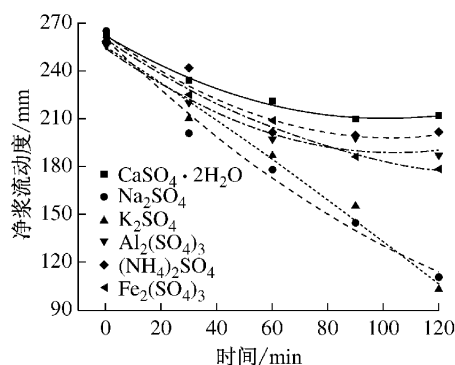


图 3 硫酸盐对浆体流动度保持性的影响  
Fig.3 Effect of sulfates on fluidity retainability of cement paste with superplasticizer

从图 2 中可以看出, 碱金属硫酸盐 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 对聚羧酸减水剂掺量影响较大, 其中  $\Delta$  表示掺加硫酸盐导致聚羧酸减水剂掺量增大的百分比.

相对于基准水泥浆体,在水泥中掺入水泥总量 1.0% 的碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  或  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ),聚羧酸减水剂掺量增大 110% 以上,浆体初始流动度才能达到  $260 \pm 5$  mm;在水泥中分别内掺 1.0%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  及  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  均需增加聚羧酸减水剂掺量 80% 以上;掺入 1.0%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  需增加聚羧酸减水剂掺量 48.3%;难溶性硫酸盐( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )对聚羧酸减水剂掺量影响较小,仅需增加 6.9% 减水剂即可达到净浆流动度  $260 \pm 5$  mm.

从图 3 中可以看出,水泥浆体流动度随着时间增长而逐渐下降,其中碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对浆体流动度的影响较大,随着时间的增长,流动度几乎呈直线下降.掺  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  浆体流动度随时间的变化趋势较平缓,说明碱金属硫酸盐对聚羧酸减水剂分散保持性的影响程度高于其他硫酸盐.这是由于碱金属硫酸盐碱金属离子能够压缩和破坏减水剂的水化吸附层,迅速改变减水剂双电层作用及吸附行为,影响浆体流变性能及分散保持性.

### 2.1.2 硫酸盐对浆体黏度及剪切应力的影响

水灰比为 0.29,聚羧酸减水剂掺量为 0.3%,固定硫酸盐掺量为 0.4%,研究不同硫酸盐对水泥与聚羧酸减水剂浆体的剪切应力及表观黏度随剪切速率的变化曲线见图 4 和 5.

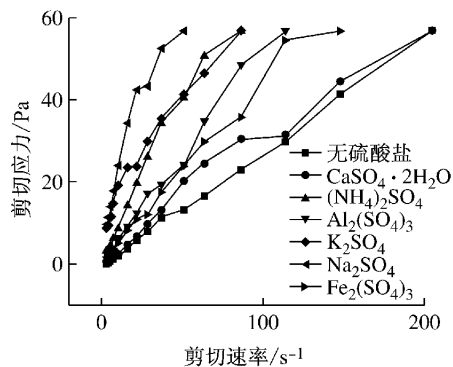


图4 剪切应力随剪切速率的变化

Fig.4 Variation of shear stress with shear rate

从图 4 和 5 中可以看出,含不同硫酸盐水泥与聚羧酸减水剂浆体的剪切应力均随剪切速率增加而增加.其中,碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对浆体剪切应力及黏度的影响尤为明显.相同剪切应力时,掺碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )水泥浆体的剪切速率远大于基准水泥浆体及掺难溶性硫酸盐( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )水泥浆体的值.剪切应力和表观黏度随剪切速率的变化反映了水泥浆体内部结构的变化.碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )快速溶解出大

量硫酸根离子,硫酸根离子阻碍聚羧酸减水剂空间分散作用,浆体中絮凝结构数量和强度增加,因此相同剪切速率对浆体中的絮凝结构破坏程度下降.

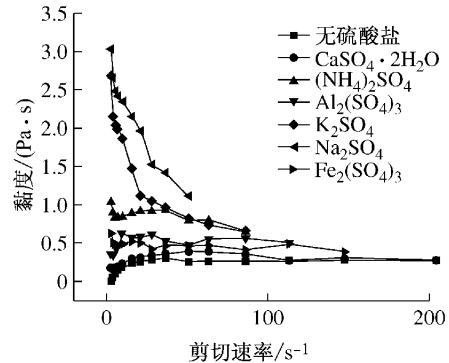


图5 表观黏度随剪切速率的变化

Fig.5 Variation of apparent viscosity with shear rate

## 2.2 硫酸盐对水泥与聚羧酸减水剂浆体动电性质的影响

目前普遍认为聚羧酸减水剂的作用机理主要为“空间位阻”,但研究表明,聚羧酸系减水剂也会对水泥 zeta 电位产生较大影响<sup>[12]</sup>.根据静电斥力理论,减水剂吸附于水泥颗粒表面,使水泥颗粒表面的 zeta 电位绝对值增加,从而导致颗粒间静电斥力增大而产生分散作用.本试验测定了水泥-水-聚羧酸体系的浆体双电层随硫酸盐掺量增加的变化情况,结果见图 6.

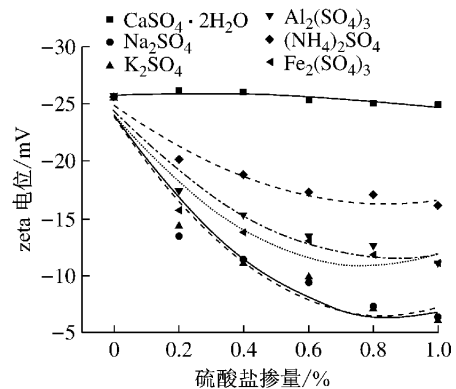


图6 硫酸盐掺量对浆液 zeta 电位的影响

Fig.6 Effect of sulfate content on zeta otential of cement paste with polycarboxylate superplasticizer

在固液分散体系中,粒子的界面上会产生双电层,双电层的存在使带同种电荷的粒子相互排斥,从而增加分散体系的稳定性<sup>[12]</sup>.由图 6 可知,未掺硫酸盐时,水泥-水-聚羧酸减水剂体系的 zeta 电位为  $-25.56$  mV,颗粒间斥力较大,体系分散性较好.随着体系中硫酸盐掺量的增加,zeta 电位绝对值呈现下降趋势;掺入水泥总量 0.2% 的碱金属硫酸盐

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 颗粒表面 zeta 电位绝对值降低约 45% 左右;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对浆体体系 zeta 电位影响程度较小. 从以上的 zeta 电位测定分析可以看出, zeta 电位绝对值越小, 体系分散性及分散稳定性越差. 这与浆体流动性降低是一致的. 因此, 聚羧酸减水剂的分散机理并非完全是“空间位阻”作用, 不同系列聚羧酸减水剂的分散机理不完全相同, 本试验所采用的聚羧酸减水剂同时具备静电斥力作用效果.

## 2.3 硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附行为的影响

### 2.3.1 硫酸盐对聚羧酸减水剂平衡吸附量的影响

聚羧酸减水剂的分子结构中含有一  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  等官能团, 在水泥浆体的拌合过程中, 聚羧酸减水剂通过这些官能团吸附在水泥颗粒或其水化产物的表面, 通过静电斥力和空间位阻作用改变絮凝结构, 使水泥颗粒暂时处于分散状态, 从而改善新拌浆体的工作性能<sup>[12]</sup>. 减水剂对水泥粒子之间作用力的影响与其吸附量和吸附层结构有密切关系, 而减水剂的吸附行为又受到水泥浆体中离子种类和离子强度等因素的影响<sup>[13]</sup>. 硫酸盐的引入改变了体系中离子的活度系数, 破坏了原体系的化学平衡,  $\text{SO}_4^{2-}$  还可能通过竞争吸附对聚羧酸减水剂的吸附量产生影响. 不同硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附作用的影响如图 7 所示.

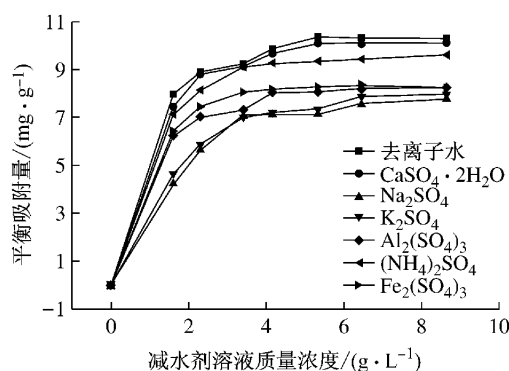


图7 硫酸盐对聚羧酸减水剂的平衡吸附量的影响

Fig. 7 Adsorption isotherm of polycarboxylate with different sulfates

图 7 中可以看出, 硫酸盐均使得聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的平衡吸附量降低. 其中, 碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 导致聚羧酸在水泥颗粒表面上的平衡吸附量下降程度最显著; 难溶性硫酸盐( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 及微溶性硫酸盐( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) 使得聚羧酸减水剂的平衡吸附量降低程度较弱;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  及  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  次之. 这主要是由于随着硫酸盐溶解程度及溶解速率的变化, 浆体中的硫酸根

离子浓度不同, 以及在不同阳离子的协同作用下, 硫酸根离子对聚羧酸减水剂吸附行为的影响程度不同和阳离子对浆体双电层压缩和破坏程度不同, 使得浆液 zeta 电位以及减水剂有效作用效果不同, 从而改变水泥浆体流变性.

### 2.3.2 硫酸盐对聚羧酸减水剂的竞争吸附

为保证体系中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别向纯水泥浆体系及掺加不同浓度聚羧酸减水剂的水泥浆体中掺加  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  及  $0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  化学纯试剂. 通过离子色谱测得不同体系滤液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度如图 8 所示. 不掺聚羧酸减水剂的水泥浆体滤液中,  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度低于同样固液比下掺  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  或  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  聚羧酸减水剂的水泥浆体滤液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度, 且滤液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度随着聚羧酸减水剂质量浓度的增加而增加. 残留在滤液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增大表明吸附于水泥颗粒表面的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度降低. 结合图 7 可知,  $\text{SO}_4^{2-}$  在水泥颗粒表面吸附量越大, 聚羧酸减水剂平衡吸附量则越低. 硫酸盐与聚羧酸减水剂的竞争吸附导致聚羧酸减水剂吸附量下降<sup>[5]</sup>.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与  $\text{K}_2\text{SO}_4$  与聚羧酸减水剂的竞争吸附程度高于其他硫酸盐,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在水化硅酸钙表面的吸附量较小. 综上可知, 硫酸根离子与聚羧酸减水剂间存在竞争吸附作用, 从而导致聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的平衡吸附量减少. 同时, 赋予聚羧酸减水剂分子分散能力的聚氧乙烯侧链会被硫酸根离子抑制而产生收缩, 因而减少了空间排斥力.

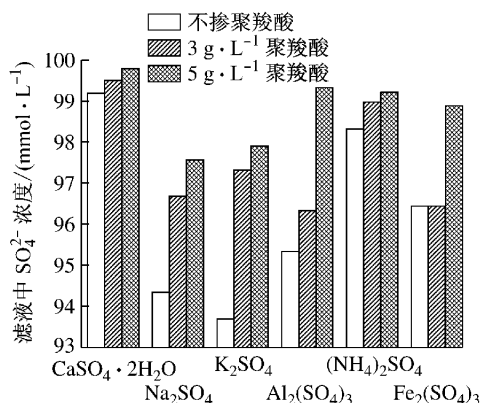
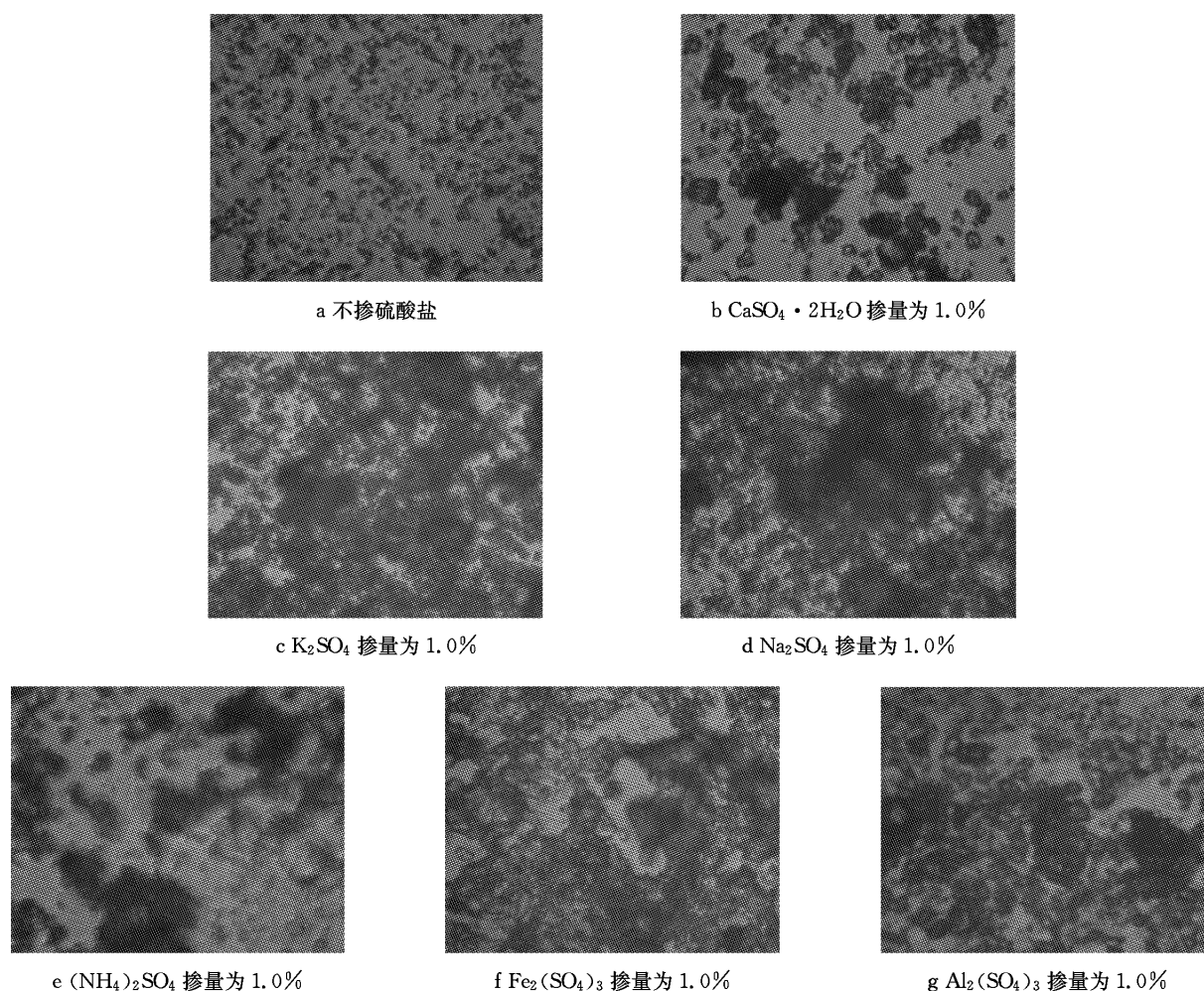


图8 硫酸盐对聚羧酸减水剂的竞争吸附

Fig. 8 Competitive adsorption of sulfate with polycarboxylate superplasticizer

## 2.4 硫酸盐对水泥与聚羧酸减水剂浆体絮凝情况的影响

固定聚羧酸减水剂掺量为 0.3%, 观察掺量为

图9 水泥浆体絮凝情况( $\times 50$ )Fig.9 Flocculent structure of paste with different sulfates( $\times 50$ )

1.0%不同硫酸盐的水泥与聚羧酸减水剂浆体絮凝情况,结果如图9所示。

从图9中可以看出,当水泥中不掺硫酸盐时,水泥-聚羧酸减水剂浆体分散性较好。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对浆体絮凝情况的影响较小,浆体絮凝结构体积较小;碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对浆体絮凝情况的影响最大,浆体絮凝结构数量增多,浆体分散性变差。结合黏度及吸附规律分析结果可知,随着硫酸根溶出率及溶出速率的增加,或者在碱金属离子的作用下,硫酸根离子与聚羧酸减水剂间的竞争吸附作用及对聚羧酸减水剂分子的吸附作用增强,且硫酸根离子破坏浆液双电层,促使zeta电位绝对值下降,从而削弱了聚羧酸减水剂对水泥浆体的有效分散作用。因而,水泥颗粒表面起分散作用的有效减水剂的吸附层厚度较小,颗粒表面的静电斥力作用降低,浆体分散性能降低,浆体絮凝结构数量及强度增大,自由溶液会大部分以絮凝水的形式存在,进一步导致颗粒表面起润滑作用的吸附水量减少,因此浆

体的流动性能较差。

### 3 结论

(1) 碱金属硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对聚羧酸减水剂分散性及分散保持性的影响程度高于其他硫酸盐,难溶性硫酸盐( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )对聚羧酸减水剂分散性的影响程度较小。

(2) 本文所采用的聚羧酸减水剂同时具备静电斥力作用效果,随着体系中硫酸盐掺量的增加,zeta电位绝对值呈现下降趋势;碱金属硫酸盐对zeta电位影响程度高于难溶性硫酸盐;硫酸根离子与聚羧酸减水剂间的竞争吸附作用导致聚羧酸减水剂平衡吸附量降低;碱金属硫酸盐与聚羧酸减水剂的竞争吸附行为比难溶性硫酸盐显著,因而导致聚羧酸减水剂平衡吸附量下降程度更明显。

(3) 在碱金属离子的作用下,硫酸根离子与聚羧酸减水剂间的竞争吸附作用增强,且硫酸根离子

破坏浆液双电层,促使 zeta 电位绝对值下降。因而,水泥颗粒表面起分散作用的有效减水剂的吸附层厚度较小,削弱了聚羧酸减水剂对水泥浆体的有效分散作用,表现为浆体絮凝结构数量及强度增大,相同剪切速率对浆体中的絮凝结构破坏程度下降。

#### 参考文献:

- [1] Plank J, Zhimin D, Keller H, *et al.* Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into  $C_3A$  hydrate phases and the role of sulfate present in cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(1): 45.
- [2] Wei F, Francois S, Jutta R, *et al.* A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 166.
- [3] 钱觉时, 韦迎春, 邓铃夕, 等. 硅酸盐水泥中硫酸盐类型与作用[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(2): 170.  
QIAN Jueshi, WEI Yingchun, DENG Lingxi, *et al.* Sulfates type and effects in Portland cement[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(2): 170.
- [4] 江楠, 王智, 王林龙, 等. 硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性及吸附量的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(11): 1521.  
JIANG Nan, WANG Zhi, WANG Linlong, *et al.* Effect of sulfate on dispersity and adsorption capacity of superplasticizer[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(11): 1521.
- [5] 王智, 江楠, 王应, 等. 硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附量及吸附动力学的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(11): 1586.  
WANG Zhi, JIANG Nan, WANG Ying, *et al.* Influence of sulfate on adsorption capacity and kinetics of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(11): 1586.
- [6] Kazuo Y, Shoichi O, Shunsuke H. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(3): 375.
- [7] Flatt R J, Zimmermann J, Hampel C, *et al.* The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition [C]//The Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. Seville: Building Chemistry Branch of Spanish Ceramic Society, 2009: 153-164.
- [8] Pourchet S, Liautaud S, Rinaldi D, *et al.* Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfates [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2): 431.
- [9] 田培, 王玲, 缪昌文, 等. GB 8076—2008 混凝土外加剂与水泥适应性[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.  
TIAN Pei, WANG Ling, LIAO Changwen, *et al.* GB 8076—2008 Compatibility between concrete admixture and cement [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [10] Han S, Yan P Y, Kong X M. Study on the compatibility of cement-superplasticizer system based on the amount of free solution[J]. *Science China: Technological Sciences*, 2011, 54(1): 183.
- [11] 王瑞海, 倪竹君, 刘玉兵, 等. GB/T 176—2008 水泥化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.  
WANG Ruihai, NI Zhujun, LIU Yubin, *et al.* GB/T 176 — 2008 Chemical analysis methods for cement[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [12] 王智, 胡倩文, 王应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(8): 1100.  
WANG Zhi, HU Qianwen, WANG Ying, *et al.* Interlayer absorption characteristics of montmorillonite to polycarboxylate superplasticizer [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 41(8): 1100.
- [13] Pourchez J, Grosseau P, Ruot B. Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of  $C_3A$  and  $C_3A$ -sulphate systems [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(8): 664.