

# 硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响

何燕<sup>1,2</sup>, 张雄<sup>1,2</sup>, 张永娟<sup>1,2</sup>, 洪万领<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掺聚羧酸减水剂水泥浆体流变性及其水化性能的影响。结果表明, 硫酸盐降低了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量, 削弱了聚羧酸减水剂对水泥浆体的分散作用。随着硫酸盐掺量的增加, 聚羧酸减水剂分散性能下降。少量硫酸盐延缓了水化加速期最大水化放热速率峰的出现, 并且提高了最大水化放热速率。而大量硫酸盐则使得水泥水化诱导期缩短, 最大水化速率峰显著提前。大量硫酸盐的加入促进了水泥浆体中钙矾石(Aft)的生成, 削弱了水化铝酸钙(CAH)的生成。MgSO<sub>4</sub> 对于水泥浆体中水化产物生成的促进作用最明显。掺加 MgSO<sub>4</sub> 的水泥水化产物中含有大量细丝状水化硫铝酸盐产物。MgSO<sub>4</sub> 对水泥水化具有显著延缓作用, 水化产物结晶成核作用较缓慢, 从而使得水化产物生成及分布更加均匀, 形状更加细小。

**关键词:** 硫酸盐; 水泥; 聚羧酸减水剂; 分散性能; 水化性能

中图分类号: TU533

文献标志码: A

## Effects of Sulfates on the Adsorption and Dispersing Properties of Polycarboxylate Superplasticizer

HE Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiong<sup>1,2</sup>, ZHANG Yongjuan<sup>1,2</sup>, HONG Wanling<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:** The effects of sulfates on the adsorption and dispersing properties of cement paste of polycarboxylate (PCE) superplasticizer were studied. The effects of sulfates on the hydration process of cement paste were systematically investigated through isothermal calorimetry as well as scanning electron microscope (SEM). The results show that the addition of sulfates reduces the adsorption of PCE on

cement particles and hence impairs the dispersing capability of PCE. Among the sulfates, alkali sulfates (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) most significantly influence the dispersing capability of PCE, while the poorly soluble CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O slightly influences the dispersing capability of PCE. A small amount of sulfates retards induction period, promotes the maximum hydration rate, and increases the heat evolution rate due to the transformation from ettringite (Aft) to mono calcium aluminate (AFm). A high amount of sulfates significantly advances the maximum hydration rate peak at acceleration period, promotes the formation of Aft, and impairs the formation of hydrated calcium aluminate (CAH). Among the sulfates, the addition of MgSO<sub>4</sub> greatly retards the hydration heat peak at acceleration period and significantly promotes the transformation from Aft to AFm. After cement paste is hardened, a large number of filamentous hydrated sulphoaluminate phases are present due to the addition of MgSO<sub>4</sub>, because MgSO<sub>4</sub> greatly retards the hydration process and slows the nucleation and precipitation of hydration products.

**Key words:** sulfates; cement; polycarboxylate superplasticizer; dispersing properties; hydration properties

聚羧酸减水剂以其优异的减水分散性能, 成为高性能混凝土制备的重要组分。然而, 聚羧酸减水剂在应用过程会遇到相容性不良等问题。其中, 水泥、砂、石以及矿物掺合料中含有的不同类型的硫酸盐<sup>[1-2]</sup>, 成为严重影响聚羧酸减水剂性能的一大因素<sup>[3-5]</sup>。大量研究主要从聚羧酸减水剂吸附动力学以及水泥浆体流变性方面, 分析了硫酸盐对聚羧酸减水剂性能的影响。K Yamada 等<sup>[6]</sup> 研究发现水泥浆体中硫酸盐的存在, 使得聚羧酸减水剂分散性能急剧下降。通过 CaCl<sub>2</sub> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的反应调节浆体中硫酸根离子含量, 可以有效改善聚羧酸减水剂的分散性。

收稿日期: 2016-06-02

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结构与功能材料。E-mail: zhangxiong@tongji.edu.cn

王智等<sup>[5]</sup>通过吸附动力学模型,研究了硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附量及吸附动力学的影响.研究发现,低掺量硫酸盐能有效增加聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量,而高掺量硫酸盐则显著降低聚羧酸减水剂的吸附量,且碱金属硫酸盐的掺量会延迟聚羧酸减水剂达到吸附平衡的时间.韩松等<sup>[7]</sup>研究了硫酸盐含量对水泥与聚羧酸减水剂的相容性的影响规律及微观机理.研究发现,低掺量硫酸盐可促使水泥水化早期生成大量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,早期水化产物对聚羧酸减水剂的包裹作用促使减水剂吸附量提高.硫酸盐除了影响聚羧酸减水剂的吸附-分散性能,还会影响聚羧酸减水剂水泥浆体的水化过程.研究发现,当早期水泥浆体中可溶性硫酸盐含量低于钙矾石(ettringite, AFt)正常形成所需含量,而水泥浆体中已有聚羧酸减水剂存在,水泥浆体将主要生成有机矿物相(OMP),使得部分聚羧酸减水剂嵌入水化产物内部,失去分散性能<sup>[8]</sup>;当水泥浆体中有适量硫酸盐存在时,聚羧酸减水剂可充分发挥吸附-分散作用;而当水泥浆体中硫酸盐含量超量时,硫酸根将与聚羧酸减水剂发生竞争吸附,使得聚羧酸减水剂水

化动力含量减少,使得水泥浆体分散性能下降<sup>[9]</sup>.

然而,关于硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化历程的影响,已有文献报道较少.系统研究硫酸盐掺量以及不同种类硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化动力学的影响,将有助于更全面地理解和认识硫酸盐影响聚羧酸减水剂作用历程以及机理.基于此,本文在前期研究硫酸盐对水泥浆体分散性能的基础上<sup>[3-4]</sup>,系统研究了硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化性能的影响.分别通过等温量热仪测定水泥浆体水化放热速率,通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察水化产物形貌的变化情况.

## 1 试验

### 1.1 原材料

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.表中,f-CaO表示游离氧化钙.

表1 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

化学成分的质量分数						矿物成分的质量分数					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	f-CaO	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> 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,固含量为35%,减水率26%以上,pH值7.0,密度  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,粘度  $< 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

硫酸盐:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  等均为分析纯试剂.

### 1.2 试验方法

#### (1) 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/T8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》的规定,用小坍落度筒实验方法测定水泥浆体流动度.

#### (2) 净浆黏度及剪切应力测定

采用NXS-11B型同轴圆筒上旋式粘度计检测净浆流变性能,选定B系统(外筒内径4cm,内筒外径3.177cm,内筒高度5cm,试样用量60ml),剪切速率在  $3.178 \sim 204.3 \text{ s}^{-1}$  范围内变化,每5s变化一次剪切速度,连续检测5min内浆体的剪切应力与粘度的变化.

#### (3) 聚羧酸减水剂吸附量试验

采用紫外-可见分光光度计测定聚羧酸减水剂

在水泥颗粒上的吸附量.准确称取一定量的水泥试样于烧杯中,加入质量浓度为0.1%~1%的减水剂溶液,控制液固质量比在4~10范围内.利用磁力搅拌器搅拌3min,静置10min,取其上清液.利用721A型紫外可见分光光度计测定液相吸光度,根据吸光度与样品的浓度成正比关系,得到测定溶液的减水剂浓度.根据吸附前后的减水剂的浓度差计算出减水剂在水泥颗粒表面的吸附量.

#### (4) 水泥浆体水化进程研究

水泥浆体的水胶比为0.29(质量比),聚羧酸减水剂以及硫酸盐掺量以固体含量计.将水泥浆体充分搅拌均匀,快速称取6.0g所拌制的水泥浆体至20ml带盖玻璃瓶中,利用TAM Air型八通道等温热量仪测定水泥浆体水化放热速率及水化放热量.

将拌制的水泥浆体在20℃,90%相对湿度的条件下分别养护至3d及28d.将养护至龄期的浆体破碎,去除表面部分,取其内核,浸泡在无水乙醇中24h使其终止水化.取终止水化的颗粒状样品,对其进行表面镀金,采用JEOL JSM6610-LV型场发射扫描电镜对硬化水泥水化产物形貌进行观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附分散性能的影响

固定聚羧酸减水剂掺量为 0.3%, 在水泥浆体中加入不同硫酸盐, 分别为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  以及  $\text{MgSO}_4$ , 研究硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响, 结果如图 1—2 所示。

从图 1 可知, 随着硫酸盐掺量的增加, 聚羧酸减水剂分散性能下降, 表现为水泥浆体流动度减小。这 4 种硫酸盐中, 碱金属硫酸盐,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  对聚羧酸减水剂分散性能的影响程度最大, 而  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对聚羧酸减水剂的影响程度较弱。

从图 2 中可以看出, 水泥浆体中加入硫酸盐, 将导致聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量下降。

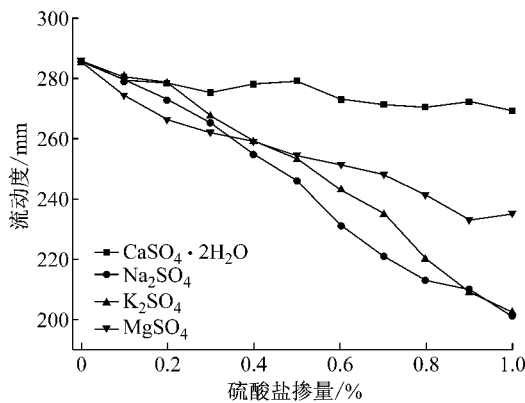


图 1 硫酸盐对聚羧酸减水剂分散性能的影响

Fig. 1 Effects of sulfates on the dispersing properties of polycarboxylate (PCE) superplasticizer

### 2.2 硫酸盐对水泥浆体水化热的影响

改变  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量 ( $0.05 \sim 2.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 系统研究  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化放热速率的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 聚羧酸减水剂的掺入, 显著延缓了水泥水化进程。水泥水化加速期, C-S-H 凝胶大量生成, 同时伴有 AFt 向 AFm (mono calcium aluminate) 的转化反应。相对于不掺硫酸盐的水泥浆体, 少量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入 (如  $0.05 \sim 0.30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 一定程度延缓了水化加速期最大水化放热速率峰的出现, 并且提高了最大水化放热速率。但是随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量的进一步增加 (如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的掺量为  $0.50 \sim 2.00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 水泥水化诱导期缩短, 水化加速期最大水化放热速率峰显著提前。另外, 可以看出, 当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量增加至  $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  水泥时, 可以发现 AFt 转化为 AFm 的峰 (第三放热峰) 变得明显。

与流动性结果相一致, 碱金属硫酸盐,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  对聚羧酸减水剂吸附性能的影响最大, 而难溶性硫酸盐,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 对聚羧酸减水剂吸附性能的影响程度较小。这是由于聚羧酸减水剂主要是通过主链上的阴离子基团通过静电吸附作用吸附在水泥颗粒表面, 在此基础上, 聚羧酸减水剂长侧链伸展并发挥空间位阻作用, 使得絮凝结构解体, 从而使得水泥浆体处于分散状态。当水泥浆体中加入硫酸盐, 硫酸根离子将与聚羧酸减水剂发生竞争吸附, 导致聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量下降。此外, 碱金属离子还会压缩聚羧酸减水剂分子, 使得聚羧酸减水剂空间位阻作用力削弱。由于碱金属硫酸盐不仅溶解出硫酸根离子的速度较快, 溶解度较大而且还会溶解出碱金属离子, 因而对聚羧酸减水剂分散性能造成较大影响。

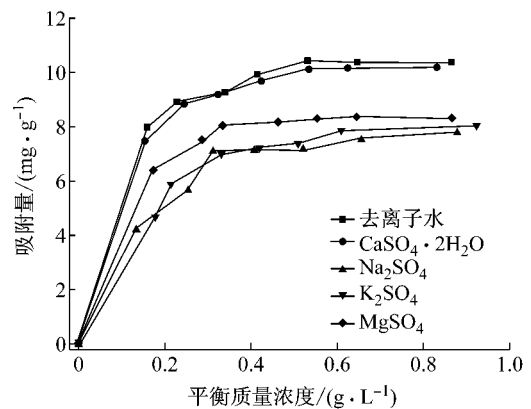


图 2 硫酸盐对聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面吸附量的影响

Fig. 2 Effects of sulfates on the adsorption amount of PCE superplasticizers on cement surface

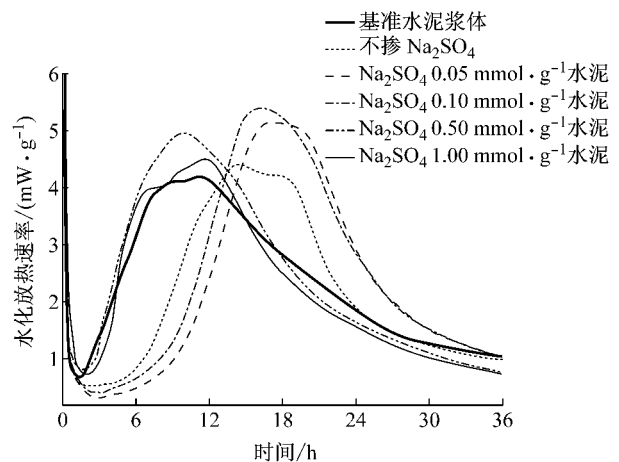


图 3 硫酸盐对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化放热速率的影响

Fig. 3 Effects of sulfates on the hydration heat evolution of cement paste in the presence of PCE superplasticizer

### 2.3 硫酸盐对水泥浆体水化产物形貌的影响

#### (1) 硫酸盐掺量对水泥浆体水化产物形貌的影响

在水泥浆体内掺加不同含量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 聚羧酸减水剂掺量为 1.00%, 利用 SEM 观测待水化 28 d 龄期时, 水泥浆体中水化产物形貌, 结果如图 4 所示. 当掺有聚羧酸减水剂浆体未加入硫酸盐时, 水泥浆体中生成的片状结构更加致密, 排列方向较一致, 且水化产物尺寸较小. 而随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量的增加, 水泥浆体生成大量中六方菱柱状  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以及针状 AFt, 并且水化产物尺寸更大, 分布更加疏松, 排列方向呈无规则分布.

当水泥浆体中未加入硫酸盐时, 水泥浆体中出现较多片状和花瓣状的水化产物 (CAH). 而随着硫酸盐的加入, 这种片状和花瓣状的水化产物减少, 这主要是由于硫酸盐与  $\text{C}_3\text{A}$  发生水化反应生成 AFt, 减少了 CAH 的生成, 因而降低了水泥早期水化速率. 当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量增加到  $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 会发现水泥浆体中出现柱状硫酸盐晶体. 这说明, 适量硫酸盐的加入, 会降低  $\text{C}_3\text{A}$  的水化, 减少  $\text{C}_3\text{A}$  的水化产物对聚羧酸减水剂的包裹和吞噬作用<sup>[7]</sup>, 但当硫酸盐过量时, 过多的硫酸根离子会对水泥水化造成负面影响, 如大量硫酸盐析晶削弱了水泥基材料力学强度.

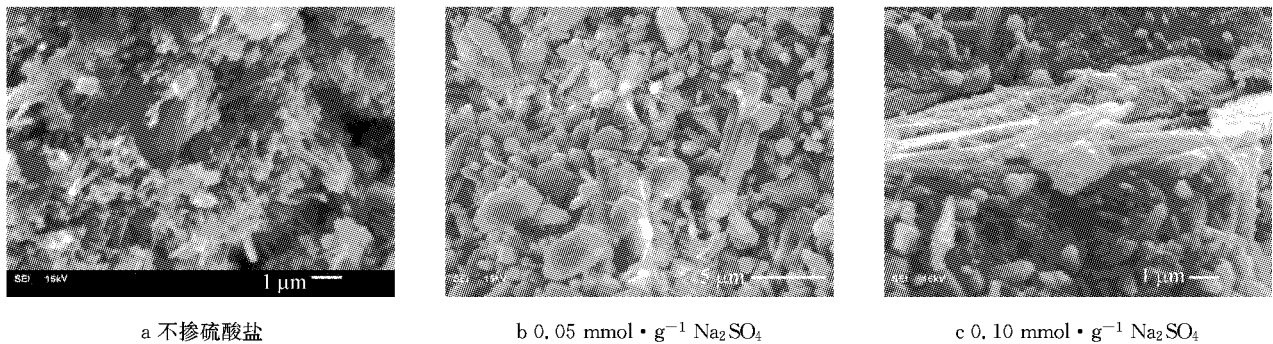


图 4  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  掺量对掺聚羧酸减水剂水泥浆体 28 d 水化产物形貌的影响

Fig. 4 Effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  content on the morphology of hydration products of hardened cement paste at 28 d

#### (2) 硫酸盐种类对水泥浆体水化产物形貌的影响

在水泥浆体内掺加不同类型硫酸盐, 聚羧酸减水剂掺量为 1.00%, 利用 SEM 观测待水化 28 d 龄期时, 水泥浆体中水化产物形貌, 结果如图 5 所示. 从 SEM 图中可以看出,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  以及

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  对水泥水化产物形貌的影响较类似. 但  $\text{MgSO}_4$  对水泥浆体水化产物的影响较特殊, 水泥水化产物中含有大量细丝状水化硫铝酸盐产物. 这是由于  $\text{MgSO}_4$  对水泥水化具有显著延缓作用, 水化产物结晶成核作用较缓慢, 从而使得水化产物生成及分布更加均匀, 形状更加细小.

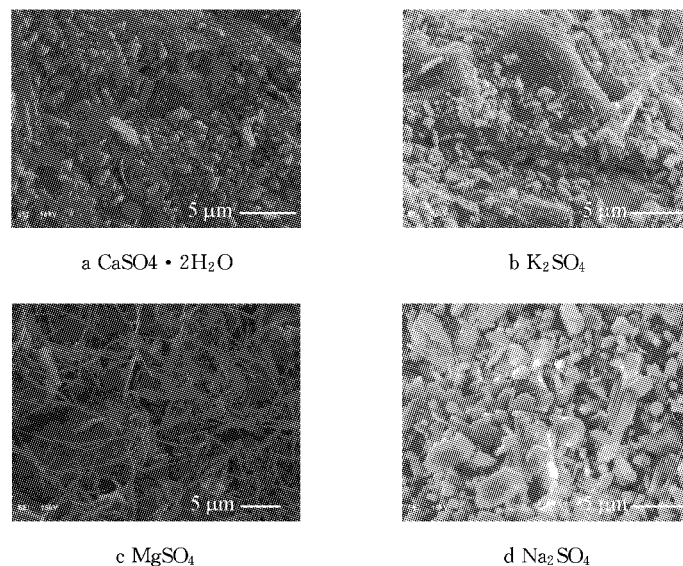


图 5 硫酸盐种类对掺聚羧酸减水剂水泥浆体水化产物形貌的影响

Fig. 5 Effects of various sulfates on the morphology of hydration products of hardened cement paste at 28 d

### 3 结 论

(1) 硫酸盐降低了聚羧酸减水剂在水泥颗粒表面的吸附量,削弱了聚羧酸减水剂对水泥浆体的分散作用.随着硫酸盐掺量的增加,聚羧酸减水剂分散性能下降.其中,碱金属硫酸盐对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响最为显著,而难溶性  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对聚羧酸减水剂吸附-分散性能的影响较弱.

(2) 少量硫酸盐的加入一定程度延缓了水化加速期最大水化放热速率峰的出现,并且提高了最大水化放热速率,使得 AFt 转化为 AFm 的峰变得明显.其中,  $\text{MgSO}_4$  对水泥水化的延缓作用最为明显,.大量硫酸盐则使得水泥水化诱导期缩短,最大水化速率峰显著提前.

(3) 硫酸盐的加入促进了水泥浆体中 AFt 的生成,削弱了 CAH 的生成.其中,  $\text{MgSO}_4$  对于水泥浆体中水化产物生成的促进作用最明显.且  $\text{MgSO}_4$  对水泥水化产物形貌的影响与其他硫酸盐差异较大.掺加  $\text{MgSO}_4$  的水泥水化产物中含有大量细丝状水化硫铝酸盐产物.  $\text{MgSO}_4$  对水泥水化具有显著延缓作用,水化产物结晶成核作用较缓慢,从而使得水化产物生成及分布更加均匀,形状更加细小.

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 韩松, 阎培渝. 硫酸盐对萘系减水剂与水泥相容性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010;38:1765.  
HAN Song, YAN Peiyu. Influence of sulfate on compatibility of cement and naphthalene superplasticizer [J]. Cement and Concrete Research, 2010;38:1765.
- [3] 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 superplasticier and its mechanism [J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2015, 43(2):252.
- [4] 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):930.  
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):930.
- [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 capability and kinetics of polycarboxylate-type superplasticizer [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(11): 1586.
- [6] Yamada K, Ogawa S, Hanehara S. Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase [J]. Cement and Concrete Research, 2001;31:375.
- [7] 韩松, 阎培渝, 安明喆. 减水剂与低硫酸盐含量水泥的相容性[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8):981.  
HAN Song, YAN Peiyu, AN Mingzhe. Compatibility of superplasticizers in cement paste with low sulfate content[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(8):981.
- [8] Plank J, Dai Z, Keller H, *et al.* Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement [J]. Cement and Concrete Research, 2010,40(1): 45.
- [9] Cheung J, Jeknavorian A, Roberts L, *et al.* Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2011,41(12): 1289.