

# 含不同官能团聚羧酸减水剂的吸附-分散性能

何 燕<sup>1,2</sup>, 张 雄<sup>1,2</sup>, 张永娟<sup>1,2</sup>, 王义廷<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:** 通过水溶液自由基聚合法合成了含有不同官能团的聚羧酸减水剂, 并研究了不同结构聚羧酸减水剂的吸附-分散性能, 以及其对水泥水化性能的影响。结果表明: 含酰胺基的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的削弱程度最大, 含酯基官能团的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的影响程度较小。含磺酸基团的聚羧酸减水剂吸附性能增强; 而含酰胺基及酯基的聚羧酸减水剂的吸附性能削弱。含酯基官能团的聚羧酸减水剂显著延缓了水泥水化诱导期, 相比之下, 含磺酸基官能团的聚羧酸减水剂提高了水泥水化加速期的最大水化放热速率。

**关键词:** 聚羧酸减水剂; 官能团; 吸附量; 分散性能; 水化性能

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

## Adsorption and Dispersing Capability of Polycarboxylate Superplasticizers with Various Functional Groups

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

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

**Abstract:** A series of polycarboxylate superplasticizers (PCEs) with different functional groups were synthesized through free radical polymerization. The adsorption behavior as well as dispersing capability of these PCEs was investigated. In addition, the effects of these PCEs on cement hydration process were systematically studied through isothermal calorimetry and X-ray diffraction (XRD). The results show that PCE with acylamino groups most significantly depresses the dispersing capability due to highly decreased adsorption amount on cement particles, while PCEs

with ester function groups rarely influence the dispersing capability. PCEs with sulfonic groups exhibit enhanced adsorption behavior. The introduction of ester groups or AMPS into PCE backbones remarkably hinders the induction period of cement paste, in comparison with reference PCE (P(PEG1-AA4)) (the molar ratio of side chains to negative ions is 1:4), while the introduction of sulfonic groups into PCE molecules improves the maximum hydration heat evolution rate at acceleration period. At early ages, PCEs implanted with sulfonic groups, acylamino groups, or ester groups promotes the hydration process in comparison with reference PCEs (P(PEG1-AA4)). However, at 28 days, cement paste added with reference PCE (P(PEG1-AA4)) exceeds that with other PCEs in cement hydration degree.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; functional groups; adsorption amount; dispersing capability; cement hydration process

聚羧酸减水剂因其低掺量、高减水率、生产过程绿色环保等优点而广泛应用于高性能混凝土中<sup>[1-4]</sup>。并且, 聚羧酸减水剂因其结构可设计性强, 功能化应用前景广泛, 日益成为一大研究热点<sup>[5-6]</sup>。对聚羧酸减水剂结构进行调整, 往往可以得到不同性能的聚羧酸减水剂。聚羧酸减水剂结构中电荷密度、支链密度以及分子量均会对聚羧酸减水剂吸附-分散性能以及水泥水化性能造成一定程度的影响<sup>[4]</sup>。侯珊珊等<sup>[7]</sup>研究了不同结构的聚羧酸减水剂对水泥净浆性能的影响。研究发现, 当聚羧酸减水剂分子结构具有较低侧链密度、中等电荷密度以及较高相对分子量时, 聚羧酸减水剂具有最佳吸附-分散性能。李顺等<sup>[8]</sup>研究了聚羧酸减水剂侧链长度及侧链接枝密度对水泥水化过程的影响。结果表明, 当聚氧化乙烯侧链较短时, 聚羧酸减水剂表现出较高的分散保持性;

收稿日期: 2016-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(No.51378391); “十三五”国家重点研发计划(2016YFC0700800)

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: 574953483@qq.com

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

聚氧化乙烯侧链接枝密度为 1:3 时,聚羧酸减水剂分散性及分散保持性均较高. Winnefeld 等<sup>[4]</sup>研究发现,缩短聚羧酸减水剂侧链上 PEO(聚氧化乙烯侧链)侧链长度,聚羧酸减水剂缓凝作用增强. 聚氧化乙烯侧链接枝密度适中的聚羧酸减水剂表现出较强的缓凝作用. 随着聚羧酸减水剂分子量减小,聚羧酸减水剂的缓凝作用略有加强. Yamada 等<sup>[9]</sup>研究发现聚羧酸减水剂中磺酸基含量越高,减水剂同等掺量情况下,水泥浆体流动性越高,且聚羧酸减水剂分子结构中官能团的含量显著影响水泥浆体的凝结时间. Kong 等<sup>[10]</sup>通过半绝热型水化量热仪分别研究了含有不同羧基密度、不同分子量、不同侧链长度及酯基替代羧基的聚羧酸减水剂对水泥水化性能的影响. 研究发现,聚羧酸减水剂中羧基密度增加,侧链长度减小,分子量增加,聚羧酸减水剂对水泥浆体缓凝作用加强. 而随着聚羧酸减水剂中丙烯酸甲酯含量的增加,聚羧酸减水剂对水泥浆体的缓凝作用下降. 以上研究对于聚羧酸减水剂中不同类型官能团对水泥浆体流变性能以及水化性能的影响的研究尚不够系统.

众所周知,聚羧酸减水剂在水泥矿物表面的吸附作用主要是通过聚羧酸减水剂主链中的官能团完成的,主链上官能团所带电荷种类及电荷密度均会

对聚羧酸减水剂的吸附行为造成影响. 关于聚羧酸减水剂主链上所带官能团对聚羧酸减水剂吸附-分散以及对水泥水化性能的影响,还有待进一步系统研究. 基于此,本文通过自由基水溶液聚合法将不同类型官能团引入到聚羧酸减水剂官能团中,并系统研究聚羧酸减水剂主链中官能团种类对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响,并通过流变仪研究含不同官能团的聚羧酸减水剂对水泥浆体流变性能的影响,通过水化量热仪等研究含不同官能团的聚羧酸减水剂对水泥水化机理的影响.

## 1 试验

### 1.1 原材料

采用安徽海螺水泥有限公司生产的 PI42.5 水泥,化学组成及其性能见表 1,表中,  $(\text{Na}_2\text{O})_{\text{eq}} = (\text{Na}_2\text{O}) + 0.658(\text{K}_2\text{O})$ , LOI 为烧失量).

聚羧酸减水剂合成的原料包括:丙烯酸(AA)、过硫酸铵、巯基丙酸、甲基丙烯酸甲酯(ES)、甲基丙烯磺酸钠(SA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、去离子水,上海国药试剂有限公司提供;相对分子量为 2 400 的甲基烯丙醇聚氧乙烯醚(TPEG),扬子奥克化学有限公司生产.

表 1 水泥物化性能

Tab.1 Chemical composition and physical properties of cement

化学组成的质量分数/%										
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	(Na <sub>2</sub> O) <sub>eq</sub>	LOI
63.3	21.4	5.6	2.7	1.9	3.4	0.4	0.7	0.12	0.58	0.48
物理性能										
重度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	粒径/ μm	细度/ (cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	凝结时间/min		胶砂抗压强度/MPa		胶砂抗折强度/MPa			
			初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d		
3.12	26.6	3 570	90	175	33.2	58.5	6.5	8.2		

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 聚羧酸减水剂合成与表征

采用水溶液自由基聚合,以过硫酸铵,双氧水以及 L-抗坏血酸复合型氧化还原引发体系,以巯基丙酸为链转移剂,将甲基烯丙醇聚氧乙烯醚(TPEG)、丙烯酸(AA)及其他含功能型官能团的不饱和单体(如丙烯磺酸钠,丙烯酰胺,甲基丙烯酸甲酯等)以不同单体比例(表 2),在 80℃ 水浴条件下,共聚得到无规共聚物. 在带有温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加入 TPEG 单体及去离子水,充分搅拌至 TPEG 大单体完全溶解,升至反应温度后,一次性让体系中加入过硫酸铵以及双氧水,通过蠕动泵分别滴加不饱和单体水溶液以及 L-抗坏血酸和巯基丙酸的水溶液,

滴加时间控制在 2~2.5 h,待所有滴加完成后,继续保温 0.5 h,利用 30%浓度的 NaOH 溶液中和合成产物至 pH=7.

GPC(gel permeation chromatograph)测试:在 35℃ 环境下,利用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 溶液作用洗脱液,通过体积排阻色谱测试聚合物的重均分子量( $M_w$ )以及多分散性指数(PDI,以  $P_{DI}$  表示,且  $P_{DI} = M_w/M_n$ ,其中  $M_n$  表示数均分子量). 利用聚环氧乙烷( $M_w = 21.917 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $P_{DI} = 1.03$ , 特性粘度为 0.384)用作基准对照样.

FTIR (Fourier transform infrared spectrometer)表征:所合成的聚羧酸减水剂放置于 38℃ 真空烘箱内干燥 24 h 至恒重,取薄膜状聚羧酸

样品并用 KBr 压片,采用 BRUCKER 公司的 E-Quinox55 FTIR 红外光谱仪进行红外光谱表征分析。

### 1.2.2 减水剂性能测试

#### (1) 吸附性能

将水泥与减水剂溶液以液固比为 4~10 的比例均匀拌合 10 min,静置 10 min 后取其上清液。利用 721A 型紫外可见分光光度计测定液相紫外分光光谱,根据聚羧酸减水剂特征峰强与聚羧酸减水剂浓度成正比关系,得到所测定溶液中减水剂浓度。根据吸附前后的聚羧酸减水剂浓度差计算出聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量<sup>[3]</sup>。

#### (2) 净浆流动度测试

固定水灰比为 0.29,按照 GB/T8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》,利用微坍落度筒检测水泥净浆初始流动度及经时流动度。

#### (3) 净浆黏度与剪切应力测试

采用 NXS-11B 型同轴圆筒上旋式粘度计检测净浆流变性能,剪切速率在 3.178~204.3 s<sup>-1</sup> 范围

内变化,每 5 s 变化一次剪切速度,连续检测浆体的剪切应力随剪切速率的变化情况。

#### (4) 水化热测试

采用 TAM air 型水化量热仪测试掺减水剂的水泥浆体水化放热速率及水化放热量。设备灵敏度为 0.2 J·g<sup>-1</sup>,测试温度为 23 °C,持续时间为 48 h。

## 2 结果与分析

### 2.1 聚羧酸减水剂结构特征

通过水溶液自由基聚合法合成了 TPEG 型聚羧酸减水剂(P(PEG1-AA4)),并将含不同官能团的不饱和单体引入到聚羧酸减水剂中,合成了含有不同官能团的聚羧酸减水剂。其中包括,含有酰胺基的聚羧酸减水剂 P(PEG1-AA3, 4-AM0.6),含有酯基的聚羧酸减水剂 P(PEG1-AA3, 5-ES0.5),含有磺酸基的聚羧酸减水剂 P(PEG1-AA3, 8-SA0.2) 以及 P(PEG1-AA3, 7-AMPS0.3) 等。聚合产物的结构特征参数见表 2。

表 2 聚羧酸减水剂合成单体摩尔比以及分子结构参数

Tab.2 Molar ratios of monomers and analytical data of different molecular structural PCEs

样品	单体摩尔比					分子结构参数			
	TPEG2400	AA	AM	ES	SA	AMPS	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI
P(PEG1-AA4)	1	4.0					25 786	467 678	18.14
P(PEG1-AA3, 4-AM0.6)	1	3.4	0.6				21 897	328 897	15.02
P(PEG1-AA3, 5-ES0.5)	1	3.5		0.5			30 890	288 988	9.36
P(PEG1-AA3, 8-SA0.2)	1	3.8			0.2		18 972	76 899	4.05
P(PEG1-AA3, 7-AMPS0.3)	1	3.7				0.3	17 309	69 980	4.04

### 2.2 不同官能团聚羧酸减水剂对水泥浆体的分散性及流变性的影响

聚羧酸减水剂在新拌混凝土中的减水效果取决于其对水泥浆体的分散性及分散保持性,这与聚羧酸减水剂的分子结构有关。图 1 表示含不同官能团

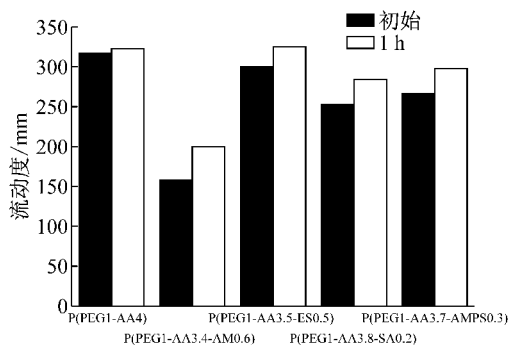


图 1 掺不同分子结构聚羧酸减水剂的水泥浆体流动性  
Fig.1 Fluidity of cement paste with different molecular structural PCEs

的聚羧酸减水剂对水泥净浆流动度及流变性的影响。从图 1 中可以看出,将聚羧酸减水剂中羧基官能团通过其他功能型官能团替代后,水泥浆体流动性均呈现一定程度下降趋势。其中,含酰胺基的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的削弱程度最大,含酯基官能团的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的影响程度较小。

### 2.3 不同官能团聚羧酸减水剂的吸附性能

为对比含不同官能团的聚羧酸减水剂分子在水泥颗粒表面吸附行为的差异,测试了所合成的 5 种聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附平衡曲线,结果如图 2 所示。聚羧酸减水剂主要通过官能团上带负电荷的官能团吸附于带正电荷的铝酸盐相表面,并通过 Ca<sup>2+</sup> 离子的桥接作用,吸附于带负电荷的硅酸盐相表面<sup>[11]</sup>。从图 2 中可以看出,随着聚羧酸减水剂浓度的增加,聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量逐渐增加,当聚羧酸减水剂浓度到达特定值时,

减水剂在水泥颗粒表面的吸附量达到平衡值. 相对于基准聚羧酸减水剂, 磺酸基团引入聚羧酸减水剂主链中, 提高了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量; 而酰胺基及酯基引入到聚羧酸减水剂主链中, 则降低了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量.

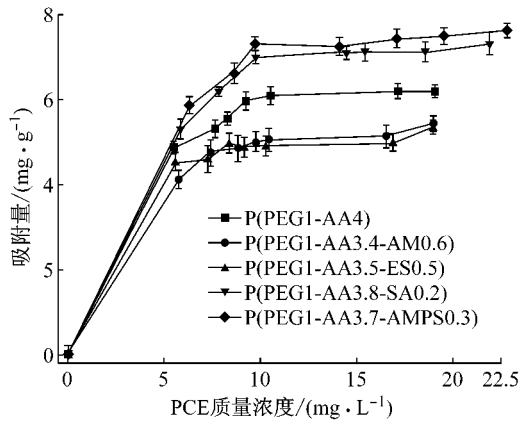


图 2 不同分子结构聚羧酸减水剂吸附等温曲线 (水灰比  $W/C=0.29$ , 1 h)

Fig. 2 Adsorption isotherms of polycarboxylate polymers with different molecular architectures ( $W/C=0.29$ , 1 h)

#### 2.4 不同官能团聚羧酸减水剂对水泥浆体水化机理的影响

将不同分子结构的聚羧酸减水剂加入水泥浆体中, 测定水泥浆体水化放热速率, 结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 不同分子结构的聚羧酸减水剂对水泥浆体的诱导期的结束时间点以及在水化加速期的最大水化放热速率产生较明显区别. 相对于基准聚羧酸减水剂 (P(PEG1-AA4)), 含酯基官能团及

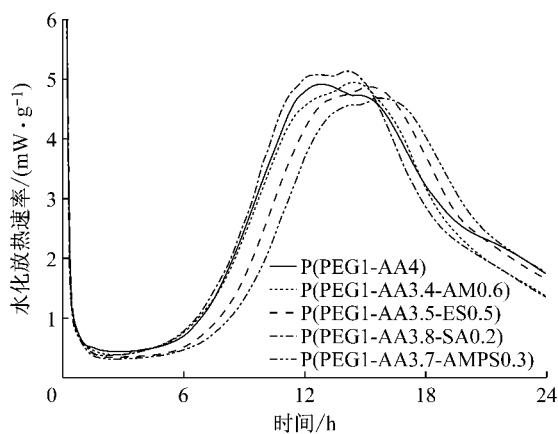


图 3 掺加不同分子结构聚羧酸减水剂的水泥浆体水化放热速率

Fig. 3 Hydration heat evolution of cement paste added with different molecular structural polycarboxylate superplasticizer

含 AMPS 官能团的聚羧酸减水剂显著延缓了水泥水化诱导期, 并且含 AMPS 官能团的聚羧酸减水剂削弱了水泥水化加速期的水化放热峰高度. 相比之下, 含磺酸基的聚羧酸减水剂提高了水泥水化加速期的水化放热峰高度. 一般认为聚羧酸减水剂对水化的缓凝作用主要是由于: ① 吸附在水泥颗粒表面的减水剂分子阻碍了水及离子在水泥液固界面的扩散作用; ② 水泥颗粒表面的  $Ca^{2+}$  与聚羧酸减水剂之间的络合作用阻碍了水化产物的成核作用; ③ 聚羧酸减水剂对水泥浆体的分散作用, 改变了水化产物生长动力学以及水化产物形貌<sup>[5,12]</sup>.

### 3 结论

通过水溶液自由基聚合法合成了 TPEG 型聚羧酸减水剂 (P(PEG1-AA4)), 并将含不同官能团的不饱和单体引入到聚羧酸减水剂中, 合成了含有不同官能团的聚羧酸减水剂. 研究了不同结构聚羧酸减水剂吸附-分散性能, 以及其对水泥水化性能的影响, 结果如下:

(1) 主链引入不同官能团的聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附-分散性能均产生不同影响. 其中, 含酰胺基的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的削弱程度最大, 含酯基官能团的聚羧酸减水剂对水泥浆体流动度的影响程度较小.

(2) 相对于基准聚羧酸减水剂, 磺酸基团引入聚羧酸减水剂主链中, 提高了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量; 而酰胺基及酯基引入到聚羧酸减水剂主链中, 则降低了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量.

(3) 含酯基官能团及含 AMPS 官能团的聚羧酸减水剂显著延缓了水泥水化诱导期, 并且含 AMPS 官能团的聚羧酸减水剂削弱了水泥水化加速期的水化放热峰高度. 相比之下, 含羧基官能团的聚羧酸减水剂提高了水泥水化加速期的水化放热峰高度. 甲基丙烯酸磺酸钠单体在聚羧酸减水剂自由基聚合过程中, 可以起到链转移剂的作用, 使得所合成的聚合物平均分子量下降, 从而使得聚羧酸减水剂的缓凝作用减缩.

#### 参考文献:

- [1] 孔祥明, 刘辉, 蒋凌飞, 等. 含硅烷官能团聚羧酸减水剂对水泥浆体流动性和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 635.

- KONG Xiangming, LIU Hui, JIANG Lingfei, *et al.* Influence of silanized polycarboxylate polymers on fluidity and strength development of cementitious material [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(5):635.
- [2] 孔祥明, 胡斌, 侯珊珊, 等. 聚羧酸系减水剂的合成及应用性能[J]. *清华大学学报:自然科学版*, 2009, 49(12):1925.  
KONG Xiangming, HU Bin, HOU Shanshan, *et al.* Synthesis and application properties of polycarboxylate superplasticizers [J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*, 2009, 49(12):1925.
- [3] Zhang T, Shang S, Yin F, *et al.* Adsorptive Behavior of Surfactants on Surface of Portland Cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(7): 1009.
- [4] Winnefeld F, Becker S, Pakusch J, *et al.* Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29: 251.
- [5] 何燕, 张雄, 张永娟. 硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体流变性的影响[J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(6): 931.  
HE Yan, ZHANG Xiong, ZHANG Yongjuan. Effect of sulfate on rheological properties of cement paste with polycarboxylate-type superplasticizer [J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(6): 931.
- [6] 何燕, 张雄, 张永娟. 硫酸盐影响聚羧酸减水剂分散性的作用机理[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2015, 43(2): 252.  
HE Yan, ZHANG Xiong, ZHANG Yongjuan. Effect of sulfates on dispersity of polycarboxylate superplasticizer and its mechanism [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2015, 43(2): 252.
- [7] HOU Shanshan, KONG Xiangming, CAO Enxiang, *et al.* Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer in cementitious systems [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(9): 1698.
- [8] 李顺, 余其俊, 韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(4):613.  
LI Shun, YU Qijun, WEI Jiangxiang. Effect of molecular structure of polycarboxylate water reducers on hydration of cement [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(4):613.
- [9] Kazuo Yamada, Tomoo Takahashi, Shunsuke Hanehara, *et al.* Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30:197.
- [10] Kong F, Pan L, Wang C, *et al.* Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 105: 545.
- [11] Zhang Y, Kong X, Lu Z, *et al.* Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67:184.
- [12] Mollah M Y A, Adams W J, Schennach R, *et al.* A review of cement-superplasticizer interactions and their models [J]. *Advances in Cement Research*, 2000, 12(4): 153.